

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ**  
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
**«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

**А.Г. Каренгин**

**ПЛАЗМЕННАЯ ТЕХНИКА  
И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ  
И ПРИМЕНЕНИЯ  
НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ**

Учебное пособие

Издательство  
Томского политехнического университета  
2008

УДК 533.9(0)075.8

ББК 22.333я73

К22

**Каренгин А.Г.**

К22 Плазменная техника и технологии получения и применения нанодисперсных порошков: учебное пособие / А.Г. Каренгин. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 150 с.

ISBN 5-98298-333-0

В учебном пособии рассмотрены основные элементарные процессы в низкотемпературной плазме, а также основные типы электрических разрядов для получения такой плазмы, их особенности и свойства. Описаны основные типы генераторов низкотемпературной плазмы (плазмотронов) с применением этих электрических разрядов. Изложены способы определения основных технологических параметров плазменных струй, генерируемых плазмотронами и предназначенных для осуществления плазмохимических процессов получения новых, в том числе нанодисперсных, материалов. Даны примеры применения нанодисперсных порошков.

Пособие разработано в рамках реализации Инновационной образовательной программы ТПУ по направлению «Материаловедение, наноматериалы и нанотехнологии» и предназначено для магистрантов, обучающихся по программе магистерской подготовки по направлению 150600 «Материаловедение и технологии новых материалов».

**УДК 533.9(0)075.8**

**ББК 22.333я73**

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом  
Томского политехнического университета

*Рецензент*

Доктор физико-математических наук, профессор,  
заведующий лабораторией низкотемпературной плазмы ИСЭ СО РАН

*Ю.Д. Королев*

ISBN 5-98298-333-0

© Каренгин А.Г., 2008

© Томский политехнический университет, 2008

© Оформление. Издательство Томского  
политехнического университета, 2008

## ВВЕДЕНИЕ

Слова «наночастица» и «нанотехнология» являются относительно новыми, однако сами наночастицы появились вокруг нас и изучались намного раньше, чем им было дано название. Например, многие яркие цвета витражного стекла являются результатом присутствия в нем мелких кластеров оксидов металлов с размерами, сопоставимыми с длиной волны видимого света. Частицы разных размеров рассеивают свет волн различной длины, придавая разные цвета стеклу. Маленькие коллоидные частицы серебра появляются в процессе обработки фотоснимка. Наночастицами обычно считаются образования из связанных атомов или молекул размером менее 100 нм.

Получение частиц таких размеров – непростая техническая задача. Одним из эффективных способов является их получение в условиях низкотемпературной плазмы. Плазма представляет собой газ, часть молекул (атомов) которого ионизована. Плазма состоит из многих компонентов. Совокупность частиц газа, не обладающих электрическими зарядами, объединяют обычно под названием «нейтральные частицы». Сюда относятся молекулы (атомы) в основном состоянии, а также молекулы (атомы, радикалы) в различных возбужденных квантовых состояниях. Кроме них плазма содержит положительно заряженные ионы, то есть молекулы исходного газа в основном в возбужденном состоянии, несущие положительные заряды в результате потери одного, двух и более электронов. В плазме имеются и отрицательные носители зарядов. В основном это электроны, однако иногда встречаются в небольшом количестве отрицательные ионы.

Простейший способ получения низкотемпературной плазмы заключается в термической ионизации газа в электрических разрядах. Температура низкотемпературной плазмы одноатомных газов обычно не превышает 13 000 К, двухатомных – 8000 К.

Для возникновения и поддержания низкотемпературной плазмы существенны такие объемные процессы, как возбуждение, ионизация, диссоциация, рекомбинация, дезактивация частиц, а также процессы эмиссии электронов с поверхности катода. Процесс ионизации и неразрывно связанный с ним процесс рекомбинации обусловлены столкновениями тяжелых частиц при высоких температурах (энергиях), фотоионизацией, столкновениями с электронами и другими явлениями.

Необходимо учитывать взаимодействие между заряженными частицами и электромагнитными полями.

Благодаря высокой температуре и электропроводности низкотемпературная плазма оказывает чрезвычайно мощное энергетическое воздействие на обрабатываемые вещества, выступая в роли как универсального теплоносителя, так и реагента. Плазма дает возможность создавать в зоне химической реакции неравновесные условия и за счет этого достигать сверхравновесных выходов продуктов реакции, а также получать уникальные вещества, например, соединения благородных газов.

В отличие от известных теплоносителей, плазма обладает рядом специфических свойств, значительно расширяющих ее технологические возможности. Можно, например, генерировать неравновесную плазму, в которой энергия электронов значительно превосходит энергию ионов, а разность между их температурами составляет несколько тысяч градусов. Это открывает новые пути ведения химических реакций. Следует отметить такие особенности низкотемпературной плазмы, как наличие электрических и магнитных полей, а также светового излучения.

С помощью плазмы можно разлагать до атомов самое прочное химическое соединение, создавать на поверхности материалов тончайшие пленки со специальными (например, полупроводниковыми) свойствами, напылять на материалы тугоплавкие, жаростойкие, износостойкие и другие покрытия.

Использование низкотемпературной плазмы особенно перспективно для реализации химических реакций, у которых:

- равновесие смещено в сторону высоких температур;
- с повышением температуры резко возрастают скорости;
- высокий выход целевых продуктов достигается в неравновесных условиях;
- высокие требования к чистоте получаемых продуктов.

Вышеуказанные особенности протекания плазменных процессов вызывают необходимость изучения условий возникновения заряженных частиц, элементарных процессов в плазме, условий генерации низкотемпературной плазмы, диагностики потоков низкотемпературной плазмы. Именно этим вопросам и посвящено предлагаемое учебное пособие.

# 1. ПЛАЗМЕННАЯ ТЕХНИКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

## 1.1. Характеристики плазменной среды

Плазма – это ионизованный электропроводящий газ, содержащий в своем составе свободные электроны, положительно и отрицательно заряженные ионы, нейтральные атомы или молекулы, который имеет определенную степень ионизации и должен удовлетворять следующим условиям [1–3]:

- размеры плазмы должны быть много больше дебаевского радиуса;
- плазма должна быть квазинейтральной.

Низкотемпературная плазма – это плазма, степень ионизации которой не превышает долей процента, а температура – 50 000 К. Высокотемпературная плазма – это плазма, степень ионизации которой близка к 100 %, а температура составляет миллионы градусов. Степень ионизации плазмы – это отношение заряженных частиц к общему числу частиц в единице объема (массы) плазмы. Далее мы будем рассматривать только низкотемпературную плазму.

### 1.1.1. Упругие и неупругие взаимодействия частиц

При рассмотрении процессов, протекающих в плазме при соударении атома (молекулы) с какой-либо налетающей частицей, важнейшим является вопрос о характере передачи энергии. Соударения частиц делятся на **упругие и неупругие**. При упругих соударениях частиц:

- происходит только обмен кинетическими энергиями **без изменения внутренней энергии частиц**;
- скорости и направления движения частиц до и после удара могут меняться;
- сумма количеств движения частиц до и после удара остается неизменной;
- сумма кинетических энергий частиц остается неизменной.

Неупругие соударения происходят **с изменением внутренней энергии частиц**.

**Упругие взаимодействия частиц.** Рассмотрим упругое соударение быстрого электрона и нейтральной молекулы (рис. 1).

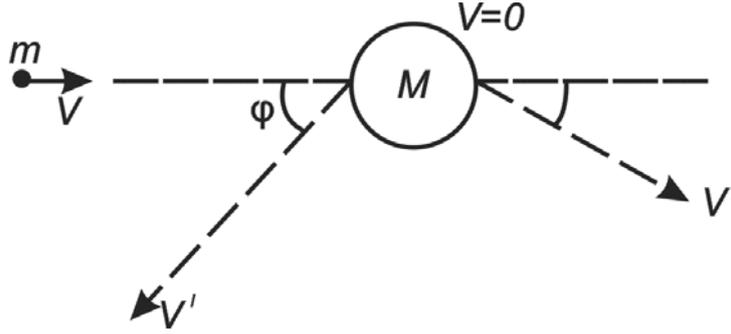


Рис. 1. Схема упругого взаимодействия частиц

Примем, что до удара электрон массой  $m$  обладал скоростью  $v$ . Для системы частиц, у которых массы и кинетические энергии очень различаются ( $m \ll M$ ;  $mv^2/2 \gg MV^2/2$ ), частицы с большой массой  $M$  можно принять неподвижными. После соударения электрон приобретает скорость  $v'$ , направленную под углом  $\sigma$  к  $v$ . Молекула приобретает скорость  $V'$ , направленную под углом  $\sigma$  к  $v$ .

Запишем уравнения сохранения энергии и количества движения [2]:

$$mv^2 = m(v')^2 + M(V')^2, \quad (1)$$

$$mv = m(v')\cos\varphi + M(V')\cos\sigma, \quad (2)$$

$$0 = m(v')\sin\varphi + M(V')\sin\sigma. \quad (3)$$

Исключим из уравнений (2) и (3)  $\sigma$ . Для этого обе части уравнений возведем в квадрат и сложим уравнения. Получим:

$$m^2v^2 + m^2(v')^2 - 2m^2v(v')\cos\varphi = M^2(V')^2. \quad (4)$$

Из уравнения (4) определим  $(V')^2$  и подставим в уравнение(1). Получим квадратное уравнение вида:

$$\left(\frac{m}{M} + 1\right)(v')^2 - 2\frac{m}{M}v(v')\cos\varphi = \left(\frac{m}{M} - 1\right)v^2 = 0,$$

решение которого дает:

$$v' = v \frac{m}{m+M} \left[ \cos\varphi + \sqrt{\frac{M^2}{m^2} - \sin^2\varphi} \right]. \quad (5)$$

Так как  $M^2 \gg m^2$ , то под корнем уравнения (5) можно отбросить значение  $\sin^2\varphi$ . После преобразования получим:

$$v - v' = \frac{m}{m+M} v(1 - \cos\varphi). \quad (6)$$

Разность  $v-v'$  показывает изменение скорости электрона в результате удара. Это изменение мало вследствие того, что  $M \gg m$ . Полагая  $(v+v') \approx 2v$  и умножая на эту величину обе части уравнения (6), получим:

$$v^2 - (v')^2 = v^2 \frac{2m}{m+M} (1 - \cos \varphi),$$

$$\frac{mv^2}{2} - \frac{m(v')^2}{2} = \frac{mv^2}{2} \frac{2m}{m+M} (1 - \cos \varphi),$$

$$\Delta W_k = W_k \frac{2m}{m+M} (1 - \cos \varphi),$$

где  $\Delta W_k$  – изменение кинетической энергии электрона, вызванное столкновением. При усреднении  $\cos \varphi$  принимает все значения от  $-1$  до  $+1$  и его среднее значение равно  $0$ . Таким образом, среднее изменение энергии равно:

$$\Delta W_k = W_k \frac{2m}{M} = W_k \delta_{\text{упр}} \quad \text{и} \quad \delta_{\text{упр}} = 2\left(\frac{m}{M}\right).$$

Следовательно, в результате упругого взаимодействия быстрого электрона с тяжелой частицей он передает ей только небольшую долю своей кинетической энергии, пропорциональную удвоенному отношению  $m/M$ .

**Кулоновские взаимодействия.** Если концентрация электронов и ионов в плазме не слишком мала, то существенную роль начинают играть соударения, обусловленные электростатическим взаимодействием между заряженными частицами, – кулоновские взаимодействия. Элементарный акт такого взаимодействия – это рассеяние одной частицы в кулоновском поле другой. В простейшем случае, когда рассматривается движение быстрой легкой частицы среди тяжелых частиц, которые можно считать практически неподвижными, вероятность столкновения определяется формулой Резерфорда [3]:

$$n\rho(\theta)d\theta = \pi n \left( \frac{z_1 z_2 e^2}{mv^2} \right)^2 \frac{\cos(\theta/2)}{\sin^3(\theta/2)} d\theta,$$

$$\text{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 m v^2 p}.$$

Здесь  $n$  – концентрация рассеивающих центров;  $\rho(\theta)d\theta$  – вероятность того, что на единичном отрезке своего пути частица испытает столкновение, при котором вектор скорости повернется на угол, лежащий в пределах от  $\theta$  до  $\theta+d\theta$ ;  $z_i$  – заряды сталкивающихся частиц;  $m$  – масса рассеиваемой частицы;  $v$  – скорость рассеиваемой частицы;  $p$  – прицельный параметр, то есть расстояние по перпендикуляру от одной частицы до невозмущенной траектории другой.

Рассеяние на очень малый угол соответствует большому расстоянию между частицами. Если это расстояние велико, то действие рассеивающего центра на пролетающую мимо него частицу ослабляется. Об-

ласть, в пределах которой можно выделить поле одной частицы на фоне флуктуирующих электрических полей плазмы как целого, имеет линейные размеры, определяемые так называемым **дебаевским радиусом экранирования** [1]:

$$r_D \approx \sqrt{\frac{\varepsilon_0 kT}{ne^2}}.$$

Об элементарных актах парного взаимодействия двух сталкивающихся частиц в плазме можно говорить только тогда, когда расстояние между частицами значительно меньше  $r_D$ .

Различают ближние и дальние кулоновские взаимодействия.

**Радиус ближнего взаимодействия** характеризуется тем, что длина свободного пробега представляет собой такой пройденный частицей путь, после которого первоначальное направление скорости изменится на  $90^\circ$ . В этом случае

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = 1 = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 m v^2 b_0},$$

где  $b_0$  – радиус ближнего взаимодействия. Отсюда получаем:

$$b_0 = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 m v^2}.$$

Здесь  $m v^2$  – удвоенная кинетическая энергия частицы;  $\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 b_0}$  – потенциальная энергия одного заряда в поле другого.

Следовательно, радиус ближнего взаимодействия – это расстояние, на котором потенциальная энергия взаимодействия равна по абсолютной величине удвоенной кинетической энергии относительного движения. Отсюда вытекает основное свойство рассматриваемых взаимодействий: сечение кулоновских взаимодействий резко уменьшается с увеличением скорости частиц.

**Радиус дальнего взаимодействия** ограничен дебаевским радиусом экранирования.

При кулоновских взаимодействиях сумма кинетических энергий взаимодействующих частиц остается **постоянной**. Происходит только перераспределение кинетической энергии между партнерами по взаимодействию. Следовательно, можно сделать вывод, что **кулоновские взаимодействия** заряженных частиц относятся к классу **упругих взаимодействий**.

Дебаевский радиус экранирования связан с понятием квазинейтральности плазмы, отражающим ее электрическую нейтральность в среднем в достаточно больших объемах и за достаточно большие промежутки времени.

Выражение для эффективного экранированного (дебаевского) потенциала вокруг заряженной частицы в плазме имеет вид:

$$\varphi(r) = \frac{z_k e}{4\pi r \varepsilon_0} \exp(-r/r_D).$$

На расстояниях меньше  $r_D$  эффективный потенциал фактически совпадает с потенциалом отдельно взятой частицы. На расстояниях больше  $r_D$  потенциал убывает экспоненциально, то есть потенциальное поле точечного заряда на расстояниях, превышающих дебаевский радиус  $r_D$ , эффективно экранируется индуцированным пространственным зарядом. Следовательно, можно заключить, что распределение пространственного заряда в объемах с размерами больше  $r_D$  энергетически невыгодно. В этом состоит механизм поддержания макроскопической **нейтральности** плазмы. При расстояниях больше  $r_D$  плазма квазинейтральна.

Весьма важным является соотношение между дебаевским радиусом экранирования и характерными размерами области, занимаемой совокупностью нейтральных и заряженных частиц. Для плазмы дебаевский радиус экранирования должен быть много меньше линейных размеров плазменной конфигурации. Это условие тесно связано с условием квазинейтральности плазмы. Действительно, если  $r_D > L$  ( $L$  – характерный размер области), частицы почти не влияют друг на друга. Каждая частица перемещается так, будто других частиц не существует. Поэтому может не выполняться и условие квазинейтральности. Напротив, при высокой концентрации заряженных частиц, занимающих достаточно большой объем ( $r_D < L$ ), любое нарушение квазинейтральности приводит к возникновению столь сильных электрических полей, что они тут же выравнивают флуктуационные потоки и восстанавливают равновесие.

**Неупругие взаимодействия частиц.** Неупругие соударения частиц происходят с участием внутренней энергии частиц. В зависимости от направления перехода этой энергии различают неупругие соударения первого и второго рода. При неупругих соударениях **первого рода** кинетическая энергия соударяющихся частиц отчасти превращается в другой вид и добавляется к внутренней энергии одной или обеих частиц. Благодаря этому возможны такие процессы, как возбуждение, диссоциация, ионизация и др.

Неупругие соударения **второго рода** сопровождаются уменьшением внутренней энергии одной или обеих частиц, которая отчасти переходит в кинетическую. Последняя так или иначе распределяется между частицами. В этих соударениях часто совершаются такие процессы, как стабилизация, рекомбинация и др.

Весьма существенен вопрос: какая именно доля кинетической энергии может перейти во внутреннюю энергию частицы? Покажем, что да-

же при наиболее выгодном – центральном – соударении может быть передана только часть кинетической энергии [10]. Рассмотрим две частицы: одну с массой  $M$  примем неподвижной – ударяемой, другая (налетающая) – с массой  $m$  и скоростью  $v$  – движется перед ударом строго к центру первой частицы.

Кинетическая энергия системы до соударения сосредоточена у налетающей частицы и равна:  $W_k = mv^2/2$ .

После соударения массы не изменились, скорости стали  $V'$  и  $v'$ , и одна из частиц приобрела дополнительную внутреннюю энергию  $W$ , которую можно рассматривать как потенциальную. В силу законов сохранения импульса и энергии имеем:

$$mv = MV' + mv', \quad (7)$$

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{M(V')^2}{2} + \frac{m(v')^2}{2} + W. \quad (8)$$

Значение  $W$  может меняться от 0 до  $W_{\max}$ . Определим максимальное значение передаваемой энергии  $W_{\max}$ , которая может быть затрачена на изменение квантового состояния частицы, ее получившей. Из (7) получаем:

$$V' = \frac{m}{M}(v - v')$$

и подставим в (16):

$$mv^2 = m(v')^2 + \frac{m^2}{M}(v - v')^2 + 2W.$$

Для отыскания  $W_{\max}$  приравняем к нулю производную  $dW/dv'$ :

$$\begin{aligned} 2m(v') - 2\frac{m^2}{M}(v - v') + 2\frac{dW}{dv'} &= 0, \\ 2\frac{dW}{dv'} &= 2\frac{m^2}{M}(v - v') - 2m(v'). \end{aligned} \quad (9)$$

При

$$v' = \frac{m}{m + M}v = V'$$

производная  $dW/dv' = 0$ ; подставив этот результат в (9), находим:

$$W_{\max} = \frac{mv^2}{2} \frac{M}{M + m} = W_k \frac{M}{M + m}.$$

Здесь отношение  $M/(M + m)$  представляет собой предельный коэффициент передачи кинетической энергии при неупругом соударении. Реальный коэффициент передачи энергии всегда меньше предельного.

В частном случае, когда налетающей частицей является электрон, а ударяемой – атом или другая тяжелая частица, массы несоизмеримы:

$m \ll M$ . Следовательно, предельный коэффициент передачи энергии  $M/M + m \rightarrow 1$  и  $W_{\max} \approx W_k$ . Кинетическая энергия электрона в пределе целиком может быть передана ударяемой частице на ее квантовое превращение. При соизмеримых массах частиц коэффициент передачи энергии невелик. В этом случае коэффициент передачи не превышает 0,5. Соударения молекул между собой приводят к так называемой термической ионизации (рис. 2).

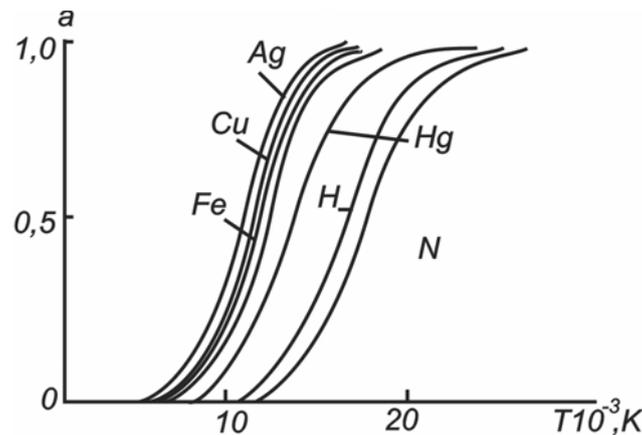


Рис. 2. Зависимость степени термической ионизации в парах и газах некоторых веществ от абсолютной температуры при нормальном давлении

Под действием ультрафиолетового, рентгеновского или  $\gamma$ -излучения в объеме газа могут протекать процессы фотовозбуждения и фотоионизации.

В некоторых газах электроны могут присоединяться к нейтральной частице, образуя отрицательный ион:  $A + e \rightarrow A^-$ .

Это явление иногда называют прилипанием электронов. Оно возможно в электроотрицательных газах, то есть в газах с большим сродством к электрону, при высоком давлении.

### 1.1.2. Рекомбинационные и поверхностные процессы в плазме

Важнейшим из процессов, приводящих к исчезновению ионов, является **рекомбинация**. Она состоит во взаимной нейтрализации носителей зарядов противоположных знаков, чаще всего электрона и иона, образующих при этом атом (молекулу) исходного газа. Рекомбинация сопровождается выделением энергии и поэтому возможна лишь тогда, когда обеспечен отвод этой избыточной энергии. По локализации процесса различают объемную и поверхностную рекомбинацию [1, 2]. Вероятность объемной рекомбинации низка, так как при соударении быстро движущийся электрон сразу выходит из сферы действия иона. Если рекомбинация все же происходит, то в каждом акте выделяется энергия:

$$W_p = \frac{m_e v^2}{2} + W_i = \frac{m_e v^2}{2} + eU_i.$$

Эта энергия либо передается третьему телу (электрону или молекуле), либо излучается в виде кванта с частотой:

$$\nu = \frac{m_e v^2}{2h} + \frac{eU_i}{h}.$$

Наряду с **электронной** встречается **ионная** рекомбинация, где участвуют положительный и отрицательный ионы газа.

Томпсон предложил формулу для коэффициента рекомбинации ионов  $r_i$  при низких давлениях:

$$r_i = \frac{8\pi}{27} \frac{e^6}{(kT)^3} \frac{1}{l_i} \sqrt{\frac{6kT}{M_i}},$$

где  $l_i$  – длина свободного пробега иона.

Поскольку длина свободного пробега иона приблизительно обратно пропорциональна давлению газа  $p$ , то при постоянной температуре  $T_{\text{гип}} = \text{const}$ , что довольно хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 3).

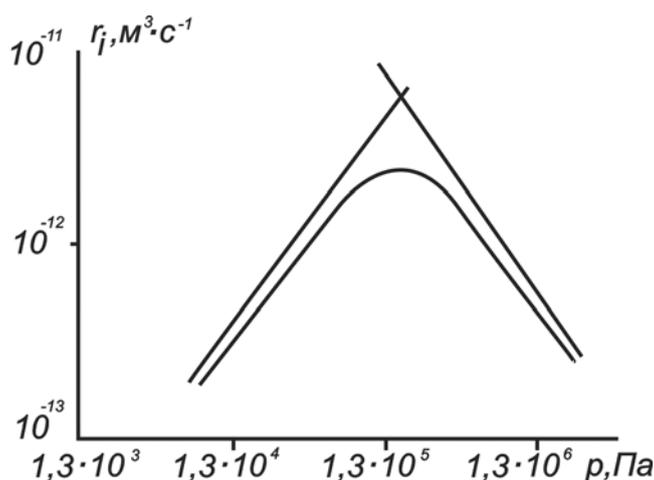


Рис. 3. Зависимость коэффициента объемной рекомбинации ионов в воздухе от давления

При высоких давлениях (более 1000 гПа) движение ионов определяется скоростью дрейфа  $u_r$ :

$$u_r = (K_i - K_-) \frac{z_i e}{4\pi R^2 \varepsilon_0} = \frac{dR}{dt}, \quad (10)$$

которую они приобретают во взаимном электростатическом поле напряженности:

$$E = \frac{z_i e}{4\pi R^2 \varepsilon_0},$$

где  $K$  – подвижность носителей заряда;  $R$  – расстояние между ионами.

Интегрирование производят в пределах от 0 до  $R$  – среднего расстояния между ионами – и от 0 до  $\tau_{ж}$ , где  $\tau_{ж}$  – время жизни иона. Предполагая, что концентрация ионов  $n_i = \text{const}$  в шаре радиусом  $R$ , для объема, приходящегося на одну пару ионов, получаем:

$$\frac{1}{n_i} = \frac{4\pi R^3}{3}. \quad (11)$$

Приравняем результат интегрирования уравнения (10) к среднему времени жизни иона  $\tau_{ж}$ :

$$\tau_{ж} = \frac{4\pi\varepsilon_0 R^3}{3z_i e (K_i + K_-)} = \frac{1}{r_i n_i}. \quad (12)$$

Из (11) и (12) получаем:

$$\frac{\varepsilon_0}{z_i (K_i + K_-) n_i e} = \frac{1}{r_i n_i},$$

$$r_i = \frac{(K_i + K_-) e z_i}{\varepsilon_0}.$$

Следовательно, в области высоких давлений постоянной величиной является отношение:

$$\frac{r_i}{K_i + K_-} = \frac{e z_i}{\varepsilon_0} = \text{const}.$$

Подвижности ионов обратно пропорциональны плотности газа и, следовательно, давлению  $p$ , поэтому  $r_i p = \text{const}$ .

**Поверхностная рекомбинация.** На твердой поверхности возможна поверхностная рекомбинация. Ионы одного знака оседают на ней и сообщают поверхностный заряд этого знака. Поверхность начинает притягивать ионы противоположного знака. Ионы разных знаков, встречаясь на поверхности, рекомбинируют. Вероятность такой рекомбинации велика, так как избыток энергии в виде теплоты передается поверхности. Образующиеся нейтральные молекулы либо уходят в среду, либо адсорбируются поверхностью, но, будучи нейтральными, уже не влияют на дальнейший ход рекомбинации [10].

Существует третий, не связанный прямо с рекомбинацией путь исчезновения ионов из данного объема. Он действует только тогда, когда имеется внешнее электрическое поле, под действием которого носители зарядов противоположного знака расходятся в противоположные стороны: «растаскиваются» полем.

Итак, в объеме газа под действием ионизатора образуются ионы, которые в силу тех или иных причин исчезают. Устанавливается равно-

весие, при котором скорость образования ионов равна скорости их исчезновения. В результате наступает термодинамическое равновесие, то есть состояние системы в целом является стационарным [1, 6].

**Первый случай:**

прямой процесс – ионизация электронным ударом:



обратный ему процесс – рекомбинация при тройных соударениях:



Здесь  $n_a$ ,  $n_e$  и  $n_i$  – концентрации атомов, электронов и ионов;  $k_1$ ,  $k_2$  – константы скоростей, зависящие от температуры газа и не зависящие от концентрации.

В обратном процессе избыточную энергию рекомбинации уносит оставшийся свободным электрон.

Для соблюдения термодинамического равновесия примем, что температура газа во всех точках объема одинакова, влиянием стенок можно пренебречь и внешние воздействия отсутствуют. Уравнение равновесия можно записать в виде:

$$k_1 n_a n_e = k_2 n_i n_e^2,$$

откуда константа равновесия равна:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{n_i n_e}{n_a}. \tag{13}$$

Эта запись иллюстрирует закон действующих масс, преобразованный для равновесия ионизация  $\leftrightarrow$  рекомбинация.

**Второй случай:**

прямой процесс – ионизация излучением:



обратный ему процесс – рекомбинация с излучением:



Примем, что рассматриваемый объем газа оптически изолирован: поступление излучения извне и выход его наружу отсутствуют. При этом условии в объеме существует только равновесное излучение: все возникающие при рекомбинации кванты полностью поглощаются в актах ионизации. Секундное число квантов, возникающих (и поглощаемых) в  $1 \text{ м}^3$  газа, то есть интенсивность равновесного излучения, обозначим через  $I$ . Интенсивность в этих условиях зависит только от температуры газа, которую будем считать одинаковой во всех точках объема.

Приравняв скорости ионизации и рекомбинации, найдем константу:

$$K = \frac{k_1' I}{k_2'} = \frac{n_i n_e}{n_a}. \quad (14)$$

Выражения (13) и (14) для констант оказываются одинаковыми. Это следствие термодинамического равновесия, на которое мы опирались. Поэтому для константы равновесия ионизации справедливо общее выражение:

$$K = \frac{n_i n_e}{n_a}.$$

Установлено, что эта константа зависит от температуры и энергии ионизации:

$$K = aT^{5/2} \exp\left(-\frac{eU_i}{kT}\right). \quad (15)$$

Закон действующих масс можно выражать как через концентрации, так и через парциальные давления компонентов. В зависимости от этого изменяется размерность константы равновесия:

$$\begin{aligned} [n_i n_e / n_a] &= [K] = M^{-3} \text{ или} \\ [p_i p_e / p_a] &= [K^*] = [Kb] = Pa. \end{aligned}$$

Разделим и умножим обе части последнего уравнения на квадрат полного давления:

$$(p_i / p)(p_e / p)p / (p_a / p) = Kb.$$

Здесь  $b$  – постоянная;  $p = p_a + p_e + p_i$  – полное давление, которое пропорционально сумме концентраций компонентов, то есть:

$$n_a + n_e + n_i = (1 - \alpha)n + \alpha n + n_i = n + n_i,$$

где  $\alpha = n_i / n = n_e / n$  – степень ионизации. Следовательно,

$$\frac{[n_i / (n + n_i)][n_e / (n + n_i)]}{n_a / (n + n_i)} p = Kb.$$

Поскольку  $n_a = n - n_i$ , то

$$\frac{n_e n_i}{(n + n_i)(n - n_i)} p = \frac{\alpha^2 n^2}{n^2 - \alpha^2 n^2} p = Kb,$$

что в сочетании с уравнением (23) дает:

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} p = abT^{5/2} \exp\left(-\frac{eU_i}{kT}\right). \quad (16)$$

Уравнение (16) характеризует термодинамическое равновесие частично ионизованного газа и называется уравнением Саха. Из этого

уравнения вытекает важное следствие: степень ионизации газа зависит не только от температуры, но и от давления. При не слишком высоких температурах  $\alpha \ll 1$ , так что  $\alpha^2$  в знаменателе можно пренебречь. Тогда уравнение Саха принимает вид:

$$\alpha^2 p = abT^{5/2} \exp\left(-\frac{eU_i}{kT}\right).$$

Уравнение Саха описывает идеальный случай, когда ионизуется газ, не содержащий примесей.

**Поверхностные процессы в плазме.** Плазма всегда занимает некоторый объем, ограниченный стенками разрядной камеры. Уходом частиц на эти стенки определяются радиальное и продольное распределения потенциала в газоразрядной плазме. Во многих электрических разрядах большое значение имеют приэлектродные процессы. Например, сила тока в мощной электрической дуге может ограничиваться разрушением в ней катода или испарением анода. Поэтому необходимо рассмотреть основные процессы, протекающие на поверхностях, соприкасающихся с разрядом.

При обычных температурах и в обычных условиях электроны металла не могут выходить в окружающую среду, несмотря на то, что некоторая часть их обладает довольно большой энергией.

Электрон может покинуть металл при условии совершения определенной работы, то есть электрона должна быть не меньше работы против возвращающей силы. Последняя имеет две составляющие: силу  $F_{3,0}$  – «зеркального отображения», то есть притяжения электрона к условной проводящей поверхности, которой можно заменить поверхность металла, и силу  $F_{сл}$ , действующую со стороны двойного электрического слоя:

$$F_{3,0} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{4x^2},$$

где  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – электрическая постоянная;  $x$  – расстояние от электрона до поверхности.

Такое представление возвращающей силы есть просто удобная физическая модель явления [10].

Двойной электрический слой образован зарядами противоположных знаков: слоем положительных узлов кристаллической решетки металла и объемным отрицательным зарядом электронов, уже вырвавшихся через границу раздела и удерживаемых силами зеркального отображения. Эти электроны образуют так называемое электронное облако вокруг металла. Толщина этого слоя имеет порядок межатомных расстояний и составляет  $\sim 10^{-10}$  м. Сила, действующая на электрон, оказавшийся внутри двойного слоя, в первом приближении может

быть найдена, если принять, что она постоянной в пределах толщины  $x_0$  двойного слоя:

$$F_{\text{сл}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{4x_0^2}.$$

Работа, совершаемая выходящим электроном против сил поля, равна:

$$W_e = W_{\text{сл}} + W_{\text{з.о}} = \int_0^{x_0} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{4x^2} dx + \int_{x_0}^{\infty} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{4x^2} dx = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{x_0}.$$

Эту работу называют **полной работой выхода электрона**.

Удобно использовать понятие потенциального барьера, высота которого равна  $W_e$ . Из металла в вакуум могут выйти только те электроны, кинетическая энергия которых достаточна для преодоления этого барьера:  $W_k = m_e v_x^2 / 2 \geq W_e$ .

При температуре абсолютного нуля энергия даже самых быстрых электронов значительно меньше полной работы выхода, поэтому для их освобождения из металла им необходимо совершить дополнительную работу:

$$W_0 = W_e - W_F,$$

называемую **эффективной работой выхода электрона**.

Здесь  $W_F$  – энергия наиболее быстрых электронов при  $T=0$  (энергия Ферми).

Работа выхода зависит от природы металла, состояния его поверхности, технологии получения, вида обработки и имеет порядок нескольких электронвольт.

**Термоэлектронная эмиссия.** Повышение температуры металла приводит к возрастанию энергии его свободных электронов. При определенной для каждого металла температуре создаются условия, когда энергия отдельных электронов становится больше, чем полная работа выхода, и наступает термоэлектронная эмиссия. Зависимость между плотностью термоэлектронного тока с поверхности металла и температурой его описывается уравнением Ричардсона–Дэшмана [2, 10]:

$$j_e = AT^2 \exp(-W_0 / kT), \quad (17)$$

где  $A = 6,02 \cdot 10^{15} \text{ A} / (\text{м}^2 \cdot \text{К}^2)$  – универсальная постоянная;

$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} / \text{К}$  – постоянная Больцмана.

**Автоэлектронная эмиссия.** Сильное внешнее электрическое поле у поверхности металла может вызвать понижение потенциального барьера вплоть до появления эмиссии из металла, находящегося при обычных температурах и не получающего извне энергию другими способами. Такая эмиссия называется электростатической или автоэлектронной.

На рис. 4 кривая АВ изображает изменение силы, действующей на электрон в отсутствие внешнего поля.

Кривая асимптотически приближается к оси  $x$ , так что в области точки В (на достаточном удалении от поверхности) возвращающая сила становится настолько малой, что ею можно пренебречь. Сила воздействия на электрон внешнего поля в случае плоско-параллельных электродов изображена прямой FG.

Кривая CDE, изображающая результирующую силу, показывает, что вблизи поверхности металла на электрон действует тормозящая сила, так как сила зеркального отображения превышает здесь силу, создаваемую внешним полем. При  $x = x_m$  сила зеркального отображения уравнивается силой внешнего поля, так что испытываемая электроном сила равна нулю.

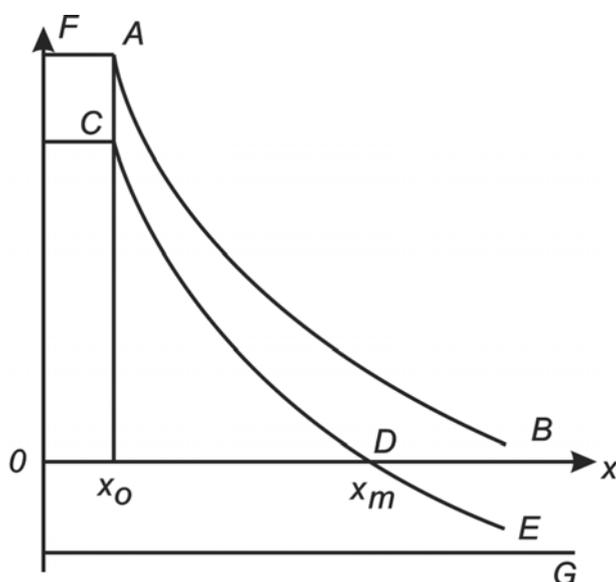


Рис. 4. Схема действия внешнего электрического поля около поверхности металла

При  $x > x_m$  на электрон действует ускоряющая сила, так как в этой области сила внешнего поля больше силы  $F_{з.о.}$

Следовательно, в отсутствие внешнего поля окончательно покинут металл только электроны, достигшие точки В, тогда как при наличии внешнего поля электрону достаточно достигнуть точки D, чтобы покинуть металл. Внешнее поле уменьшает работу выхода. Уменьшение работы выхода полем называется **эффектом Шоттки**. Этот эффект можно свести к представлению о влиянии внешнего поля на потенциальный барьер. На рис. 5 кривая 0А изображает потенциальный барьер в отсутствие внешнего поля, прямая 0В — потенциальную энергию внешнего поля.

Сумма ординат дает результирующую форму потенциального барьера при наличии внешнего поля. Эта кривая 0С имеет более или менее широкий максимум – так называемый «потенциальный холм».

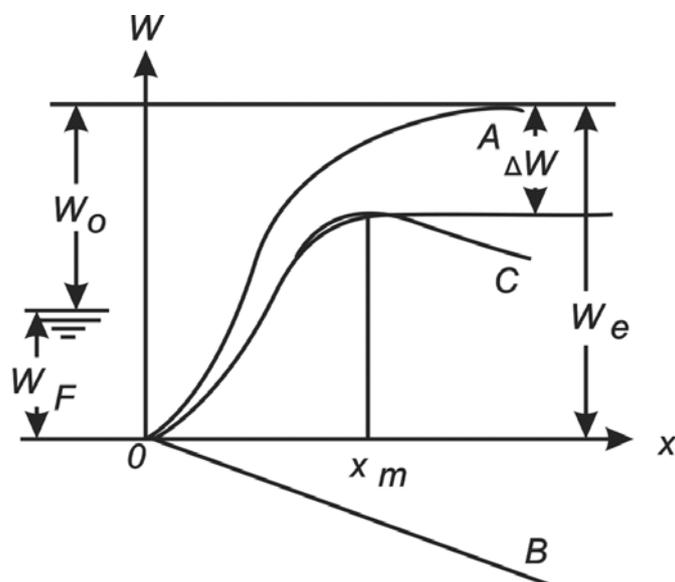


Рис. 5. Деформация потенциального барьера под действием внешнего электрического поля

При наличии внешнего поля, имеющего должное направление, эффективная работа выхода составит:

$$W_{0E} = W_0 - \frac{1}{2\sqrt{\pi\epsilon_0}} e^{3/2} E^{1/2}.$$

Подставив значение работы выхода в (25), получим:

$$j_e = AT^2 \exp \left[ \left( -\frac{W_0}{kT} \right) + \left( \frac{1}{2\sqrt{\pi\epsilon_0}} \frac{e^{3/2} E^{1/2}}{kT} \right) \right].$$

При подходящих условиях возможна эмиссия электронов даже из холодного металла. Теория Шоттки дает несколько завышенные значения напряженности поля для такой эмиссии. Так, для вольфрама при нормальной температуре критическая напряженность имеет порядок  $10^{10}$  В/м, тогда как в действительности существенная электростатическая эмиссия наблюдается уже при напряженностях  $10^8 \dots 10^9$  В/м. Попытки объяснить это расхождение привели к обнаружению нового явления – **туннельного эффекта** [3, 10].

По мере повышения напряженности внешнего поля происходит не только понижение потенциального барьера, но и его сужение. Благодаря этому становится возможным, наряду с «перескакиванием» быстрых

электронов через потенциальный барьер, также «просачивание» их сквозь потенциальный холм. Туннельный эффект тесно связан с волновыми свойствами электрона.

**Фотоэлектронная эмиссия ( $\gamma$ -процесс).** Электромагнитное излучение, падающее на поверхность тела, частично отражается, частично проникает в глубину тела и там поглощается. Поглощенное излучение передает свою энергию веществу, что может стать причиной фотоэлектрических явлений, то есть фотоэффекта. В частности, внутри вещества могут появиться электроны с настолько большой энергией, что часть из них оказывается способной преодолеть потенциальный барьер. Это явление называется внешним фотоэффектом или фотоэлектронной эмиссией ( $\gamma$ -процессом).

Плотность фототока под действием излучения граничной частоты  $\nu_0$  определяется таким образом:

$$j_\phi = AT^2 \exp\left(-\frac{h\nu_0}{kT}\right).$$

**Вторичная электронная эмиссия ( $\gamma$ -процесс).** Если на поверхность металла в вакууме воздействует поток электронов, то возникает встречный поток **вторичных** электронов, которые испускаются металлом под действием электронной «бомбардировки». Это явление называют вторичной электронной эмиссией ( $\gamma$ -процессом). Большую роль для поддержания некоторых форм электрических разрядов играет вторичная электронная эмиссия под действием **ионной** бомбардировки. Коэффициент вторичной электронной эмиссии в этом случае определяется так:

$$\gamma = I_e / I_i,$$

где  $I_e$  – вторичный электронный ток;  $I_i$  – первичный ток, создаваемый потоком положительных ионов.

Коэффициент вторичной электронной эмиссии зависит не только от материала катода и энергии первичных частиц, но и от рода этих первичных частиц, то есть ионов газа. Приведенные на рис. 6 кривые при экстраполяции к нулевому значению коэффициента вторичной эмиссии показывают, что вторичная электронная эмиссия остается возможной даже при близких к нулю энергиях ионов, если они – ионы инертных газов.

