

02;04;05

## Иницирование реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза импульсным микроволновым разрядом

© Г.М. Батанов, Н.К. Бережецкая, В.А. Копьев, И.А. Коссий, А.Н. Магунов

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
119991 Москва, Россия  
e-mail: kossyi@fpl.gpi.ru

(Поступило в Редакцию 4 декабря 2007 г.)

Показано, что на поверхности порошковой смеси металла с диэлектриками при воздействии СВЧ-импульса длительностью 0.3–1 ms с плотностью мощности не менее  $3 \text{ kW/cm}^3$  возникает металлическая плазма с температурой 10 kK. После окончания СВЧ-импульса в порошковой смеси (Ti–B, Al–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) развивается экзотермическая химическая реакция, при этом задержки между окончанием импульса и воспламенением смеси достигают 10–20 ms. Вследствие высокого локального энерговыделения при СВЧ-облучении происходит испарение и быстрое перемешивание реагентов, что приводит к отличиям в протекании начальной стадии реакции после СВЧ-иницирования по сравнению с традиционным термическим иницированием.

PACS: 52.40.Hf, 61.43.Gt, 81.20.Ka

### Введение

Ранее было показано [1,2], что с помощью поверхностного импульсного СВЧ-разряда удается иницировать экзотермические химические реакции в порошковых смесях как спрессованных (Ti–B, Al–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), так и насыпных (Ti–B, Ti–CuO, Ti–PbO). Начало самоподдерживающейся реакции регистрировалось по появлению интенсивного свечения, обусловленного тепловыделением реакции и саморазогревом порошковой смеси. Свечение в видимом диапазоне спектра наблюдалось в течение длительного времени (от 5 до 500 ms) после окончания СВЧ-импульса.

Рассматриваемые в обзоре [3] способы и модели иницирования реакций, получивших название „самораспространяющегося высокотемпературного синтеза“ [4], предполагают непрерывное воздействие теплового потока на поверхность образца. При таком воздействии происходит воспламенение смеси после некоторой задержки (индукционного периода реакции). Обычная длительность термического иницирования спрессованных порошковых смесей составляет по порядку величины 1 s. Особенность СВЧ-иницирования состоит в том, что оно происходит в течение 0.3–1 ms.

Механизм иницирования реакций мощным импульсным СВЧ-излучением остается неясным. Требуют объяснения следующие наблюдаемые особенности иницирования: низкая энергия зажигания; малая длительность воздействия, приводящего в воспламенение; большая задержка начала реакции после окончания импульса. Возможны следующие гипотезы:

а) плазма СВЧ-разряда выполняет роль нагревателя твердых частиц, и иницирование при СВЧ-воздействии принципиально не отличается от широко применяемого иницирования с помощью нагретой вольфрамовой нити;

б) при СВЧ-облучении проявляются нетермические эффекты, приводящие к началу реакции.

В настоящей работе проведено изучение параметров плазмы на поверхности порошковой смеси, а также задержки начала самоподдерживающейся реакции относительно иницирующего СВЧ-импульса. Показано, что СВЧ-иницирование характеризуется особенностями, отсутствующими при термическом иницировании.

### Экспериментальная установка

Экспериментальная установка включает гиротрон (длина волны излучения 4 mm, длительность импульса 0.3–10 ms, мощность 30–250 kW), квазиоптическую линию для транспортировки и фокусировки микроволнового пучка в пятно диаметром 4 см, детекторы для измерения падающей и проходящей мощности, держатель образца. Образец — спрессованная таблетка толщиной 2 mm и диаметром 4 см. Применялись две порошковые смеси, составленные в следующих весовых пропорциях: 68.9%Ti+31.1%B и 25.3%Al+74.7%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Размеры частиц: Ti — не более 45 μm, B — примерно 1 μm, Al — не более 10 μm, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — не более 3 μm.