Напротив, экстраполяция кривой для Li (как и для других ионов щелочных металлов) приводит к выводу о существовании некоторых минимальных энергий ионов, ниже которых вторичная эмиссия не возникает [3, 10].

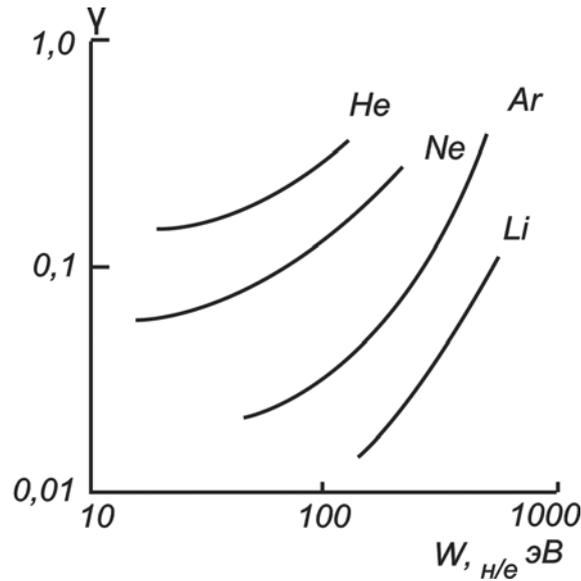


Рис. 6. Зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии медного катода от кинетической энергии бомбардирующих однозарядных ионов

Предполагается, что существуют два различных механизма эмиссии под действием ионной бомбардировки:

- вырывание электронов ионами за счет кинетической энергии последних (так называемое кинетическое вырывание, характерное для ионов щелочных металлов);
- вырывание электронов за счет потенциальной (внутренней) энергии ионов (потенциальное вырывание, характерное для ионов инертных газов).

### 1.1.3. Движение заряженных частиц в плазме

С известным приближением рассмотрение движения отдельных заряженных частиц применимо к потокам частиц, когда плотность их настолько мала, что всяким взаимодействием между частицами можно пренебречь. Движение отдельной заряженной частицы описывается следующим общим уравнением [1, 2]:

$$M_{e,i} \frac{dv_{e,i}}{dt} = z_{e,i} e \frac{[v_{e,i} H]}{c} + F, \quad (18)$$

где  $M_{e,i}$  – масса частицы (электрона или иона);  $v_{e,i}$  – скорость частицы;  $z_{e,i}$  – зарядовое число (для электрона  $z_e = -1$ );  $H$  – напряженность магнитного поля;  $c$  – скорость электромагнитных волн в вакууме;  $F$  – равнодействующая всех энергетических сил, воздействующих на частицы (электрических, гравитационных и др.).

Воздействие магнитного поля для удобства учитывают отдельно от воздействия остальных сил (полей), поскольку оно, действуя перпендикулярно направлению движения, не изменяет энергии частиц.

Движение частиц в электрическом поле  $E$  описывается видоизменной формой уравнения (18):

$$M_{e,i} \frac{dv_{e,i}}{dt} = z_{e,i} e E = q_{e,i} E, \quad (19)$$

где  $q_{e,i}$  – заряд частицы.

В зависимости от вида поля, то есть в зависимости его от координат и времени, интегрирование уравнения (19) дает различные результаты. Полагая  $q = -e$  и  $e/M_e = \eta$ , получим систему уравнений:

$$x = -\eta E_x t, \quad y = -\eta E_y t, \quad z = -\eta E_z t.$$

Направим ось  $x$  по направлению  $E$ , тогда  $E_x = E$ ;  $E_y = E_z = 0$ .

Система уравнений, характеризующих движение электронов, имеет вид:

$$x = -\eta E_x t + A, \quad y = B, \quad z = C. \quad (20)$$

Найдем траекторию движения электрона, влетевшего в это электрическое поле под некоторым углом  $\theta$  с начальной скоростью  $v_0$ . Интегрируя (20), получаем:

$$x = -\frac{\eta E}{2} t^2 + x_0 t, \quad y = y_0 t,$$

где  $x_0, y_0$  – компоненты начальной скорости. Исключая  $t$ , получим уравнение траектории:

$$x = -\frac{\eta E}{2y_0^2} y^2 + \frac{x_0}{y_0} y,$$

которое есть уравнение параболы с координатами вершины:

$$x = x_m = \frac{1}{2\eta E} x_0^2, \quad y = y_m = \frac{x_0 y_0}{\eta E}.$$

Точка пересечения параболы с осью  $y$  (дальность полета) определяется из равенства:

$$Y = 2y_m = \frac{x_0 y_0}{\eta E}.$$

Так как

$$x_0 = v_0 \sin \theta; \quad y_0 = v_0 \cos \theta; \quad v_0^2 = 2\eta U_a,$$

то

$$Y = 4 \sin \theta \cos \theta \frac{U_a}{E} = 2 \sin 2\theta \frac{U_a}{E}.$$

Рассмотрим движение **электрона** в газе под действием поля плоско-параллельных электродов. Учтем, что, кроме направленного движе-

ния в поле, электрон совершает тепловое движение со средней скоростью  $V_T$ . Допустим, что эта скорость (при обычных температурах и умеренных полях) значительно больше скорости направленного движения в поле. Так как все направления теплового движения равновероятны, то за счет только этого движения электрон в среднем остается на месте. Однако тепловая скорость определяет длительность свободного движения электрона между соударениями [1, 2]:

$$\tau = \bar{l}_c / \bar{v}_T.$$

В течение этого времени на электрон воздействует поле, и он смещается в направлении оси  $x$  на отрезок  $\Delta x = a_c \tau^2 / 2$ .

Средняя скорость такого направленного перемещения вдоль оси  $x$  равна:

$$v_{ecc} = \frac{\Delta y}{\tau} = \frac{1}{2} a_e \tau = \frac{1}{2} \frac{e}{m_e} \frac{\bar{l}_e}{\bar{v}_T} E = K_e E. \quad (21)$$

Коэффициент  $K_e$ , имеющий размерность (м/с)/(В/м), называют подвижностью:

$$K_e = \frac{1}{2} \frac{e}{m_e} \frac{\bar{l}_e}{\bar{v}_T}.$$

Если все силы, кроме магнитного поля, отсутствуют, то уравнение (18) можно записать в виде:

$$M_{e,i} \frac{dv_{e,i}}{dt} = \frac{z_{e,i} e}{c} [v_{e,i} H], \quad (22)$$

решение которого зависит, как и в случае электрического поля, от вида правой части.

Рассмотрим два примера. Частица (электрон или ион) с некоторой скоростью  $v_{e,i}$  влетает в однородное постоянное магнитное поле напряженностью  $H$ . Необходимо определить закон ее движения. Разложим полную скорость движения частицы в магнитном поле на две составляющие:  $v_{\parallel}$  — вдоль поля,  $v_{\perp}$  — перпендикулярную к нему:

$$v_{e,i} = v_{\parallel} + v_{\perp}.$$

Из уравнения (22) следует, что  $dv_{\parallel} / dt = 0$  и, следовательно,  $v_{\parallel} = \text{const}$ , то есть вдоль поля частица движется равномерно.

Для другой составляющей:

$$M_{e,i} \frac{dv_{\perp}}{dt} = \frac{z_{e,i} e}{c} [v_{\perp} H].$$

Если частица движется в однородном магнитном поле с начальной скоростью, перпендикулярной к линиям поля, то ее траектория представляет собой **окружность** и располагается в плоскости, перпендикулярной  $H$ , вдоль криволинейной траектории с постоянным по величине центростремительным ускорением. Согласно второму закону Ньютона, сила, удерживающая частицу на круговой траектории, равна произведению массы на центростремительное ускорение  $v^2/r$ :

$$\frac{M_{e,i}v_{\perp}^2}{r_{e,i}} = \frac{1}{c}qv_{\perp}H \text{ и } r_{e,i} = \frac{cv_{\perp}M_{e,i}}{qH}.$$

По имени английского физика Лармора параметр  $r_{e,i}$  называют **ларморовским радиусом**. Определим период обращения частицы по окружности  $T_H$  и угловую скорость движения  $\omega_H$ :

$$vT_H = 2\pi r, \quad T_H = \frac{2\pi M_{e,i}c}{qH}.$$

Угловая скорость связана с периодом обращения соотношением:  $\omega_H = 2\pi/T_H$ ; следовательно,

$$\omega_H = \frac{qH}{M_{e,i}c}.$$

Здесь  $\omega_H$  – угловая (**циклотронная или ларморовская**) частота для данной частицы. Для положительно заряженных ионов  $\omega_H$  направлена против  $H$ , а для электронов – по вектору  $H$  (рис. 7).

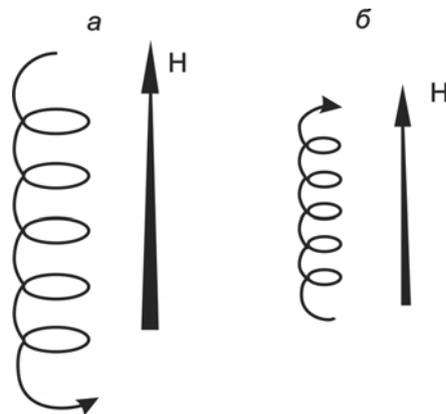


Рис. 7. Траектория движения ионов (а) и электронов (б) в магнитном поле

Из-за большой разности в массах электронов и ионов радиусы их ларморовских окружностей отличаются на много порядков. Например, в магнитном поле напряженностью, равной  $H = 10^3$  Э, и при скоростях электронов и протонов, равных  $v_{e,i} = 2 \cdot 10^8$  см/с, получим  $r_e \sim 10^{-2}$  см, а  $r_i \sim 18$  см. Циклотронные частоты соответственно равны:  $\omega_e \sim 1,8 \cdot 10^{10}$  с<sup>-1</sup> и  $\omega_i \sim 10^7$  с<sup>-1</sup>.

Кроме вращения, частицы движутся поступательно со скоростью  $v_{\parallel}$ ; следовательно, полное их движение происходит по винтовой линии, которая навивается на силовую линию поля  $H$ . Шаг этой винтовой линии:

$$h_{e,i} = vT = v \cdot 2\pi \frac{M_{e,i}c}{qH}.$$

## 1.2. Электрические разряды в газах

### 1.2.1. Самостоятельные и несамостоятельные формы разрядов

Электрические разряды в газах можно разделить на самостоятельные и несамостоятельные.

**Самостоятельный электрический разряд.** Для его непрерывного существования требуется только внешняя электрическая цепь, источник энергии и разрядный промежуток. Внутренние процессы в таком разряде сами поддерживают достаточное поступление носителей зарядов; за счет этого разряд и существует непрерывно. В случае несамостоятельного разряда непрерывного пополнения носителей нет и, следовательно, необходима дополнительная подпитка энергией иными путями [10].

Схема простейшей установки для изучения электрических разрядов изображена на рис. 8.

Разрядная трубка  $T$  содержит газ при заданном постоянном давлении. Внутри находятся два плоско-параллельных электрода: катод  $K$  и анод  $A$ , разделенные расстоянием  $d$ , ограничивающим так называемый разрядный промежуток. Источник ЭДС  $E$ , значение которой можно регулировать в широких пределах, питает разрядный промежуток током. Балластное сопротивление  $R_6$  служит для регулировки (и ограничения) тока разряда.

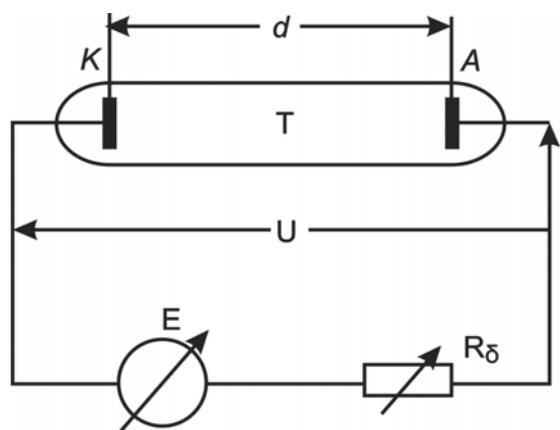


Рис. 8. Схема установки для изучения электрических разрядов

Рассмотрим случай, когда начальная концентрация носителей зарядов определяется, с одной стороны, действием внешнего ионизатора постоянной интенсивности, с другой – совокупным действием рекомбинации и диффузии.

В отсутствие напряжения устанавливается определенная равновесная концентрация носителей зарядов, определяемая интенсивностью ионизатора. С появлением напряжения во внешней цепи появляется ток, имеющий две составляющие: ионную – от анода к катоду – и электронную – в противоположном направлении.

По мере повышения напряжения возрастает средняя скорость дрейфа носителей зарядов, зависящая от напряженности поля и подвижности носителей. Увеличение скорости дрейфа приводит к пропорциональному возрастанию тока, и вольт-амперная характеристика разрядного промежутка оказывается линейной (участок  $OA'$ , рис. 9).

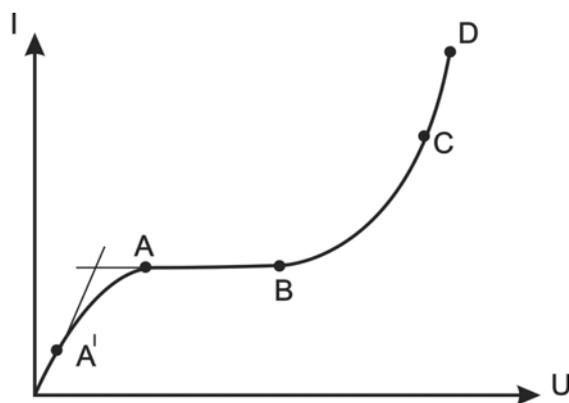


Рис. 9. Начальный участок вольт-амперной характеристики электрического разряда

При дальнейшем повышении напряжения все возникающие в объеме газа носители немедленно «растаскиваются» к электродам. При этом потери носителей за счет рекомбинации и диффузии стремятся к нулю. Это состояние называется режимом насыщения (участок  $AB$ ). Ток насыщения определяется только действием внешнего ионизатора.

Дальнейший рост напряжения сопровождается (начиная с некоторого его значения) увеличением тока при неизменной интенсивности ионизатора. Это может означать только то, что появляется внутренняя причина повышения концентрации носителей.

В режимах участка  $BC$  вольт-амперной характеристики вследствие вторичной ионизации газа электронами наблюдается качественно новое явление: образование так называемых **электронных лавин**. Причина возникновения последних – появление множественных электронов за счет соударения первичного электрона с атомами газа. Эти новые элек-

троны, включаясь в направленное движение, также ускоряются полем и становятся способными производить ионизацию. Этот процесс развивается весьма быстро, число участвующих в нем электронов нарастает в направлении к аноду, образуя электронную лавину, которая продвигается к аноду и заканчивается на нем.

Предположим, что создались условия, благодаря которым первичные электроны образуются на самом катоде. Лавины при этом будут иметь максимальную длину, а ток разряда – максимальное значение.

Определим ток такого идеального разряда, когда имеется, например, только фотоэлектронная эмиссия с катода за счет постороннего постоянного освещения и одновременно исключено действие любых других внешних ионизаторов. Введем следующие обозначения:

$N_0$  – число фотоэлектронов, испускаемое  $1 \text{ м}^2$  катода за  $1 \text{ с}$ ;

$N_x$  – число электронов, проходящих за  $1 \text{ с}$  сквозь нормальную к оси разрядного промежутка площадку в  $1 \text{ м}^2$ , находящуюся на расстоянии  $k$  от поверхности катода;  $\alpha$  – число ионизаций, производимых каждым электроном на пути  $1 \text{ м}$  вдоль поля (так называемый первый коэффициент Таунсенда). Этот коэффициент зависит от природы газа, его давления и напряженности поля.

На пути  $dx$  электрон совершает  $\alpha dx$  ионизаций. На расстоянии  $x$  от катода в слое газа толщиной  $dx$  и поперечным сечением  $1 \text{ м}^2$   $N$  электронов произведут  $dN = \alpha N dx$  ионизаций. Введем начальные условия: на катоде  $x = 0$ ;  $N = N_0$ , следовательно,

$$\int_0^N \frac{1}{N} dN = \int_0^x \alpha dx .$$

В общем случае, когда  $\alpha$  зависит от напряженности поля  $E$ , получим:

$$N = N_0 \exp \left[ \int_0^x \alpha dx \right] . \quad (23)$$

Если искажение электрического поля пространственными зарядами пренебрежимо мало, а электроды плоско-параллельны (поле равномерно вдоль всего разрядного промежутка), то  $\alpha = \text{const}$ . В этом случае

$$n = n_0 \exp(\alpha x) . \quad (24)$$

Зависимости (23) и (24) выражают закон нарастания электронной лавины. Ее полный ток можно определить, найдя число электронов, приходящее на анод за  $1 \text{ с}$ . Ионная составляющая тока у анода отсутствует, поэтому электронная составляющая совпадает с полным током. Вводя условия у анода:  $x = d$ ,  $N = N_a$  – имеем:

$$N_a = N_0 \exp(\alpha d),$$

откуда легко найти ток. Множитель  $\exp(\alpha d)$  называется коэффициентом газового усиления [3]. Плотность тока определяется так:

$$j = j_0 \exp(\alpha d). \quad (25)$$

При учете совокупного действия  $\gamma$ -процессов и электронных лавин на катоде получим:

$$j = j_0 \frac{\exp(\alpha d)}{1 - \gamma[\exp(\alpha d) - 1]}, \quad (26)$$

где  $\gamma = (j_e / j)_k$ .

Учет ионизации газа ударами положительных ионов дает:

$$j = j_0 \frac{(\alpha - \beta) \exp[d(\alpha - \beta)]}{\alpha(1 + \gamma) - (\alpha\gamma - \beta) \exp[d(\alpha - \beta)]}, \quad (27)$$

где  $\beta$  – число ионизаций, производимых каждым положительным ионом на пути в 1 м.

Множитель при  $j_0$  в уравнениях (25)–(27) представляет собой коэффициент газового усиления.

На всем протяжении вольт-амперной характеристики от 0 до С (рис. 9) разряд является **несамостоятельным**. Для поддержания непрерывного тока здесь требуется непрерывное действие ионизатора. При  $j_0 = 0$  разрядные процессы затухают, суммарный ток разряда обращается в нуль.

При достаточно высоком напряжении наступает такой момент, когда ток разряда резко возрастает, одновременно столь же резко усиливается свечение газа и изменяется распределение свечения вдоль длины разрядного промежутка. Устанавливается качественно новое состояние – **самостоятельный разряд**. Резкий переход к новому состоянию называется электрическим пробоем газа или зажиганием самостоятельного разряда. Характер самостоятельного разряда, устанавливающегося после пробоя, определяется давлением и природой газа, формой электродов, свойствами внешней цепи и др. [8].

**Условие самоподдержания электрического разряда.** Каждый испускаемый катодом электрон прежде, чем достигнуть анода, должен за счет  $\gamma$ -процессов подготовить себе замену в виде хотя бы одного нового электрона. За время своего существования первый электрон вызывает лавину. Лавина в свою очередь порождает положительные ионы и УФ-излучение, то есть факторы, ответственные за  $\gamma$ -процессы. Воздействуя на катод, эти факторы вызывают эмиссию новых электронов.

Условие самоподдержания разряда можно найти, приравняв к нулю знаменатель уравнения (36):

$$1 - \gamma[\exp(\alpha d) - 1] = 0.$$

Полный ток разряда перестает зависеть от  $j_0$ : разряд теперь может существовать даже при отсутствии внешней ионизации, то есть становится самостоятельным.

В теории электрических разрядов величину  $\mu = [\exp(\alpha d) - 1]$  называют ионизационным нарастанием. При переходе разряда в самоподдерживающуюся форму последнее обращается в 1. Электрический режим, где начинает выполняться условие самоподдержания, обозначен на вольт-амперной характеристике разряда (см. рис. 9) точкой С. Все формы разряда, расположенные выше этой точки, являются **самостоятельными**.

**Закон подобия при зажигании электрических разрядов.** Коэффициент объемной ионизации  $\alpha$  зависит от природы и давления газа, а также от напряженности поля. Следовательно, он должен выражаться через потенциал ионизации, сечение (вероятность) ионизации и удельную частоту ( $\text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ) соударений электронов с атомами (молекулами) газа. Можно доказать справедливость зависимости [3, 10]:

$$\alpha / p = F_1(E / p). \quad (28)$$

Коэффициент  $\gamma$ , учитывающий суммарное влияние различных  $\gamma$ -процессов, также зависит от ряда факторов. В случае преобладания вторичной электронной эмиссии за счет ионной бомбардировки катода он должен зависеть от средней кинетической энергии, приобретаемой ионом на протяжении одного свободного пробега. Так как длина свободного пробега иона обратно пропорциональна давлению, то

$$\gamma = F_2(E / p). \quad (29)$$

Условие зажигания самостоятельного разряда запишем, приняв  $\gamma \ll 1$ :

$$1 + \gamma - \gamma \exp(\alpha d) \approx 1 - \gamma \exp(\alpha d) = 0.$$

Моменту зажигания соответствует напряженность  $E = U_3 / d$ , с учетом (28) и (29) находим:

$$\frac{1}{F_2(U_3 / pd)} = \exp[pdF_1(U_3 / pd)].$$

Для данного газа напряжение зажигания самостоятельного разряда  $U_3$  зависит не от  $p$  и  $d$  в отдельности, а от их произведения. Этот закон был найден экспериментально Пашеном и носит название Закона подобия электрических разрядов: для двух разрядных промежутков, у которых конфигурации электродов и их геометрическое расположение подобны, а показатели давления газа в них обратно пропорциональны сходственным линейным размерам, напряжения зажигания разряда одинаковы. Этот за-

кон хорошо выполняется для всех газов в интервале давления от десятков паскалей до нескольких мегапаскалей и для разрядных промежутков 1 мм и более. Каждая из этих кривых Пашена (рис. 10) имеет минимум, наступающий при определенном значении  $(pd)_{\min}$ .

Закон Пашена имеет ограничения, обусловленные свойствами веществ, находящихся в разрядном промежутке. Так, коэффициент  $\gamma$  зависит от работы выхода материала катода.

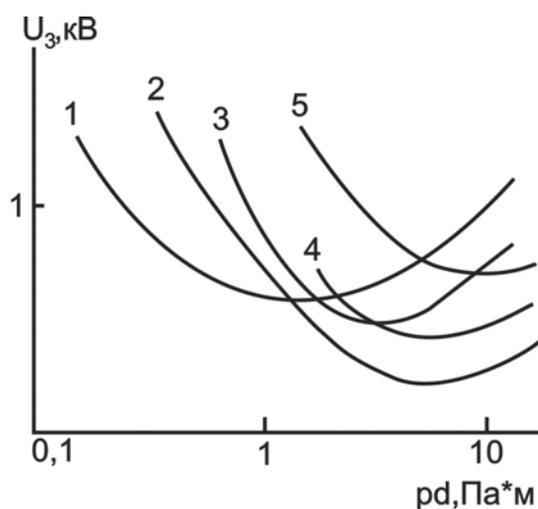


Рис. 10. Кривые Пашена для некоторых газов при  $0^\circ\text{C}$ :

1 – воздух; 2 – гелий; 3 – молекулярный водород; 4 – неон;

кривая 5 – для насыщенного пара ртути получена при переменной температуре

Подбирая материал, например, с малой работой выхода, можно понижать напряжение зажигания разряда при  $pd = \text{const}$ . Напряжение зажигания зависит также от состава газа.

### 1.2.2. Электродуговой разряд

Аномальный тлеющий разряд существует в широкой области значений тока и напряжения. По мере увеличения тока (и, следовательно, плотности тока на катоде) повышается напряжение и возрастает мощность, подводимая к разряду. Значительная часть этой мощности выделяется на катоде в виде теплоты, температура его повышается. Если не принять специальных мер для охлаждения, то катод может нагреваться до таких температур, при которых становится возможной термоэлектронная эмиссия [2, 10].

При высокой температуре катода одновременно существуют по меньшей мере три вида эмиссии: вторичная, фото- и термоэлектронная. Вклад последней в материальный баланс разряда быстро растет с повышением температуры, и при некотором значении тока разряда температура катода повышается настолько, что термоэлектронная составляющая тока катода становится соизмеримой с суммой двух других его составляющих.

При более высоких значениях тока уже преобладает термоэлектронная составляющая и другими видами эмиссии можно пренебречь. Самоподдержание такого разряда осуществляется за счет **саморазогрева** катода. Поэтому катодное падение потенциала перестает играть решающую роль в самоподдержании: вторичная эмиссия практически не нужна. Вольт-амперная характеристика становится падающей.

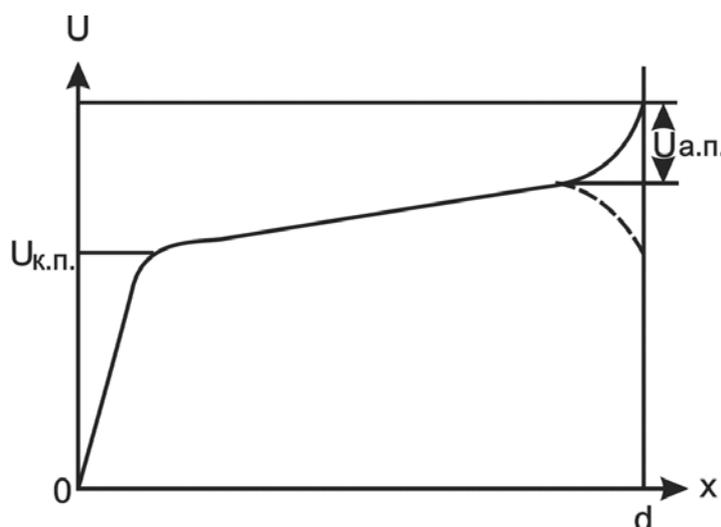
В области, где вторичная и фотоэлектронная эмиссии практически не участвуют в материальном балансе, устанавливается новая устойчивая форма электрического разряда – так называемый **электродуговой разряд**.

**Различают два основных класса электрических дуг:**

- с термоэлектронной эмиссией (термические дуги);
- с электростатической эмиссией.

В свою очередь термические дуги бывают **самостоятельные** и **несамостоятельные** в зависимости от того, выполняется ли условие самоподдержания, упомянутое выше, то есть саморазогрев катода. Обычно самостоятельной называют дугу с саморазогревающимся катодом; к этой категории относится большинство электрических дуг, применяемых в технике. Несамостоятельные электрические дуги реализуются в некоторых ионных приборах (газотрон, тиратрон) и возникают при накаливании катода за счет энергии постороннего источника [1,2].

**Электрическая дуга с термоэлектронной эмиссией.** На кривой распределения потенциала по длине разрядного промежутка дуги (рис. 11) отчетливо выражены два участка с высоким градиентом потенциала: области катодного  $U_{кп}$  и анодного  $U_{ап}$  падений потенциала.



*Рис. 11. Распределение потенциала вдоль длины разрядного промежутка термической дуги*

В случае дуги оба эти падения соизмеримы. Заметим, что протяженность области катодного падения потенциала в дуге очень невелика: порядка длины свободного пробега электрона (что при атмосферном давлении и при температурах дуги составляет микроны). Ввиду этого даже малое падение потенциала создает значительную напряженность поля, достаточную для ускорения носителей зарядов. Катодное падение потенциала обычно лишь немного больше потенциала ионизации газа и составляет 10...30 В.

Нагревание поверхности катода до температуры эмиссии происходит, как правило, в пределах катодного пятна. Основным фактором, вызывающим нагревание, является ионная бомбардировка. В отличие от тлеющего разряда, здесь имеет значение только суммарная кинетическая энергия всех ионов, падающих на площадку катодного пятна за 1 с. Эта энергия почти полностью выделяется в форме тепла.

Столб дуги, примыкающий к области катодного падения потенциала, занимает почти всю остальную часть разрядного промежутка. По мере повышения давления газа возрастает светимость столба дуги, что непосредственно связано с повышением плотности тока.

Вблизи анода можно наблюдать анодное падение потенциала. Оно, по-видимому, не играет существенной роли среди других разрядных процессов. В зависимости от размеров, формы, материала, температуры анода и ряда других факторов анодное падение потенциала может быть положительным (сплошная линия на рис. 11), отрицательным или вообще отсутствовать [10].

**Электрическая дуга с электростатической эмиссией.** Для ее развития необходима высокая напряженность поля вблизи поверхности анода. При общем относительно небольшом напряжении разряда такая напряженность может быть достигнута только за счет сокращения области катодного падения потенциала.

Классическим примером дуги с электростатической эмиссией является дуга с ртутным катодом. Температура кипения жидкой ртути при атмосферном давлении составляет 357 °С и существенно снижается по мере понижения давления. Например, при давлении 0,1 Па (~0,001 мм. рт. ст.) равновесная температура паров ртути равна всего 18 °С. Именно такое давление существует внутри неработающей колбы ртутного выпрямителя при комнатной температуре. После зажигания дуги на поверхности жидкого ртутного катода образуется катодное пятно, где поверхностный слой ртути нагрет до 200 °С. Такая температура совершенно недостаточна для термоэлектронной эмиссии, зато обеспечивает интенсивное испарение ртути. В тонком слое над катодным пятном находится ртутный пар при относительно высоком давлении. Средняя длина свободного пробега элек-

трона при таком давлении оказывается малой, поэтому мала и протяженность области катодного падения потенциала (менее  $10^{-7}$  м). Напряженность поля внутри слоя пара может достигать  $10^8 \dots 10^9$  В/м, что достаточно для интенсивной электростатической эмиссии.

Сходные явления наблюдаются в дуге с медным катодом. Так как температура кипения меди ( $2300$  °С) значительно выше, чем ртути, требуются соответственно более высокие плотности тока в катодном пятне (порядка  $40$  МА/м<sup>2</sup> для ртути и  $140$  МА/м<sup>2</sup> для меди).

**Несамостоятельная термическая электрическая дуга.** В такой термической дуге разряд устанавливается сразу после пробоя, минуя промежуточную стадию – тлеющий разряд.

Пока ток разряда не превосходит значения начального тока эмиссии, катодное падение потенциала остается практически постоянным, а общее разрядное напряжение изменяется лишь незначительно.

Восстанавливающее действие положительной обратной связи в этих условиях проявляется в том, что увеличивается катодное падение потенциала, положительные ионы приходят на катод, обладая энергией, достаточной для обеспечения вторичной электронной эмиссии. Вторичная эмиссия покрывает создавшуюся нехватку электронов.

Усиленная ионная бомбардировка катода не только поддерживает вторичную электронную эмиссию, но также вызывает дополнительный нагрев катода: его температура повышается, и усиливается термоэлектронная эмиссия. При некотором значении тока разряда температура катода повышается настолько, что термоэлектронная эмиссия вновь становится доминирующей. Далее катодное падение, а вместе с ним и общее напряжение, начинают уменьшаться: вольт-амперная кривая опять становится падающей. При дальнейшем увеличении тока решающее значение, как и прежде, имеет термоэлектронная эмиссия, но теперь уже за счет саморазогрева катода током разряда. При достаточно больших токах начальный подогрев катода перестает играть заметную роль в его тепловом балансе; дуга из несамостоятельной превращается в самостоятельную, а ее вольт-амперная характеристика сливается с основной характеристикой дугового разряда.

При различных начальных температурах катода ход вольт-амперных кривых несамостоятельной дуги несколько различается, но всегда в конечном счете они сливаются с кривой, характеризующей самостоятельную дугу.

На расстоянии от катода всего в несколько длин среднего свободного пробега электрона интенсивность вторичной ионизации становится настолько значительной, что образуется плазма. Именно здесь заканчивается катодная область и начинается положительный столб.

### 1.2.3. **Высокочастотные разряды**

Электрические разряды в газах могут питаться не только от источников постоянного тока, но и от источников переменного тока. Принципиальных различий между ними нет до тех пор, пока частота тока не слишком велика. В этих условиях в течение каждого полупериода приложенного напряжения, по мере его повышения сверх напряжения зажигания, разряд последовательно проходит все формы, начиная от зажигания и кончая той формой, которую ограничивает мощность источника питания. С понижением напряжения развитие процессов идет в обратном направлении и заканчивается исчезновением разряда при некотором конечном напряжении, которое обычно несколько меньше напряжения зажигания. В следующем полупериоде разряд вновь возникает при соответствующем напряжении зажигания, и все повторяется снова.

Важно, что существует перерыв в прохождении тока между моментом исчезновения разряда в предыдущем полупериоде и моментом зажигания в последующем. В период паузы плазма в разрядном промежутке практически отсутствует. Исчезновение плазмы происходит в течение короткого промежутка времени порядка  $10^{-3} \dots 10^{-5}$  с.

В первом приближении по характеру происходящих явлений возникающий разряд не отличается от разряда при постоянном источнике тока. Однако появляется некоторая разница фаз между током и напряжением, приводящая к искажению вольт-амперной характеристики и появлению гистерезиса. По мере повышения частоты питающего напряжения промежутки времени между исчезновением и повторным зажиганием разряда уменьшаются и, наконец, становятся соизмеримыми с временем деионизации. Именно в этих условиях происходит переход к высокочастотному разряду, когда полная деионизация разрядного промежутка отсутствует и плазма существует непрерывно. Граничная частота перехода к высокочастотному разряду лежит в пределах от нескольких десятков килогерц до нескольких мегагерц в зависимости от конструкции разрядного промежутка, материала электродов, природы газа и его давления.

Важнейшими являются две основные разновидности высокочастотного разряда [4, 6]:

- высокочастотный разряд **Е-типа**, наблюдаемый при преобладании электрического поля;
- высокочастотный разряд **Н-типа**, наблюдаемый при преобладании магнитного поля.

Важно, что высокочастотные разряды могут существовать даже тогда, когда электроды изолированы от соприкосновения с газом.

В высокочастотном разряде заряженные частицы находятся в существенно неравновесных условиях. При преобладании электрического поля легкие подвижные электроны совершают колебательное движение вдоль поля, а более массивные ионы газа в колебательном движении практически не участвуют, совершая только тепловой дрейф. Всю работу по ионизации газа в разрядном промежутке совершают электроны.

Допустим, что плотность газа мала и можно пренебречь столкновениями электрона с частицами газа, а напряженность поля меняется по синусоидальному закону:  $E = E_0 \sin \omega t$ . Тогда уравнение движения электрона имеет вид:

$$\frac{md^2x}{dt^2} = eE_0 \sin \omega t,$$

интегрирование которого дает:

$$v = \frac{dx}{dt} = -\frac{e E_0}{m \omega} \cos \omega t + C_1,$$

$$x = -\frac{e E_0}{m \omega^2} \sin \omega t + C_1 t + C_2.$$

Допустим, что электрон появляется вследствие ионизации и начинает свое движение под действием поля в момент  $t=t_0$ , когда фаза колебания поля равна  $\omega t_0$ , тогда

$$C_1 = \frac{e E_0}{m \omega} \cos \omega t_0.$$

При удобном выборе начала координат для отсчета можно принять  $C_2 = 0$ ;  $C_1$  – принимает разные значения при различных начальных фазах:

$$\omega t_0 = 0, C_1 = \frac{e E_0}{m \omega},$$

$$\omega t_0 = \pi/2,$$

$$\omega t_0 = 3\pi/2, C_1 = 0,$$

$$\omega t_0 = \pi, C_1 = -\frac{e E_0}{m \omega}.$$

Следовательно, если электрон начинает свое движение в такой момент, когда  $\omega t_0 = \pi/2$  или  $3\pi/2$ , то его движение представляет собой простое гармоническое колебание около некоторого положения равновесия. При всех других значениях  $\omega t_0$  на гармоническое колебание электрона накладывается поступательное движение в ту или другую сторону. Скорость

этого движения наибольшая при  $\omega t_0 = 0$  или при  $\omega t_0 = \pi$ . Большая длина пути, пробегаемого электроном в газе, приводит к большой вероятности соударений электрона с частицами газа и к интенсивной ионизации. Начинается рост концентрации заряженных частиц в плазме. Замыкание электрической цепи идет за счет емкостных токов смещения в диэлектрической стенке трубки. Потенциал зажигания высокочастотного разряда, при прочих равных условиях, подчиняется закону Пашена.

Разряды **Н-типа** можно наблюдать, если поместить газ в высокочастотное магнитное поле, например, в поле контурной катушки высокочастотного генератора. Механизм развития разряда Н-типа следующий: электрон, возникший в газе под действием внешнего ионизатора и движущийся поступательно в пределах свободного пробега, в магнитном поле начинает закручиваться по ларморовским окружностям. Так как магнитное поле переменное, то отклонение электрона от прямолинейной траектории сопровождается его ускорением. Если ускорение достаточно, то электрон становится способным **ионизировать** газ. В разрядной трубке разрядные процессы сосредоточены там, где напряженность магнитного поля высока, то есть в непосредственной близости от витков катушки генератора. Между витками и газом находится диэлектрическая стенка разрядной трубки, поэтому разряд приобретает форму кольцевого слоя, расположенного вдоль стенки трубки. В непосредственной близости от стенки разрядные процессы не протекают вследствие потерь ионов на ней.

Разряды Е-типа могут возбуждаться при относительно малых мощностях, начиная от единиц ватт, тогда как на создание разряда Н-типа требуется мощность на несколько порядков большая, так как магнитное поле с малой индукцией не обеспечивает необходимого ускорения электронов.

### 1.3. Генераторы низкотемпературной плазмы

Генератор низкотемпературной плазмы (плазмотрон), используемый в технологическом процессе, должен отвечать следующим требованиям [10]:

- температура плазмы на выходе из генератора должна быть порядка тысяч градусов (от 2500 до 20000 К);
- плазменное образование должно быть достаточно чистым;
- параметры низкотемпературной плазмы должны обеспечивать оптимальные условия процесса и быть управляемыми;
- генерация плазмы должна обеспечиваться в течение длительного промежутка времени (до сотен часов);
- коэффициент полезного действия процесса преобразования первичной энергии в энергию плазмы должен быть достаточно высок.

Для реализации промышленных плазмохимических процессов применяют в основном электродуговые и высокочастотные плазмотроны, поскольку именно они удовлетворяют перечисленным выше требованиям. Способы получения низкотемпературной плазмы с помощью взрывающихся проволочек, посредством импульсных и искровых электрических разрядов, с помощью ударных труб или оптических квантовых генераторов позволяют получить плазму лишь в течение короткого промежутка времени: от  $10^{-5}$  до  $10^{-1}$  с. При таких малых интервалах времени можно изучать физические и химические процессы, протекающие в низкотемпературной плазме, но нельзя организовать промышленные технологические процессы [6].

### 1.3.1. Электродуговые плазмотроны

К настоящему времени разработано большое число конструкций электродуговых нагревателей газа.

Более широко применяют плазмотроны с вихревой стабилизацией дугового разряда. Вихревой поток газа в канале плазмотронов (так называемая закрутка) создается с помощью одной или нескольких вихревых камер. В однокамерном плазмотроне данного типа (рис. 12, а) вихревая камера расположена между стержневым электродом и выходным трубчатым металлическим электродом.

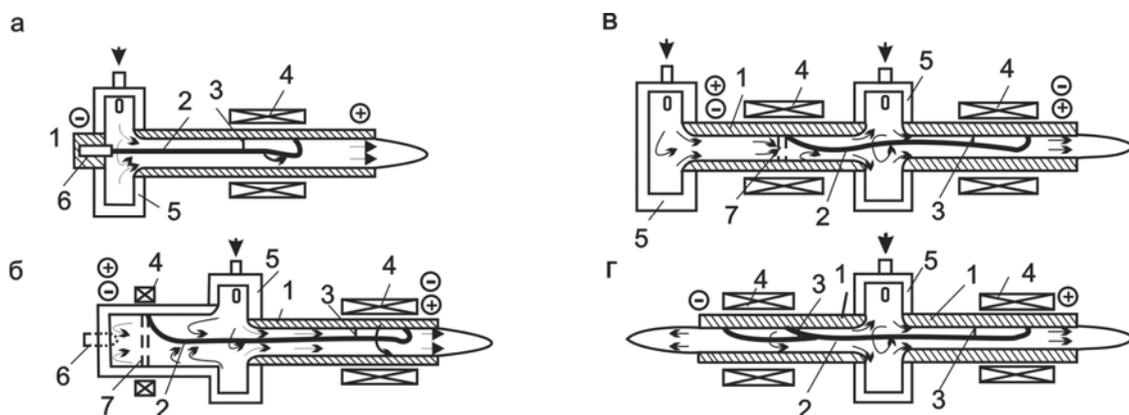


Рис. 12. Схемы плазмотронов с дугой, стабилизированной вихревым потоком рабочего тела, и самоустанавливающейся дугой:  
 а – однокамерный; б – однокамерный с полым электродом; в – двухкамерный;  
 г – однокамерный с двухсторонним истечением газа; 1 – электроды;  
 2 – столб дуги; 3 – канал шунтирующего пробоя; 4 – катушки электромагнитов;  
 5 – вихревая камера; б – термокатод; 7 – зона перемещения пятна дуги по электроду

Из вихревой камеры газ втекает в межэлектродный зазор, подхватывает дугу, зажженную в межэлектродном промежутке, и вытягивает ее в направлении выхода. Основная часть дуги стабилизируется на оси выходного электрода, относительно короткий участок дуги замыкает осе-

вую часть дуги на электрод. Удлинение дуги, увеличивающее разность потенциалов между осевой частью столба дуги и электродом, приводит к пробое промежутка «дуга-стенка электрода» в некотором сечении канала и образованию нового, укороченного участка дуги. Укороченная дуга вновь растягивается газовым потоком до момента возникновения нового пробоя. Этот процесс, получивший название «шунтирование», ограничивает длину дуги и падение напряжения на ней. Дуга такого типа называется дугой с самоустанавливающейся длиной.

Описанные процессы вызывают рассредоточение эрозийного действия опорного пятна на большую поверхность и тем самым увеличивают ресурс работы электрода. Опорное пятно совершает сложное движение: осевое движение по электроду за счет шунтирования и вращательное движение, связанное с закруткой газа. В целом быстрое движение пятна по электроду приводит к снижению удельной эрозии. При этом торцевой стержневой электрод работает в режиме термокатода с неподвижным пятном. Катод изготавливают из таких тугоплавких материалов, как вольфрам, цирконий, гафний, графит. Плазмотроны данной схемы используют в основном в небольших плазменных горелках, предназначенных для плавки, резки металлов, нанесения жаростойких покрытий и сфероидизации порошков [9, 10].

Применение вместо торцевого электрода полого цилиндрического электрода расширяет область применения такого плазмотрона (рис. 12, б).

Для устранения замыкания дуги на торец электрода иногда устанавливают короткую электромагнитную катушку. Магнитопроводы катушки усиливают радиальную составляющую напряженности магнитного поля по ее концам. В данном случае радиальный участок дуги располагается в средней части катушки. По этой схеме работает самый мощный из известных в настоящее время плазмотронов мощностью 52 МВт, используемый для нагрева воздуха в аэродинамической трубе [10].

Для электрокрекинга метана с целью получения ацетилена используют двухкамерные плазмотроны, схема которых показана на рис. 12, в. Мощность плазмотрона 1,5...7 МВт, и он имеет две вихревые камеры: центральную (основную) и торцевую (дополнительную). Через обе камеры в одном и том же направлении подают газ. Напряжение и мощность дуги в двухкамерном плазмотроне регулируют путем изменения соотношения расходов газа через вихревые камеры. Представляет интерес плазмотрон с двухсторонним истечением газа (рис. 12, г). Объемы газа, истекающего через отверстия катода и анода, могут меняться в широком диапазоне. Высказывается предположение, что такой плазмотрон менее удобен, чем плазмотроны с односторонним истечением, поскольку изменение условий истечения на одном из его выходов может сказаться на

режиме работы технологической схемы, использующей второй выход. Однако высокая стабильность положения дуги на оси электродов позволяет выполнять плазмотроны с изогнутыми электродами. Именно это обстоятельство приводит к созданию нагревателя, у которого обе струи истекают в единую рабочую камеру [10]. Плазмотроны с вихревой стабилизацией дуги характеризуются повышенным ресурсом электродов. Эрозия электродов может быть существенно уменьшена за счет наложения на область вращения радиальных участков дуги осевого магнитного поля, создаваемого электромагнитными катушками. Существенный недостаток плазмотронов с самоустанавливающейся длиной дуги – наличие падающей вольт-амперной кривой. Такой характер последней предъявляет жесткие требования к источнику питания плазмотрона [5, 10].

Отмеченного недостатка лишены плазмотроны с фиксированной длиной дуги (рис. 13).

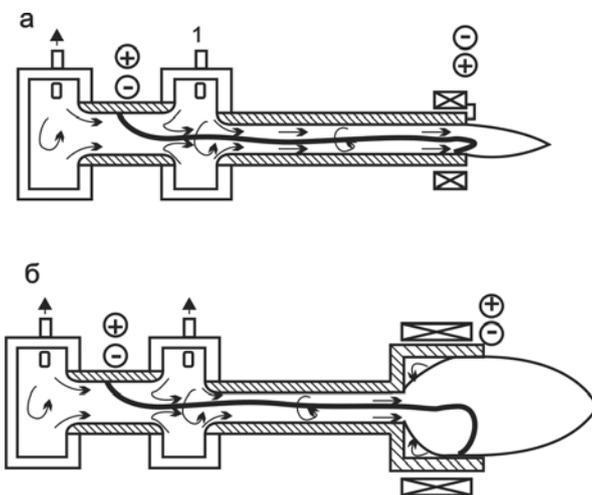


Рис. 13. Схемы плазмотронов с фиксированной длиной дуги:  
 а – с секционированной межэлектродной вставкой;  
 б – с газодинамической фиксацией

Наличие у таких плазмотронов восходящей вольт-амперной характеристики обеспечивает устойчивое горение дуги без балластного сопротивления и позволяет получить максимально возможный электрический КПД. Для реализации этой возможности необходимо в режиме возрастающей вольт-амперной характеристики предотвратить процесс шунтирования дуги. Этого можно достичь установкой изолирующих коротких металлических охлаждаемых секций (рис. 13, а). Длина межэлектродной вставки должна быть больше длины самоустанавливающейся дуги при данной силе тока. Для уменьшения тепловых потерь иногда используют вдув холодного газа между секциями. На рис. 13, б показан газодинамический метод фиксации дуги (плазмотрон с уступом).

Особенность работы электродуговых плазмотронов состоит в том, что плазменная струя на выходе из плазмотрона в большей или меньшей мере загрязнена продуктами эрозии электродов: массовое содержание этих продуктов колеблется от 0,1 до 0,001 %, но для некоторых спектроскопических исследований такая плазменная струя непригодна. В плазмотроне, позволяющем получать практически чистую плазменную струю (рис. 14), центральная часть столба дуги отделена от приэлектродных участков шайбами 3 с отверстиями малого диаметра.

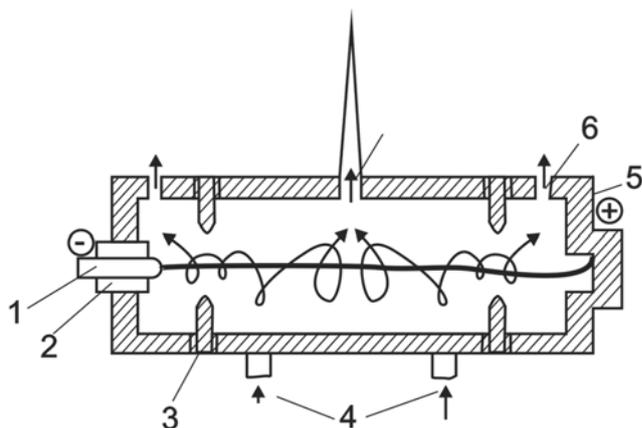


Рис. 14. Схема плазмотрона с незагрязненной плазмой:  
1 – катод; 2 – изоляторы;  
3 – шайба; 4 – ввод газа;  
5 – анодный узел;  
6 – вспомогательное сопло;  
7 – основное сопло

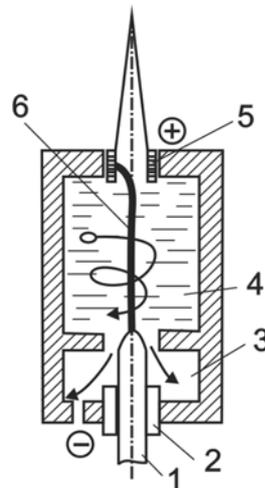


Рис. 15. Схема плазмотрона со стабилизацией дуги жидкостным вихрем:  
1 – катод; 2 – изолятор;  
3 – сливная камера; 4 – жидкость;  
5 – анод; 6 – столб дуги

Большая часть нагретого газа истекает через основное сопло 7, остальной газ проходит через отверстия шайб и истекает через симметрично расположенные сопла 6. При такой кинематической схеме движения газа попадание продуктов эрозии в исследуемую струю практически исключается. Тангенциальный ввод газа в центральную камеру обеспечивает стабилизацию дуги по оси камеры [5, 10].

В настоящее время разрабатывается целый ряд технологических плазмохимических процессов, в которых в качестве исходного рабочего тела предлагается использовать воду или другие жидкости. Схема на рис. 15 иллюстрирует принцип работы плазмотрона с жидкостной вихревой стабилизацией. Тангенциальный ввод жидкости и слив ее вблизи оси создают условия для образования устойчивой вихревой воронки в жидкости. Именно в этой воронке в парах жидкости и горит дуга [6].

Электродуговые плазмотроны позволяют получить следующие диапазоны параметров плазменных струй:

- скорость нагретого газа на выходе из дуговых плазмотронов от 10 м/с до нескольких километров в 1 с (в зависимости от расхода плазмообразующего газа, диаметра сопла плазмотрона, мощности в дуге);
- максимальная температура на оси струи – от  $10^4$  до  $5 \cdot 10^4$  К; средне-массовая температура нагретого газа  $\sim 10^4$  К при работе на одноатомных газах и  $(4-5) \cdot 10^3$  К при работе на двухатомных газах (азот, водород).

### **1.3.2. Высокочастотные плазмотроны**

Для получения чистых и сверхчистых веществ и материалов применяют так называемые безэлектродные плазмотроны, к которым относятся высокочастотные ВЧ-плазмотроны и сверхвысокочастотные СВЧ-плазмотроны [10]. Условно к первым относят разряды, которые горят на частотах от нескольких сотен килогерц до десятков мегагерц, а ко вторым – зажигаемые на больших частотах, вплоть до миллиметрового диапазона волн (сотни гигагерц).

Особенность работы безэлектродных генераторов низкотемпературной плазмы заключается в том, что плазмообразующий газ во время работы плазмотрона не соприкасается с электродами, а поэтому природа газа не имеет существенного значения. В настоящее время получили распространение плазмотроны:

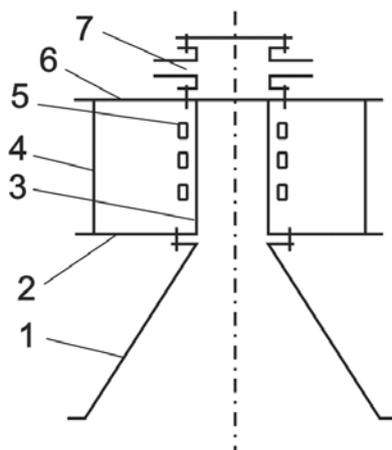
- высокочастотные индукционные (ВЧИ), в которых используется высокочастотный безэлектродный разряд Н-типа;
- высокочастотные емкостные (ВЧЕ), в которых возбуждается высокочастотный разряд Е-типа с внешними электродами;
- высокочастотные факельные (ВЧФ), использующие высокочастотный моноэлектродный разряд;
- сверхвысокочастотные (СВЧ), в которых разряд возбуждается в полых волноводах.

**Высокочастотные индукционные плазмотроны.** Высокочастотные ВЧИ-плазмотроны обычно работают при атмосферном давлении в диапазоне частот 200 кГц ... 40 МГц при мощности разряда 0,2...650 кВт и расходе плазмообразующего газа от нуля до  $0,3 \text{ м}^3/\text{с}$ .

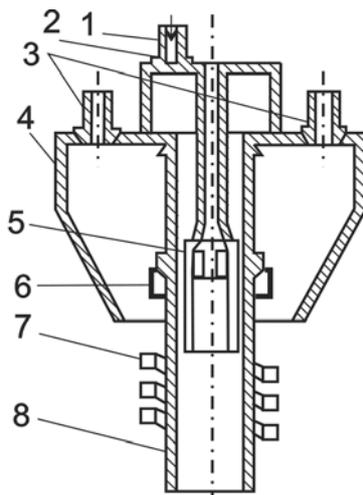
При разработке ВЧ-плазмотрона должны быть решены следующие задачи [6, 14]:

- ввод электромагнитной энергии в разряд с максимальным КПД;
- вывод нагретого газа из ВЧ-плазмотрона с минимальными потерями мощности при обеспечении требуемой надежности конструкции;
- соблюдение инструкций Радиоинспекции, техники безопасности, промышленной санитарии.

ВЧИ-плазмотрон (рис. 16) состоит из разрядной камеры 3, помещенной в индуктор 5.



*Рис. 16. Схема ВЧИ-плазмотрона:  
1 – реактор; 2,6 – торцевые крышки; 3 – разрядная камера;  
4 – корпус; 5 – индуктор; 7 – завихритель*



*Рис. 17. Схема ВЧИ-генератора низкотемпературной плазмы  
с прямотруйной газовой защитой разрядной камеры:  
1 – ввод теплозащитного потока; 2 – кожух для формирования внутреннего  
теплозащитного потока; 3 – итуцер; 4 – кожух для формирования внешнего  
обдува генератора; 5, 8 – кварцевые трубки; 6 – цанговый зажим; 7 – индуктор*

Эта зона плазмотрона должна быть окружена экранирующим корпусом 4. Разрядная камера 3 крепится в торцевых крышках 2 и 6 корпуса 4. К одной крышке крепится завихритель 7 для ввода плазмообразующего газа в разрядную камеру 3, ко второй крышке – реактор 1. Если учесть, что глубина проникновения электромагнитного поля в металл на частотах 440 кГц и выше составляет доли миллиметра, то тол-

щина стенки экранирующего корпуса 3 определяется лишь механической прочностью конструкции.

Плазменные струи, генерируемые с помощью ВЧИ-плазмотронов, используют в технологических схемах сравнительно редко. Чаще всего целевой процесс протекает непосредственно в зоне ВЧ-разряда. Рассмотрим различные схемы ВЧИ-генераторов низкотемпературной плазмы.

**ВЧИ-плазмотрон с газовой теплозащитой стенок разрядной трубки** (рис. 17) представляет собой трубку 8 из прозрачного кварца или другого тугоплавкого огнеупорного диэлектрического материала, один конец которой свободен и помещен в индуктор 7. Другой конец трубки закреплен в специальном держателе, служащем одновременно и газораспределительным устройством. Для теплозащиты трубки по ее внутренней полости создается газовая струя, высокая скорость которой препятствует проникновению термодиффузионных потоков от плазмы к стенке.

Струя создает газовую завесу между плазменным образованием и стенкой. Внутри внешней трубки, несколько выше зоны разряда, вставляется вторая кварцевая трубка 5. Зазор между этими трубками позволяет сформировать теплозащитную струю и направить ее вдоль внутренней поверхности внешней трубки. Внутренняя трубка делит полный газовый поток на два: теплозащитный и плазмообразующий.

Из всех типов газовой теплозащиты стенок камеры наибольшее распространение получила так называемая вихревая стабилизация плазмы. В этом случае газ подается в цилиндрический кварцевый баллон тангенциально, так что внутри плазмотрона он движется вдоль стенок по спирали. В основе работы такого плазмотрона лежит принцип центрифуги: холодный (тяжелый) газ отбрасывается к стенкам, а более легкий (нагретый) остается в центральной зоне, образуя сгусток плазмы. В зоне индуктора локализуется ярко светящийся шар, температура газа в котором может составлять 10000...20000 К при высокой степени ионизации. Ниже этой области находится значительно менее светящаяся зона факела плазмы. При многочасовой работе кварцевая камера такого плазмотрона нагревается не выше 70...100 °С.

В настоящее время широкое распространение получил высокочастотный плазмотрон с водяным охлаждением стенок разрядной камеры. Преимущество применения безэлектродного высокочастотного разряда с кварцевой разрядной камерой состоит в том, что появляется возможность визуального наблюдения за работой плазмотрона. Разрядная кварцевая камера ВЧИ-плазменной установки используется, в частности, при получении пигментной двуокиси титана индукционно-атомарным способом [6]. При мощности 125...195 кВт диаметр кварце-

вой трубы составляет 0,1...0,4 м. Разрядная камера 1 ВЧИ-плазмотрона (рис. 18) через горелочное устройство 2 соединена с реактором 3 [6].

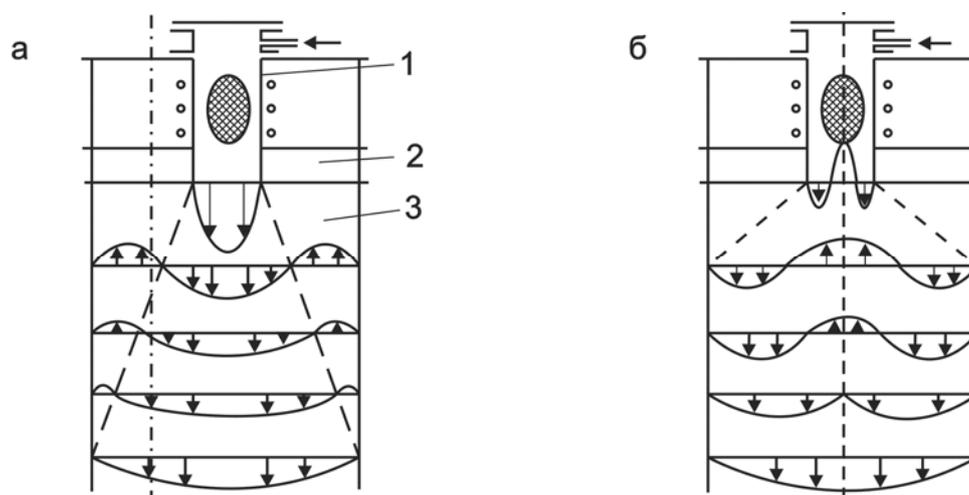


Рис. 18. Схема истечения плазменной струи кислорода из ВЧИ – плазмотрона в реактор без встречного вихревого потока (а) и с ним (б):  
1 – разрядная камера; 2 – горелочное устройство; 3 – реактор

Диаметр реактора в 3...4 раза превышает диаметр выходного сопла разрядной камеры.

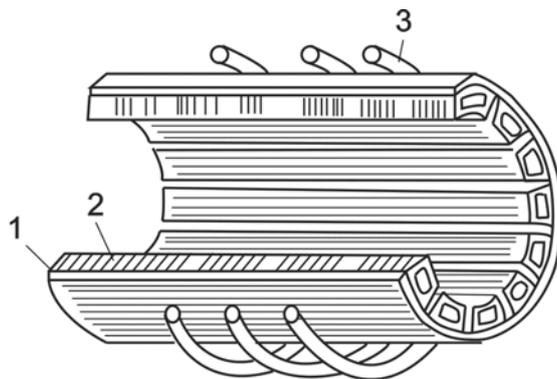
Различают режимы истечения плазменной струи без встречного потока и с ним [6]. Экспериментально установлено, что встречный вихревой поток возникает в закрученной плазменной струе, если тангенциальная составляющая скорости потока в 5 раз превышает его осевую составляющую.

Режим истечения существенно влияет на характер радиального распределения температуры в реакторе и на качество целевого продукта – пигментной двуокиси титана. Установлено, что при осевом истечении плазменной струи (рис. 18, а), то есть без встречного вихревого потока, температура в реакторе распределяется неравномерно. Значительную часть объема реактора занимает зона с температурой 600...800 °С. Именно здесь получается пигментная двуокись титана низкого качества.

При истечении плазменной струи со встречным вихревым потоком (рис. 18, б) температурный профиль в реакторе выравнивается: температура превышает 1100 °С; по всему реактору образуется пигментная двуокись титана высокого качества.

Следует отметить, что кварцевые разрядные камеры обеспечивают высокий КПД ВЧИ-плазмотронов. Суммарные потери мощности в разрядной камере могут составлять 4...5 % мощности ВЧИ-разряда при среднемассовой температуре воздушной плазменной струи на выходе плазмотрона 6000 К.

Находят применение водоохлаждаемые металлические трубки или секции. Если поместить в индуктор полый металлический цилиндр, толщина стенки которого заведомо больше глубины проникновения электромагнитного поля в металл, то цилиндр будет поглощать всю электрическую энергию, и внутри него поля практически не будет. Однако если в этом цилиндре сделать хотя бы один продольный сквозной разрез, то электромагнитная энергия свободно проникает внутрь. Поле возбуждает внутри цилиндра индукционный разряд. Интенсивное водяное охлаждение стенок цилиндра обеспечивает надежную стабильную работу таких устройств с разрядами мощностью в несколько десятков и сотен киловатт. Металлические камеры представляют собой набор круглых или профилированных трубок, охлаждаемых водой и расположенных по образующей цилиндра, ось которого совпадает с осью индуктора (рис. 19). Кварц можно исключить вообще, если продольные щели металлической разрядной камеры герметизировать тугоплавкими диэлектрическими прокладками, препятствующими замыканию токов между отдельными секциями цилиндра камеры плазмотрона. На омический нагрев стенок камеры индукционным током расходуется 5...7 % мощности ВЧИ-разряда. Общие потери в разрядной камере составляют от 30 до 50 % мощности ВЧИ-разряда [9, 10].



*Рис. 19. Схема ВЧИ-генератора низкотемпературной плазмы с металлической разрезной водоохлаждаемой камерой:  
1 – кварцевая трубка; 2 – медные водоохлаждаемые трубки; 3 – индуктор*

Помимо обычной конструкции ВЧИ-плазмотрона (рис. 20), перспективной может оказаться схема с последовательно горящими ВЧИ-разрядами в одной удлиненной разрядной камере (рис. 20, а).

Напряжение на индукторы может подаваться как от одного, так и от нескольких ВЧ-генераторов. В последнем случае возможна работа ВЧИ-плазмотрона при разных рабочих частотах ВЧ-генераторов.

С целью улучшения условий теплообмена в ВЧИ-плазмотроне могут быть использованы ВЧИ-разряды со встречнонаправленными плазменными струями (рис. 20, б).

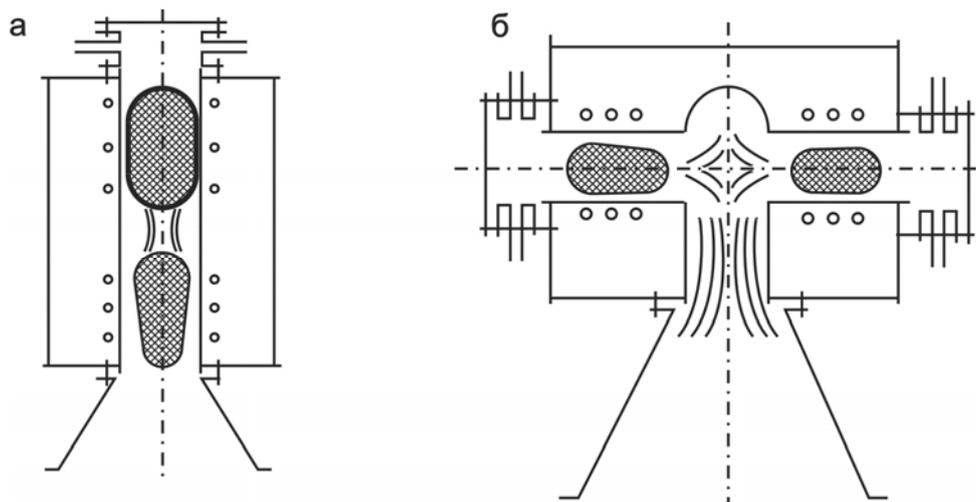


Рис. 20. Схемы ВЧИ-плазмотронов с последовательными разрядами (а) и со встречными плазменными струями (б)

Преимущество высокочастотных плазмотронов по сравнению с электродуговыми заключается в чистоте плазменного образования, высокой стабильности параметров разряда, практически неограниченной длительности непрерывной работы, возможности использования реакционноспособных газов в качестве плазмообразующих.

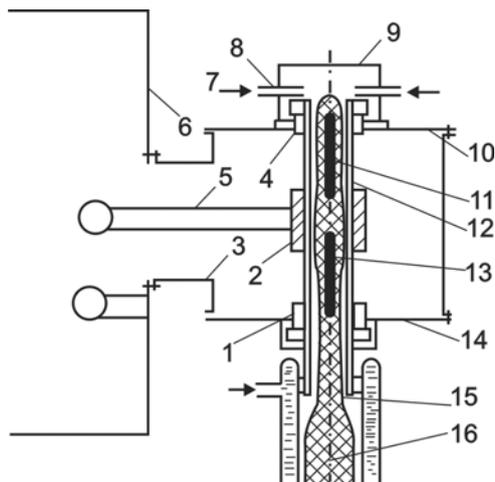
#### **Высокочастотные емкостные (ВЧЕ) плазмотроны.**

ВЧЕ-плазмотроны, использующие разряд Е-типа, характеризуются следующими свойствами, представляющими интерес для плазмохимической технологии [10]:

- высокая напряженность электрического поля в зоне разряда;
- низкий уровень интегрального излучения;
- небольшая минимальная мощность, необходимая для поддержания разряда.

Емкостной разряд возбуждается в сосредоточенной емкости, которая включена в высокочастотный контур генератора. Токи, протекающие через плазменный объем, замыкаются на стенки разрядной камеры в виде токов смещения. Наиболее простым емкостным высокочастотным плазмотроном с продольным продувом плазмообразующего газа является конструкция с тремя внешними электродами (рис. 21).

Центральный электрод 2, находящийся под высоким напряжением, располагается в экранирующем корпусе 3. Электроды 1 и 4 заземлены и конструктивно выполнены совместно с торцевыми крышками 10 и 14 корпуса 3. Расстояние между центральным электродом и заземленными электродами составляет 0,0735 м. Внутренний диаметр всех электродов  $7 \cdot 10^{-2}$  м. Корпус 3 соединен фидером с корпусом 6 ВЧ-генератора.



*Рис. 21. Схема ВЧЕ-плазмотрона с тремя внешними электродами:  
 1 – заземленные электроды; 2 – центральный электрод; 3 – экранирующий корпус;  
 5 – шина; 6 – корпус ВЧ-генератора; 7 – ввод плазмообразующего газа; 8 – штуцер;  
 9 – завихритель; 10, 14 – торцевые крышки; 11, 13 – высокочастотные дуги;  
 12 – разрядная камера; 15 – выходное отверстие; 16 – плазменная струя*

Электрод 2 шиной 5 соединен с высоковольтным элементом колебательного контура ВЧ-генератора. Разрядная камера 12 изготовлена из кварцевой трубы. Плазмообразующий газ 7 вводится в разрядную камеру через штуцеры 8, расположенные тангенциально в завихрителе 9.

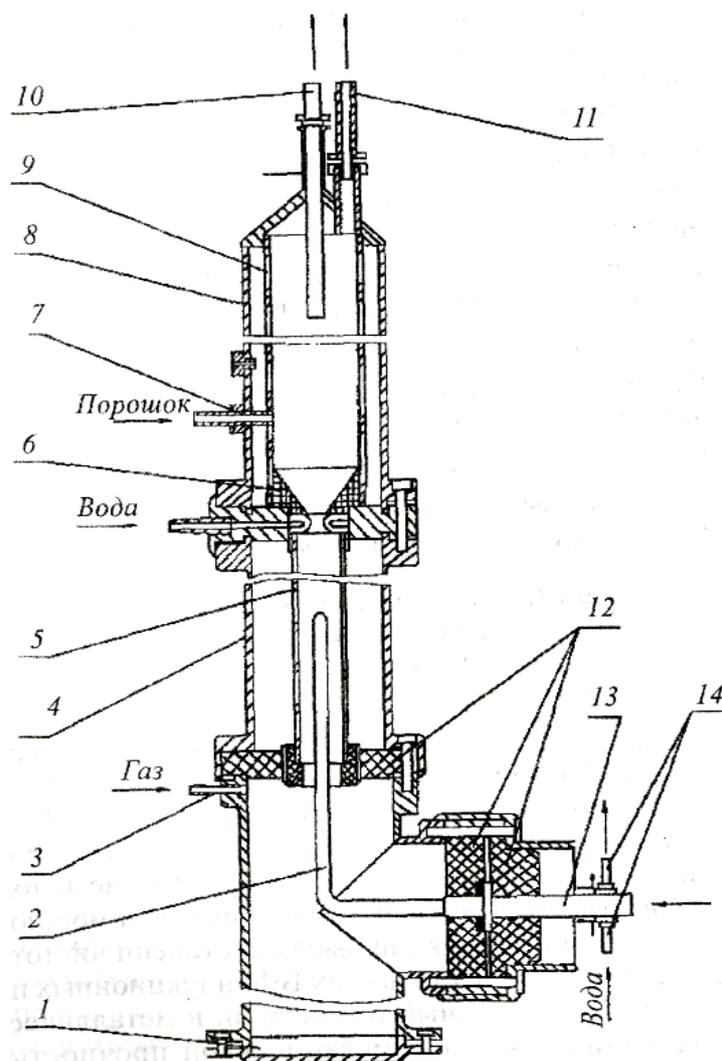
Плазменная струя 16 истекает из выходного отверстия 15 разрядной камеры. Внутри разрядной камеры одновременно существуют две высокочастотные дуги (11 и 13). Возбуждение ВЧЕ-разряда в воздухе и кислороде производится заземленным металлическим стержнем, вводимым в зону высоковольтного электрода 2 разрядной камеры 12. В атмосфере гелия происходит самовозбуждение ВЧЕ-разряда при ВЧ-напряжении, равном 3 кВ. Условия передачи энергии в разряд непрерывно улучшаются при повышении частоты и увеличении площади электродов. Установлено, что мощность ВЧЕ-плазмотрона может быть повышена за счет увеличения диаметра разрядной камеры, расстояния между электродами и напряжения на электродах. Мощность ВЧЕ-плазмотрона можно наращивать за счет увеличения длины ВЧЕ-дуги при неизменном напряжении на электродах. Для этого в одной разрядной камере зажигается несколько последовательно горящих ВЧЕ-разрядов. Расчеты подтверждают возможность создания ВЧЕ-плазмотронов мощностью 100 и 1000 кВт [6].

В зависимости от режима ВЧ-генератора и конструкции ВЧЕ-плазмотрона КПД плазмотронов может изменяться в пределах от 30 до 60 %.

**Высокочастотные факельные плазмотроны.** Существует еще один тип высокочастотного электрического разряда – высокочастотный факельный разряд [7, 8]. Если для существования высокочастотного емкостного разряда (рис. 22) необходимо не менее двух электродов, то для

горения высокочастотного факельного разряда достаточно одного электрода для подвода высокочастотной энергии от источника питания. С использованием высокочастотного факельного разряда разработан целый ряд высокочастотных факельных плазмотронов различного назначения.

На рис. 22 представлен высокочастотный факельный плазмотрон с плазмохимическим реактором для проведения плазмохимических процессов во взвешенном слое, например, вскрытия рудных концентратов.



*Рис. 22. Плазмохимический реактор на базе высокочастотного факельного плазмотрона для проведения плазмохимических процессов во взвешенном слое:*

- 1 – сборник твердых отходов; 2 – водоохлаждаемый медный электрод;*
- 3 – ввод плазмообразующего газа; 4 – корпус плазмотрона; 5 – кварцевая разрядная камера; 6 – сопло; 7 – ввод исходного сырья; 8 – водоохлаждаемый корпус реактора с теплозащитной кварцевой трубой 9; 10 – питатель;*
- 11 – отвод газов из реактора; 12 – электроизолирующие фторпластовые уплотнители; 13 – токоподводящий фидер*

Плазмохимический процесс вскрытия циркона ( $ZrSiO_4$ ) протекает в плазмохимическом реакторе в воздушной плазме высокочастотного факельного разряда с получением продуктов как в газообразной, так и в конденсированной фазе по следующей схеме:



Высокочастотный факельный плазмотрон генерирует плазменный поток, который создает взвешенный слой сыпучего материала в реакционной зоне и обеспечивает эффективный нагрев твердых частиц.

Высокочастотный разряд формируется в кварцевой трубе 5 с водоохлаждаемого электрода 2. Охлаждение электрода осуществляется через штуцеры 14. С целью обеспечения механической прочности корпус 4 плазмотрона изготавливается из металла. Кварцевая труба 5 играет роль тугоплавкой изолирующей насадки для формирования плазменного потока газового теплоносителя, который вводится в разрядное пространство через штуцер 3. Электрод изолирован от заземляемого корпуса тефлоновыми пластинами 12, которые выполняют и роль уплотнений. Передача энергии от ВЧ-генератора осуществляется по фидеру 13. При формировании взвешенного слоя в реакторе часть сыпучего материала попадает в плазмотрон. Для приема твердых отходов служит сборник 1. Плазмохимические процессы переработки сыпучих материалов протекают в реакционной зоне в условиях взвешенного слоя, сформированного плазменным потоком. Корпус реактора 8 защищен от перегрева кварцевой трубой 9. Подача и разгрузка твердой фазы в реакторе производится через питатель 10 или 7, отвод газов от реактора осуществляется через штуцер 11. Сменная графитовая насадка 6 позволяет изменять угол раскрытия конуса реактора и отношение диаметров его цилиндрической части и входного отверстия. Преимущества высокочастотного факельного плазмотрона для проведения плазмохимических процессов во взвешенном слое состоят в том, что формирование взвешенного слоя сыпучего материала в нем производится плазменной струей, являющейся одновременно высокоинтенсивным источником тепла.

Технические данные:

- потребляемая мощность: 10...15 кВт;
- расход газа (инертного, реагента или их смеси): 0,24...4,0 м<sup>3</sup>/ч;
- среднemasсовая температура плазменной струи: 1500...4000 К;
- высота взвешенного слоя: 0,2...0,3 м;
- режим работы: непрерывный;
- КПД плазмотрона: 55...70 %;
- источник питания ( $P_{\text{кол}}=25$  кВт,  $f_{\text{раб}}=13,56$  МГц): ВЧГЗ-25/13

### 1.3.3. **Сверхвысокочастотные плазмотроны**

Наложение внешнего переменного поля существенно меняет характер движения заряженных частиц. Последние совершают колебания, накладывающиеся на беспорядочное тепловое движение. Амплитуда колебаний уменьшается с ростом частоты поля. Диапазон СВЧ-частот характеризуется тем, что амплитуда колебаний самых легких заряженных частиц – электронов – много меньше размеров разрядного объема. При этом основная масса электронов не достигает стенок. Смещение ионов и энергия, которую они получают в электромагнитном поле, значительно меньше соответствующих величин для электронов. Малая амплитуда смещения электронов приводит к тому, что процессы на электродах и стенках практической роли не играют и не влияют на режим разряда.

Физика безэлектродного СВЧ-разряда близка к физике ВЧ-разряда. Однако переход на более высокие частоты приводит к резкому увеличению потерь электромагнитной энергии в плазме, что позволяет эффективно передавать энергию в плазму уже при температуре газа 3500...4000 К [9, 10].

СВЧ-плазмотрон представляет собой волноводно-резонаторное устройство в виде полой металлической камеры, геометрические размеры которой определяются электродинамическими условиями. Распространение СВЧ-электромагнитных колебаний по металлическим волноводам позволяет сформировать плазменное образование, которое изолируется от стенок либо с помощью газовой стабилизации, либо с помощью создания определенного распределения электрического поля по объему.

Техника СВЧ-диапазона позволяет создавать разрядные устройства, обеспечивающие независимость мощности и частоты генерируемых источником колебаний от параметров плазмы. Выбирая определенный тип электромагнитной волны, характеризуемой определенным распределением полей по объему, можно создать плазмотрон, КПД которого мало зависит от изменения температуры и объема плазмы.

Важно, что при использовании больших импульсных СВЧ-мощностей можно получить **неравновесную** плазму.

Температура плазмы может меняться в широких пределах и зависит от диаметра шнура, расхода газа, мощности и конструкции плазмотрона. Возможность регулировки температуры газа позволяет выбирать оптимальную для данного технологического процесса температуру и избегать лишних энергозатрат. СВЧ-плазмотрон может быть условно разделен на четыре узла:

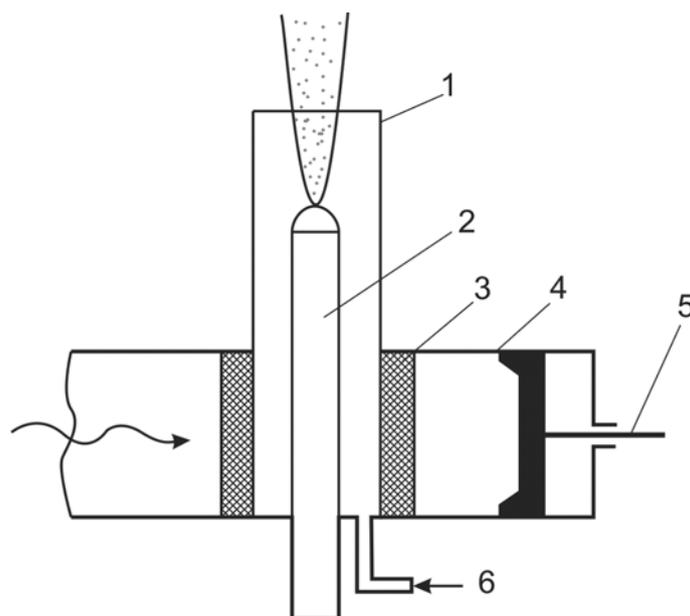
- металлическую разрядную камеру, обеспечивающую ввод энергии в плазму;

- устройство возбуждения электромагнитной волны;
- устройство формирования газового потока;
- технологическую часть.

Конструкцию СВЧ-плазмотрона выбирают из условия хорошего согласования его с генератором, причем согласование должно быть обеспечено как до, так и после зажигания разряда. Это условие совместно с условием получения высокой удельной мощности в плазме определяет тип возбужденной волны [10].

Если разрядная камера представляет собой цилиндрический волновод, то указанным условиям удовлетворяют волны типа  $H_{11}$ ,  $E_{01}$ ,  $H_{01}$  (символы  $H$  и  $E$  указывают на наличие в волне магнитной или электрической продольной составляющей, индексы при них характеризуют периодичность поперечных составляющих поля по азимутальному углу и радиусу).

На рис. 23 представлена типичная схема коаксиального плазмотрона, в котором разряд возбуждается на волне, близкой к ТЕМ (ТЕМ – поперечная электромагнитная волна).



*Рис. 23. Схема коаксиального СВЧ-плазмотрона:*

- 1 – наружный проводник коаксиальной передающей линии;  
 2 – центральный проводник; 3 – диэлектрическое окно ввода энергии;  
 4 – прямоугольный волновод; 5 – поршень; 6 – отверстие для ввода газа*

Плазмотрон состоит из прямоугольного волновода 4, по которому подводится энергия, охлаждаемого центрального 2 и наружного 1 проводников коаксиальной передающей линии, диэлектрического окна ввода энергии 3 и элемента подстройки – поршня 5. Газ вводится через отверстие 6 и образует поток, параллельный оси. Описанный плазмотрон

трон может быть использован для спектральных исследований и для проведения технологических процессов, требующих высокой чистоты.

Простейшая схема СВЧ-плазмотрона волноводной конструкции представлена на рис. 24, а.

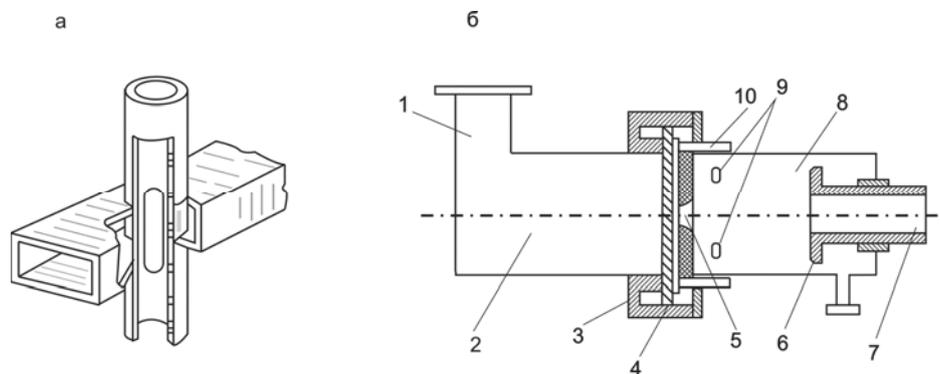


Рис. 24. Схемы СВЧ-плазмотронов на волнах типа  $H_{10}$  (а) и  $E_{10}$  (б):  
1 – волновод прямоугольного сечения; 2 – круглый волновод; 3 – дроссельный фланец; 4 – тефлоновое окно; 5 – отверстие; 6 – поршень; 7 – сопло; 8 – разрядная камера; 9 – патрубок для ввода рабочего газа; 10 – патрубок для поддува

Разряд возбуждается внутри электрической (кварцевой) трубки, расположенной в центре сечения волновода вдоль силовых линий электрического поля волны  $H_{10}$ . Такая конструкция СВЧ-плазмотрона нашла наибольшее распространение. Например, при вихревой стабилизации минимальная мощность, необходимая для поддержания разряда на воздухе, составляет 400 Вт. Энергия подводится по волноводу сечением  $72 \times 34$  мм. Диаметр плазменного стержня равен  $\sim 15$  мм и слабо зависит от изменения мощности в пределах от 400 Вт до 5 кВт. При этом КПД плазмотрона близок к 95 %.

Следует отметить, что изменение мощности в плазме в 2 раза приводит к изменению температуры газа на  $\sim 4$  %, так как последняя зависит только от диаметра плазменного образования. СВЧ-плазмотрон на волне  $H_{10}$  не может быть использован для нагрева газа выше 5000...6000 К. Для получения более высоких температур газа может быть использована конструкция СВЧ-плазмотрона, работающего на волне  $E_{01}$ .

Принципиальная схема разрядного устройства на волне типа  $E_{10}$  показана на рис. 24, б. Конструкция удобна для работы и при высоком, и при низком давлении газа. Расчеты показывают, что при возбуждении плазмотрона волной  $E_{01}$  удельная вкладываемая мощность быстро падает с ростом температуры. Высокий коэффициент передачи энергии сохраняется до очень высоких температур [10].

Данная конструкция обеспечивает получение безэлектродного разряда в металлической трубке без электрической трубки. Через стандарт-

ный волновод прямоугольного сечения 1, сочлененный с круглым волноводом 2 так, что широкая стенка перпендикулярна оси круглого волновода, в трубе 2 возбуждается волна  $E_{01}$ . Разрядная камера 8 соединяется с трубой 2 при помощи дроссельного фланца 3. Тефлоновое или керамическое окно 4 отделяет трубу 2 от разрядной камеры 8. Коротко замыкающий поршень 6 служит для регулировки положения зоны разряда. Рабочий газ вводится в разрядную камеру через патрубки 9, обеспечивающие тангенциальный ввод газа. Для изоляции плазменного образования от тефлонового окна его конструкция обеспечивает осевой поддув через отверстие 5 в тефлоне, к которому газ подводится через патрубки 10. Нагретый газ выходит через сопло 7. Сопло охлаждается водой. При вкладывании в разряд СВЧ-мощности 10 кВт получена температура газа 8000 К.