Образец лежит на горизонтальной кварцевой пластинке, помещенной в фокальную плоскость пучка, излучение падает на образец по вертикали снизу. Плотность СВЧ-мощности на поверхности образца составляет по порядку величины  $10 \text{ kW/cm}^2$ . Спектр свечения образца в диапазоне 300–800 nm регистрируется с помощью спектрометра AvaSpec2049FT с кремниевой ПЗС-линейкой, время накопления спектра 3 ms, оптическое излучение собирается со всей поверхности образца. Идентификация спектральных линий проведена с помощью базы данных NIST [5]. Динамика свечения смеси на длинах волн 650 и 530 nm зарегистрирована

с помощью ФЭУ с интерференционными фильтрами (ширина полосы пропускания фильтров на полувысоте  $\Delta\lambda \approx 10$  nm). Схема установки приведена в [6].

## Результаты и обсуждение

На начальной стадии СВЧ-пробой характеризуется микроскопическими масштабами светящихся областей (менее 1 mm) и случайной локализацией на поверхности образца. Спектр свечения СВЧ-разряда на поверхности порошковой смеси Ti–В в воздушной атмосфере содержит примерно 30 линий атома Ti I с потенциалами возбуждения от 2.49 до 5.23 eV. Линии атомарного бора в спектре отсутствуют, так как лежат в более коротковолновой области. На рис. 1 приведен участок спектра свечения (380–530 nm), в котором наблюдаются наиболее интенсивные линии Ti I. Аналогичные спектры получены для разрядов в смеси Al–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В спектрах наблюдается линейчатое излучение испаренных атомов каждого из материалов, входящих в порошковую смесь: идентифицировано две сильные линии Al I (394.4 и 396.2 nm, потенциал возбуждения 3.14 eV) и более 40 линий Fe I с потенциалами возбуждения от 3.24 до 5.81 eV. Линии и полосы излучения атомов и молекул кислорода и азота в спектре отсутствуют.

Оценка температуры плазмы проведена по отношению интенсивностей спектральных линий с разными потенциалами возбуждения [7]:

$$I_1/I_2 = (A_1 g_1 \lambda_2 / A_2 g_2 \lambda_1) \exp[-(E_1 - E_2)/kT], \quad (1)$$

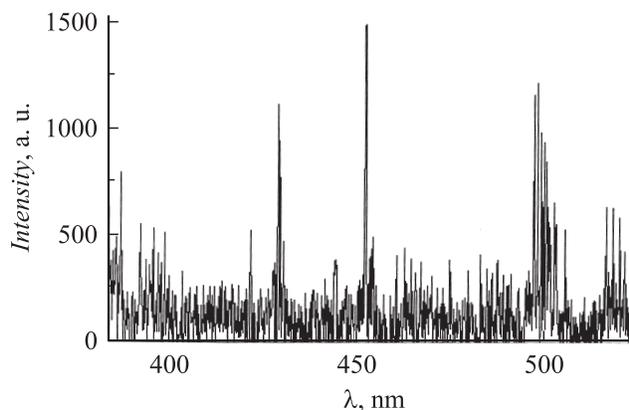
где  $A_i$  — вероятности радиационных переходов ( $s^{-1}$ ),  $g_i$  — статистический вес уровней,  $\lambda_i$  — длины волн,  $E_1$  и  $E_2$  — потенциалы возбуждения излучающих уровней,  $T$  — температура заселения возбужденных уровней.

Плотность электронов  $n_e$ , необходимая для установления в плазме полного локального термодинамического равновесия (ЛТР) и бальцовского распределения, должна удовлетворять неравенству [8]:

$$n_e (\text{cm}^{-3}) \geq 9 \cdot 10^{17} (E_R/I)^3 (kT/I)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $I$  — потенциал ионизации атома,  $E_R$  — энергия первого резонансного уровня. Согласно оценкам, сделанным на основе измеренного уширения атомарных линий, плотность электронов в плазме поверхностного СВЧ-пробоя достигает  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [9], при этом условие (2) выполняется.