#### 1.4. Методы измерения технологических параметров плазмы

##### 1.4.1. Измерение температуры плазмы

Из существующих немногочисленных методов измерения температуры газа наиболее распространен и хорошо разработан метод, основанный на измерении доплеровского уширения линий [6]. Однако его трудно применять при высокой плотности и температуре плазмы из-за сложности получения достаточного разрешения, так как на доплеровское уширение накладывается уширение, обусловленное эффектом Штарка, а при низких температурах – из-за незначительности эффекта. Другие методы определения температуры тяжелых частиц имеют ограниченное применение. Так, метод, основанный на измерении скорости звука, применим только при очень малой степени ионизации и обладает недостаточным разрешением, а метод, использующий рассеяние монохроматического излучения лазера, требует больших размеров плазмы, и результаты зависят от температуры электронов.

**Измерение температуры плазмы по ее энтальпии.** Наиболее удобен и оперативен метод определения температуры газа по его энтальпии, отличающийся от других простотой и возможностью проводить локальные измерения. Впервые для плазмы этот метод был применен Греем [6]. Определение энтальпии основано на измерении теплового потока, воспринимаемого датчиком при отборе ионизованного газа через внутренний капилляр (рис. 25, а).

Зная расход газа через капилляр  $G_r$  и температуру газа на выходе из датчика  $T_r^0$ , можно определить энтальпию плазмы:

$$H = (Q/G_r) + H_0,$$

где  $Q$  – тепловой поток, полученный датчиком при отборе газа;  $H_0$  – энтальпия газа, соответствующая температуре  $T_0$ .

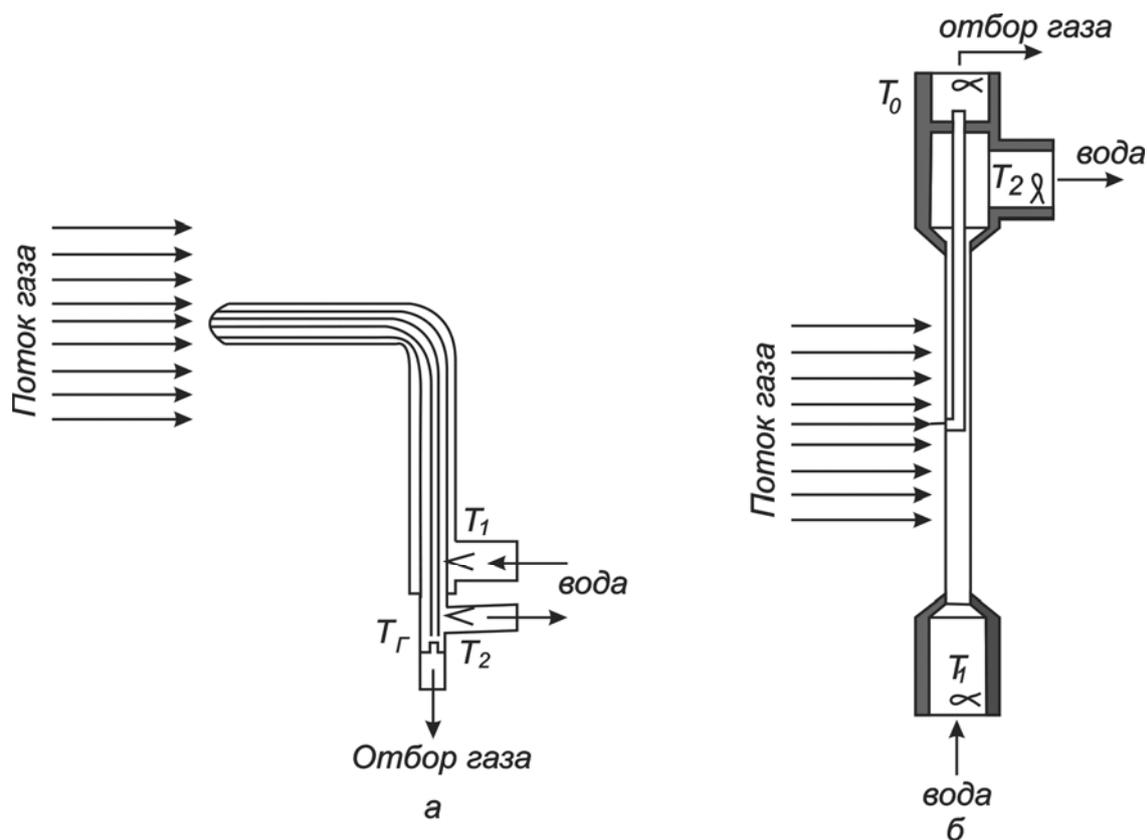


Рис. 25. Схема энтальпийных датчиков:  
 а – по данным Грея; б – с повышенной чувствительностью

Конструкция датчика (рис. 25, а) состоит из коаксиальных тонкостенных трубок, позволяющих охладить датчик и отбирать газ в передней критической точке продольно обтекаемого цилиндра.

Можно использовать несколько иной энтальпийный датчик (рис. 35, б) с разнесенными входом и выходом охлаждающей воды. Такая конструкция требует только двух коаксиальных трубок, что позволяет значительно уменьшить его диаметр и тем самым увеличить чувствительность, не изменяя способа измерения энтальпии [6]. Минимальный диаметр датчика составляет 1,35 мм, что значительно меньше минимального диаметра (2,3 мм) датчика Грея [6], а максимальный диаметр – 5 мм. Датчики изготовлены из меди, никеля и нержавеющей стали. Диаметр отверстия для отбора газа равен 0,4...1 мм. Схема измерения энтальпии плазмы приведена на рис. 26.

Энтальпийный датчик устанавливается перпендикулярно потоку, чтобы отверстие датчика, через которое отбирается газ, было направлено навстречу движению газа и находилось на передней критической линии цилиндра.

Местоположение датчика относительно оси плазменной струи определяется по темному пятну вблизи отверстия для отбора газа при пропускании через внутренний капилляр холодного воздуха. Газ отбирается через

датчик форвакуумным насосом, который соединяется с регистрирующим ротаметром через предварительно откачиваемую колбу. Данный датчик позволяет определять и **динамический** напор струи плазмы.

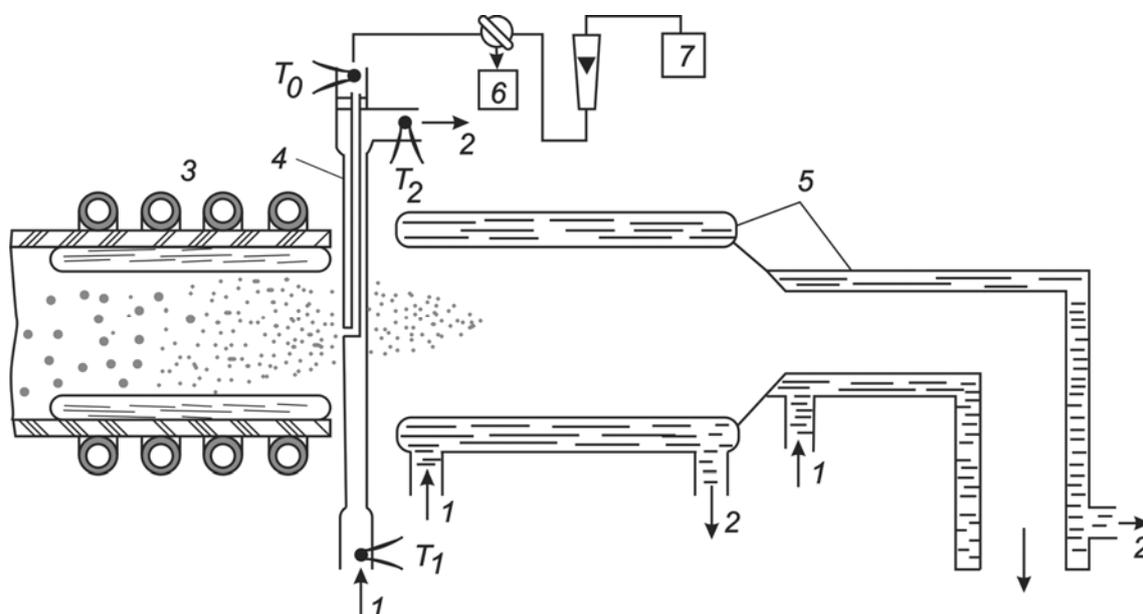


Рис. 26. Схема измерения энтальпии плазмы:

- 1 и 2 – соответственно вход и выход охлаждающей воды в калориметре;  
 3 – высокочастотная горелка; 4 – энтальпийный датчик; 5 – калориметр;  
 6 – датчик; 7 – откачивающая система

При измерении температуры газа в плазме с помощью энтальпийного датчика очень важна его чувствительность. В соответствии с методом измерения энтальпии за чувствительность датчика принимается отношение теплового потока, полученного за счет протекания горячего газа через капилляр, к полному тепловому потоку, полученному датчиком в плазменном потоке:  $\sigma = (\Delta T_f - \Delta T_n) / \Delta T_f$ , где  $\Delta T_f$  и  $\Delta T_n$  – увеличение температуры охлаждающей воды с отбором и без отбора газа соответственно. При рассмотрении чувствительности, исходя из условий теплоотдачи между плазмой и стенкой датчика, Грей [6] предположил наличие ламинарного течения снаружи датчика и внутри капилляра. Так как параметры плазмы вдоль датчика изменяются, уравнения, описывающие теплообмен, нелинейны. Грей, вводя эффективную температуру и усредняя параметры плазмы по длине датчика, получил среднее значение чувствительности, которое затем сравнивал с экспериментальными значениями. Полного совпадения не наблюдалось.

Однако точное значение чувствительности не всегда требуется, более важна максимальная чувствительность, которая позволяет определить пределы применимости энтальпийного датчика. Максимальная

чувствительность достигается, когда отбираемый газ полностью отдает свое тепло, охлаждаясь в капилляре до температуры стенки. Массовая скорость газа, проходящего через датчик, не должна превышать массовой скорости течения плазмы, иначе структура потока будет нарушена. Формулу для вычисления максимальной чувствительности энтальпийного датчика можно представить в виде:

$$\sigma_{\max} = H\rho v S_K / Q_f,$$

где  $\rho v$  – массовый расход отбираемого газа ( $\rho$  – плотность газа;  $v$  – скорость его в трубке);  $S_K$  – площадь поперечного сечения входного отверстия для отбора газа;  $Q_f$  – полный тепловой поток, получаемый датчиком.

На рис. 27 представлены расчетные зависимости максимальной чувствительности датчика от температуры при разных фиксированных скоростях течения аргонной плазмы.

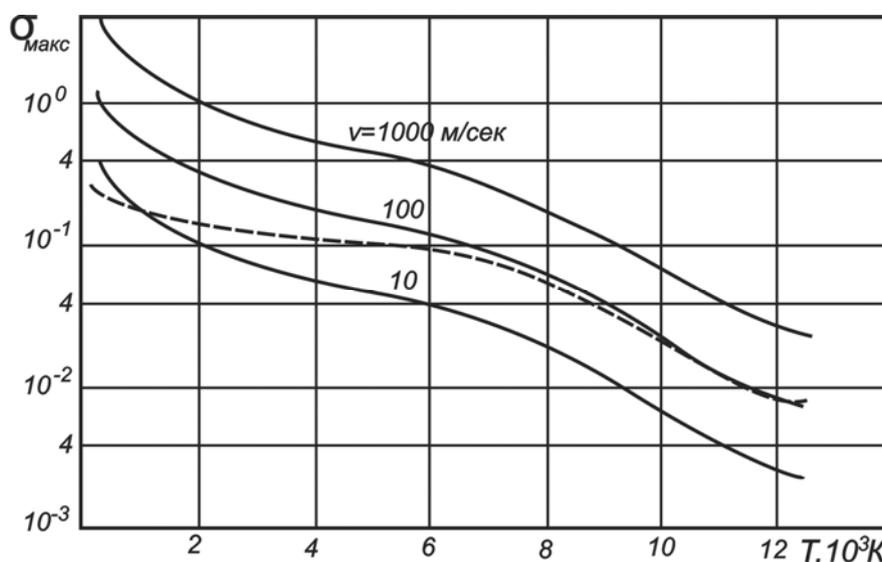


Рис. 27. Зависимость максимальной чувствительности энтальпийного датчика от температуры плазмы аргона ( $d=5$  мм,  $l=10$  мм):  
 -----  $v=v_0 T/T_a$  (при  $T_0=10^3$  К,  $v=10$  м/сек)

Полный тепловой поток  $Q_f$  вычисляется из условий теплообмена датчика с потоком плазмы по критериальной зависимости:

$$Q_f = Q_n + H\rho v S_k,$$

где

$$Q_n = 0,5 \frac{\lambda}{d} \text{Re}^{0,5} \text{Pr}^{0,4} \left[ \frac{(\rho\mu)_{ni}}{(\rho\mu)_{cm}} \right]^{0,2} \cdot \left\{ 1 + Le_{амб}^{0,52} \frac{H_i}{H} \right\} \frac{\Delta H}{c_p} \pi dl -$$

тепловой поток на датчик без отсоса газа;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;  $\rho$  – плотность;  $\mu$  – вязкость;  $c_p$  – теплоемкость;  $H_i$  – энтальпия

ионизации;  $\Delta H$  – энтальпийный напор;  $Le_{амб}$  – критерий Льюиса – Семенова, учитывающий только амбиполярную диффузию.

Индексы «пл» и «ст» относят свойства газа к температуре плазмы и стенки соответственно:  $d$  и  $l$  – диаметр и длина поверхности датчика, находящегося в плазме. Расчет производится на единицу длины  $l = 1,0$  см для  $d = 0,5$  см. Диаметр капилляра считается равным 1,0 мм. В соответствии с рис. 27 чувствительность датчика с увеличением температуры падает, а с увеличением скорости течения плазмы растет. Пунктирная кривая вычислена для условий, когда скорость течения прямо пропорциональна температуре плазмы. Измерения более точны в области низких температур и высоких скоростей плазмы. В соответствии с работой [6] при переходе к молекулярному газу, например, к кислороду, чувствительность датчика возрастает. Учитывая рассмотренную чувствительность энтальпийного датчика и погрешности определения теплового потока при отборе газа через капилляр  $\pm 5\%$ , градуировки расходомера  $\pm 3\%$ , расчета энтальпии в зависимости от температуры  $\pm 2\%$ , можно считать, что погрешность определения температуры составляет  $\pm 10\%$ . При отсутствии в плазме термодинамического равновесия точность определения температуры уменьшается, но погрешность при этом не превышает  $\pm 20\%$ .

#### **Измерение температуры тяжелых частиц плазмы по теплоотдаче к поперечно обтекаемому цилиндру.**

В последнее время развивается метод, основанный на измерении теплоотдачи от плазмы к вносимым телам [6]. Критериальная зависимость позволяет установить связь между плотностью теплового потока  $q$ , скоростью течения плазмы или динамическим напором и температурой. Обычно тепловой поток измеряют с помощью цилиндрического калориметрического датчика, а скорость течения плазмы – по измерениям динамического напора. Критериальная зависимость используется в следующем виде:

$$\frac{q}{\sqrt[4]{p}} = 0,6 \text{Pr}^{0,4} \frac{\lambda \rho^{0,25}}{\sqrt{d\mu}} \left[ \frac{(\rho\mu)_{пл}}{(\rho\mu)_{ст}} \right]^{0,2} \left[ 1 + (Le^{0,52} - 1) \frac{H_d}{H} \right] \frac{\Delta H}{c_p},$$

где  $p$  – динамический напор,  $H_d$  – энтальпия диссоциации.

В правой части все параметры зависят только от температуры, и, следовательно, величину  $q/\sqrt[4]{p}$  можно вычислить и сопоставить с экспериментальными значениями. Из этого сопоставления определяется температура плазмы. Точность определения температуры плазмы зависит от правильности выбора критериальной зависимости, точности определения условий теплообмена, погрешности определения теплофизических характеристик плазмы и погрешности измерения теплового потока и скоростного напора плазменной струи. Приведенная критери-

альная зависимость подтверждена экспериментально с погрешностью  $\pm 25\%$ . Погрешность вычисления температуры по тепловому потоку и скорости течения плазмы составляет  $\pm 10\%$  в области температур, где имеет место ионизация или диссоциация газа.

#### 1.4.2. Измерение тепловых потоков

Существующие методы измерения тепловых потоков плазмы по способам регистрации делятся на стационарные и нестационарные [5, 6].

**Стационарные методы** основаны на измерении разности температуры охлаждающей воды, протекающей через исследуемую модель, помещенную в поток плазмы; нестационарные – на измерении зависимости температуры датчика в течение определенного времени.

**Нестационарные методы.** Из нестационарных методов наиболее распространен метод измерения теплового потока с помощью датчика, представляющего собой металлическую пластину, покрытую с одной стороны слоем теплоизоляции бесконечной толщины. Нестационарные методы определения тепловых потоков классифицируются по толщине металлической пластины и способу измерения ее температуры во времени.

**Определение теплового потока по изменению температуры поверхности датчика** (метод тонкопленочного термометра сопротивления). При постоянном одномерном тепловом потоке через металлическую пластину конечной толщины, находящуюся в идеальном контакте с полубесконечным слоем изоляции, изменение температуры на поверхности контакта металла и изоляции описывается выражением:

$$T_m(l, t) = \frac{2\sqrt{am}}{\lambda_m} \cdot \frac{q}{1+A} \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{1-A}{1+A} \right)^n \times \left[ 2\sqrt{\frac{t}{\pi}} \exp\left[ -\frac{(2n+1)^2 l^2}{4a_m t} \right] - \frac{2n+1}{\sqrt{a_m}} \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)l}{2\sqrt{a_m t}} \right],$$

где  $T_m$  – температура металла;  $l$  – линейный размер;  $t$  – время;  $\lambda_m$  – коэффициент теплопроводности металла;  $A$  – отношение коэффициентов теплопроводности и температуропроводности металла изоляции;  $a_m$  – коэффициент температуропроводности металла:

$$A = \frac{\lambda_i}{\lambda_m} \sqrt{\frac{a_m}{a_i}}.$$

Если толщина металла значительно меньше характеристической толщины изолятора  $l_i$ , которая, в свою очередь, меньше характеристической толщины металла  $l_m$ , приближенно означающей глубину проникновения теплового потока за время  $t$ , то средняя температура металлической пластины равна температуре контакта металла с изолятором:

$$T_m(l, t) = \left( 2\sqrt{a_i} / \sqrt{\pi \lambda_i} \right) q t, \quad (30)$$

где  $q$  – плотность теплового потока к пластине.

Температура тонкой металлической пленки обычно измеряется по изменению ее электрического сопротивления:

$$R = R_0(1 + \alpha_R T_m),$$

где  $R_0$  – электрическое сопротивление пленки при комнатной температуре;  $\alpha_R$  – температурный коэффициент сопротивления.

Плотность теплового потока к пластине вычисляется по формуле, получаемой из выражения (30).

**Экспоненциальный (калориметрический) метод (метод массивного термометра сопротивления).** В отличие от тонкопленочного термометра сопротивления, в данном методе толщина металлической пластины  $l$  выбирается больше характеристической толщины металла  $l > \sqrt{a_m t}$ . В этом случае датчик поглощает практически все подводимое к нему тепло и тем самым является калориметром. Тепловой поток  $Q$ , поступающий в такое тело за время  $dt$ , равен изменению теплосодержания элемента:

$$q = l \rho_m c_p dT / dt, \quad (31)$$

где  $c_p$  – теплоемкость;  $l$  – толщина и  $\rho_m$  – плотность материала датчика.

Так как датчик имеет конечные размеры, потери тепла от металлической пластины к изолятору искривляют линейные характеристики нагрева такого калориметра. В работе [4] приведены результаты расчета потерь тепла к изолятору при идеальном контакте металлической пластины с изолятором из пирекса. На рис. 28 приведена зависимость отношения тепловых потоков, определяемая выражением:

$$Q_i / Q = \int_0^t q_i dt / q_0 t,$$

где  $Q_i$  – тепловой поток от датчика к изолятору;  $q_0$  – плотность теплового потока к датчику) в зависимости от толщины датчиков и времени проведения опыта.

Наличие небольших воздушных прослоек между датчиком и изолятором значительно снижает потери тепла. Изменение температуры пластины во времени, как и в случае тонкопленочного термометра сопротивления [6], определяется через изменение электрических величин. Интегрируя выражение для распределения температуры по толщине металлической пластины и в соответствии с формулой:  $dU / dt = \alpha_R R_0 I \cdot dT / dt$ , характеризующей изменение напряжения  $U$  с изменением температуры датчика во времени, можно записать выражение для плотности теплового потока через среднюю температуру пластины:

$$q = \frac{1}{IR_0} \cdot \frac{\rho c_p l}{\alpha_R} \cdot \frac{dU}{dt}, \quad (32)$$

где  $I$  – сила тока, текущего через датчик при напряжении  $U$ .

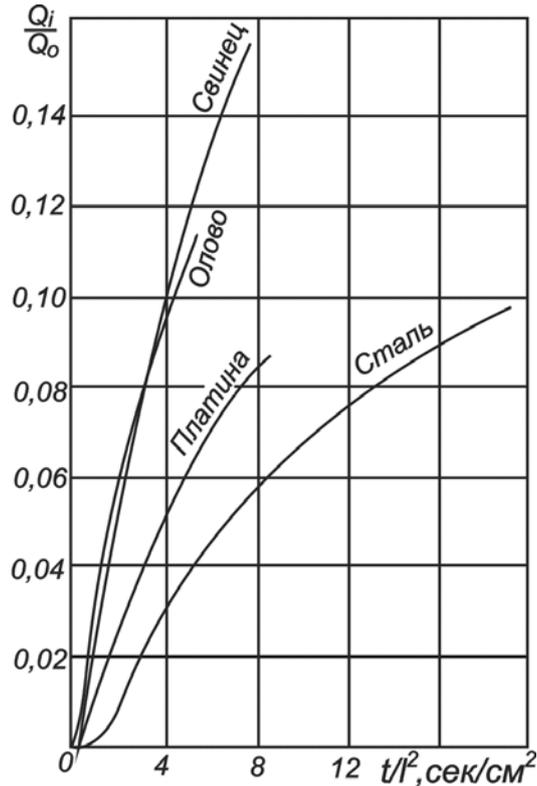


Рис. 28. Утечки тепла от калориметра к изолятору для различных материалов датчика

Выражение (32) справедливо только для одномерного теплового потока, когда каждый слой пластины имеет везде одинаковую температуру. При слишком толстых датчиках тепло не успевает проникнуть на всю его толщину за время эксперимента, и распределение температуры становится нелинейным. Для компенсации нелинейности распределения температуры вводится поправка [6].

Температуру датчика можно регистрировать разными способами в зависимости от того, какое из выражений: (31) или (32) – используется. Для определения плотности теплового потока в соответствии с выражением (31) датчик заделывается в исследуемую модель, и при известных размерах и физических параметрах датчика изменение температуры во времени регистрируется дифференциальной термопарой. В работе [19] для измерения  $q$  используются полые цилиндры с плоскими, сферическими и эллипсоидальными торцами с небольшой толщиной стенки. В работе [6] в качестве датчика применяются алюминиевые пробки большой толщины с заделанными внутрь термопарами. Для уменьшения погрешности, связанной с наличием радиальной составляющей теплового потока, которая обуславливает утечку тепла вдоль образующей модели, в работе [4] используются модели в виде полусферы, состоящие из отдельных сегментов. В процессе измерения температура сегментов изменялась с различной ско-

ростью, и изотермические условия имели место лишь в начальный момент времени. Поэтому для расчета  $q$  использовалась экстраполяция зависимостей  $T(t)$  к моменту  $t = 0$ , при котором справедливо уравнение (31).

Если для определения  $q$  используется выражение (32), то методика проведения эксперимента аналогична методике тонкопленочного термометра сопротивления. Так, в работе [6] использовалась платиновая пластина в контакте с моделью из пирекса с полусферической головкой. Датчик покрывал  $30^\circ$  головки модели.

При измерении тепловых потоков в сильно ионизованных газах возникает электрическое замыкание датчика по поверхности пленки, что устраняют покрытием датчика моноокисью или двуокисью кремния. В процессе отжига моноокись кремния переходит в двуокись. Толщина покрытий составляет приблизительно 0,01 мкм для тонкопленочного термометра сопротивления, а для массивного термометра сопротивления – соответственно 1 мкм и 6 мкм [6].

Погрешности определения тепловых потоков данным методом связаны с неясностями, вносимыми самим датчиком. Трудно установить точную величину сопротивления, соответствующего эффективной поверхности датчика, а также контактное сопротивление соединений чувствительного элемента. Измеренные величины сопротивления отличаются на  $\pm 15\%$  от величины, вычисленной в соответствии с размерами датчика и данными по сопротивлению материала [6].

**Определение теплового потока по времени до начала плавления материала.** Этот метод аналогичен вышеописанному методу определения теплового потока по изменению температуры поверхности. В основе метода лежит решение одномерного уравнения теплопроводности для полуограниченного тела при постоянной плотности теплового потока  $q$  на поверхности [6]. Основной определяющей величиной является  $t_{пл}$  – время от начала нагревания тела до достижения температуры плавления  $T_{пл}$ . В соответствии с формулой (61),

$$q = (\sqrt{\pi} / 2) \sqrt{\rho c_p \lambda} / (t_{пл} T_{пл}).$$

В качестве датчиков для определения плотности тепловых потоков воздуха, нагретого в электродуговом подогревателе, использовались медные и алюминиевые цилиндры, защищенные с боковой поверхности стекловолокном [6]. Время до начала плавления измерялось с помощью кино съемки или секундомером.

**Метод калориметра с линейной характеристикой.** Определение плотности теплового потока с помощью калориметра с линейной характеристикой основано на измерении температуры обратной поверхности датчика, в отличие от экспоненциального калориметрического метода, в

котором  $q$  определяется по изменению средней температуры пластины (датчика), перпендикулярной к потоку. Схема датчика и его одномерная модель приведены на рис. 29.

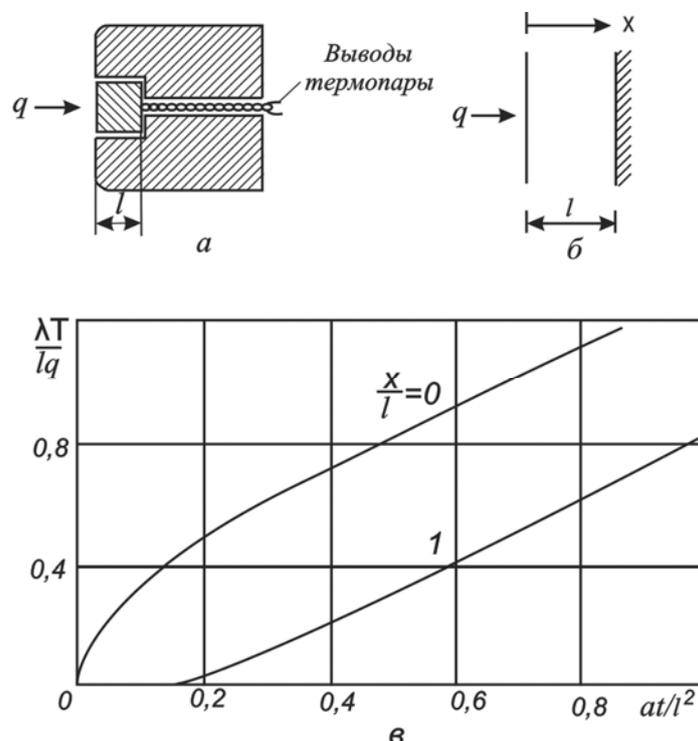


Рис. 29. Схема (а) калориметрического датчика с линейной характеристикой (в) его одномерной модели (б)

Датчик представляет собой пластину конечных размеров, через переднюю поверхность которой поступает равномерный тепловой поток, причем боковые и обратная поверхности пластины теплоизолированы.

Вследствие такой конструкции датчика задача определения температуры обратной поверхности и связи ее с  $q$  сводится к решению одномерного уравнения теплопроводности  $\partial^2 T / \partial x^2 = 1/a \cdot \partial T / \partial t$  с граничными условиями: при  $x=0$ ,  $q=\text{const}$  при  $x=l$   $\partial T / \partial x = 0$ ; при  $t=0$ ;  $T=0$ . Решение уравнения имеет следующий вид [4]:

$$T = q \frac{2\sqrt{at}}{\lambda} \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \text{ierfc} \frac{(2n+1)l-x}{2\sqrt{at}} + \text{ierfc} \frac{(2n+1)l+x}{2\sqrt{at}} \right], \quad (33)$$

где  $a$ ,  $\lambda$ , – коэффициенты температуропроводности и теплопроводности;  $x$  – положение термопары.

Значения суммы в зависимости от  $x/l$  и  $at/l^2$  протабулированы в работе [4]. Время  $t_1$ , по прошествии которого температура на обратной стороне датчика начинает возрастать линейно, вычисляется:

$$t_1 = 0,35l^2 / a, \quad (34)$$

где  $l$  – в см;  $a$  – в см<sup>2</sup>/сек.

Из решения уравнения (34) следует, что температура передней поверхности по истечении переходного режима является также линейной функцией времени:

$$T = \frac{lq}{\lambda} \left( \frac{at}{l^2} + \frac{1}{3} \right)$$

и достигает максимально допустимой температуры  $T_{\text{макс}}$  за время:

$$t_2 = \frac{l^2}{a} \left( \frac{\lambda T_{\text{макс}}}{lq} - \frac{1}{3} \right). \quad (35)$$

Исходя из выражений (34) и (35), может быть определена линейная часть температурно-временной характеристики:

$$\Delta t = t_2 - t_1 = \left( (\lambda T_{\text{макс}} / aq)l - 0,683l^2 / a \right).$$

Для измерения высоких тепловых потоков желательно иметь максимальный временной интервал:

$$\Delta t_{\text{макс}} = 0,366\lambda^2 T_{\text{макс}}^2 / aq^2$$

при оптимальной толщине датчика:

$$l_{\text{опт}} = lT_{\text{макс}} / 1,366q.$$

На рис. 30 приведены значения  $l_{\text{опт}}$  и  $\Delta t_{\text{макс}}$  для датчика из меди.

Для  $q=10$  кВт/см<sup>2</sup> оптимальной толщиной калориметрического датчика, обеспечивающей максимальную величину временного интервала, является значение  $l_{\text{опт}}=0,5$  мм. При меньших плотностях тепловых потоков величина  $l_{\text{опт}}$  увеличивается и при  $q=1$  кВт/см<sup>2</sup> достигает 5 см. Следует отметить, что для снижения градиента температур в датчике диаметр рабочей поверхности должен быть меньше или сравним с величиной  $l_{\text{опт}}$ . В работе [6] плотность теплового потока измерялась датчиком, где в качестве калориметра использовался медный цилиндр диаметром 3,2 и длиной 6,4 мм, помещенный в теплоизоляционный материал.

**Метод динамической термопары.** Как и большинство нестационарных калориметрических методов, он основан на измерении поглощенного в датчике тепла, то есть на измерении скорости нагрева спая термопары. Спай термопары изготавливается в виде сферы или цилиндра. В последнем случае термопара сваривалась встык (бескорольковая термопара) и образовывала сплошной цилиндр.

В работе [6] термопара вводилась в плазму с помощью электромагнита. На рис. 31 приведена схема устройства, позволяющего быстро вводить спай термопары в определенную точку плазмы.

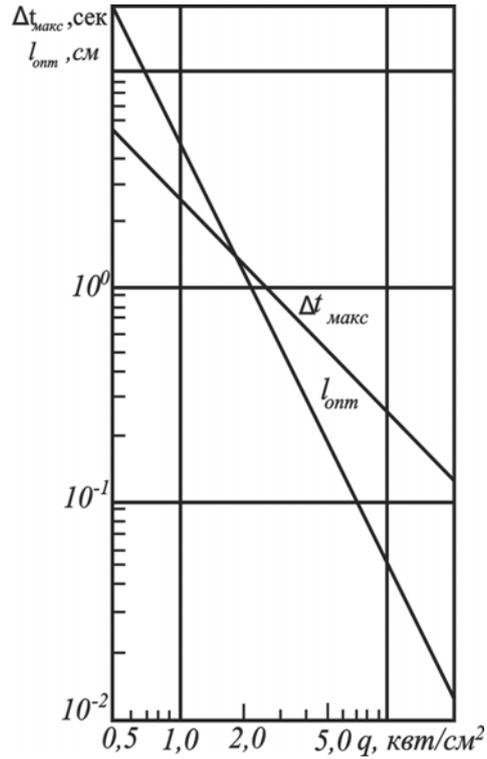


Рис. 30. Зависимость  $I_{opt}$  и  $\Delta t_{max}$  от плотности теплового потока

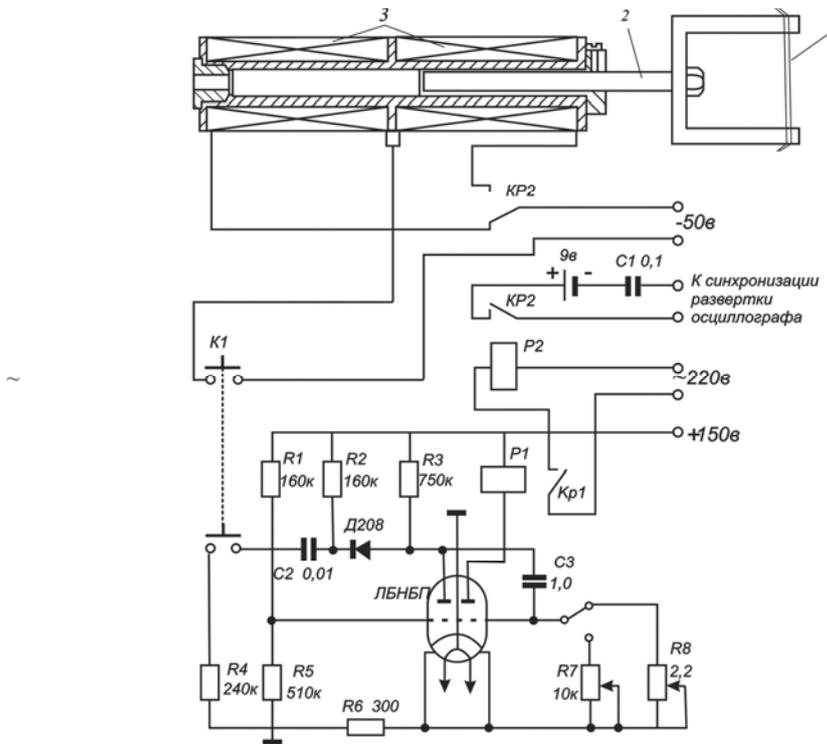


Рис. 31. Схема динамической термопары:  
 1 – бескорольковая термопара; 2 – подвижный шток; 3 – электромагнит;  
 К1 – кнопка пуска; Р1 – реле управления (РСМ-2);  
 Р2 – реле переключения обмоток магнита (МКУ-48)

В схеме предусмотрена плавная регулировка времени выдержки термопары в плазме с помощью сопротивлений  $R7$  и  $R8$  в пределах  $0,05 \dots 10$  сек, что позволяет предохранить термопары от перегрева.

Плотность теплового потока вычислялась с помощью выражений для цилиндра и сферы соответственно:

$$q = \rho c_p \frac{d}{4} \cdot \frac{dT}{dt} \text{ и } q = \rho c_p \frac{d}{6} \cdot \frac{dT}{dt},$$

где  $d$  – диаметр;  $p$  – плотность;  $c_p$  – теплоемкость термопары. Данный метод позволяет измерять непосредственно локальную плотность теплового потока.

**Стационарные методы измерения тепловых потоков (методы охлаждаемого калориметра).** Имеется три стационарных метода измерения тепловых потоков, различающихся типами охлаждаемых калориметров: метод точечного калориметра, измеряющего локальные значения теплового потока, усредненные по площади датчика; метод линейного (цилиндрического) калориметра, измеряющего тепловой поток на линии, перпендикулярной оси потока, и метод поверхностного калориметра, измеряющего тепловой поток к плоскости.

**Метод точечного калориметра.** Метод назван так потому, что величина тепловоспринимающей поверхности датчика мала по сравнению с общим сечением плазменного потока, что дает возможность пренебречь градиентом температуры по его сечению и измерять тепловой поток в отдельной точке. Плотность теплового потока, измеряемая с помощью точечного калориметрического датчика, как и в других стационарных методах, определяется по нагреву и массовому расходу охлаждающей воды в соответствии с выражением:  $q = c_p G \Delta T / S$ , где  $c_p$  – теплоемкость воды;  $G$  и  $\Delta T$  – расход и повышение температуры охлаждающей воды соответственно.

**Метод линейного цилиндрического калориметра.** Исследование радиального распределения плотности теплового потока  $q(r)$  можно производить с помощью цилиндрического калориметрического датчика путем перемещения его в плоскости, расположенной перпендикулярно к потоку. В работе [6] для измерений использован медный охлаждаемый водой капилляр диаметром 1,35 мм. Измеренное распределение теплового потока  $q(x)$ , где  $x$  – координата, перпендикулярная оси потока, преобразовывается в радиальное распределение  $q(r)$  точно таким же образом, как и радиальное распределение интенсивности излучения по Абелю [6]. При этом вводилась нормировка  $N = (n/r)(1/2\pi R)$ , где  $n$  – число зон, используемых в пересчете;  $r$  – радиус струи плазмы;  $R$  – радиус датчика.

### 4.3. Измерение скорости течения плазмы

Измерение скорости течения газов с очень высокой температурой – сложная и трудоемкая задача. Методов измерения мало, и многие из них не обладают достаточной точностью и разрешением, например, методы, основанные на измерении реакции струи плазмы или скорости движения ионизационной метки [5, 6].

**Измерение скорости течения плазмы по реакции плохо обтекаемого тела.** В качестве такого тела можно использовать графитовый диск диаметром 5 мм. Сила, действующая на диск, находится из выражения:  $F = C_d(\rho v^2/2)S$ , где  $C_d$  – коэффициент лобового сопротивления диска;  $S$  – его площадь;  $\rho$  – плотность газа в плазме;  $v$  – скорость течения плазмы. Значение  $C_d$  определялось тарировкой на холодном потоке газа и оказалось равным единице. Зная плотность газа в точке измерения силы, действующей на диск, можно вычислить скорость течения плазмы. Однако данный метод не позволяет измерять скорость течения плазмы длительное время, так как графитовый наконечник при очень высоких температурах изменяет свою форму, что вносит все увеличивающуюся со временем систематическую погрешность. Конструктивные трудности при создании водоохлаждаемой весовой площадки вряд ли могут быть оправданы, так как относительная величина площади диска не позволяет измерить радиальное распределение скорости течения плазмы.

**Метод треков.** Скорость течения плазмы определилась по длине треков угольных частиц, пролетающих через плазму, которые фотографировались с определенным временем экспозиции. По точности измерений метод треков не обладает большими преимуществами, так как скорость движения частиц в большинстве случаев меньше скорости течения газа, а степень отставания трудно поддается оценке.

**Метод измерения скорости течения плазмы трубкой полного напора.** Этот метод наиболее распространен при измерении скорости течения газов при низких температурах [6]. В последнее время его используют для измерения скорости течения плазмы в открытых струях и каналových дугах. Применяют водоохлаждаемые трубки полного напора, стационарно вносимые в определенную область плазменной струи, и неохлаждаемые трубки, быстро проносимые сквозь плазменный сгусток. Давление в передней критической точке тела, внесенного в поток, определяют соотношением:

$$p = p_0 + (\rho v^2 / 2), \quad (36)$$

где  $p$  и  $p_0$  – полное и статическое давление соответственно;  $\rho$  – плотность плазмы;  $v$  – скорость ее течения.

Если плотность плазмы известна, то из измерений скоростного напора можно вычислить скорость течения плазмы. Насадки, используемые для измерений при нестационарном методе регистрации, приведены на рис. 32.

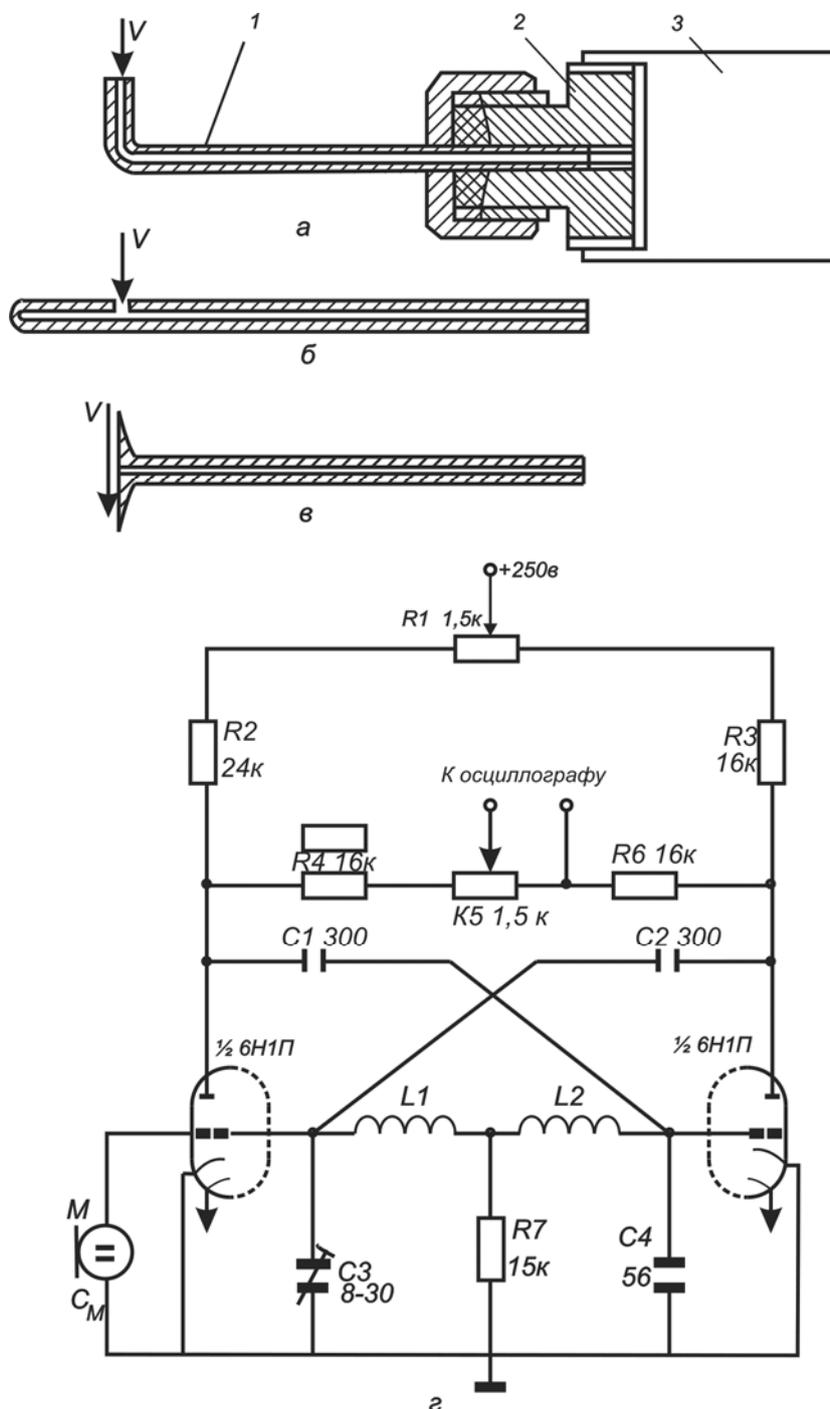


Рис. 32. Измерительные насадки полного (а, б) и статического (в) давлений и схема двухтактного генератора (z):  
 1 – насадка; 2 – переходная втулка; 3 – микрофон

Для измерения полного напора применяют насадки двух конструкций: насадка по типу трубки Пито (рис. 32, а) и цилиндрическая насадка с измерительным отверстием на боковой поверхности цилиндра (рис. 32, б). По точности измерений данные насадки идентичны, но вторая конструкция насадки позволяет измерять давление через узкую щель канальной дуги.

Для измерения статического давления использовалась дисковая насадка (шайба Сера, рис. 32, в), которая устанавливалась в потоке так, чтобы плоскость диска была параллельна направлению скорости.

Для регистрации давления в нестационарном случае использовался конденсаторный микрофон МК-5, включенный в плечо моста (рис. 32, г), собранного по схеме двухтактного генератора. Колебательный контур генератора, состоящий из последовательно соединенных индуктивностей  $L_1$ ,  $L_2$  и емкостей микрофона  $C_M$ ,  $C_3$  и  $C_4$ , включен между сетками триодов. Внутреннее сопротивление триодов и сопротивление  $R_I$  в анодной цепи образуют мост, в диагональ которого включен осциллограф. При отсутствии сигнала давления оба контура настроены на одну частоту (настройка производится емкостью  $C_3$ ).

Сигнал давления, воспринимаемый насадкой, передается на мембрану микрофона и вызывает изменение  $C_M$ , что приводит к разбалансировке моста и появлению сигнала на осциллографе. Для повышения чувствительности схемы необходимо, чтобы емкость  $C_M$  была больше емкости монтажа, емкости подсоединяющего кабеля и емкостей  $C_3$  и  $C_4$ . Поэтому микрофон необходимо монтировать на панели генератора.

Для измерения скоростного напора в некоторых случаях удобно пользоваться акустическим зондом ЗА-4, особенно там, где невозможно использовать микрофон с измерительной схемой, так как в этом случае трубка полного напора может соединяться с акустическим зондом резиновой трубкой длиной 2,5 м; при этом сохраняется равномерность частотной характеристики до 4000 Гц [6].

Давление у входного отверстия измерительной трубки в общем случае имеет сложную зависимость:

$$p - p_0 = \frac{1}{2} \rho v^2 \cdot f(\text{Re}, \text{grad } p, M, \text{Pr}, \gamma, \bar{v}^2 / v, \lambda / r, tv / r_i, \theta, r_i / r, \dots),$$

где  $\text{grad } p$  – градиент давления в окрестности измерительного отверстия;  $M$  – число Маха;  $\gamma$  – отношение теплоемкостей при постоянных давлении и объеме;  $\bar{v}^2 / v$  – интенсивность турбулентности свободного потока;  $\lambda / r$  – число Кнудсена, характеризующее отношение свободного пути пробега молекул к радиусу датчика и учитывающее эффект скольжения;  $tv / r_i$  – отношение времени релаксации газа к характерному времени движения молекул газа в окрестности измерительного отвер-

стия;  $\theta$  – угол атаки;  $r_i/r$  – отношение радиуса измерительного отверстия к наружному радиусу трубки.

Для нестационарных датчиков следует добавить зависимость давления от скорости прохождения датчиком потока плазмы, от внутреннего радиуса трубки и ее длины, а также от объема, образующегося между вставкой 2 и подвижной мембраной микрофона (рис. 43, а). Данная зависимость частично учитывает (через определяющие критерии) сильную неизотермичность плазмы в пограничном слое у входного отверстия насадки. Однако измерения в струе дугового плазмотрона с помощью дисковой насадки (рис. 44) показали, что влияние неизотермичности на измеряемое давление не превышает погрешности, обусловленной измерительной схемой, и составляет не более  $\pm 5\%$ .

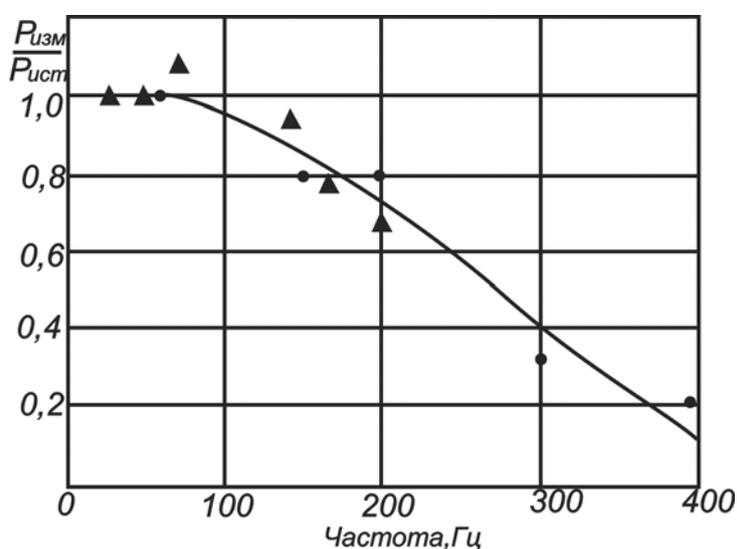


Рис. 33. Частотная характеристика измерительной системы:

▲ – измерения в пульсирующей струе воздуха;

• – измерения в звуковом поле колеблющегося диффузора

Установлено оптимальное соотношение между внутренним диаметром измерительной трубки и зазором  $h$ , образующимся между вставкой 2 (рис. 32) и мембраной микрофона 3. Оптимальное значение  $h = 0,025$  мм получено теоретически из условий изоэнтропийного сжатия газа [6]. Установлено, что заполнение измерительной трубки гелием сдвигает собственную частоту системы в область больших частот более чем в 2 раза, что значительно расширяет возможные пределы измерений при импульсном давлении.

**Измерение скорости течения плазмы по реакции поперечно обтекаемого цилиндра.** Этот метод аналогичен методу измерения скорости с использованием плохо обтекаемого тела (диска). Суть метода заключается в следующем: тугоплавкий цилиндр помещают перпендикулярно потоку

плазмы и по реакции, которую испытывает цилиндр, определяют силу или давление, действующее на него. Зная давление  $p$ , можно вычислить скорость течения плазмы из выражения:  $p = C_d (p v^2 / 2)$ . Коэффициент  $C_d$  зависит от условий обтекания цилиндра. Непосредственные измерения  $C_d$  в высокотемпературных потоках отсутствуют. В связи с этим была предпринята попытка провести такие измерения. Для измерений использовался дуговой плазмотрон с внутренним диаметром сопла 7 мм. Для регистрации отклонения цилиндра под действием плазменной струи использовался конденсаторный микрофон, аналогичный по конструкции микрофону МК-5 (рис. 34). Диаметр цилиндра составлял 0,6 мм (вольфрам) или 0,82 мм (кварц). Для придания жесткости и улучшения частотной характеристики цилиндр с микрофоном соединялся с помощью легкого титанового стержня.

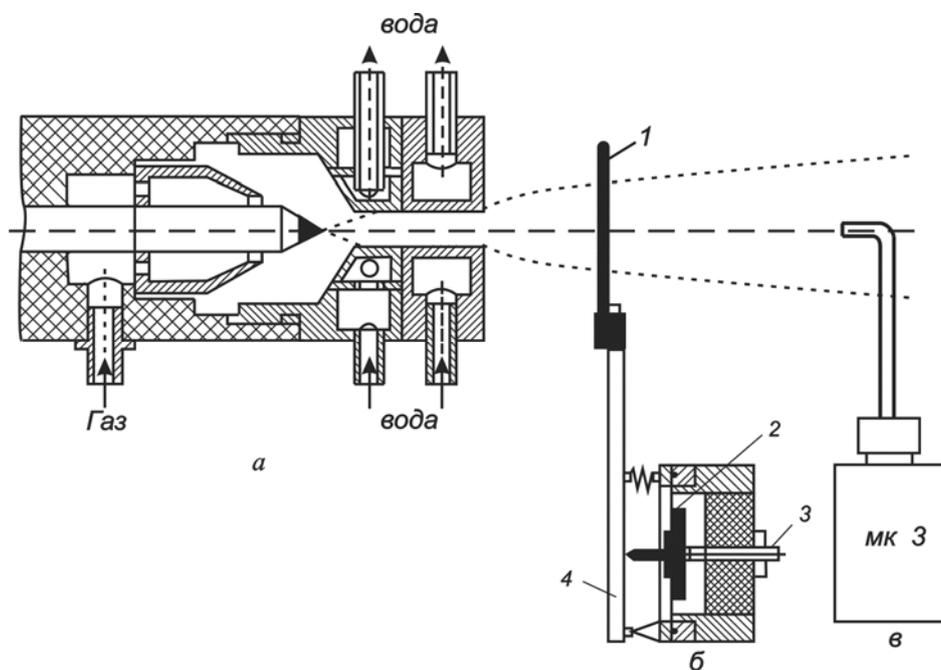


Рис. 34. Схема измерения скорости течения плазмы по реакции поперечно обтекаемого цилиндра:  
*a* – плазмотрон; *б* – датчик с цилиндром; *в* – трубка полного напора;  
 1 – поперечно обтекаемый цилиндр; 2 – мембрана;  
 3 – неподвижный электрод; 4 – титановый стержень

Чувствительность датчика меняли изменением расстояния между мембраной и неподвижным электродом. Изменение емкости микрофона регистрировалось с помощью схемы, приведенной на рис. 32, и осциллографа. Датчик тарируется на известном потоке воздуха и путем подвешивания образцовых гирь к цилиндру. Для измерения давления, действующего на поперечно обтекаемый цилиндр, датчик «простреливается» через плазменную струю с помощью маятникового устройства. Полученное

поперечное распределение давления пересчитывалось в радиальное по методу Пирса [6]. Скоростной напор плазменной струи измерялся трубкой полного напора.

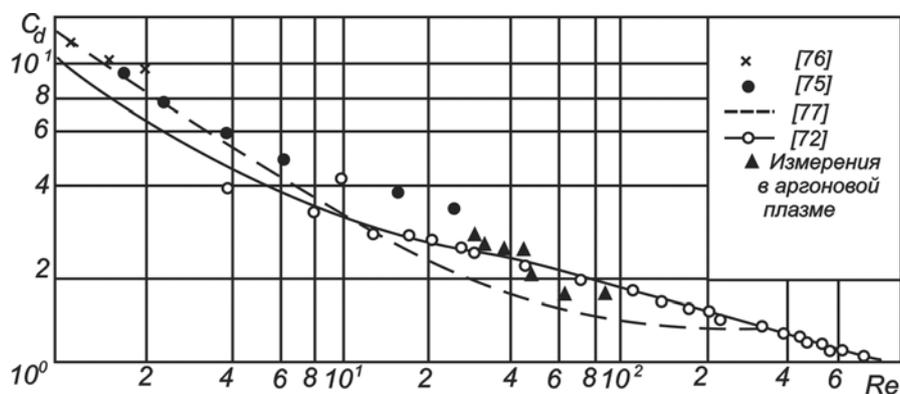


Рис. 35. Зависимость коэффициента лобового сопротивления поперечно обтекаемого цилиндра от числа  $Re$

Сравнивая давление, измеренное обтекаемым цилиндром, и скоростной напор, вычисляли коэффициент лобового сопротивления  $C_d$ . При этом следует отметить, что числа  $Re$  вычисляли по диаметру цилиндра (рис. 35), а за определяющую температуру, по которой выбирали теплофизические свойства аргона, принимали температуру потока.

### Вопросы для самоконтроля:

1. Что такое плазма?
2. Каковы основные характеристики плазменной среды?
3. Чем отличаются упругие взаимодействия частиц от неупругих?
4. К каким взаимодействиям частиц относятся кулоновские?
5. Что такое радиусы ближнего и дальнего взаимодействия?
6. Какие взаимодействия относятся к неупругим первого рода?
7. Какие взаимодействия относятся к неупругим второго рода?
8. Какие силы действуют на электрон со стороны поверхности металла? При каких условиях возможен уход электрона с поверхности металла?
9. Что такое термоэлектронная эмиссия?
10. Что такое автоэлектронная эмиссия?
11. Что такое фотоэлектронная эмиссия?
12. Что такое вторичная электронная эмиссия?
13. Какие процессы относятся к гамма – процессам?
14. Что такое ларморовская частота и радиус?
15. Что такое электронные лавины и каковы их особенности?
16. В чем состоит условие самоподдержания самостоятельного электрического разряда?
17. Сформулируйте закон Пашена для различных разрядных промежутков.
18. В чем суть закона подобия при зажигании электрических разрядов?

19. Какие виды эмиссии вносят основной вклад в поддержание электродугового разряда?
20. В чем отличие электрических дуг с электростатической и с термоэлектронной эмиссией?
21. В чем отличие самостоятельных термических электрических дуг от не-самостоятельных?
22. В каких электрических разрядах термоэлектронная эмиссия играет основную роль?
23. В каких электрических разрядах автоэлектронная эмиссия играет основную роль?
24. Какие виды эмиссии относят к гамма-процессам?
25. В чем отличие высокочастотных разрядов Е-типа и Н-типа?
26. Какие требования предъявляются к промышленно-применяемым плазмотронам?
27. Какие имеются области промышленного применения однокамерных ЭДГ-плазмотронов с вихревой стабилизацией электрической дуги? Каковы их достоинства и недостатки?
28. Какие имеются области промышленного применения двухкамерных ЭДГ-плазмотронов с вихревой стабилизацией электрической дуги? Каковы их достоинства и недостатки?
29. Какие вы знаете способы снижения эрозии электродов у ЭДГ-плазмотронов с вихревой стабилизацией электрической дуги?
30. Какие имеются области промышленного применения ЭДГ-плазмотронов с фиксированной длиной электрической дуги? Каковы их достоинства и недостатки?
31. Какие вы знаете области промышленного применения ВЧИ-плазмотронов? Каковы их достоинства и недостатки?
32. Какие области промышленного применения ВЧЕ-плазмотронов вы знаете? Каковы их достоинства и недостатки?
33. Какие области промышленного применения СВЧ-плазмотронов вы знаете? Каковы их достоинства и недостатки?
34. Каковы достоинства и недостатки метода измерения температуры плазмы по ее энтальпии?
35. При каких условиях достигается максимальная чувствительность энтальпийного датчика?
36. Как меняется чувствительность энтальпийного датчика при переходе от одноатомных газов к двухатомным?
37. В чем отличие стационарных методов измерения тепловых потоков от нестационарных? Каковы их достоинства и недостатки?

## 2. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

### 2.1. Классификация плазмохимических процессов

Все плазмохимические процессы можно разделить [9, 10] на два класса (рис. 1):

- квазиравновесные процессы;
- неравновесные процессы.

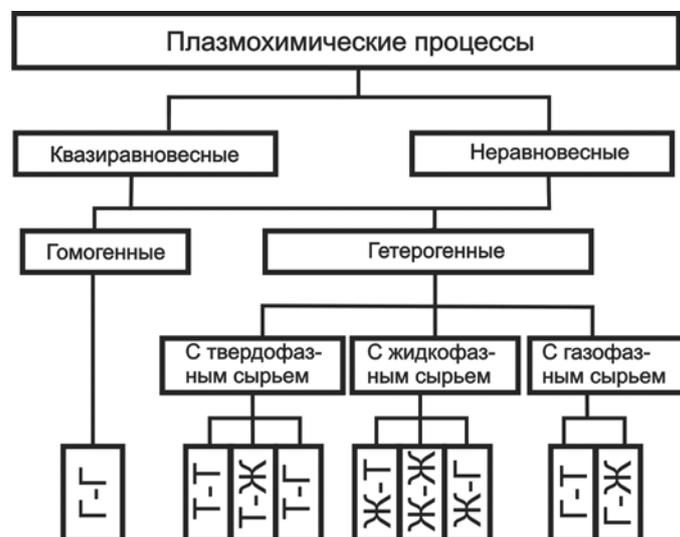


Рис. 1. Классификация плазмохимических процессов

**Квазиравновесные процессы.** В зависимости от фазового состояния системы (плазма – обрабатываемые вещества (сырье) – продукты их взаимодействия) квазиравновесные процессы, в свою очередь, делятся на:

- гомогенные процессы;
- гетерогенные процессы.

Учитывая, что плазма (газ) – обязательный компонент любой плазмохимической системы, возможен лишь один вариант гомогенной системы, при котором сырье и продукты реакции находятся в одной фазе – газовой (Г).

В гетерогенных процессах либо сырье, либо продукты взаимодействия, либо и то, и другое находятся в конденсированной фазе – жидкой (Ж) или твердой (Т). Здесь подразумевается фазовое состояние веществ с момента контакта их с плазмообразующим газом до момента

вывода из плазмохимического реактора. Например, если в процессе получения синтез-газа углеводород (бензин) контактирует с плазмой в газообразном (пар) состоянии, то этот процесс относится к гомогенным, если же он контактирует с плазмой в жидком состоянии, то процесс рассматривается как гетерогенный. Принципиально возможны три варианта гетерогенных систем:

- газ – жидкость (Г-Ж);
- газ – твердое вещество (Г-Т);
- газ – жидкость – твердое вещество (Г-Ж-Т).

Система может быть гетерогенной как по сырью, так и по продуктам реакции. Однако большее влияние на технологическое оформление процесса оказывает фазовое состояние сырья, исходя из которого гетерогенные процессы подразделяют на три группы, основанные на переработке:

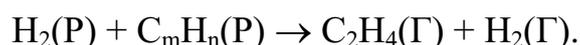
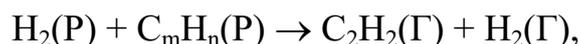
- газообразного (Г) сырья с получением жидких (Ж) или твердых (Т) продуктов;
- жидкого (Ж) сырья с получением жидких (Ж), твердых (Т) или газообразных (Г) продуктов;
- твердого (Т) сырья с получением продуктов в твердом (Т), жидком (Ж) или газообразном (Г) состояниях.

Отметим, что во всех гетерогенных плазмохимических процессах обязательно присутствует газовая фаза, состоящая из плазмообразующего газа и газообразных продуктов взаимодействия, если таковые образуются.

**Гомогенные процессы.** В соответствии с принятой классификацией, процесс будет гомогенным лишь при условии, что и сырье, и продукты взаимодействия находятся в газообразном состоянии. Известны три варианта гомогенных процессов:

- плазмообразующий газ является **смесью реагентов (Р)**, проходящих через электроразрядную зону генератора плазмы и образующих газообразные продукты взаимодействия.

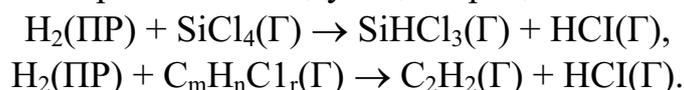
В этом случае плазмотрон и плазмохимический реактор конструктивно совмещены и процесс протекает непосредственно в электроразрядной зоне – например, конверсия углеводородов в ацетилен и этилен в водородной плазме:



Важное технологическое преимущество этих процессов заключается в том, что реагенты перемешаны с плазмообразующим газом до молекулярного уровня еще перед началом их нагревания;

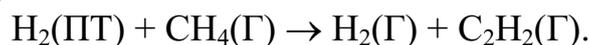
- плазмообразующий газ является **реагентом (ПР)**.

По этой схеме протекают следующие процессы:



Здесь плазмообразующий газ и реагент, и теплоноситель. Поэтому при организации таких процессов важное значение отводится стадии перемешивания плазмообразующего газа с другими реагентами;

- плазмообразующий газ является **теплоносителем** (ПТ):

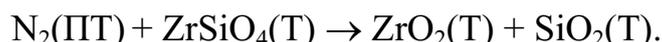


При этом реагенты не проходят через электроразрядную зону, а перемешиваются с плазмообразующим газом непосредственно в плазмохимическом реакторе. К процессу перемешивания предъявляются жесткие требования, так как разность между температурами теплоносителя и реагентов составляет несколько тысяч градусов. Хотя плазмообразующий газ и не является реагентом, однако его присутствие может сдвигать равновесие реакции в ту или иную сторону.

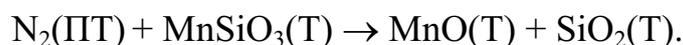
**Гетерогенные процессы.** В результате переработки твердого сырья могут быть получены твердые (Т-Т), жидкие (Т-Ж) или газообразные (Т-Г) продукты.

По схеме Т-Т реализуются многочисленные плазмохимические процессы разложения, восстановления, синтеза и фазовых превращений.

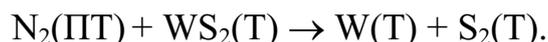
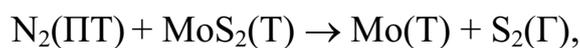
К реакциям разложения, осуществляемым в **азотной** плазме, следует отнести, в первую очередь, получение оксидов из различных минералов и солей [1–4]. Значительный промышленный интерес представляет получение оксида циркония (IV) термическим разложением минерала циркона в плазменном теплоносителе:



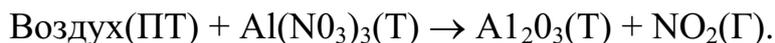
Подобным образом получают оксид марганца (IV) из силиката марганца (минерал родонит):



При разложении сульфидов металлов образуются молибден и вольфрам:



Многие простые и сложные оксиды металлов получают разложением солей или гидроксидов соответствующих элементов в **воздушной** плазме [1, 4]. Плазмотермической обработке подвергают сульфаты и нитраты металлов: как отдельных компонентов, так и их смеси:



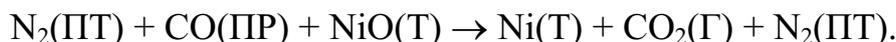
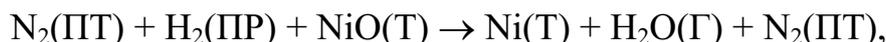
При плазмотермической обработке смеси солей одновременно с реакциями разложения протекают процессы синтеза сложных оксидных соединений типа шпинелей [3,4]. Этим способом синтезируют такие технически важные материалы, как магнитоносители, катализаторы, электрорадиокерамику и др.

**Процессы восстановления оксидов чистых металлов.** К ним относится, прежде всего, прямое восстановление железа из его оксидов в метановой или метановодородной плазме:

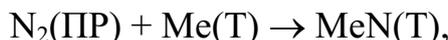


Этот процесс имеет чрезвычайно важное прикладное значение, так как обеспечивает организацию одностадийного непрерывного процесса получения стали, минуя стадию доменного производства [6].

Так же получают металлы: никель, хром, вольфрам, молибден. Плазмообразующим газом служат  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  или смесь восстановительных газов с инертным теплоносителем, например, **азотом**:



При синтезе твердофазных продуктов из твердофазного сырья плазмообразующий газ может быть как теплоносителем, так и реагентом, например, при получении нитридов металлов:



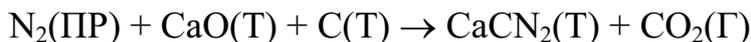
получение карбидов металлов:



получение оксидов окислением металлов:



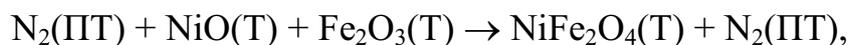
Возможны и более сложные синтезы, например, получение в **азотной** плазме цианмида кальция:



или карбонитрида титана:



синтез сложных оксидных соединений из простых:



**Технологическое оформление группы процессов по схеме Т-Т** во многом зависит от дисперсности обрабатываемого твердого сырья. При микронных и субмикронных размерах частиц процесс ведут в плазменных струях, поскольку развитая удельная поверхность контакта фаз обуславливает высокую скорость процессов теплопередачи и химических реакций.

**Перерабатываемые в плазме жидкости (Ж)** могут быть разделены на две группы:

- испаряющиеся без остатка (галогениды, жидкие углеводороды, металлоорганические жидкости);
- образующие после удаления растворителя твердый остаток (растворы солей, суспензии, взвеси).

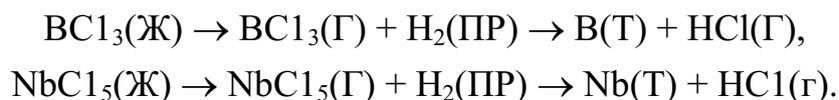
В результате плазмохимической переработки жидкостей могут быть получены твердые (Ж-Т), жидкие (Ж-Ж) или газообразные (Ж-Г) продукты. Плазменные процессы этой группы реализуют двумя способами:

- по первому способу жидкость диспергируют, например, форсунками и в таком виде вводят в поток плазмы. При этом образуется двухфазная система, в которой газ – сплошная фаза, а жидкость – дисперсная. Поверхность раздела фаз равна суммарной поверхности капель;
- по второму способу плазменные струи подаются в слой жидкости и дробятся в ней на отдельные пузырьки. При такой организации процесса сплошной фазой является жидкость, а дисперсной – газ, то есть происходит инверсия фаз. В этом случае поверхность раздела фаз равна суммарной поверхности газовых пузырьков.

Первоначальное фазовое состояние сырья оказывает решающее влияние на технологическое и аппаратное оформление процесса, что позволяет выделить эти процессы в отдельную группу при их классификации.

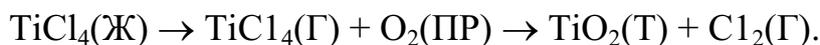
**К подгруппе по схеме Ж-Т** относятся процессы переработки жидкостей, в результате которых образуются твердые продукты: оксиды, карбиды, металлы, углерод и другие твердые вещества.

Так, разложением хлоридов получают некоторые тугоплавкие металлы: вольфрам, молибден, ниобий, титан, цирконий и тантал. Различные индивидуальные вещества получают восстановлением галогенидов в **водородной** плазме:

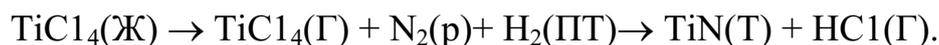


Восстановлением галогенидов в **водородной** плазме получают уран, вольфрам, молибден, тантал, бериллий, титан, алюминий, хром, кремний.

Окислением галогенидов в **кислородсодержащей** плазме получают индивидуальные и смешанные оксидные соединения: например, получение оксида титана (IV) из его тетрахлорида:



По этой схеме получают индивидуальные оксиды хрома, алюминия, а также смешанные оксиды  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ . Конверсией галогенидов в азотно-водородной плазме получают нитриды металлов, например:



Из металлоорганических соединений – алкильных производных металлов, алкоголятов и ацетилацетонатов, карбониллов и некоторых других типов соединений, являющихся при нормальных условиях жидкостями, в зависимости от глубины переработки и состава газовой фазы получают оксиды, металлы или полимерные материалы. Так, при разложении тетраэтилсилана  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$  в **кислородсодержащей** плазме образуется  $\text{SiO}_2$ . Разложением соответствующих металлоорганических соединений в **кислородсодержащей** плазме получают оксиды бора, алюминия, титана, германия и олова.

Плазмохимическим разложением жидких металло-органических соединений в **восстановительной** плазме формируют пленки олова, свинца, молибдена и вольфрама[9]. Термическим разложением смеси металлоорганических соединений с гидридами синтезируют полупроводниковые материалы:



Переработкой водносолевых растворов металлов осуществляют синтез индивидуальных и смешанных оксидных соединений с однородным распределением компонентов, поскольку уже на стадии приготовления смеси растворов происходит их перемешивание на молекулярном уровне. Обычно сырьем служат водные растворы нитратов, сульфатов, карбонатов и других солей, которые форсунками диспергируют в поток плазмообразующего газа. При переработке карбонатов процесс экологически чист, поскольку выделяющийся  $\text{CO}_2$  не токсичен.

**Процессы, основанные на переработке газообразного сырья.** Физико-химические основы группы процессов по схеме Г-Т те же, что и по схеме Ж-Т, когда в качестве сырья используются летучие жидкости, испаряющиеся без остатка: галогениды и металлоорганические соединения. Здесь плазма взаимодействует не с жидкостью, а с паром, получаемым при испарении жидкости перед реактором. Это в корне изменяет процесс перемешивания компонентов, устройство и геометрические параметры плазмохимического реактора. Кроме того, появляется воз-

возможность использовать пар в качестве плазмообразующего газа, то есть сырье можно подавать непосредственно в область электрического разряда, что исключено при переработке жидкого сырья.

**Неравновесные процессы.** Эти процессы реализуются в основном в СВЧ, тлеющем и импульсном электрических разрядах. Уникальные свойства неравновесной плазмы позволяют обрабатывать материалы при относительно невысокой температуре, воздействуя на них химически активными частицами и излучением.

**Нанесение пленок.** При термическом разложении металлоорганических соединений в неравновесной плазме получают тонкие металлические пленки из олова, свинца, молибдена и вольфрама. Большой интерес представляет получение эпитаксиальных пленок из металлоорганических соединений плазмохимическим методом. Полупроводниковые материалы типа  $A^3B^5$ , где  $A$  – элемент третьей, а  $B$  – элемент пятой группы периодической системы, широко применяются в оптоэлектронике, лазерной и вычислительной технике и др. Главное преимущество плазмохимического получения полупроводниковых пленок в **неравновесных** условиях заключается в том, что высокая скорость процесса разложения металлоорганических соединений сочетается с относительно низкой температурой эпитаксиального наращивания образующихся полупроводниковых структур.

## 2.2. Основные стадии плазмохимической технологии

Все технологические процессы переработки сырья в целевые продукты осуществляются по схеме [10], представленной на рис. 36.

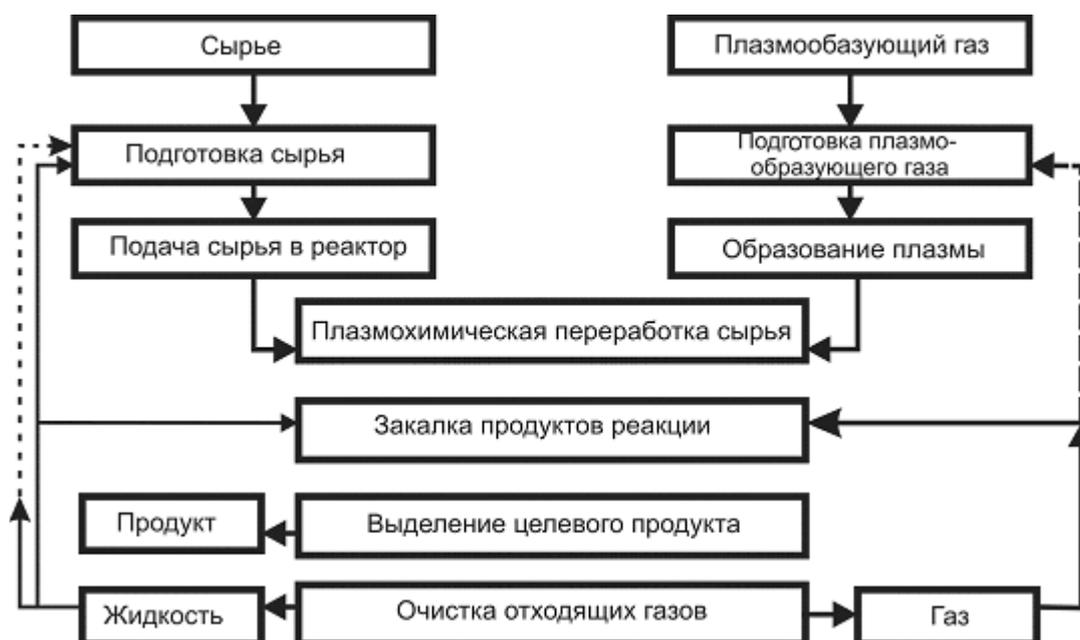


Рис. 36. Принципиальная схема плазмохимического процесса

Специфика конкретного плазмохимического процесса может привести к тем или иным изменениям в схеме: например, при отсутствии токсичных веществ в продуктах реакции нет необходимости в узле очистки отходящих газов.

### 2.2.1. Подготовка и взаимодействие сырья с плазмой

**Подготовка и подача сырья.** Сырье может находиться в различных агрегатных состояниях: твердом, жидком или газообразном – в зависимости от которых применяют те или иные способы подготовки, дозирования и подачи сырья в плазмохимический реактор.

**Твердое сырье.** Для увеличения поверхности раздела фаз твердое сырье измельчают. Степень измельчения сырья зависит от способа его дальнейшей переработки. Основными являются три способа переработки сырья:

- сырье подается в плазменную струю;
- сырье находится во взвешенном слое;
- сырье обрабатывается плазмой в неподвижном слое.

Необходимый химический и гранулометрический состав шихты получают путем дробления, измельчения и смешения отдельных компонентов. При переработке твердого сырья в кипящем слое размер зерен равен  $10^{-3} \dots 10^{-2}$  м, а при переработке порошка в плазменной струе –  $10^{-6} \dots 10^{-4}$  м.

Подача сыпучих материалов в плазмохимический реактор и предварительное их дозирование осуществляются механическими или пневматическими питателями различных типов. Основные требования, предъявляемые к питателям, – равномерность подачи и возможность регулирования расхода. На рис. 37 показан барабанный питатель, пригодный для подачи порошковых, зернистых и мелкокусковых материалов.

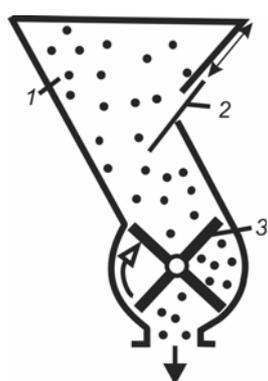


Рис. 37. Барабанный питатель:  
1 – бункер,  
2 – задвижка,  
3 – барабан

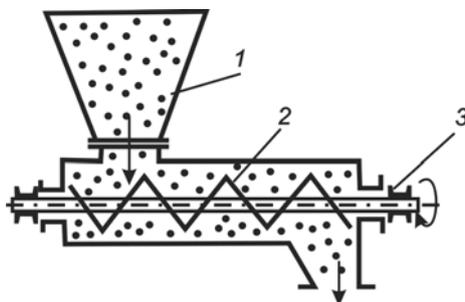


Рис. 38. Винтовой дозатор:  
1 – бункер,  
2 – винт,  
3 – привод

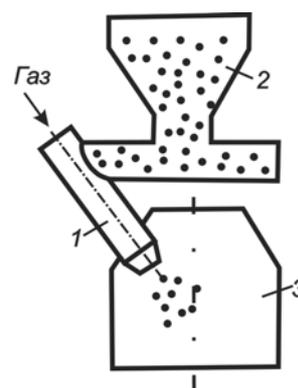


Рис. 39. Пневматический питатель-дозатор:  
1 – патрубок, 2 – бункер,  
3 – реактор

Производительность барабанного питателя (в кг/с) рассчитывают по формуле:

$$Q = V i n \varphi \rho,$$

где  $V$  – объем ячейки барабана;  $i$  – число ячеек;  $n$  – число оборотов барабана;  $\varphi$  – коэффициент разрыхления;  $\rho$  – насыпная плотность материала.

Окончательное дозирование производится дозаторами непрерывного действия объемного или массового типа. Конструктивно дозаторы часто объединяют с питателями. На рис. 38 показан винтовой дозатор для зернистых или влажных порошковых материалов. Для подачи сухих порошковых материалов в плазменную струю удобен пневматический питатель-дозатор (рис. 39). От точности дозирования во многом зависит качество получаемых целевых продуктов. Для повышения точности дозирования применяют различные комбинации дозирующих устройств. Например, порошковый материал предварительно дозируют винтовым устройством, а затем пневматическим. Вредные явления типа сводообразования устраняют наложением на систему колебаний с помощью электрических или пневматических вибраторов. Схема автоматического массового дозатора непрерывного действия показана на рис. 40.

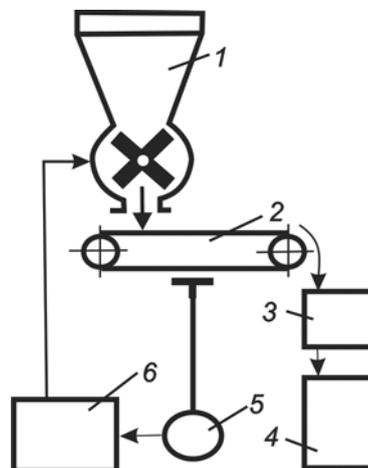


Рис. 40. Схема автоматического дозатора непрерывного действия

Питатель подает дозируемый материал на конвейер 2 ленточного массоизмерителя 3 и далее в бункер 4. Масса материала непрерывно преобразуется датчиком 5 в пропорциональный электрический или пневматический сигнал, поступающий в систему автоматического регулирования 6. САР воздействует на питатель, обеспечивая его производительность, равную заданной.

**Жидкое сырье.** Жидкое сырье, представляющее собой растворы нелетучих соединений, суспензии или пульпы, подают в реактор в виде капель. Диспергирование жидкостей производят любым известным методом, но чаще всего для этого применяют пневматические или центробежные форсунки.

На рис. 41 показана схема подготовки и подачи в реактор жидкого сырья.

В большинстве случаев жидкое сырье получают растворением солей в воде. После растворения и корректировки концентрации раствор из реактора 1 подается в мерник 2, откуда насосом 3 на форсунку 7, ус-

тановленную на реакторе 8. Для обеспечения качественного распыления жидкости форсункой ее подают под давлением не менее 1 МПа. Для создания давления применяют как центробежные, так и поршневые насосы. Для подачи сравнительно небольших количеств жидкости удобны дозирующие насосы, производительность которых можно регулировать изменением числа ходов поршня (штока) или длины хода поршня. Высокую точность дозирования жидкого сырья обеспечивает САР, состоящая из измерителя расхода 4, например, электрического ротаметра, и дроссельного устройства 5. Механические форсунки, особенно малой производительности, весьма чувствительны к твердым примесям. Для предотвращения засорения каналов форсунки твердыми примесями перед ней устанавливают фильтр 6.

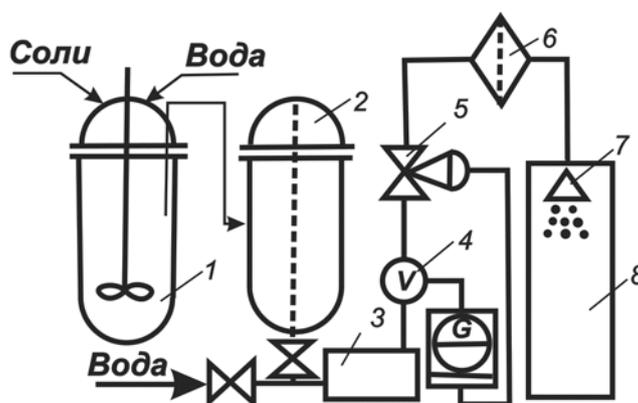


Рис. 41. Схема подачи в реактор жидкого сырья

**Газообразное сырье.** Газообразное сырье подают в плазмохимический реактор в виде струй через одно или несколько отверстий. В ряде случаев возможно предварительное смешивание сырья с плазмообразующим газом на входе в плазмотрон. При одновременной подаче в реактор с конденсированным сырьем газообразное сырье можно использовать в качестве транспортирующего газа в пневматических дозаторах или для распыления жидкостей в пневматических форсунках. При этом уменьшаются как разбавление продуктов реакции инертным газом, так и энергозатраты.

**Перемешивание сырья с плазмой.** Плазмохимический процесс начинается с перемешивания сырья с плазмой. Под перемешиванием будем понимать процесс распределения сырья в потоке плазмы для достижения заданной степени однородности концентрации, скорости и температуры среды в поперечном сечении реактора за меньшее время, чем время пребывания среды в реакторе. Перемешивание считается полным, когда выравниваются средние по времени значения скорости, температуры и концентрации компонентов.