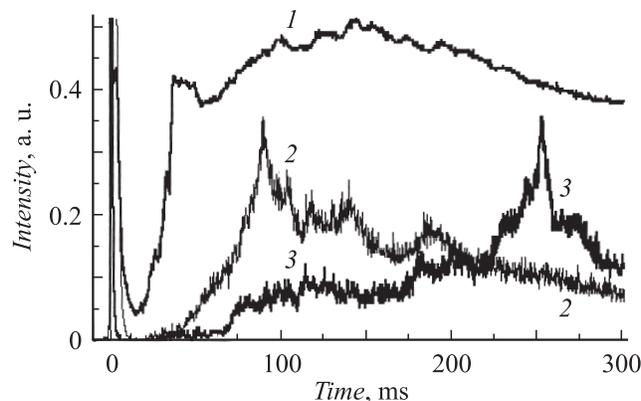
Для каждой из смесей средняя температура вычислена по отношениям интенсивностей трех пар линий. Для атома Ti I в спектре, полученном в одном импульсе, выбраны следующие пары линий (nm): 499.95 ( $E_1 = 3.30$  eV) и 506.47 ( $E_2 = 2.49$  eV), 499.11 ( $E_1 = 3.32$  eV) и 501.42 ( $E_2 = 2.47$  eV), 453.32 ( $E_1 = 3.57$  eV) и 501.42 ( $E_2 = 2.47$  eV). Температуры, вычисленные по этим парам линий, составляют 0.80, 0.84 и 1.06 eV, среднее значение  $T = 0.9 \pm 0.1$  eV. Близкие значения температуры получены и для



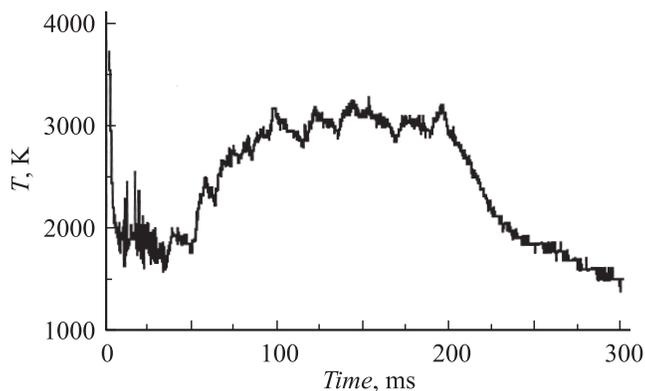
**Рис. 1.** Участок спектра свечения СВЧ-разряда при облучении порошковой смеси Ti–В. Длительность СВЧ импульса 1 ms. Плотность мощности  $6 \text{ kW/cm}^2$ . Все наблюдаемые линии с интенсивностью, превышающей 500 a.u., принадлежат атому Ti I.

плазмы, содержащей линии Al I и Fe I. Таким образом, температура в плазме поверхностного СВЧ-пробоя на начальной стадии (в коротких импульсах, длительность которых не превышает 1–2 ms) достигает  $10^4$  K.

После окончания СВЧ-импульса интенсивность свечения падает, но через некоторое время вновь начинает расти, что означает воспламенение смеси. На рис. 2 показана динамика свечения порошковой смеси на длине волны 650 nm при разных параметрах СВЧ-импульса. На стадии горения порошковой смеси в импульсе I спектр свечения не содержит атомарных линий, он является непрерывным и подобен планковскому спектру с температурой, близкой к 3000 K. После окончания СВЧ-импульса интенсивность свечения смеси остается достаточно высокой для того, чтобы методом двухволновой пирометрии (на длинах волн 650 и 530 nm) определить температуру на стадии, предшествующей воспламенению. Эта температура составляет пример-



**Рис. 2.** Интенсивность свечения СВЧ-разряда и порошковой смеси Al–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при разных энерговкладах. Мощность в импульсе (kW): 200 (1, 3), 60 (2). Длительность импульса (ms): 1 — (1), 1 (2), 0.3 (3).



**Рис. 3.** Динамика температуры при инициировании реакции в порошковой смеси  $\text{Al}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Длительность СВЧ-импульса 1 ms, мощность 200 kW.

но 1800 K [2], т.е. превышает температуру плавления алюминия ( $T_0 \approx 930$  K) и совпадает с температурой плавления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $T_0 \approx 1800$  K). Достижение температуры плавления хотя бы одного из реагентов обычно считается необходимым условием воспламенения порошковой смеси (рис. 3).