Скорости плазмохимических реакций столь высоки, что характерная продолжительность химических превращений становится сравнимой с характерной продолжительностью процессов переноса. Отсюда жесткие требования к скорости перемешивания. Считается, что продолжительность перемешивания должна быть на порядок меньше продолжительности плазмохимического процесса в целом.

Высокая скорость перемешивания достигается при взаимодействии струйных течений. Подача в реактор струй газообразного или жидкого сырья обычно не вызывает затруднений.

В общем случае интенсивность перемешивания струй зависит от следующих факторов:

- характерного линейного размера и формы устья струй;
- угла атаки струй;
- характеристики турбулентности струй;
- относительного шага между струями;
- отношения скоростных напоров струй;
- отношения диаметров устьев струй и др.

**Перемешивание сырья с плазмой в реакторе.** Существенным отличием процесса перемешивания в плазмохимическом реакторе от перемешивания свободных струй является ограничение объема перемешивания стенками реактора. Поток можно считать свободным, пока его пограничный слой не соприкоснется со стенками реактора. Взаимодействие потока со стенками реактора приводит к дополнительной турбулизации, изменению траектории движения, возникновению циркуляционных течений. Особенно усложняется картина течения при столкновении встречных струй.

Для типичных вариантов организации процесса перемешивания в плазмохимическом реакторе получены эмпирические соотношения, которые позволяют определить длину зоны перемешивания  $L$ . Зная величину  $L$ , можно легко определить продолжительность процесса перемешивания:

$$t = L/U,$$

где  $U$  – линейная скорость движения среды в реакторе.

Наибольший интерес представляют два варианта перемешивания, при которых струи плазмы и сырья вводятся в реактор: соосно или под углом друг к другу. Частным случаем второго варианта является встречная подача струй.

Схема перемешивания плазменного теплоносителя с соосным потоком холодных реагентов показана на рис. 42.

Плазма вводится в цилиндрическую камеру смешения диаметром  $D$  через отверстие диаметром  $d$ .

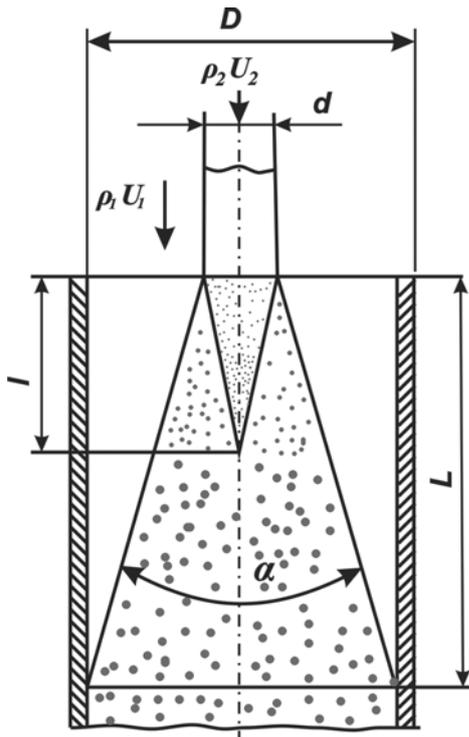


Рис. 42. Схема перемешивания плазменного теплоносителя с соосным потоком

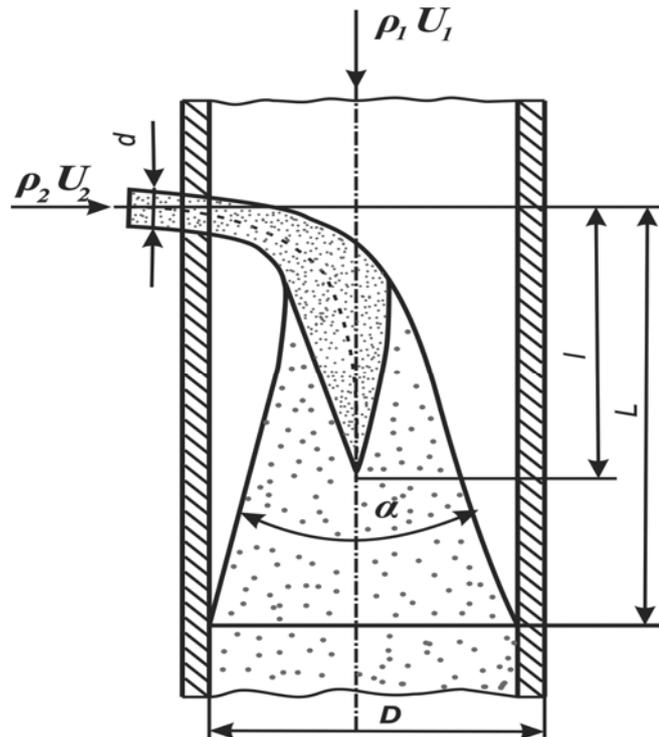


Рис. 43. Схема перемешивания при поперечном вводе теплоносителя в поток сырья

В этом случае распределение теплоносителя в реакторе можно считать установившимся, когда внешние границы потока пересекутся со стенками цилиндрической камеры смешения при условии, что  $L$  больше длины начального участка струи.

Показано, что в широком диапазоне значений числа Рейнольдса скорости и температуры турбулентных струй:

$$\operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} = 0,22 \dots 0,3.$$

Отсюда получаем:

$$L = D / \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} = (1,7 \dots 1,8) D.$$

При поперечном вводе плазмы в поток сырья (рис. 43) дальностью плазменной струи  $h$ , то есть расстояние по радиусу от стенки реактора до оси вводимого потока в точке, где оба течения становятся соосными, оценивается выражением:

$$h/d = 2,48 q^{0,26},$$

здесь

$$q = \frac{\rho_1 U_1^2}{\rho_2 U_2^2},$$

где  $\rho_1, U_1$  – плотность и линейная скорость холодного газа соответственно;  $\rho_2, U_2$  – плотность и линейная скорость горячего газа соответственно.

Соотношение справедливо для  $U_1 = 10 \dots 50$  м/с;  $U_2 = 400 \dots 700$  м/с;  $T = (3 \dots 4) \cdot 10^3$  К. Длина зоны смешения  $L$  при введении плазменной струи в холодный поток меньше, чем при введении холодной струи в поток плазмы, поскольку угол раскрытия плазменной струи больше, чем холодной. Длина зоны смешения  $L$  в цилиндрическом канале обычно не превышает  $2D$ . Уменьшая диаметр канала  $D$ , можно уменьшить  $L$ , однако всегда должно соблюдаться условие  $L \gg l$ . Исходя из приближенной модели турбулентной струи и последнего условия, можно установить соотношение между диаметром устья и смесительного участка реактора  $D = (2,5 \dots 3,5) d$ .

При радиальной подаче нескольких струй в реактор (рис. 44) возможны два варианта:

- струи достигают оси смесителя и разворачиваются по потоку;
- струи соударяются на оси смесителя.

Во втором варианте перемешивание является более интенсивным вследствие дополнительного дробления сталкивающихся струй. При перемешивании с соударяющимися струями рекомендуется соотношение:

$$D \leq (6 \dots 8)d.$$

Перемешивание будет эффективным при  $q > 100$ . Если  $q > 200 \dots 300$ , то длина зоны перемешивания практически не зависит от значения гидродинамического параметра  $q$  и обычно не превышает  $2D$ . При радиальной подаче нескольких струй плазмы единичная мощность плазмотрона пропорционально уменьшается. Это позволяет создавать агрегаты большой единичной мощности за счет работы нескольких плазмотронов на одну камеру смешения.

Экспериментально установлено, что смешение плазменных струй с холодным сносящим потоком сырья наиболее интенсивно при соблюдении условия:

$$\varphi = \frac{F_{II} \rho_2 U_2^2}{F_{Я} \rho_1 U_1^2},$$

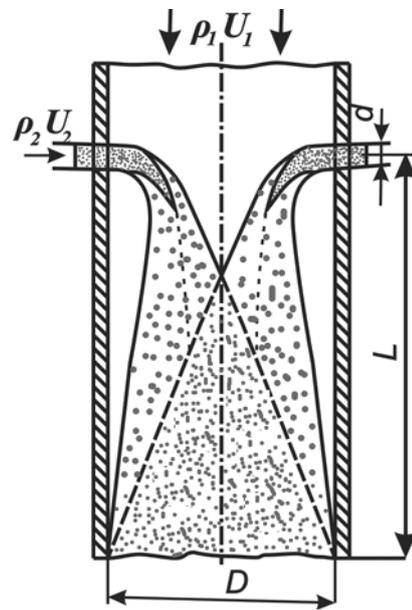


Рис. 44. Схема перемешивания при радиальной подаче струи

где  $F_{и}$  – площадь сечения канала истечения сносящего потока;  $F_{я}$  – площадь сечения ядра, образовавшегося при соударении плазменных струй.

С достаточной степенью точности можно принять:

$$F_{я} = 0,785d^2,$$

где  $d$  – диаметр сопла плазмотрона.

Путь смещения можно легко найти из экспериментальной зависимости:

$$L = 3,2D.$$

Использование закрученных струй интенсифицирует перемешивание. Основными отличиями закрученных струй являются более интенсивное расширение струи и быстрое затухание избыточной скорости и других параметров вдоль ее оси; но нужно учитывать, что при интенсивной закрутке струи вблизи устья на оси возникает область возвратного течения. Перемешивание можно также интенсифицировать наложением на систему колебаний, например, акустических или гидродинамических пульсаций.

**Нагревание сырья.** Продолжительность нагревания газообразного сырья равна продолжительности перемешивания его с плазмой до молекулярного уровня. Частицы жидкого или твердого сырья после перемешивания имеют более низкую температуру, чем окружающий их газ, и для их нагревания требуется дополнительное время. Для обеспечения быстрого нагревания жидкие или твердые частицы, подаваемые в плазмохимический реактор, должны быть достаточно малы. Мерой отношения внешней теплоотдачи и внутренней теплопроводности является критерий Био:

$$Bi = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda},$$

где  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи от плазмы к частице;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности частицы;  $l$  – характерный линейный размер частицы.

Очевидно, что при

- $Bi < 1$  лимитирующим будет внешний теплообмен;
- $Bi > 1$  основной фактор повышения эффективности теплообмена – увеличение времени нагрева;
- $Bi = 1$  внешнее и внутреннее термические сопротивления равны.

Внутренним термическим сопротивлением частицы можно пренебречь, если  $Bi \leq 0,2$ . При коэффициенте теплоотдачи от плазмы к частице  $\alpha = 100$  Вт/(м<sup>2</sup>·К) и коэффициенте теплопроводности материала частицы  $K = 0,1$  Вт/(м·К) получим:

$$l = Bi \frac{\lambda}{\alpha} = 0,2 \frac{0,1}{100} = 0,0002 \text{ м} = 200 \text{ мкм}.$$

Нагревание твердых и жидких частиц часто сопровождается фазовыми переходами: плавлением, испарением или сублимацией. Переход вещества из конденсированной фазы в газовую при ее нагревании приводит к существенной интенсификации последующих процессов. Гомогенное восстановление вольфрама из оксидов в газовой фазе происходит неизмеримо быстрее твердофазного восстановления.

**Конденсация и кристаллизация.** Свойства труднолетучих продуктов плазмохимических реакций во многом зависят от процесса формирования их структуры при конденсации и кристаллизации. Если новое вещество образуется в газовой фазе, то через некоторое время парциальное давление слаболетучего вещества  $p$  превышает его равновесное давление  $p_0$ , в результате чего начинается образование зародышей конденсированной фазы. Пересыщение пара снижается за счет образования или роста новых зародышей. При достаточно быстром охлаждении системы пересыщение увеличивается и, как следствие, происходит спонтанная объемная конденсация. В зависимости от степени пересыщения и вязкости системы будут изменяться положения максимумов скоростей образования двух- и трехмерных зародышей. На графике зависимости скорости образования зародышей и роста кристаллов от пересыщения системы (рис. 45) можно выделить две метастабильные области, в которых спонтанная кристаллизация невозможна.

В области малого пересыщения ( $C < C_1$ ) трехмерные зародыши не возникают в силу большой работы их образования. В этой области возможен лишь рост имеющихся зародышей. Высокой степени пересыщения соответствует высокая вязкость системы.

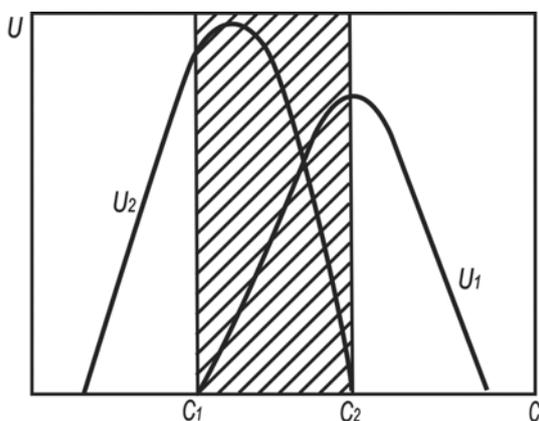


Рис. 45. Зависимость скорости образования зародышей  $v_2$  и роста частиц дисперсной фазы  $v_1$  от степени пересыщения

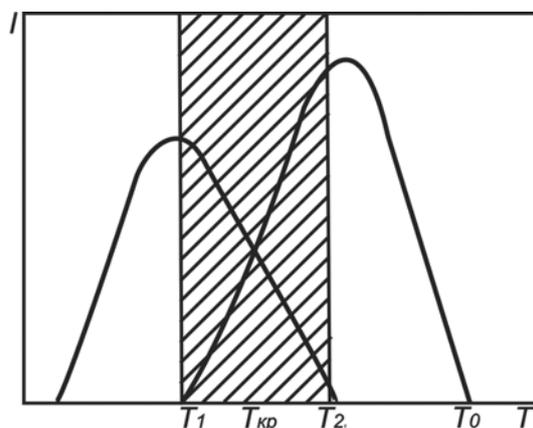


Рис. 46. Вероятность образования стабильной и метастабильной структур вещества как функций температуры

При этом лимитирующей стадией процесса является диффузия вещества к центрам кристаллизации, поэтому рост кристаллов затруднен и на-

блюдается преимущественное образование центров кристаллизации без дальнейшего их роста (область  $C > C_2$ ). В области  $C_1 < C < C_2$  одновременно протекают два процесса: образование новых центров кристаллизации и рост возникших прежде, обуславливающих полидисперсную структуру полученных продуктов. Распределение частиц по размерам отличается от нормального закона распределения ввиду различного характера их образования при малых и больших величинах пересыщения. Основными факторами, влияющими на дисперсность получаемых продуктов, являются:

- скорость химической реакции;
- температура и скорость ее изменения;
- наличие в системе центров зародышеобразования;
- химическая природа кристаллизующихся веществ.

Повысить степень перенасыщения и увеличить скорость кристаллизации можно путем понижения температуры. При выводе системы с большой концентрацией вещества из области высоких температур в зону закалки происходит резкое падение температуры, и по отношению к новой температуре система становится сильно пересыщенной. В зависимости от скорости охлаждения кристаллизация может происходить в разных температурных интервалах (рис. 46).

При  $T > T_{кр}$  образуется преимущественно метастабильная структура. В области  $T_1 < T < T_2$  одновременно образуются как стабильная, так и метастабильная структуры. Чем выше скорость закалки, тем большая доля вещества будет кристаллизоваться в метастабильную структуру, которая, как правило, отличается высокой дефектностью. При больших скоростях закалки образуются мелкие частицы, а при малых – крупные. При этом мелкие частицы имеют преимущественно метастабильную структуру, а крупные – стабильную.

**Выбор и подготовка плазмообразующего газа.** Одним из важных преимуществ плазмохимических процессов является возможность использования в качестве теплоносителя или реагента практически любого газа. В качестве плазмообразующих газов применяют:

- одноатомные (аргон, ксенон);
- двухатомные (азот, водород, кислород);
- многоатомные (метан, диоксид углерода, аммиак и др.).

Выбирая тот или иной газ, можно создавать в реакторе любую среду: окислительную, восстановительную или нейтральную. С технологической стороны у плазмообразующего газа оценивают и учитывают следующие параметры: является газ реагентом или только теплоносителем; переносные свойства; удельная энтальпия; максимальная температура нагревания; чистота; возможность образования побочных продуктов реакции, особенно

вредных; возможность влияния свойств при закалке продуктов реакции, на стадии выделения целевых продуктов и при очистке газовых выбросов.

**Компримирование (сжатие) газов.** Плазмохимические процессы ведут при повышенном, атмосферном или пониженном давлении. Если процесс протекает при повышенном или атмосферном давлении, то газ необходимо предварительно сжимать (компримировать). Сжатие газов осуществляют поршневыми или центробежными компрессорами.

**Очистка газов.** Перед поступлением в плазмотрон газ должен быть очищен от пыли, масла, водяного пара и кислорода (последнее при использовании инертных газов), а также вредных примесей, способных снизить качество получаемых продуктов. Для предварительной очистки больших объемов воздуха от пыли применяют масляные фильтры, в которых воздух проходит через слой колец Рашига, смоченных маслом, или через фильтрующие сетки; для тонкой очистки от пыли используют фильтры с волокнистой насадкой. Очистка газов от водяного пара производится адсорбцией силикагелем или активным глиноземом.

**Дозирование плазмообразующих газов.** Сжатый и очищенный от примесей газ подают в плазмотрон. Дозирование поддерживает в заданных пределах массовый расход газа  $G$ . Принципиальная схема дозирования газа представлена на рис. 47.

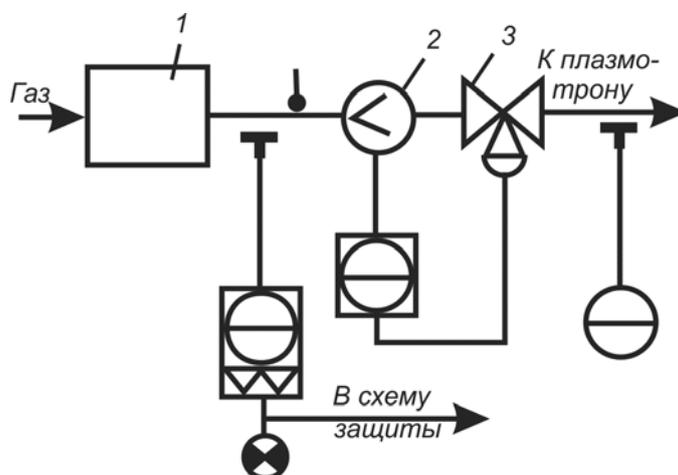


Рис. 47. Схема дозирования плазмообразующего газа:  
1 – компрессор, 2 – измеритель расхода, 3 – дроссельное устройство

Газ от компрессора 1 по трубопроводу поступает в измеритель расхода 2, например, электрический ротаметр. Регулирование производится автоматически изменением открытия дроссельного устройства 3. Контроль ведут по сигнализируемой величине давления  $P$ , так как значительное изменение ее свидетельствует о серьезных нарушениях процесса. Если давление  $P$  или расход  $G$  выходят за установленные пределы, срабатывают

автоматические устройства защиты, отключающие электропитание плазмотрона и прекращающие подачу газа от компрессора. При отключении плазмотрона срабатывает звуковая или световая сигнализация.

### 2.2.2. Закалка целевых продуктов

Чтобы сохранить целевые продукты, выходящие из плазмохимического реактора, необходимо предотвратить обратные, параллельные или последовательные реакции, ведущие к снижению концентрации целевых продуктов. Чаще всего для предотвращения нежелательных реакций применяют закалку – процесс быстрого снижения температуры системы до значений, при которых такие реакции невозможны [9, 10]. Так, исследования плазмохимического процесса получения ацетилена показали: достаточно опоздать с закалкой на 0,002 с, чтобы концентрация ацетилена в реакторе упала с 15,5 до 10 %.

Для сохранения целевых продуктов температуру необходимо снижать со скоростью, удовлетворяющей условию:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_H - T_K}{t(T)},$$

где  $T_H$ ,  $T_K$  – начальная и конечная температура соответственно;

$$t(T) = \frac{1}{k_3(T)},$$

где  $k_3(T)$  – константа скорости,  $\text{с}^{-1}$ .

Характерная продолжительность плазмохимических реакций составляет 0,02...0,05 с, поэтому скорость охлаждения (закалки) должна быть очень высокой ( $10^5 \dots 10^8$  К/с).

По закону Аррениуса, с уменьшением температуры скорость химических реакций экспоненциально уменьшается. Поэтому скорость закалки должна быть максимальной в начале процесса, но может быть очень низкой в конце. Таким образом, при организации закалки необходимо обеспечить не просто среднюю скорость закалки в некотором диапазоне температур, но и выдержать определенную закономерность снижения температуры. Нарушение этой закономерности в одном температурном диапазоне не может быть компенсировано увеличением скорости закалки в другом диапазоне температур. Так, при скорости закалки  $10^8$  К/с оксида азота (II) сохраняется 95 %, при  $10^6$  К/с – 85 %, а при  $10^6$  К/с – только 63 % NO.

**Закалка твердой фазой.** При закалке твердой фазой сток теплоты осуществляется через поверхность раздела фаз. Поверхность может быть сплошной, как, например, в поверхностных теплообменниках, или представлять собой сумму поверхностей дисперсных частиц.

**Закалка в поверхностном теплообменнике.** Этот вид закалки предпочтителен в случаях, когда необходимо предотвратить непосредственный контакт продуктов реакции с охлаждающим агентом. Теплообменники состоят из каналов различного поперечного сечения с водоохлаждаемыми стенками. Теплота от охлаждаемого газа передается воде через стенку. Необходимый для закалки расход воды определяют из теплового баланса:

$$G_{\Gamma}(H_{H} - H_{K}) = G_{B}C_{B}(T_{R} - T_{H}),$$

где  $G_{\Gamma}$ ,  $G_{B}$  – расходы газа и воды соответственно;  $H_{H}$ ,  $H_{K}$  – энтальпии газа до и после закалки соответственно;  $C_{B}$  – теплоемкость воды, вычисленная при средней температуре;  $T_{K}$ ,  $T_{H}$  – задаваемая из условий эксплуатации конечная и начальная температуры воды соответственно.

Скорость закалки прямо пропорциональна коэффициенту теплопередачи от газа к воде:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{\Gamma}} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_{B}}},$$

где  $\alpha_{\Gamma}$ ,  $\alpha_{B}$  – коэффициенты теплоотдачи от газа к стенке и от стенки к воде соответственно;  $\delta$  – толщина стенки;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности материала стенки.

Поскольку отношения  $\delta/\lambda$  и  $1/\alpha_{B}$  значительно меньше, чем  $1/\alpha_{\Gamma}$ , то можно считать, что  $k \approx \alpha_{\Gamma}$ . Тогда расчет процесса закалки в поверхностном теплообменнике сводится к определению закономерностей теплообмена горячего газового потока с холодными стенками канала.

Темп снижения температуры реакционных газов при течении в одиночном канале с охлаждаемыми стенками может быть определен по уравнению, полученному экспериментально:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right) = 0,117 \frac{v}{d} \cdot \frac{1}{\text{Re}^{\frac{m}{1-n}}} \cdot \frac{T_{\Gamma_1} - T_{\Gamma_2}}{\left(\frac{T_{\Gamma_1} - T_{\Gamma_2}}{T_{\Gamma_1} - T_{CT}}\right)^{\frac{n}{1-n}}},$$

где  $v$  – скорость газового потока;  $d$  – диаметр канала;  $T_{\Gamma_1}$ ,  $T_{\Gamma_2}$  – температуры газового потока до и после закалки соответственно;  $T_{CT}$  – температура стенки.

Скорость закалки, рассчитанная по приведенному выше уравнению, достигает  $10^6$  К/с. При этом наибольшая интенсивность соответствует скоростям потока более 600 м/с.

Скорость закалки можно повысить, заменив продольное обтекание поверхности газом поперечным.

**Закалка дисперсной твердой фазой** заключается в том, что в газовый поток вводят твердые частицы тугоплавких материалов. Энергия газового потока расходуется на нагрев частиц. Чем мельче частицы, тем больше их удельная поверхность и выше скорость закалки. При закалке твердыми частицами, в отличие от закалки жидкостью, не происходит разбавления продуктов реакции, однако возникает трудная задача вывода частиц из газового потока.

Массовый расход твердой фазы, необходимой для закалки, можно найти из уравнения теплового баланса:

$$G_{\Gamma}C_{\Gamma}(T_{\text{н}} - T_{\text{к}})_{\Gamma} = G_{\text{т}}C_{\text{т}}(T_{\text{к}} - T_{\text{н}})_{\text{т}},$$

где  $G$  – массовый расход;  $C$  – средняя теплоемкость;  $T$  – температура; индексы:  $\Gamma$  – газ,  $\text{т}$  – твердая фаза,  $\text{н}$  – начальная,  $\text{к}$  – конечная.

Для определения скорости закалки необходимо решить совместно систему уравнений теплопередачи и газовой динамики. Течение двухфазного потока описывается системой дифференциальных и алгебраических уравнений [10].

На рис. 48 изображены рассчитанные зависимости температуры газа от времени при различных значениях диаметра частиц  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  для процесса закалки продуктов пиролиза метана в азотной плазме при получении циановодорода и ацетилена.

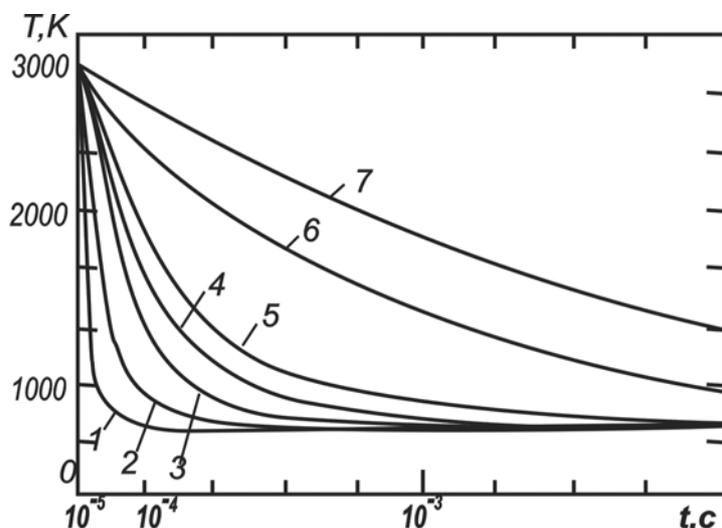


Рис. 48. Изменение температуры газа во времени при диаметре частиц, мкм:  
1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 100; 7 – 150

Из рисунка видно, что дисперсность порошка, вводимого в закалочную зону, существенно влияет на профиль и скорость закалки. Так, при диаметре частиц  $d = 10^{-5}$  м газовая смесь охлаждается более интенсивно (средняя скорость закалки в интервале температур 3000...1000 К равна  $2,3 \cdot 10^7$  К/с) по сравнению с охлаждением частицами  $d = 10^{-4}$  м ( $7,4 \cdot 10^6$  К/с).

Конечная температура частиц не превышает 450 К. Из расчетов также следует, что на скорость закалки существенно влияет массовая концентрация твердого компонента.

Необходимую скорость закалки можно получить, варьируя дисперсностью вводимого в закалочную зону порошка и его концентрацией в зависимости от начальной температуры и скорости газового потока. В расчетах допускалось, что температура поверхности частицы равна ее среднемассовой температуре. Такое допущение справедливо при  $Bi < 0,2$ .

**Закалка жидкой фазой.** При взаимодействии газа с жидкостью достигается высокая скорость закалки, поскольку сток теплоты происходит сразу по двум каналам: энергия газа расходуется на нагревание жидкости и ее испарение. При прочих равных условиях скорость закалки прямо пропорциональна поверхности контакта фаз. Для создания развитой поверхности контакта одну из фаз диспергируют.

Необходимый для закалки расход жидкости определяют из теплового баланса:

$$G_{\Gamma}(I_{Н} - I_{К}) = G_{Ж}(I_{П} - I_{Ж}),$$

где  $G$  – массовый расход;  $I$  – энтальпия; индексы:  $\Gamma$  – газ,  $Ж$  – жидкость,  $П$  – пар,  $Н$  – начальная,  $К$  – конечная.

Энтальпию пара определяют при конечной температуре закалки; энтальпию жидкости – при ее начальной температуре.

Недостатком закалки жидкостью является разбавление продуктов реакции образующимся паром. Относительно низкие температуры жидкости и образующегося пара затрудняют рекуперацию теплоты. Однако если в качестве закалочной жидкости применять сырье, то можно получить дополнительное количество целевого продукта.

**Закалка диспергированной жидкостью.** Жидкость диспергируют механическими или пневматическими форсунками. Удельная поверхность капель (поверхность, отнесенная к массе жидкости) увеличивается с уменьшением размера капель, так как поверхность сферы пропорциональна квадрату радиуса, а объем – его кубу. Поэтому следует стремиться к уменьшению диаметра капель. При диспергировании воды форсунками минимальный диаметр капель составляет 30 мкм.

При определении скорости закалки распыленной жидкостью необходимо учитывать взаимодействие обеих фаз, то есть влияние тепло- и массообмена при испарении частиц на газодинамику потока. Для расчета скорости закалки можно использовать теорию одномерного течения двухфазной смеси с фазовыми переходами [10].

На рис. 49 приведены результаты расчетов процесса закалки продуктов пиролиза метана в азотной плазме распыленной водой.

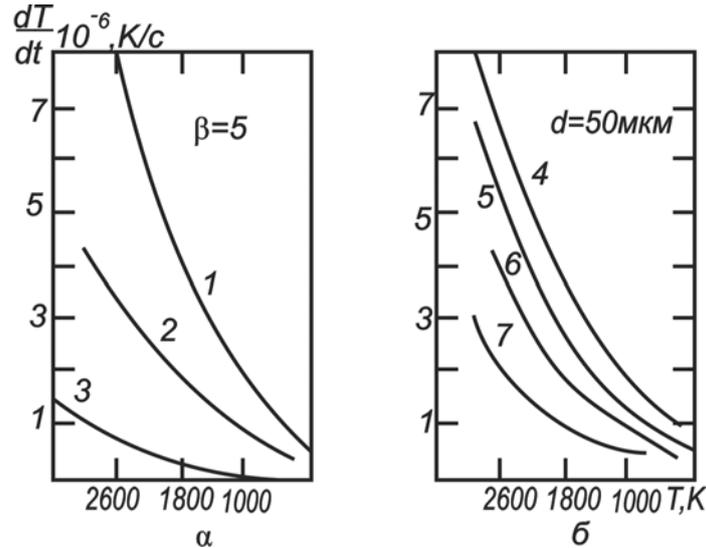


Рис. 49. Зависимость скорости закалки от температуры для разных значений  $d(a)$  и  $\beta(b)$ :

1 –  $d=30$  мкм; 2 –  $d=50$  мкм; 3 –  $d=100$  мкм; 4 –  $\beta=9$ ; 5 –  $\beta=7$ ; 6 –  $\beta=5$ ; 7 –  $\beta=3$

Расчеты показывают, что скорость охлаждения газового потока мало зависит от начальной скорости газа. Более существенно сказываются на профиле и скорости снижения температур начальный диаметр капли  $d_1$  и отношение массового расхода жидкости к газу  $\beta$ . Изменяя эти величины, можно получить необходимые профиль и скорость снижения температуры газа. Увеличивать скорость закалки целесообразнее посредством уменьшения  $d_1$ , поскольку это не приводит к росту расхода жидкости.

Из рис. 2 следует, что скорость закалки распыленной водой достигает  $10^5 \dots 10^7$  К/с, причем в начале процесса скорость закалки может быть на порядок выше, чем в конце.

**Закалка диспергированием газовой фазы.** Сравнительно высокой скорости закалки достигают при барботаже продуктов реакции через слой жидкости. Если в качестве закалочной жидкости служит сырье, то можно за счет использования избыточной тепловой энергии газового потока получить дополнительное количество целевых продуктов.

Пузырьковый режим истечения наблюдается при небольших расходах газа через отверстие. Над отверстием образуются независимо друг от друга пузырьки, которые, достигнув определенного размера, отрываются от кромки.

Обнаружено три характерных режима образования пузырьков:

- **Статический.** При малых расходах газа через отверстие пузырьки образуются при квазистатических условиях, то есть под действием подъемной силы и силы поверхностного натяжения. При равенстве этих сил пузырек отрывается.

- **Динамический.** Повышение расхода газа приводит к увеличению как размеров пузырьков, так и частоты их образования. В динамической области частота образования пузырьков с увеличением скорости газового потока асимптотически приближается к постоянному значению. Причем начинается попарное взаимодействие пузырьков в слое жидкости. По мере увеличения скорости газового потока место встречи взаимодействующих пузырьков приближается к плоскости отверстия. При определенной скорости газового потока образующиеся пузырьки взаимодействуют непосредственно около отверстия.
- **С постоянной частотой.**

Скорость всплытия больших пузырьков (диаметром более  $5 \cdot 10^{-3}$  м) постоянна и находится в пределах 0,3 м/с.

В случае барботажа дымовых газов с температурой 873...2073 К через слой жидкости предложено уравнение для определения коэффициента теплоотдачи со стороны газа:

$$\alpha = \frac{3}{2} \lambda \sqrt{\frac{11\omega_{ж}}{140vx}},$$

где  $x$  – коэффициент теплопроводности газа;  $w_m$  – скорость невозмущенного потока жидкости, равная скорости всплытия пузырька;  $v$  – кинетический коэффициент вязкости газа;  $x$  – координата в направлении движения.

Основное снижение среднemasсовой температуры газа происходит в период образования пузырька. Режим пузырькового течения может быть рекомендован при определенных условиях как один из возможных вариантов закалки продуктов реакции с частичным использованием теплоты для дополнительного получения целевых продуктов. Скорость закалки при этом достигает  $10^4 \dots 10^6$  К/с.

Закалочное устройство барботажного типа показано на рис. 50.

Продукты реакции через патрубок 1 подаются в слой закалочной жидкости. Скорость закалки увеличивается с уменьшением диаметра пузырьков, поэтому газовый поток дробят на распределительной решетке 2. Образовавшаяся парогазовая смесь через патрубок 3 поступает в конденсатор 4. Газ отделяется в сепараторе 5, а жидкость через патрубок 6 вновь возвращается в емкость 7. Патрубок 8 служит для слива жидкости. Закалка продуктов происходит за счет расходования их энергии на испарение жидкости. Однако практическое использование этой энергии затруднено из-за относительно низкой температуры конденсации.

**Закалка газовой фазой.** Подмешивая холодный газ к горячим продуктам реакции, можно понизить температуру последних до безопасного уровня. Массовый расход холодного газа находим из теплового баланса:

$$G_1(I_{1H} - I_{1K}) = G_2(I_{2K} - I_{2H}),$$

где  $G_1, G_2$  – массовые расходы горячего и холодного газа соответственно;  $I$  – энтальпия газа; индексы: н – начальная; к – конечная.

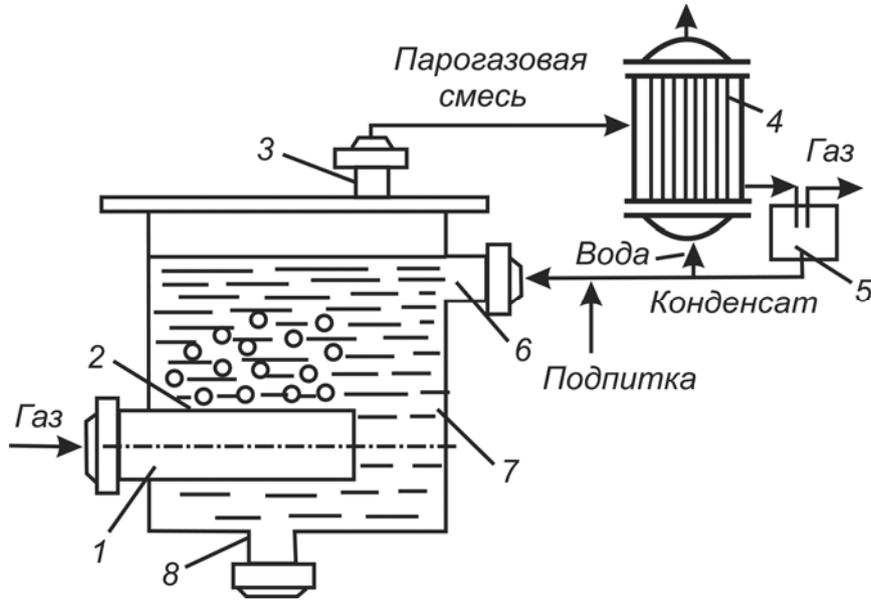


Рис. 50. Закалочное устройство барботажного типа

Конечная энтальпия газов соответствует конечной температуре закалки, обеспечивающей термодинамическую устойчивость целевых продуктов.

Скорость закалки лимитируется скоростью смешения. Для достижения высокой скорости закалки необходимо обеспечить эффективное смешение. Закалка производится подачей холодных струй в горячий поток продуктов реакции (рис. 51).

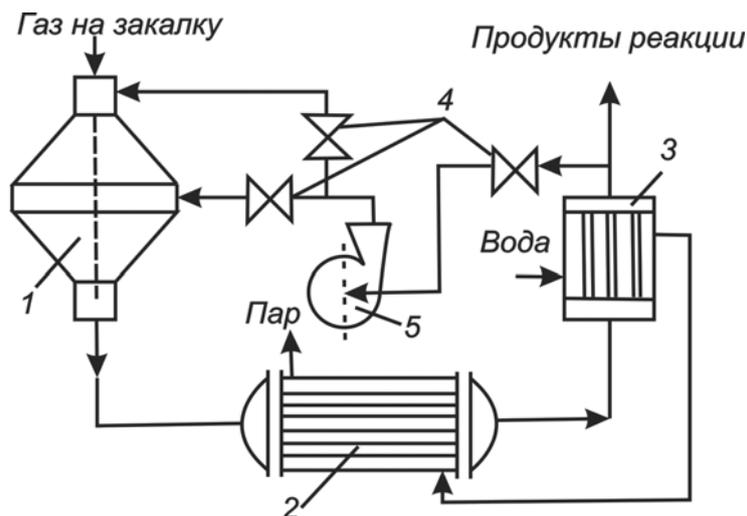


Рис. 51. Схема закалки газом:

1 – закалочное устройство, 2 – котел-утилизатор, 3 – подогреватель воды, 4 – задвижки, 5 – газодувка

Среднюю скорость закалки можно определить так:

$$Y = \frac{T_H - T_K}{t},$$

где  $T_H$ ,  $T_K$  – начальная и конечная температуры продуктов реакции соответственно;  $t$  – продолжительность смешения, равная:

$$t = L/W,$$

где  $L$  – длина зоны закалки;  $W$  – средняя скорость газа в зоне закалки:

$$W = 4V/(\pi D^2),$$

где  $V$  – объемный расход газа, проходящего через закалочную зону;  $D$  – диаметр закалочного канала.

Длина зоны закалки будет наибольшей при соосной подаче холодных струй и наименьшей – при встречной. Технически удобна радиальная подача холодных струй. При такой подаче  $L \leq 3,2D$ .

Недостатком рассматриваемого способа закалки является **разбавление** продуктов реакции закалочным газом. Эффективность закалки повышается, когда в качестве закалочного газа используют охлажденные продукты реакции. Во всех других случаях необходимо подбирать хладоагент, химически совместимый с целевыми продуктами.

**Газодинамическая закалка.** В соответствии с уравнением сохранения энергии (уравнением Бернулли) при адиабатическом течении сумма полной энтальпии и кинетической энергии газа в любом сечении канала остается постоянной:

$$I_{II} + A \frac{W^2}{2g} = const,$$

где  $I_{II}$  – полная энтальпия газа;  $A$  – переводной множитель;  $W$  – линейная скорость газа;  $g$  – ускорение свободного падения.

Следовательно, если учесть скорость газа при адиабатическом расширении, то тепловая энергия газа будет переходить в кинетическую и газ будет охлаждаться.

Если газ, ускоренный в результате адиабатического расширения, вновь адиабатически затормозить, то кинетическая составляющая полной энергии газа снова превратится в тепловую энергию и в энергию давления. При этом газ приобретает так называемую температуру торможения. Полная энтальпия адиабатически заторможенного потока газа и его температура (температура торможения) будут равны его начальной энтальпии и начальной температуре.

Расчеты показывают, что для достижения темпа охлаждения  $10^6 \dots 10^8$  К/с газовый поток необходимо разгонять до сверхзвуковых

скоростей. В самом узком сечении сверхзвукового сопла (критическом сечении) скорость потока равна звуковой.

Совместное решение уравнения неразрывности потока и уравнения сохранения энергии приводит к зависимости:

$$\frac{T_{кр}}{T} = \frac{1 + \frac{k-1}{2} M^2}{1 + \frac{k-1}{2}}$$

где  $T_{кр}$  – температура в критическом сечении сопла,  $T$  – температура в произвольном сечении сопла,  $k$  – показатель адиабаты,  $M = W/a$  – число Маха (отношение скорости потока к скорости звука).

Для получения заданного числа Маха необходимо иметь достаточный запас давления в камере перед соплом.

Для определения скорости закалки в сверхзвуковом сопле предложено уравнение:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(T_{Г1} - T_{Г2}) \sqrt{\frac{2k}{k+1} gRT_{Г1}}}{d_k \left[ \sqrt[4]{\left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{2}{k+1}} \left(\frac{k-1}{k+1}\right) \frac{(T_{Г1}/T_{Г2})^{\frac{2}{k-1}}}{1 - T_{Г2}/T_{Г1}}} \right]} 2 \operatorname{tg} \alpha,$$

где  $T_{Г1}$ ,  $T_{Г2}$  – температура газового потока до и после закалки соответственно,  $d_k$  – критический диаметр сопла,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $k$  – показатель адиабаты.