В импульсах 2 и 3 интенсивность свечения после окончания СВЧ-воздействия настолько мала, что не регистрируется с помощью ФЭУ. Это не позволяет измерить температуру на стадии, предшествующей воспламенению смеси. Оценить температуру на этой стадии можно с помощью формулы Планка, считая, что интенсивность свечения на длине волны 650 nm в импульсах 2 и 3 упала до уровня шума, который примерно в 300 раз меньше интенсивности сигнала в импульсе 1. В этом случае температура смеси после окончания СВЧ-импульса составляет 1200 K. Таким образом, для смеси, содержащей легкоплавкий реагент (Al), необходимое условие воспламенения выполнено, вероятно, для всех импульсов.

Рассмотрим эволюцию температуры после окончания СВЧ-импульса. Когда плотность СВЧ-мощности на поверхности образца составляет примерно  $12 \text{ kW/cm}^2$ , свечение смеси продолжается после окончания иницирующего СВЧ-импульса, при этом происходит воспламенение (кривая 1 на рис. 2). При уменьшении мощности СВЧ-импульса момент воспламенения реагентов наступает позднее, и при достаточно малых энерго-вкладах свечение начинается с задержкой, достигающей 10–20 ms после окончания СВЧ-импульса. В импульсе 2 интенсивность свечения начинает увеличиваться через 10 ms после того, как она упала до уровня шума фотоприемника. В импульсе 3 длительность задержки перед воспламенением смеси достигает 20 ms.

При уменьшении мощности СВЧ-импульса до 30 kW (плотность мощности на образце около  $2 \text{ kW/cm}^2$ ) смесь не воспламеняется, если длительность импульса составляет 1 ms, но воспламеняется при инициировании импульсом длительностью 5 ms.

Большая длительность задержки ставит под сомнение гипотезу о тепловом инициировании реакции, включающей поверхностный СВЧ-пробой, поглощение СВЧ-мощности плазмой, теплоперенос к частицам порошка, нагрев частиц до температуры, при которой реакция становится самоподдерживающейся. Оценки показывают, что тонкий поверхностный слой, нагретый плазмой до 1200 K, после окончания СВЧ-импульса остывает за время, много меньшее, чем наблюдаемые задержки.

Например, при мощности 60 kW в СВЧ-импульсе длительностью 1 ms (кривая 2 на рис. 2) можно нагреть до температуры 1200 K слой порошковой смеси  $\text{Al}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  толщиной  $15 \mu\text{m}$  (в случае, когда плазма поглощает 100% падающей мощности). В течение последующих 10 ms толщина прогретого слоя увеличивается за счет теплопроводности, по крайней мере, на порядок (если считать, что теплопроводность порошковой смеси на один-два порядка ниже, чем теплопроводность составляющих [10]). Это означает, что к моменту, когда в эксперименте после задержки длительностью 10 ms наблюдается воспламенение, температура смеси не превышает 400 K, что существенно ниже температуры воспламенения. В импульсе мощностью 200 kW и длительностью 0.3 ms (кривая 3 на рис. 2) „темная стадия“ продолжается 20 ms, за это время толщина прогретого слоя увеличивается еще сильнее, чем в импульсе 2, что приводит к более значительному падению максимальной температуры в порошковом слое. Тем не менее в обоих случаях после задержки происходит воспламенение смеси. Пороговый энерго-вклад для зажигания смеси  $\text{Al}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  составляет около  $3 \text{ J/cm}^2$  [2].

Примерно такой же уровень СВЧ-энерго-вклада в наших экспериментах является пороговым для зажигания смеси Ti–V. Для этой смеси минимальная температура воспламенения при нагреве электрическим током с частотой 50 Hz („электротепловой взрыв“), по данным авторов [11], ниже температур плавления реагентов и составляет 1500 K. В эксперименте [11], однако, не исключена возможность высокого локального энерго-вклада и плавления частиц в области контактов.