Расчеты, проведенные для смеси водород – ацетилен, показали что в сверхзвуковом сопле темп снижения температуры достигает  $10^7 \dots 10^8$  К/с. Однако при этом требуются большой перепад давлений в сопле и дополнительные затраты энергии на сжатие газа.

Основным **недостатком** закалки продуктов плазмохимических реакций в сверхзвуковом сопле является **повышение** температуры газа по мере его торможения. По этой причине такой способ закалки может применяться только в комбинации с другими способами, препятствующими повышению температуры потока после достижения заданной степени охлаждения. Для этой цели можно использовать, например, систему, включающую в себя сверхзвуковое сопло и газовую турбину. В этом случае кинетическая энергия газа, ускоренного в сверхзвуковом сопле, расходуется на выполнение механической работы – вращение турбины. Схема такой системы показана на рис. 52.

Продукты реакции поступают на закалку в сверхзвуковое сопло  $1$ , где охлаждаются до заданной температуры за счет превращения тепловой энер-

гии в кинетическую при ускорении газового потока. Далее газ поступает на лопатки газовой турбины 2, где кинетическая энергия газа преобразуется в механическую, а затем и в электрическую, вырабатываемую генератором постоянного тока 3, соосно соединенным с турбиной. Полученная электроэнергия может быть вновь использована в плазматронах.

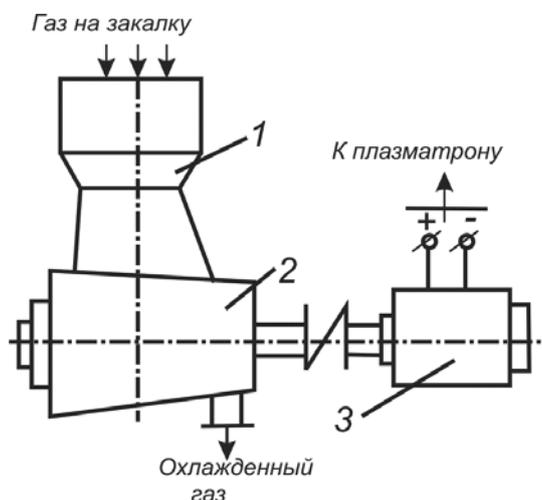


Рис. 52. Устройство для газодинамической закалки

**Сравнительная характеристика и выбор способа закалки.** Для того, чтобы наилучшим способом выбрать способ закалки, следует ответить на вопросы, главными из которых являются следующие:

- Какой должна быть скорость закалки?
- Каким должен быть закон изменения температуры во времени?
- Допускается ли разбавление продуктов реакции закалочной средой?
- Какой способ закалки дает лучшие возможности для использования тепловой энергии?

Важнейшим параметром является скорость закалки. Ниже приводятся характерные значения скорости закалки для различных способов закалки:

Способ закалки	К/с
В поверхностном теплообменнике	$10^5 \dots 10^7$
Твердыми частицами	$10^6 \dots 10^7$
Распыленной жидкостью	$10^5 \dots 10^7$
Затоплением в жидкую фазу	$10^4 \dots 10^5$
Смешением газов	$10^5 \dots 10^6$
Газодинамический	$10^6 \dots 10^8$

Из приведенных данных видно, что максимальная средняя скорость достигается при закалке твердыми и жидкими частицами, а также при газодинамической закалке; минимальная – при затоплении в жидкой фазе.

### 1.2.3. Выделение целевых продуктов

Сравнительно редко все входящие в плазмохимический реактор вещества без остатка превращаются в целевые продукты. Часто на выходе из реактора имеют смесь, состоящую из целевых продуктов (твердых, жидких или газообразных), побочных продуктов, непрореагировавшего сырья и плазмообразующего газа. На стадии разделения идет выделение целевых и побочных продуктов, выделение и возвращение в цикл непрореагировавшего сырья и плазмообразующего газа. При выборе системы разделения необходимо учитывать фазовое состояние целевого продукта и специфику продуктов плазмохимического синтеза: высокую дисперсность частиц, их большую концентрацию в газе и др.

**Разделение системы газ – твердое вещество.** При переработке сырья в плазменных струях целевой продукт часто получают в виде частиц размером менее  $10^{-6}$  м. Система, состоящая из твердых частиц, взвешенных в газе, называется пылью. Отделение высокодисперсных целевых продуктов от газовой фазы – одна из важных и трудных технологических задач. Наиболее распространенные способы разделения системы газ – твердое вещество представлены в табл. 1.

Таблица 1

*Сравнительная характеристика способов разделения системы газ – твердое вещество*

Способ разделения	Размеры частиц, мкм	Максимальное содержание частиц в газе, кг/м <sup>2</sup>	Степень очистки, %
Разделение под действием сил инерции	10	0,4	70 ... 95
Фильтрация	1	0,02	98 ... 99
Мокрое пылеулавливание	0,5	0,3	95 ... 99
Разделение под действием электростатических сил	0,005	0,05	95 ... 99

**Разделение под действием инерционных сил.** Наиболее широко применяемыми аппаратами для инерционного разделения запыленных газов являются циклоны (рис. 35).

Запыленный газ входит в камеру тангенциально. Под действием сил инерции частицы пыли движутся к наружной стенке циклона, где осаждаются в приемник. Минимальный размер частиц, которые должны быть отделены от газа в циклоне, определяется по уравнению:

$$D_{\min} = \left[ \frac{9\eta B}{\pi n W (\rho_T - \rho_G)} \right]^{0,5},$$

где  $n$  – число оборотов, совершаемое потоком газа в циклоне,  $n = 5 \dots 10$ .

Эффективность улавливания частиц разного размера циклонами (так называемая фракционная эффективность) может быть найдена с помощью рис. 54.

Критический размер частицы (то есть размер, соответствующий фракционной эффективности 0,5) рассчитывается по уравнению:

$$D_{кр} = \left[ \frac{9\eta B}{2\pi n' W (\rho_T - \rho_G)} \right]^{0,5},$$

где  $n'$  – эффективное число оборотов, совершаемое газом в циклоне,  $n' \approx n$ . Рекомендуемая скорость газа на входе  $W = 20 \dots 30$  м/с.

Размеры циклона являются функцией его диаметра (см. рис. 53):

$$B = 0,25D; D_B = 0,5D; H = 0,5D; L_{Ц} = 2D; L_K = 2D; d = 0,26D; S = 0,125D.$$

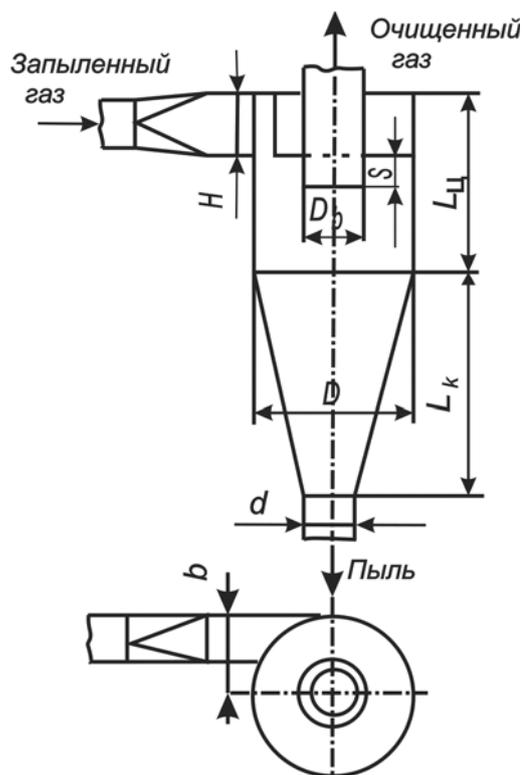


Рис. 53. Циклон

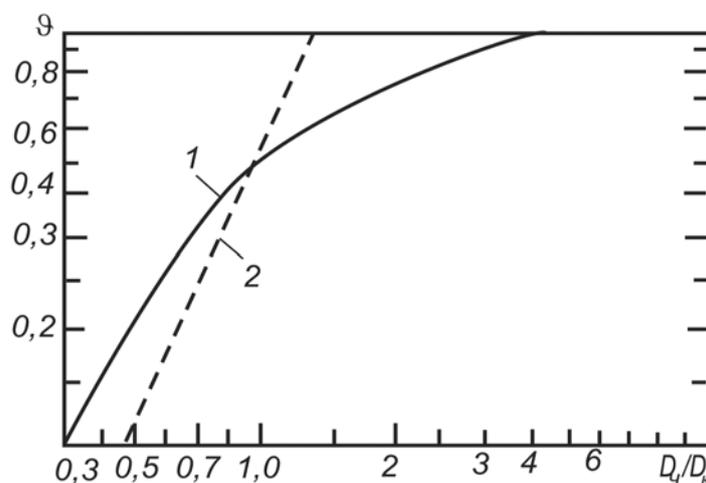


Рис. 54. Эффективность улавливания пыли циклонами

Циклоны из углеродистых сталей работают при температуре не более 673 К, из жаростойких сталей – до 1273 К. Гидравлическое сопротивление циклонов составляет 400...700 Па. Циклоны эффективны для улавливания частиц диаметром 10...100 мкм. Однако, если частицы склонны к агломерации или их концентрация превышает 0,23 кг/м<sup>3</sup>, высокая эффективность улавливания (98 %) достигается для частиц диаметром 0,1...2,0 мкм.

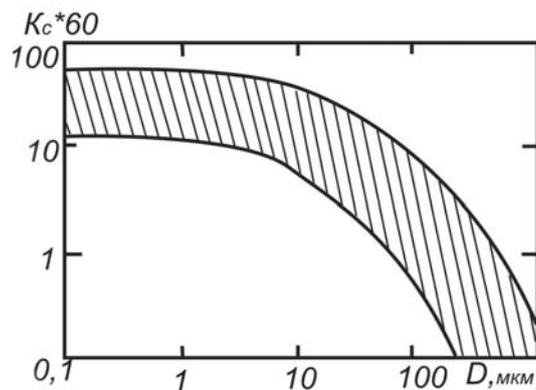


Рис. 55. График для определения коэффициента  $K_C$

**Фильтрация.** При фильтрации газы, содержащие взвешенные твердые частицы, проходят пористые перегородки, пропускающие газ и задерживающие на своей поверхности твердые частицы. Для улавливания высокодисперсных продуктов плазмохимических реакций применяют фильтры с гибкими и жесткими фильтрующими перегородками. В качестве гибких фильтрующих перегородок применяют ткани из натуральных и синтетических материалов, а также металлоткани. Фильтры с жесткими перегородками изготавливают из пористой керамики и металлокерамики.

Движущей силой процесса фильтрации является разность давлений по обе стороны фильтрующей перегородки. Гидравлическое сопротивление фильтра:

$$\Delta P = \Delta P_{\Pi} = \Delta P_C,$$

где  $\Delta P_{\Pi}$  – сопротивление фильтрующей перегородки;  $\Delta P_C$  – сопротивление слоя осажденной на перегородке пыли.

Гидравлическое сопротивление гибких фильтрующих перегородок обычно не превышает 1,5...2,5 кПа.

Гидравлическое сопротивление в слое осажденной пыли:

$$\Delta P_C = K_C \eta C v^2 t,$$

где  $K_C$  – коэффициент сопротивления;  $\eta$  – вязкость потока;  $C$  – концентрация твердой фазы во входящем газовом потоке;  $v$  – скорость движения потока сквозь ткань;  $t$  – время.

Это равенство дает увеличение перепада давления вследствие накопления пыли за время  $t$ . Величину  $K_C$  можно определить по графику (рис. 55).

Наибольшее распространение для улавливания пыли получили рукавные фильтры с гибкими фильтровальными перегородками (рис. 56).

Запыленный газ поступает в корпус 1 под разделительную решетку 2, на патрубках которой укреплены рукава диаметром 0,125...0,2 м и дли-

ной 2,5...5 м. Газ проходит через фильтрующий элемент (рукав) 3 и удаляется из аппарата, а пыль оседает на внутренней поверхности рукава.

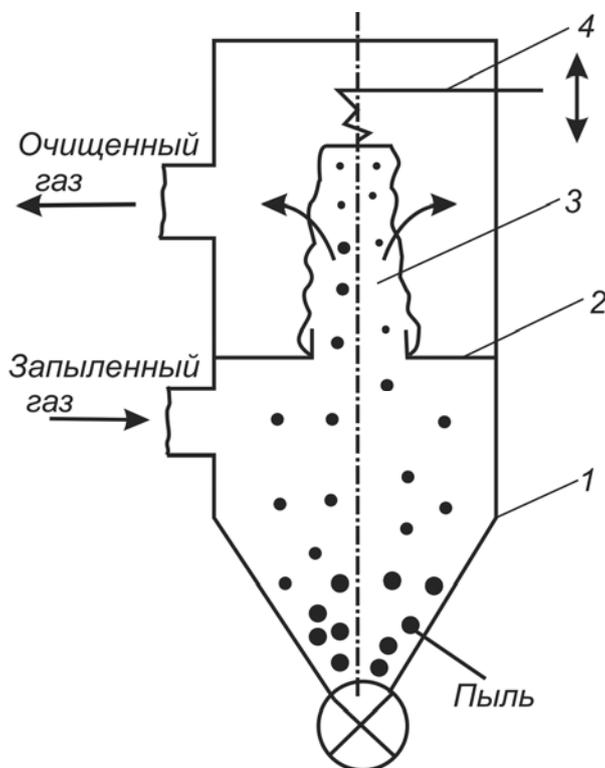


Рис. 56. Рукавный фильтр

Удаление слоя порошка с поверхности производится при помощи встряхивающего устройства 4 или подачи сжатого газа в направлении, противоположном движению запыленного газа. В этот момент подача запыленного газа переключается на параллельно работающий фильтр. Регенерация производится автоматически, когда гидравлическое сопротивление ткани достигает 2...2,5 кПа.

Если адгезия порошка к фильтровальной перегородке невелика, для его удаления можно использовать вибраторы, закрепленные на корпусе фильтра. Поскольку пылегазовый поток, выходящий из плазмохимического реактора, имеет повышенную температуру и часто содержит агрессивные вещества, хорошим материалом для изготовления фильтровальных перегородок является металлическая сетка, серийно выпускаемая промышленностью.

Металлические сетки изготавливают из коррозионностойкой стали марок: X18H9, X18H9T, X17H13M2T, а также из меди, латуни, никеля и монели НМЖНЦ 28–2. Сетки из хромоникелевой стали X18H9T отличаются повышенной жаропрочностью, хорошей свариваемостью, полной немагнитностью, высокой коррозионной стойкостью.

Сетки саржевого переплетения, по сравнению с гладкими, характеризуются более высокой задерживающей способностью по отношению к твердым частицам.

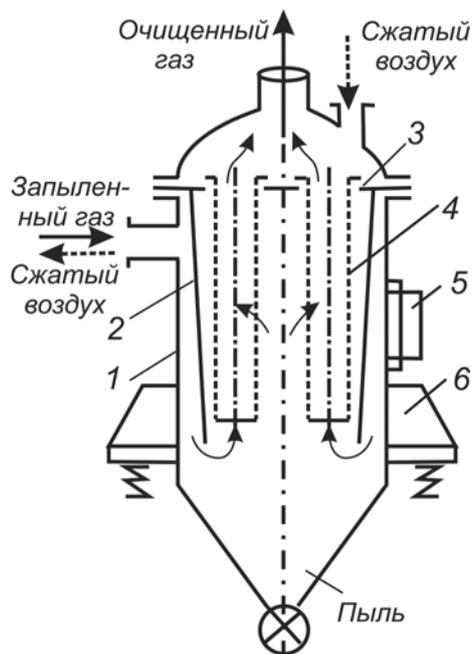
Стеклоткани устойчивы против разрушающего воздействия сернистых и других агрессивных газов, за исключением фтора и его соединений. Однако они менее долговечны, чем металлоткань, поскольку плохо работают на изгиб. Поэтому для удаления осевшей пыли вместо механического встряхивания применяют обратную продувку стеклоткани воздухом или очищенным газом.

Жесткие фильтровальные перегородки, изготавливаемые из керамических и металлокерамических материалов, устойчивы к действию высоких температур, агрессивных сред и повышенных давлений. Такие фильтры обладают высокой задерживающей способностью по отношению к самым мелким частицам и способны работать при температурах, превышающих 1300 К.

На керамических и металлокерамических фильтрах проявляется эффект глубинной фильтрации – часть порошка проникает в поры. Это способствует сравнительно быстрому засорению фильтра. Общим недостатком таких фильтров является трудность удаления осадка с фильтрующей поверхности и очистки засоренных пор.

Металлокерамические фильтры обладают высокой механической прочностью и при своевременной очистке пор (например, обратной продувкой воздухом, растворением осадка кислотами) такие фильтры служат до пяти лет. Применение металлокерамических фильтров сдерживается ограниченными размерами фильтрующих элементов и сравнительно высокой их стоимостью. В фильтрах комбинированного типа для уменьшения нагрузки на фильтровальную перегородку используется принцип отделения пыли под действием сил инерции (рис. 57).

Запыленный поток вводится тангенциально в расширяющийся книзу кольцевой зазор между корпусом фильтра 1 и коническим элементом 2. Под действием инерционных и гравитационных сил часть порошка оседает в нижней части фильтра. Другая часть порошка задерживается на наружной поверхности фильтровальных элементов 4, установленных в разделительной решетке 3. Очищенный газ удаляется через патрубок в крышке фильтра. Регенерация фильтра производится встречным потоком сжатого воздуха (или другого газа). Во время регенерации подача запыленного газа производится на параллельно работающий фильтр. Если частицы отделяемого продукта относительно крупные, плотные и не склонны к агломерации (например, порошок вольфрама, полученный восстановлением в плазме) регенерировать фильтр можно вибратором 5, закрепленным на корпусе аппарата. При этом опоры 6 фильтра должны быть установлены на амортизаторы.



*Рис. 57. Конструкция фильтра комбинированного типа с жесткими и полужесткими фильтровальными перегородками*

Чтобы фильтровальные перегородки не забивались, при работе фильтра необходимо поддерживать температуру газового потока выше точки его росы. Для уменьшения нагрузки на фильтр целесообразно включать его последовательно с циклоном.

**Мокрое пылеулавливание.** Этот метод выделения твердой фазы из газов целесообразен тогда, когда возможен ее контакт с жидкостью. Преимуществом мокрого пылеулавливания является одновременное интенсивное охлаждение продуктов плазмохимических реакций и конденсации паров, содержащихся в газовом потоке. Таким образом, аппарат для мокрого пылеулавливания одновременно может выполнять функцию закалочного устройства. Для разделения сильно запыленных газов используют барботажные пылеуловители, в которых газ взаимодействует с подвижной пеной, что обеспечивает высокую степень его очистки.

Барботажный пылеуловитель (рис. 58) представляет собой камеру 1, внутри которой находится одна или несколько перфорированных тарелок 4. Вода или другая жидкость через патрубок 3 поступает на тарелку, а запыленный газ подается через патрубок 2 под тарелку. Проходя через отверстия в тарелке, газ барботирует через слой жидкости, превращая ее в пену.

В слое пены пыль поглощается жидкостью, большая часть которой (~60 %) удаляется через регулируемый перелив 5. Оставшаяся жидкость проваливается через отверстия в тарелке и улавливает более крупные частицы. Образующуюся суспензию удаляют через патрубок 6.

Охлаждение газа ниже температуры конденсации находящихся в нем паров жидкости способствует увеличению массы пылинок, играющих роль центров конденсации, и обеспечивает выделение их из газа. Если улавливаемые частицы находятся в высокодисперсном состоянии и не смачиваются жидкостью, то для улучшения смачиваемости частиц и увеличения степени очистки к используемой жидкости добавляют поверхностно-активные вещества. Схема узла мокрого пылеулавливания представлена на рис. 59.

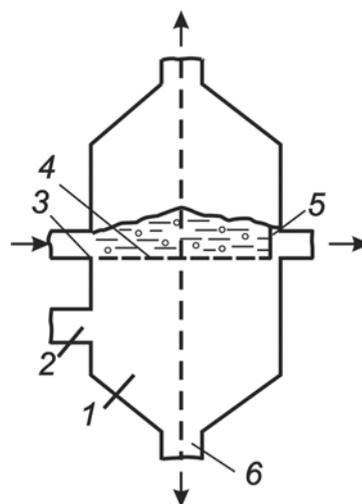


Рис. 58. Схема барботажного (пенного) пылеуловителя

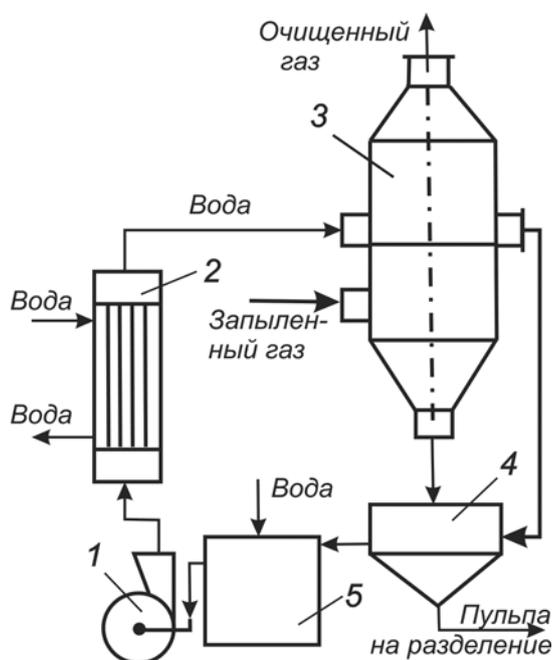


Рис. 59. Схема узла мокрого пылеулавливания:  
1 – насос; 2 – теплообменник; 3 – пылеуловитель;  
4 – отстойник; 5 – промежуточная емкость

**Разделение под действием электростатических сил** эффективно для разделения систем газ – твердое вещество при относительно низкой концентрации мелкодисперсной пыли. Достоинствами способа являются высокая эффективность улавливания и возможность разделять как сухие, то есть не содержащие влаги, системы, так и системы, в которых наряду с твердой фазой присутствует жидкая, образующаяся в результате конденсации паров.

Основными недостатками являются относительно высокие амортизационные и эксплуатационные затраты, повышенные требования к безопасной работе с высоким напряжением и взрывоопасными видами пыли.

Физические основы процесса заключаются в том, что запыленный газ, проходящий в пространстве между электродами, ионизируется, в результате чего содержащиеся в нем частицы приобретают электрический заряд. Под действием электрического поля заряженные частицы перемещаются к противоположно заряженным электродам, на поверхности которых они разряжаются и удаляются из межэлектродного пространства. Для предотвращения электрического пробоя и короткого замыкания электродов ионизацию газа создают в неоднородном электрическом поле, помещая один из электродов внутри трубы или между пластинами (рис. 60).

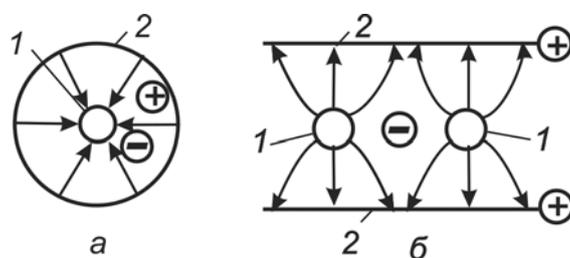


Рис. 60. Неоднородное электрическое поле при трубчатых (а) и пластинчатых (б) электродах

Коронный разряд сопровождается появлением электрического тока относительно малой величины (обычно от 0,1 до 0,5 мА/м<sup>2</sup> осадительного электрода). Напряжение между электродами должно быть достаточным для создания коронного разряда у внутреннего электрода, где напряженность электрического поля выше, и недостаточным для электрического пробоя промежутка между электродами. Напряженность электрического поля составляет (0,15...0,6) × 10<sup>6</sup> В/м. Вследствие большей подвижности электронов и отрицательных ионов, образующихся в зоне коронного разряда, увеличивается вероятность передачи ими отрицательного электрического заряда взвешенным в газе частицам. Поэтому основная масса частиц приобретает отрицательный заряд и под действием электрического поля перемещается по положительно заряженному (осадительному) электроду, на поверхности которого частицы разряжаются, а затем удаляются.

Степень очистки газа в значительной степени зависит от электропроводимости пыли. Хорошо проводящие ток частицы быстро перезаряжаются на электроде и кулоновскими силами могут быть вновь отброшены в газовый поток. При плохой проводимости частицы медленно отдают заряд, накапливаясь на поверхности электрода, отталкивают од-

но именно заряженные частицы, движущиеся к осадительному электроду. Для предотвращения вредного влияния осевшей на электродах пыли ее периодически удаляют встряхиванием или увеличивают ее проводимость путем увлажнения газа, не допуская, однако, снижения его температуры ниже точки росы (для сухих фильтров).

Скорость заряженных частиц составляет 60...100 м/с, скорость газа – 0,9...3 м/с. Диаметр осадительного электрода равен 0,15...0,3 м, длина 3...4 м, ширина пластинчатых электродов 0,9...1,8 м, диаметр коронирующего электрода из проволоки  $(1,5...2) \cdot 10^{-3}$  м.

Эффективность улавливания пыли пропорциональна количеству электрической энергии, переданной газу (рис. 61).

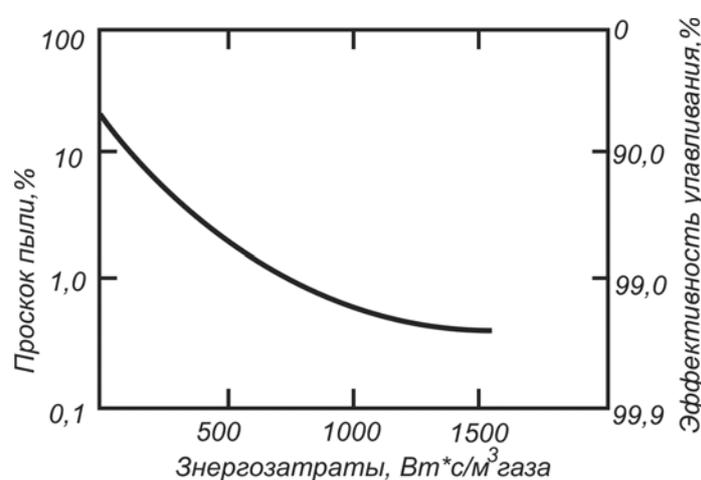


Рис. 61. Зависимость эффективности улавливания пыли от энергозатрат

Энергозатраты составляют 0,35...1,0 кВт на 1000 м<sup>3</sup>/ч запыленного газа.

Электрофильтры делятся на трубчатые, пластинчатые и одноступенчатые, в которых процессы ионизации газа и осаждения частиц пыли происходят в одной зоне, и двухступенчатые, в которых эти процессы разделены в пространстве. В сухих фильтрах пылеулавливание происходит при температуре выше точки росы, в мокрых производится улавливание пыли, увлажненной в результате конденсации паров.

Установка для электрической очистки газов (рис. 62) включает электрофильтр и источник электропитания, который состоит из регулятора напряжения 1, трансформатора 2, повышающего напряжение с 220/380 В до 30...100 кВ, и высоковольтного выпрямителя 3. Постоянный ток подводится к коронирующему 4 и осадительному 7 электродам, установленным в корпусе 6 электрофильтра. Коронирующие электроды из проволоки подвешивают на изоляторах 5.

Осадительные электроды выполняют из материалов, стойких к действию разделяемой системы. Эти электроды, имеющие форму труб или

пластин, присоединяют к положительному полюсу выпрямителя и заземляют. В одном корпусе может быть установлено несколько осадительных и коронирующих электродов. Запыленный газ пропускают между электродами, где он очищается. Частицы осаждаются на внутренней поверхности электродов и периодически удаляются. Рабочая температура фильтров не превышает 698 К, давление – 1 МПа.

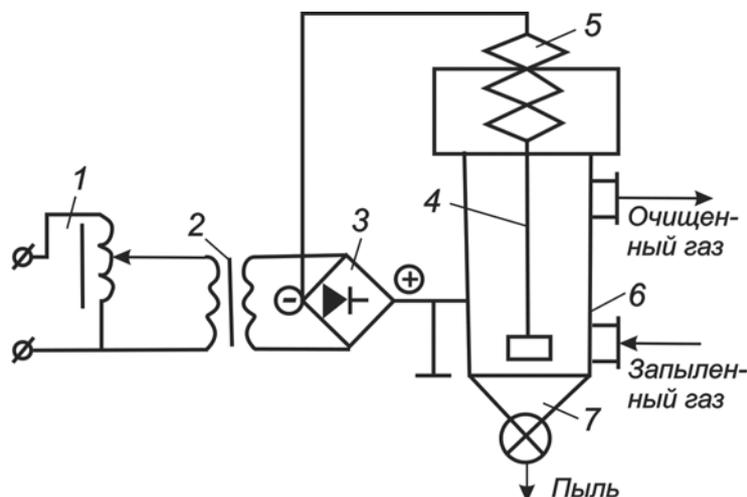


Рис. 62. Установка для электрической очистки газов

**Разделение системы газ – газ.** Системы газ–газ образуются при плазмохимическом синтезе продуктов, представляющих собой трудноконденсируемые газы. Примерами могут служить плазмохимический синтез оксида азота (II) в воздушной плазме, пиролиз природного газа с образованием ацетилена, синтез циановодорода в азотной плазме и др.

Основным методом разделения систем газ–газ является **сорбция**. Этот процесс заключается в избирательном поглощении отдельных компонентов из газовых смесей жидкими (абсорбция) или твердыми (адсорбция) поглотителями и в последующем их выделении (десорбция). Если поглощаемое вещество вступает в реакцию с поглотителем, то такой процесс называют хемосорбцией. Абсорбция – процесс высокопроизводительный, однако не обеспечивающий 100 % эффективности разделения. Адсорбция может обеспечить разделение 100 %, но производительность ее по выделяемому компоненту относительно невелика.

**Абсорбция.** Степень разделения (поглощение) при абсорбции можно определить из выражения:

$$\Theta = \frac{y_n - y_k}{y_n},$$

где  $y_n$ ,  $y_k$  – концентрация поглощаемого компонента (абсорбтива) в газовой смеси до и после абсорбции соответственно.

Количество поглощаемого абсорбента можно определить по одному из уравнений:

$$M = k_y F \Delta y_{cp},$$

$$M = k_x F \Delta x_{cp},$$

где  $k_y, k_x$  – коэффициенты массопередачи;  $F$  – поверхность контакта фаз;  $\Delta y_{cp}, \Delta x_{cp}$  – средняя логарифмическая разность концентраций по газовой и жидкой фазе соответственно.

**Абсорбция** осуществляется в аппаратах, называемых абсорберами. В зависимости от способа контактирования газа и жидкости различают абсорберы: насадочные, тарельчатые, полые, поверхностные и др. При проектировании абсорбционной установки необходимо определить скорость газового потока, состав газа, общее давление процесса и потери давления в абсорбере, минимальную степень извлечения абсорбируемых веществ и тип абсорбента. Насадочные абсорберы эффективны при диаметрах менее 0,6 м и относительно большом отношении  $\frac{L}{q}$ .

Тарельчатые абсорберы предпочтительнее применять при высокой производительности и относительно малых расходах абсорбента. Скорость газового потока в абсорбере составляет 50...75 % от критической скорости, при которой становится невозможным стекание жидкости. Типичная технологическая схема абсорбции представлена на рис. 63.

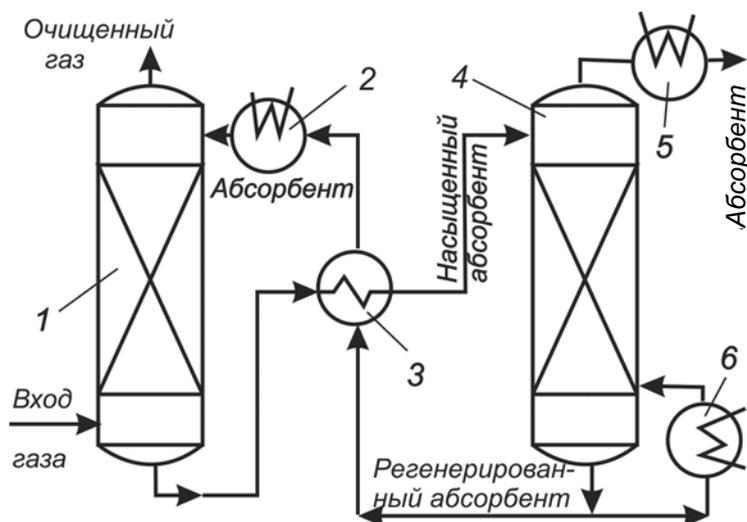


Рис. 63. Типичная технологическая схема абсорбции

Предварительно охлажденный после плазмохимического реактора газ подается в нижнюю часть абсорбера 1. Поднимаясь по колонне снизу вверх, он контактирует со стекающим навстречу абсорбентом, кото-

рый поглощает из газовой смеси абсорбат. Очищенный газ уходит из верхней части абсорбера, а насыщенный абсорбент подогревается в теплообменнике 3 и подается в верхнюю часть десорбера 4.

Выделившийся при десорбции абсорбтив удаляется из верхней части десорбера, а регенерированный абсорбент из нижней части десорбера возвращается в теплообменник 3, где охлаждается, отдавая теплоту насыщенному абсорбенту. После окончательного охлаждения в холодильнике 2 абсорбент поступает на орошение в верхнюю часть абсорбера. Для компенсации тепловых потерь при десорбции в схеме предусмотрен дополнительный подогрев части абсорбента в нагревателе 6. При необходимости абсорбтив охлаждают в холодильнике 5.

**Адсорбция.** При поглощении адсорбтива твердыми веществами (адсорбентами) достигается полное разделение газовых компонентов. Адсорбция так же, как и абсорбция, обратима. Поэтому при десорбции возможно выделение поглощенных веществ из адсорбента. В качестве адсорбентов применяют вещества с большой удельной поверхностью: силикагели, цеолиты, активные угли. Процесс проводят в адсорберах периодического или непрерывного действия.

Схема адсорбера периодического действия с неподвижным слоем адсорбента представлена на рис. 64.

Процесс адсорбции проходит в четыре стадии. Первая стадия – адсорбция. Газовая смесь подается в корпус 1 аппарата через патрубок 4, проходит через слой адсорбента 2 на решетке 7 и выходит через патрубок 8. Вторая стадия – десорбция. Подача газовой смеси прекращается, в аппарат через барботер 10 подается водяной пар. Смесь десорбируемого компонента и водяного пара удаляется через патрубок 3. Конденсат отводится через патрубок 9.

Третья стадия – сушка адсорбента. Перекрываются вход и выход водяного пара, после чего адсорбент сушится горячим воздухом, поступающим в аппарат через патрубок 4 и выходящим через патрубок 8. Четвертая стадия – охлаждение адсорбента. Прекращается подача горячего воздуха, после чего адсорбент охлаждается холодным воздухом, поступающим в аппарат через патрубок 4 и выходящим через патрубок 8. Патрубки 5 и 6 служат соответственно для загрузки и выгрузки адсорбента.

Разделение системы газ – газ в адсорбционной установке (рис. 65) производится следующим образом. В процессе адсорбции из газовой сме-

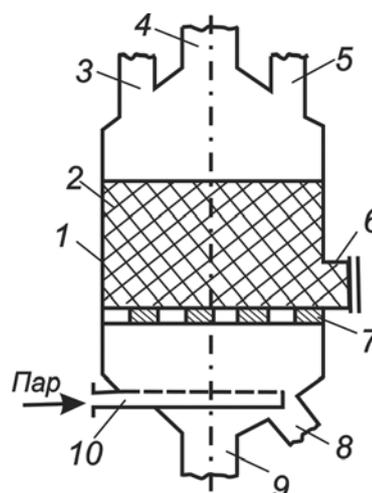


Рис. 64. Схема адсорбера периодического действия

си в адсорбере 3 поглощается адсорбтив. Для десорбции адсорбтив вместе с водяным паром подается в конденсатор 4. В сепараторе 5 конденсат отделяется. Сушка адсорбента производится воздухом, подаваемым вентилятором 1 через калорифер 2. Для охлаждения адсорбента воздух подается по отводной линии, минуя калорифер. Для обеспечения непрерывной работы установки в схеме должно быть предусмотрено не менее двух адсорберов, включаемых поочередно и работающих со сдвигом стадий.

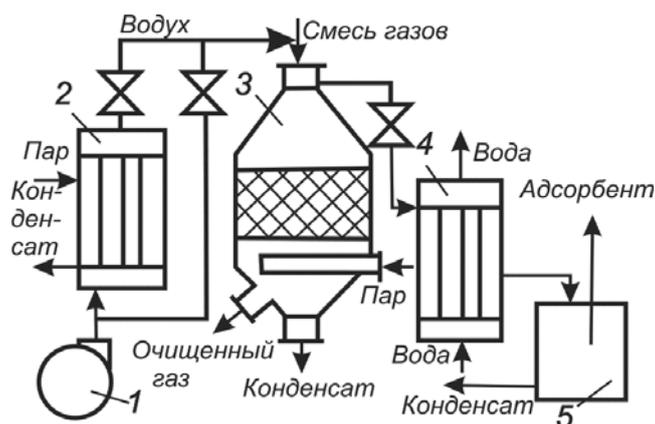


Рис. 65. Схема адсорбционной установки

### Вопросы для самоконтроля:

1. В чем основное различие квазиравновесных и неравновесных плазмохимических процессов?
2. Какие квазиравновесные плазмохимические процессы относятся к гомогенным, а какие к гетерогенным?
3. Каковы основные стадии плазмохимической технологии и их назначение?
4. От чего зависит выбор плазмообразующего газа?
5. Назовите основные способы дозирования сырья, подаваемого в плазмохимический реактор?
6. Назовите основные требования к процессу перемешивания сырья и плазмы в плазмохимическом реакторе.
7. Каковы условия образования стабильной и метастабильной фаз в процессе кристаллизации? Что является движущей силой процесса кристаллизации?
8. От чего зависит скорость нагревания твердых частиц плазмой?
9. Какие особенности необходимо учитывать при организации процесса закалки плазмохимических процессов?
10. В каких случаях применима закалка газовой фазой? Каковы ее достоинства и недостатки?
11. В каких случаях применима закалка жидкой фазой? Каковы ее достоинства и недостатки?
12. В каких случаях применима закалка диспергированием газовой фазы? Каковы ее достоинства и недостатки?

13. В каких случаях применима закалка твердой фазой? Каковы ее достоинства и недостатки?
14. В каких случаях применима газодинамическая закалка? Каковы ее достоинства и недостатки?
15. Какой способ закалки имеет лучшие возможности для использования тепловой энергии?
16. Перечислите способы разделения продуктов плазмохимических реакций. Что такое степень очистки?
17. В каких случаях оправдано применение циклонов? Каковы их достоинства и недостатки?
18. В каких случаях оправдано применение фильтрующих материалов? Каковы их достоинства и недостатки?

## 3. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ

### 3.1. Переработка газообразного сырья

**Переработка легколетучих соединений.** Летучие соединения после их испарения подают в реактор, где при взаимодействии с плазмой образуются целевые продукты. В качестве летучих соединений используют галогениды (хлориды, фториды, бромиды), карбонилы, элементоорганические соединения металлов и металлоидов, а также некоторые легко испаряющиеся оксиды. Этим методом получают нанодисперсные порошки простых и сложных соединений металлов: нитриды, карбиды, оксиды, сложные соединения и твердые растворы.

В плазмохимическом реакторе создаются особые условия, препятствующие конденсационному и коагуляционному росту частиц. Получению ультрадисперсных порошков способствует и наличие в плазме активных частиц, атомов и радикалов. Эти частицы снижают величину свободной энергии образования критических зародышей, что также способствует увеличению их числа.

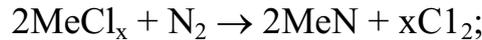
Отметим, что для плазмохимических процессов характерна высокая скорость снижения температуры в зоне охлаждения, которая также обуславливает повышение дисперсности частиц, фиксируя их размеры, полученные в области высоких температур.

Еще одна особенность свойств этих порошков заключается в их высокой активности, являющейся следствием высокой дисперсности и дефектной кристаллической структуры. Температура спекания снижается на 200...300 К, что позволяет значительно интенсифицировать процессы изготовления из этих порошков керамических изделий.

**Получение нитридов.** Нитриды элементов III и IV групп таблицы Менделеева имеют ряд свойств, представляющих интерес для создания новых материалов: сверхпроводимость, низкий температурный коэффициент сопротивления, высокие твердость и термостойкость. Керамические изделия, изготовленные на их основе, используют в качестве режущих пластин в электротехнике, электронике и других областях промышленного производства.

Известны следующие схемы организации процессов получения нанодисперсных нитридов металлов из хлоридов:

- термическая диссоциация в плазме азота:



- водородное восстановление в среде азота:



- восстановление в аммиачной плазме:



- восстановление хлорида в водороде и последующее азотирование аммиаком.

Для оценки эффективности этих технологических схем выполняют их термодинамический анализ.

Рассмотрим в качестве примера результаты термодинамических расчетов процесса плазмохимического получения нитрида титана. Нитрид титана представляет собой порошок желто-коричневого цвета. Покрытия из нитрида титана во много раз повышают износостойкость поверхностей. Температура перехода в сверхпроводящее состояние 4,85 К. Используется для изготовления специальных огнеупоров, абразивного инструмента, жаропрочных сплавов и покрытий.

На рис. 66 приведен равновесный состав продуктов данного процесса.