При инициировании реакций СВЧ-импульсами длительностью 5–10 ms задержки начала реакций уменьшаются, и воспламенение смеси происходит, как плавило, до окончания импульса. На более поздней стадии разряда в длинных импульсах источником свечения становится вся поверхность образца в пределах СВЧ-пучка. При этом на несколько порядков увеличивается объем плазмы, и вследствие этого падает удельный энерго-вклад в разряд, спектр становится непрерывным и подобным планковскому спектру (типичная температура — от 2000 до 3000 K), а линейчатое излучение отсутствует. Видимо, на этой стадии действие СВЧ-разряда принципиально не отличается от действия термических инициаторов (вольфрамовой спирали или графитовой полоски, нагреваемых электрическим током).

## Заключение

Малый интегральный и большой локальный энергоклад являются основными отличиями СВЧ-иницирования от термического инициирования. О локальном энергокладе свидетельствует образование плазмы в областях микроскопических размеров. Появлению плазмы предшествует плавление и испарение материалов, входящих в состав твердых частиц. Оценки показывают, что энергия импульса позволяет равномерно нагреть до до температуры кипения материалов слой порошковой смеси толщиной менее  $3\ \mu\text{m}$ . Размеры металлических частиц порошка существенно больше, чем  $3\ \mu\text{m}$ , и в течение импульса температура успевает выровняться в слое, толщина которого сравнима с размерами частиц или превышает их. Поэтому равномерный нагрев поверхности до температуры кипения невозможен. Пробой и нагрев плазмы происходит в области контактов металла с диэлектриком, что давно известно в физике инициированных СВЧ-разрядов. Заселение возбужденных уровней атомов обусловлено достаточно высокой температурой плазмы ( $\approx 10\ \text{kK}$ ). Механизм образования плазмы включает, вероятно, процессы на контактах и на поверхности диэлектрика, так как развитая поверхность способствует понижению порога пробоя. Форма металлических частиц не играет заметной роли: при использовании титановых шариков с гладкой поверхностью и титановых опилок с острями пороги пробоя и начала реакции в смеси Ti–В остаются неизменными.

Высокий локальный энергоклад в плазму поверхностного пробоя при импульсном СВЧ-инициировании химических реакций приводит не к монотонному нагреву частиц порошковой смеси до температуры, при которой происходит воспламенение, но к достижению очень высоких температур, в несколько раз превышающих температуру при термической инициировании, и к испарению реагентов. При этом неизбежно их смешивание на поверхности частиц и в газовой фазе. Быстрое смешивание реагентов приводит к началу самоподдерживающейся реакции в условиях, когда внешний тепловой источник перестает действовать, и температура поверхности падает. В случае, когда реагенты имеют большую площадь соприкосновения (две тонкие пленки толщиной порядка  $100\ \text{nm}$ , нанесенные последовательно друг за другом на подложку), температура инициирования реакции на  $300\text{--}350\ \text{K}$  ниже, чем в случае порошковых смесей [12].

Какие процессы происходят в течение „темной стадии“, когда отсутствует внешнее воздействие и свечение смеси перед воспламенением, предстоит выяснить в дальнейшем.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-02-16959).

## Список литературы

- [1] Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Косый И.А., Магунов А.Н. // Физика плазмы. 2006. Т. 32. № 6. С. 571.
- [2] Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Копьев В.А. и др. // ДАН. 2006. Т. 407. № 6. С. 752.
- [3] Makino A. // Progress in Energy and Combustion Science. 2001. Vol. 27. P. 1.
- [4] Мержанов А.Г. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 323.
- [5] NIST Atomic Spectra Database <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>.
- [6] Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Косый И.А. и др. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 7. С. 119.
- [7] Plasma Diagnostics / Ed. by W. Lochte-Holtgreven. North-Holland, 1968 (Методы исследования плазмы / Под ред. В. Лохте-Хольтгревена. М.: Мир, 1971. 552 с.).
- [8] Griem H.R. Plasma Spectroscopy. N. Y.: Mc Graw Hill, 1964 (Грим Г. Спектроскопия плазмы. М.: Атомиздат, 1969. 452 с.).
- [9] Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Копьев В.А. и др. // Физика плазмы. 2008 (в печати).
- [10] Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1975. 264 с.
- [11] Попов К.В., Князык В.А., Штейнберг А.С. // Физика горения и взрыва. 1993. № 1. С. 82.
- [12] Мягков В.Г., Жигалов В.С., Быкова Л.Е., Мальцев В.К. // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 10. С. 58.