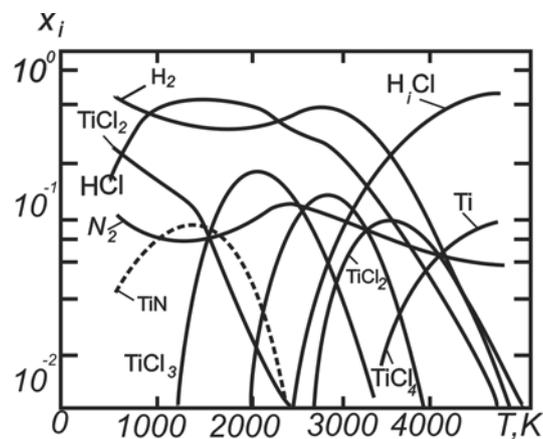


Рис. 66. Равновесный состав системы  $\text{Ti} - \text{Cl} - \text{H} - \text{N}$  при  $P = 0,1 \text{ МПа}$  и соотношении компонентов в исходной смеси  $\text{TiCl}_4 : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 1 : 2 : 0,5$  (сплошные линии – газовая фаза, штриховая линия – конденсированная)

Как видно, содержание целевого продукта невелико, степень превращения тетрахлорида в нитрид в этих условиях не превышает 40 %, остальное – низшие хлориды титана. Кроме того, медленное снижение температуры может привести к обратной реакции, поэтому для сохранения высокой концентрации продукта обязательна закалка конечной смеси. Для повышения выхода нитрида необходимо уменьшение парциального давления хлоридов в исходной смеси (рис. 67).

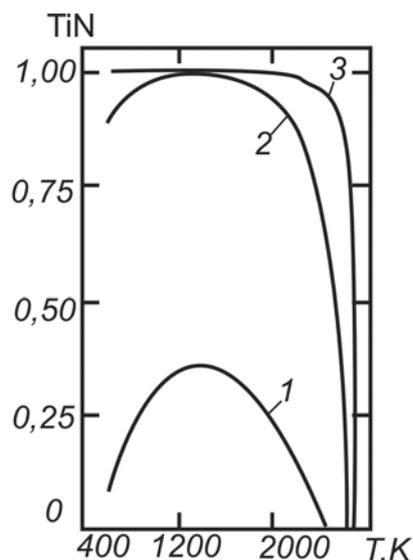


Рис. 67. Температурная зависимость выхода нитрида при синтезе из хлоридов и соотношения исходных компонентов:  
 1 –  $TiCl_4 : H_2 : N_2 = 1 : 3 : 0,5$ ; 2 –  $TiCl_4 : H_2 : N_2 = 1 : 200 : 0,5$ ;  
 $TiCl_4 : H_2 : N_2 = 1 : 200 : 50$

Кривая 1 соответствует реакции взаимодействия хлорида с аммиаком, кривая 2 – восстановлению водородом с последующим азотированием аммиаком, кривая 3 – водородному восстановлению в среде азота. Как видим, только для условий, отвечающих кривой 3, полная степень превращения хлорида достигается в диапазоне температур от 600 до 2000 К, что делает процесс малочувствительным к температурным колебаниям в реакторе.

Технологическая схема установки приведена на рис. 68.

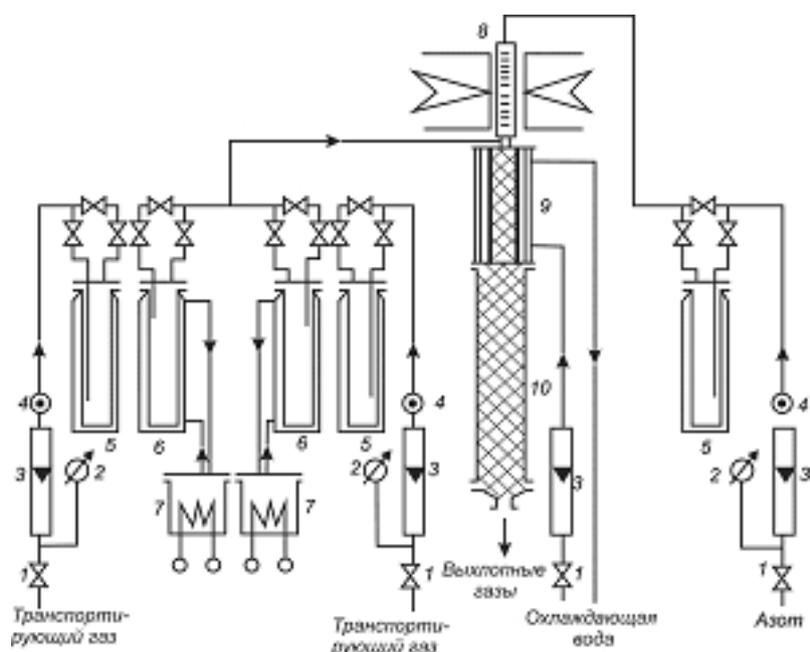


Рис. 68. Схема установки для синтеза нитридов из хлоридов

Хлориды титана – весьма агрессивные жидкости, поэтому вся аппаратура, соприкасающаяся с ними, выполнена из стекла. Из этих же соображений для генерации плазмы используется СВЧ-плазмотрон. Другим преимуществом СВЧ-плазмотрона является то, что плазма в нем не соприкасается с электродами и не засорена примесями материала электродов, что позволяет получать нитриды высокой чистоты. Осушенный и очищенный азот поступает в разрядную камеру плазмотрона. Под воздействием электромагнитного поля частотой 2375 МГц поток газа нагревается и переходит в плазменное состояние. Водород поступает через вентиль 1 и ротаметр 3 в осушитель 5 и питатели хлоридов 6, 9; уносит пары хлоридов в реактор, где смешивается с плазмой азота. В реакторе образуются высокодисперсные нитриды, осаждающиеся затем на тканевом фильтре.

Экспериментально установлено, что на дисперсность порошка влияют также параметры ввода хлоридов в плазму. Так, для нитридов титана при изменении подачи хлоридов от 0,01 до 0,2 г/с и поперечной схеме ввода удается управлять удельной поверхностью продуктов в пределах 20...30 м<sup>2</sup>/г, а при осевой схеме ввода – в пределах 40...90 м<sup>2</sup>/г.

Свойства порошков нитридов, полученных по этой технологии, приведены в табл. 2.

Таблица 2

*Свойства нанопорошков нитридов металлов, полученных из хлоридов в потоке СВЧ-плазмы*

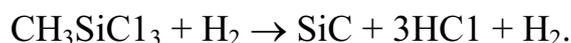
Химическая формула	Параметр кристаллической решетки, нм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средний размер частиц, нм	Массовая доля, %		
				летучие	Cu, Mg, Si, C	O <sub>2</sub>
TiN <sub>0,95</sub>	0,4329...0,4140	20...90	10...100	5,3	0,1	0,5...5
ZrN	0,4576	140,0	21	5,0	0,1	0,5...5
HfN	0,4518	17,4	29	3,7	0,1	0,5...5
VN <sub>0,95</sub>	0,4136	5,7	–	–	0,1	0,5...5
NbN	0,4322	34,8...91,8	72...208	–	0,1	0,5...5
TaN <sub>0,8-0,9</sub>	–	14,5	24	–	–	–
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	–	–	10...30	2...3	–	–

Порошки, отобранные после синтеза, содержат обычно некоторое количество летучих примесей низших хлоридов, которые легко удаляются при нагреве до 1270 К в вакууме. Рентгенофазные и рентгеноспектральные исследования показывают, что эти порошки обладают повышенной плотностью дефектов кристаллической решетки.

**Получение карбидов.** Нанодисперсные порошки карбидов тугоплавких металлов обладают высокими температурой плавления, твердостью и износостойкостью, а также полупроводниковыми свойствами. Их применяют в абразивной промышленности, в качестве режущей керамики в машиностроении, для создания полупроводниковых приборов в электротехнике и электронике.

Карбиды металлов получают, подавая в плазму смесь парообразных хлоридов металла с карбидизатором. В качестве плазмообразующего используют инертный газ (аргон) либо водород, в качестве карбидизатора – природный газ, пропан-бутановую смесь, бензин, бензол или другие природные углеводороды.

Карбиды получают из легколетучих хлоридов по реакциям:



В качестве плазмообразующего газа используются водород, являющийся одновременно реагентом, и аргон. Водород более доступен и дешевле, поэтому его целесообразно использовать на крупных промышленных установках. Теоретическая возможность получения карбида этим способом определяется на основе анализа зависимостей равновесных составов от температуры (рис. 69).

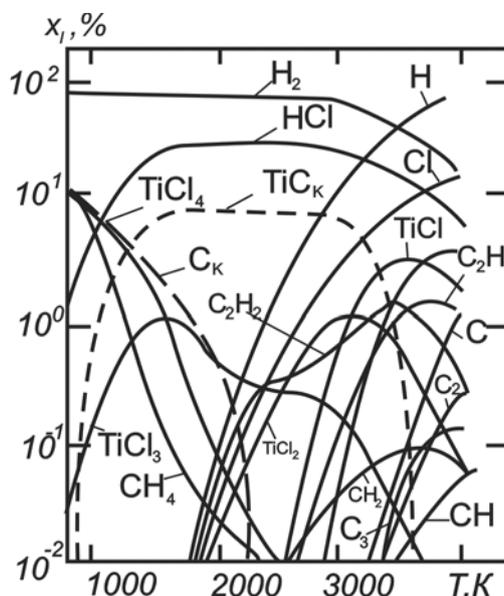


Рис. 69. Температурная зависимость равновесного состава системы  $\text{Ti} - \text{Cl} - \text{C} - \text{H}$  при  $P = 0,1$  МПа и соотношения компонентов в исходной смеси  $\text{TiCl}_4 : \text{C} : \text{H} = 1 : 1 : 20$  (индекс «к» – конденсированная фаза)

Как видно, карбид в исследуемой системе образуется только в конденсированной фазе, причем до 2200 К в ней содержится значительное количе-

ство свободного углерода, и только в интервале 2300...3600 К возможно получение достаточно чистого карбида. Охлаждение до температуры меньше 1800 К приводит к снижению выхода карбида за счет обратных реакций, поэтому необходимо предусмотреть закалку конечных продуктов. Разбавление исходной смеси водородом способствует повышению степени превращения хлорида титана (IV) в карбид, однако затраты электроэнергии на получение продукта при этом возрастают. Оптимальные параметры при соотношении Ti : C : Cl : H = 1 : 1 : 4 : 20, температуре 2300...2500 К и атмосферном давлении таковы: степень переработки хлорида – 93 %, энергозатраты на получение 1 кг карбида титана – 23 МДж/кг. Образование карбидов в плазме водорода завершается за  $(5...8) \cdot 10^{-2}$  с.

Соотношения между скоростями подачи реагентов оказывают определяющее влияние на качество продукта и степень превращения хлоридов. Максимальная степень переработки хлоридов и содержание карбидов в продукте достигаются при соотношениях подачи плазмы водорода к подаче сырья 27,5...30 и соотношениях длины реактора к его диаметру  $L/d = 1,5...2,5$ .

Процессы получения карбидов осуществлены с применением электродуговых ВЧ- и СВЧ-плазмотронов. В табл. 3 приведены некоторые характеристики порошков карбидов.

Таблица 3

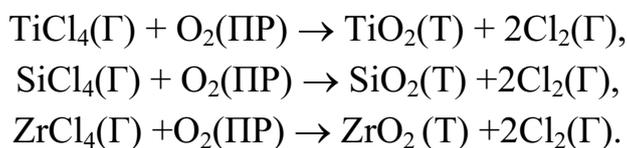
*Характеристики нанопорошков карбидов металлов, полученных путем переработки летучих хлоридов в плазме*

Вещество	Плазма	Массовая доля вещества в продукте, %					Средний размер частиц, нм
		Основное вещество	C <sub>св</sub>	Me <sub>св</sub>	кислород	Другие примеси	
Карбид бора	ВЧ	97,4	1,8	–	1,38	следы хлора	27...30
кремния	ВЧ	95,0	–	2,3	2,77	0,01(Fe)	100...150
титана	ЭД	97,7	0,92	–	0,98	следы хлора	10...150
ниобия	ЭД	96,1	0,4...2	–	8...14	1...1,5(Cl <sub>2</sub> )	15...26
тантала	ЭД	94,7	0,4...2	–	8...14	1...1,5(Cl <sub>2</sub> )	22...35

В полученных порошках, в отличие от крупнозернистых, примеси кислорода и хлора находятся на поверхности в адсорбированном слое и после длительного отжига в вакууме при 670...870 К частично удаляются, но большая часть кислорода окисляет порошок. Порошки обладают значительно большей химической активностью, чем крупнозерни-

стые порошки. Температура их спекания при горячем прессовании снижается на 470...570 К, однако примеси кислорода не позволяют достигнуть 100 % плотности керамики, даже при 2273 К их остаточная пористость составляет 7 %.

**Получение оксидов.** Нанодисперсные порошки оксидов металлов получают из легколетучих хлоридов по реакциям:



Эти реакции обратимы, и при высоких температурах их равновесие смещается вправо. Условия, при которых достигаются максимальные выходы целевых продуктов, определяются с помощью термодинамических расчетов.

На рис. 70 в качестве примера приведены равновесные парциальные давления веществ в системе Si – Cl – O.

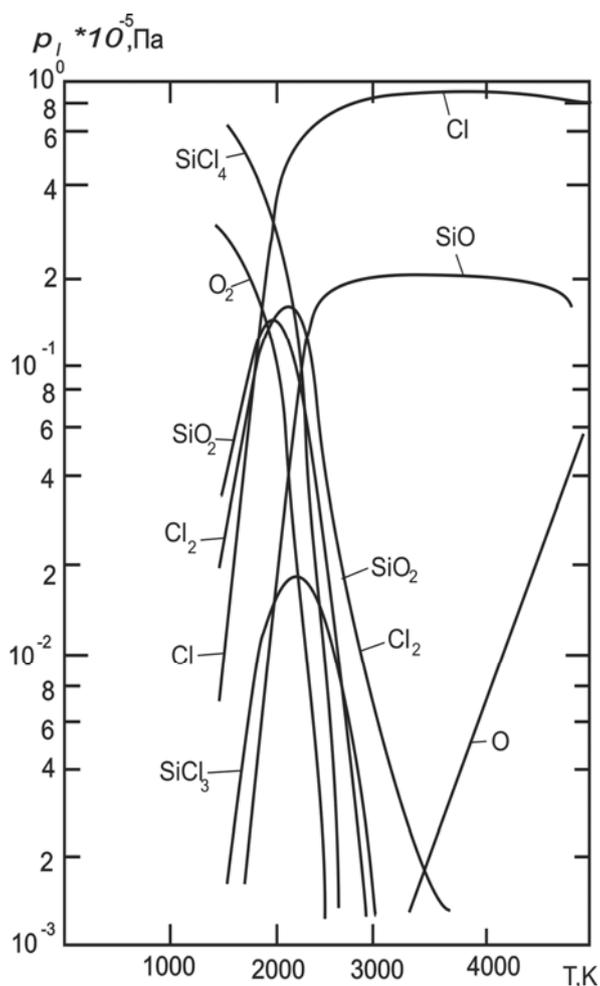


Рис. 70. Равновесные парциальные давления веществ в системе: Si – Cl – O при  $P = 0,1 \text{ МПа}$

Оксид кремния (IV) в этой системе устойчив в узком диапазоне температур от 1500 до 2500 К, а его заметное разложение наблюдается уже выше 1700 К, при этом он переходит в оксид кремния (II). Очевидно, что для сохранения целевых продуктов необходима закалка.

Известные схемы организации плазмохимических процессов получения оксидов различаются нагревом окислителя (кислород, воздух), нагревом галогенида либо нагревом смеси продуктов. Наиболее распространены схемы, в которых окислитель переводится в плазменное состояние, а галогенид подается в плазму окислителя (рис. 71).

Плазма кислорода генерируется в ВЧ-плазмотроне, что позволяет получать продукты, не загрязненные материалами электродов. Ввиду высокой агрессивности хлоридов вся вспомогательная аппаратура выполнена из стекла. Для предотвращения осаждения хлоридов на стенках аппарата снабжена электроподогревом. Снаружи реактор охлаждается сжатым воздухом.

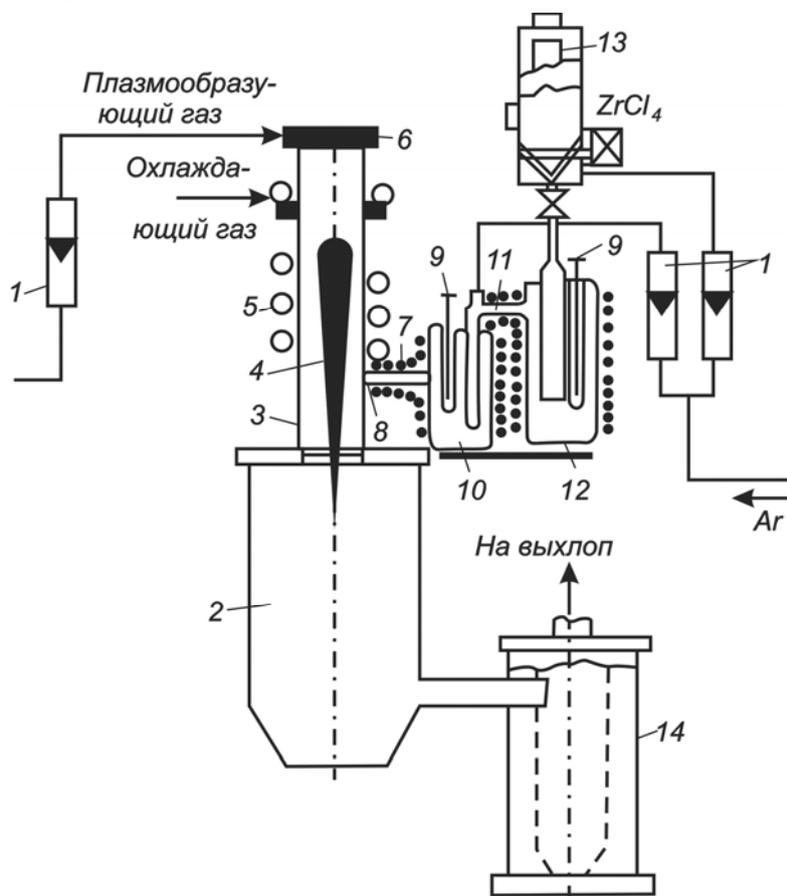


Рис. 71. Схема установки для получения оксида циркония (IV):

- 1 – ротаметр; 2 – конденсатор; 3 – реактор;  
 4 – факел плазмы; 5 – индуктор; 6 – газораспределительная головка;  
 7 – транспортирующая трубка; 8 – сопло; 9 – термонара; 10 – перегреватель;  
 11 – переходник; 12 – испаритель; 13 – питатель; 14 – рукавный фильтр

Из испарителя пары исходного реагента в смеси с аргоном по обогреваемому паропроводу вводятся в реактор. Образующийся аэрозоль оксида поступает в полый водоохлаждаемый металлический конденсатор, на стенках которого продукт частично осаждается, и далее в фильтр из стеклоткани, где происходит улавливание продукта.

Температура в центральной области плазменного факела (в радиусе 15 мм) достигает 5000...7000 К. Для получения порошков нужного качества необходимо поддерживать на постоянном уровне следующие технологические параметры: степень разбавления паров хлоридов газом-носителем, соотношение между скоростями реагирующих потоков, мощность, вкладываемую в плазму. Увеличение расхода газа-носителя способствует повышению дисперсности продукта. Чрезмерное уменьшение степени разбавления паров хлоридов приводит к агрегированию частиц порошков и к уменьшению степени их однородности.

Размеры отверстий для подачи хлоридов, соотношение между подачами реагентов и диаметр зоны реакции оказывают влияние на турбулентную структуру потока в реакционной зоне. При наличии мелкомасштабной турбулентности скорости тепло- и массообмена в зоне горения максимальны. На примере окисления хлорида циркония (IV) установлено, что такой режим в отверстии для подачи хлорида достигается, если критерий  $Re=9,5 \cdot 10^3$ , в этом случае время перемешивания реагентов  $t_{\pi}=9,2 \cdot 10^{-4}$  с и наблюдается практически полная переработка исходного хлорида.

Дисперсность порошков также зависит от критерия Рейнольдса и времени перемешивания сырья с плазмой. При  $Re = 9 \cdot 10^3$  и  $t_{\pi} = 2 \cdot 10^{-3}$  с образуются порошки со средним диаметром частиц  $d=0,09$  мкм; если  $Re = 7,3 \cdot 10^3$  и  $t_{\pi} = 2,2 \cdot 10^{-3}$  с, то  $d = 0,08$  мкм, а при  $Re = 3,9 \cdot 10^3$ , а  $t_{\pi} = 9 \cdot 10^{-3}$  с  $d = 0,06$  мкм.

Установлено, что порошки оксида циркония (IV), предназначенные для полирования поверхностей полупроводников, целесообразно получать в оптимальных условиях, отвечающих  $Re=9,5 \cdot 10^3$  и  $t_{\pi}=9,2 \cdot 10^{-4}$  с, когда содержание тетрагональной и кубической модификации этого оксида максимально (~50 %). Порошки же, производимые в условиях малой турбулентности, содержат всего 40...42 % этих кристаллических структур и отличаются большими размерами.

Длина реакционной зоны должна быть достаточной для получения порошков заданной дисперсности. Экспериментально установлено, что на расстоянии 15 мм от ввода хлоридов образуются лишь аморфные продукты, а размеры их близки к размерам зародышей ( $\sim 10^{-3}$  мкм), на расстоянии 30 мм в порошке наряду с частицами размером 0,04 мкм содержатся сферические гранулы, выросшие до 0,06...0,08 мкм, на расстоянии 50 мм фракция частиц размером 0,01...0,08 мкм составляет 40 %, а на расстоя-

нии 75 мкм рост частиц завершается, и размеры их практически полностью совпадают с размерами частиц, полученными на выходе из реактора. Таким образом, протяженность зоны роста наночастиц оксида циркония (IV) составляет 40...50 мкм, для оксида кремния (IV) она больше в 1,2 раза.

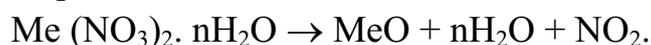
Нанопорошки плазменных оксидов циркония (IV) и кремния (IV), а также суспензии на их основе широко применяются в отечественной электронной промышленности. Они с успехом заменяют импортные полировальные материалы, предназначенные для обработки поверхности полупроводников. Плазмохимический оксид титана (IV) – прекрасный краситель, он входит в состав титановых белил.

Преимущества данного метода получения нанопорошков:

- химические реакции образования целевого продукта протекают в газовой фазе, что обуславливает их высокую скорость, а, следовательно, и высокую производительность реакторов;
- исходное сырье может быть предварительно подвергнуто глубокой очистке, что обеспечивает получение продукта высокой чистоты;
- возможно получение порошков разнообразных соединений нитридов, карбидов, оксидов и др;
- полученные порошки являются ультрадисперсными, изменяя условия процесса, можно влиять на дисперсность продукта. Эти порошки имеют повышенную активность при спекании.

### 3.2. Переработка жидкого сырья

Большие количества технологических растворов солей металлов образуются в цветной и черной металлургии, в производстве редких и рассеянных элементов, в многочисленных процессах химической промышленности. Такие растворы образуются в результате обработки кислотами различных минералов и металлов и часто являются нежелательными побочными продуктами. В то же время они могут служить сырьевой базой для получения оксидов металлов путем термического разложения. Например, процесс термолиза раствора нитрата двухвалентного металла протекает по схеме:



В результате термического разложения получают конденсированный оксид и газовую фазу, состоящую из водяного пара и оксидов азота. При переработке смеси растворов нескольких элементов могут быть получены смешанные оксиды и их химические соединения (шпинели).

Применение плазмы, обладающей высокой удельной энтальпией, позволяет сделать процесс непрерывным, высокоинтенсивным, совместить отдельные технологические стадии. Характерная продолжительность переработки раствора в конечный продукт не превышает при этом 0,1 с.

Схема процесса переработки растворов в плазмохимическом реакторе протекает в три стадии и включает:

- нагрев капель раствора высокоэнтальпийным газом (плазмой) до температуры равновесного испарения;
- испарение растворителя при температуре равновесного испарения;
- нагрев, термическое разложение растворенных веществ и образование целевого продукта.

Большое влияние на скорость процессов теплообмена и химических реакций оказывает начальный размер капель раствора. Для повышения качества целевых продуктов следует принять меры к увеличению времени пребывания в реакторе крупных капель и к уменьшению мелких. Такой эффект возможен, во-первых, при встречной подаче капель раствора и плазменных струй и, во-вторых, при интенсификации процессов тепло- и массообмена крупных капель с газом за счет наложения на поток колебаний нужной частоты.

Размер капель можно регулировать изменением геометрических и рабочих параметров распыляющих устройств (форсунок), а также изменением вязкости и поверхностного натяжения раствора.

Отметим, что качество получаемых продуктов зависит не только от технологических параметров плазмохимического процесса, но и от свойств исходного раствора. Например, предварительное формирование в растворе координационных соединений с необходимым соотношением компонентов и изменение его концентрации и кислотности позволяют регулировать глубину синтеза сложных оксидных соединений, пористость и удельную поверхность получаемых материалов.

В качестве примера на рис. 63 приведены типичные результаты расчета основных параметров процесса разложения нитрида марганца в воздушно-плазменном теплоносителе при диаметре реактора 0,25 м, мощности теплоносителя 150 кВт, начальной температуре теплоносителя 4000 К, диаметре капель раствора 100 мкм, массовом расходе раствора 0,023 кг/с и концентрации раствора марганца 0,3 кг/кг.

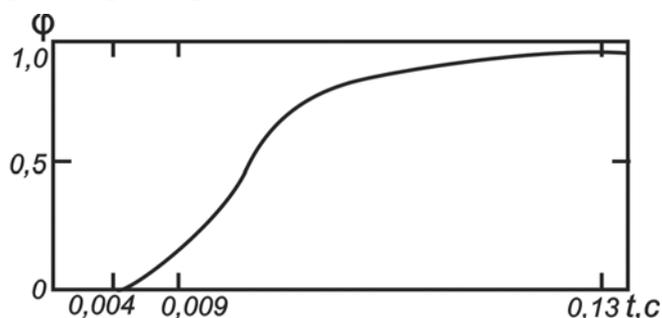


Рис. 72. Временная зависимость степени превращения нитрида марганца в плазме воздуха

Из рис. 72 видно, что полное разложение раствора на оксиды марганца ( $\varphi=1$ ), водяной пар и оксиды азота происходит за 0,13 с.

### 3.3. Переработка твердого сырья

**Переработка в потоке плазмы.** Вещества в виде дисперсных порошков вводятся в поток низкотемпературной плазмы, являющейся высокоэнтальпийным теплоносителем, а в отдельных случаях и реагентом. В плазме протекают процессы образования новых соединений. Газовый поток охлаждают, твердые частицы отделяют в циклонах и фильтрах, а смесь газов направляют на выброс или, если в ней содержатся полезные газообразные продукты, на последующую переработку. Таким образом осуществляют вскрытие природных руд, восстановление оксидов водородом и углеводородами, азотирование и карбидизацию металлов, а также их оксидов.

В плазмохимическом реакторе протекают следующие основные процессы:

- смешение порошкообразного сырья с потоком плазмы;
- нагрев частиц;
- испарение частиц;
- плазмохимические реакции;
- конденсация продуктов плазмохимических реакций, приводящая к формированию порошков.

Часто для управления процессом формирования порошков используют закалку холодным газом.

В мировой практике имеется опыт промышленного применения процессов вскрытия руд в плазме. Так, фирма «ТАФА» (США) уже более 30 лет эксплуатирует установку по термическому вскрытию циркона  $ZrSiO_4$ . Диссоциация его на оксиды циркония (IV) и кремния (IV) происходит уже при 1960 К. Продукт представляет собой высокодисперсный порошок. Оксид кремния (IV) легко из него выщелачивается, и чистота оксида циркония (IV) составляет 99,9 % мас. доли. Степень диссоциации циркона 92,3...99,1 %, производительность установки может быть доведена до 270 кг/ч, мощность – до 300 кВт.

Диссоциация при нагреве в потоке плазмы используется для вскрытия ильменита, содержащего титан; родонита, содержащего марганец; содержащих никель пирохлора и серпентина. После разложения в плазме получают оксиды указанных металлов.

Некоторые процессы вскрытия руд осуществляют восстановительным хлорированием. Этим способом получают хлориды циркония и бериллия из их оксидов. Хлориды значительно легче подвергаются глущо-

кой очистке от примесей, чем оксиды, и это создает определенные преимущества при получении из них веществ высокой чистоты.

Другой пример применения метода – в процессах получения высокодисперсных порошков тугоплавких металлов восстановлением их оксидов плазмой водорода.

Рассматривая возможность проведения процессов восстановления в потоке плазмы, отметим, что эти процессы можно осуществить двумя путями: гетерогенно и гомогенно. Гетерогенные реакции, протекающие по схеме Г-Т или Г-Ж, идут на поверхности и часто лимитируются диффузией. Поскольку энергия активации таких реакций невелика, то вряд ли следует ожидать значительного (на несколько порядков) увеличения их скорости за счет высокой температуры плазмы. Кроме того, гетерогенные реакции зачастую тормозятся образованием плотного слоя продукта, блокирующего поверхность. Кроме того, после перевода исходного сырья в газовую фазу скорости восстановительных реакций резко возрастают, что может значительно интенсифицировать процесс. Например, для полного протекания гетерогенной реакции восстановления оксида вольфрама (VI) водородом до металла при 2000 К необходимо время порядка  $10^2$  с. После перевода исходного сырья в газовую фазу время реакции не превышает  $10^{-4}$  с. Результаты термодинамического расчета этого процесса, приведенные на рис. 73, показывают, что при высоких температурах обеспечивается полная переработка оксида в газовой фазе. Таким образом, одно из важнейших требований – чистота продукта – в этом случае обеспечено.

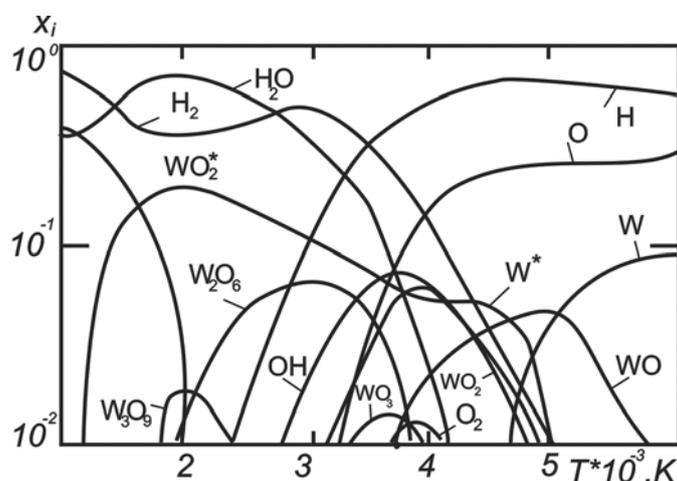


Рис. 73. Равновесный состав системы  $W - O - H$ ; соотношение  $WO_3 : H$  – стехиометрическое (\* – соответствует конденсированной фазе)

Опираясь на результаты исследования кинетики восстановления, возможно высказать обобщающее положение о лимитировании процесса плазменного восстановления степенью перехода оксидов в газо-

вую фазу. Размеры частиц сырья, подаваемого в плазму, составляют обычно 50...150 мкм, оценки показывают, что их нагрев до температур испарения происходит за 0,02...0,1 полного времени пребывания, то есть можно считать, что процесс в целом определяется скоростью испарения частиц. Результаты теоретических расчетов времени испарения частиц  $WO_3$  ( $T_{ис} = 1630$  К) приведены на рис. 74.

Как видим, длительность процесса испарения зависит от размера частиц, температуры плазмы и вида плазмообразующего газа. В реальных процессах на скорость взаимодействия влияют природа исходного сырья, а также время перемешивания холодного потока с плазмой и траектория движения частиц. Расчетные временные характеристики процесса восстановления  $WO_3$  в водородной плазме приведены на рис. 75.

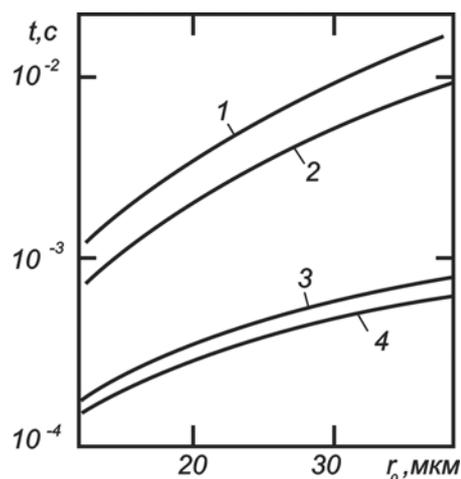


Рис. 74. Время испарения частиц  $WO_2$  при 3000 К (1,3) и 3500 К (2,4) в струе аргона (1,2) и водорода (3,4)

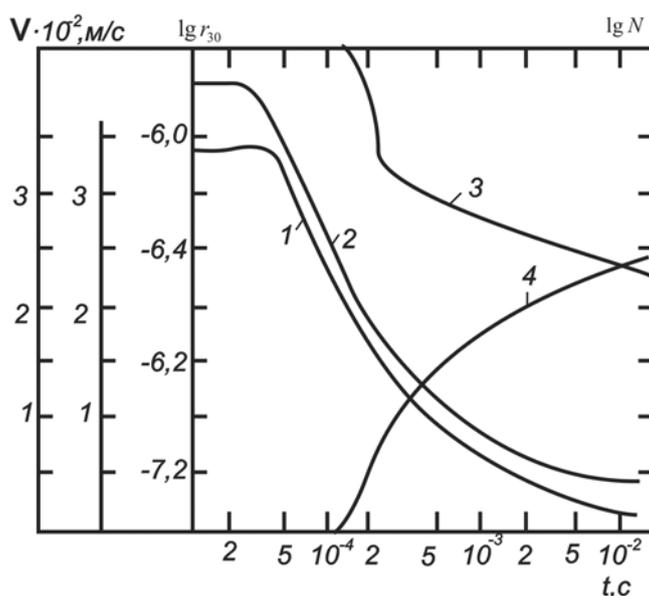


Рис. 75. Зависимость скорости (1), температуры (2), концентрации (3) и среднекубического радиуса (4) конденсированных частиц вольфрама в рабочем объеме плазменной струи водорода (исходный размер частиц – 40 мкм)

Конструкция реакторов для осуществления таких процессов должна обеспечивать достаточно большое время пребывания частиц в высо-

котемпературном потоке. Выше мы уже рассматривали применение для этого многоструйных реакторов. Проведенные исследования показали, что хорошие результаты могут быть получены и при боковом вводе сырья в реактор с одним плазмотроном. На рис. 76 приведена схема установки, предназначенной для получения вольфрама путем восстановления оксидов в водородной плазме.

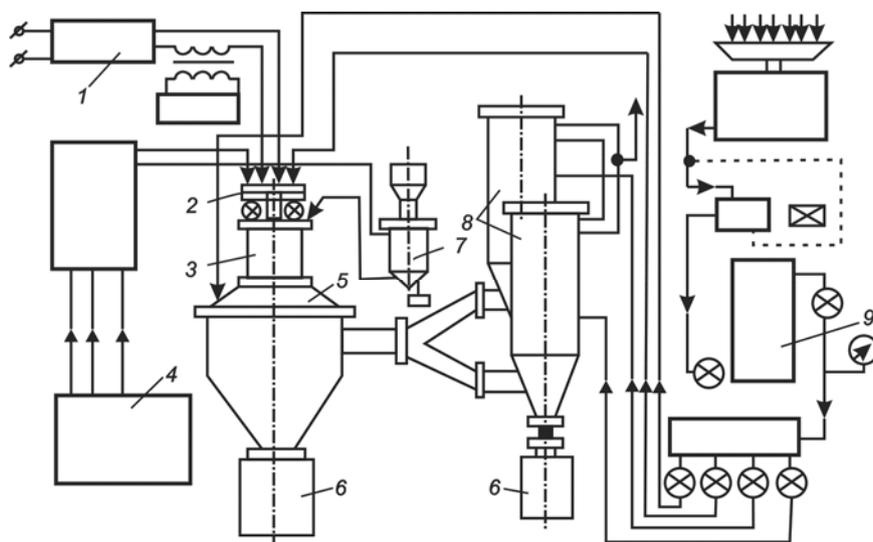


Рис. 76. Схема плазменно-дуговой установки мощностью 120 кВт для восстановления  $WO_3$ :

1 – источник питания; 2 – плазмотрон; 3 – реактор;  
4 – система газообеспечения; 5 – осадительная камера; 6 – приемный бункер;  
7 – дозатор сырья; 8 – фильтры; 9 – система водоснабжения

Порошкообразные оксиды вводили под срез сопла диаметром 30 мм под углом  $15...20^\circ$  к оси струи через один или два канала диаметром 4 мм. Расход плазмообразующего газа составлял  $0,5...0,7$  г/с, транспортирующего –  $0,05...0,1$  г/с, расход оксидов меняли в пределах  $1,3...7,0$  г/с. Размер частиц сырья  $2...60$  мкм (в основном  $25...35$  мкм). Продукт накапливали в бункере и на выносных фильтрах из металлоткани. На этих фильтрах производили также отжиг порошка до извлечения его из установки. Время пребывания частиц на участке струи с температурами  $2500...3300$  К составляло около  $0,005$  с и было достаточным для переработки порошков размером до 50 мкм. Полученный продукт представляет собой порошок вольфрама, размеры частиц которого не превышают  $0,1$  мкм. Площадь удельной поверхности извлеченного из фильтров порошка зависит от температуры плазмы и от расхода сырья и составляет от 6 до  $10$  м<sup>2</sup>/г. Кратковременный отжиг порошка в среде водорода при  $973...1073$  К в печах снижает содержание в нем кислорода. Прямые энергозатраты на получение нанопорошков вольфрама составляют  $22...30$  МДж/кг. Высокая дисперсность

порошков значительно улучшает структурно-чувствительные свойства получаемых из них изделий.

Нанодисперсные порошки тугоплавких карбидов металлов (кремния, титана, вольфрама, тантала и др.), содержащие относительно небольшое количество примесей, получают подачей в поток плазмы порошков оксидов металлов с восстановительным газом, содержащим углерод (природный газ или пропан-бутановую смесь).

Нанодисперсные порошки тугоплавких нитридов, содержащие относительно небольшое количество примесей, получают подачей в поток плазмы порошков металлов или металлоидов. Частицы порошков нагреваются до высокой температуры и взаимодействуют с плазмой азота. Химические реакции при этом могут быть как гомо-, так и гетерогенными. Схема установки для плазменной переработки тугоплавких порошков металлов и металлоидов приведена на рис. 77.

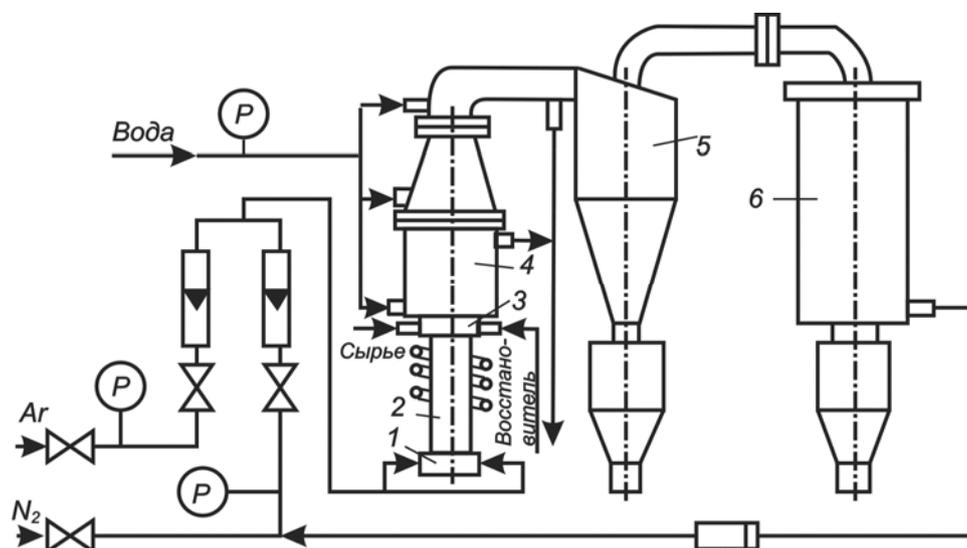


Рис. 77. Плазмохимическая установка

для переработки порошков тугоплавких металлов и металлоидов:

1 – узел подачи плазмообразующего газа; 2 – ВЧ-плазмотрон;

3 – узел подачи исходного сырья; 4 – плазмохимический реактор; 5 – циклон; 6 – фильтр

С помощью дозатора исходный порошок подается в поток транспортирующего газа и во взвешенном состоянии вводится в плазму. В плазме идут процессы нагрева, плавления и испарения частиц исходного порошка, а также образование продукта. Вторым реагентом служит азотная плазма либо углеводородные газы, подаваемые в реактор вместе с исходным порошком. На выходе из реактора в газовый поток подают закалочные газы (азот или аммиак), что обуславливает более глубокую переработку сырья и повышение дисперсности частиц продукта. Газовый поток охлаждается в теплообменнике, твердые частицы осаждают-

ся в циклонах и на фильтрах и собираются в специальных бункерах. Полученные с применением ВЧ-плазмы порошки отличаются малым содержанием посторонних примесей (табл. 4).

Таблица 4

*Характеристики нанопорошков, полученных в ВЧ-плазме*

Химическая формула	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средний размер частиц, нм	Массовая доля примесей, %	
			Cu, Mg, Si, C	O <sub>2</sub>
AlN	30	30...70	0,1	до 6
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	42...50	50...800	0,1	до 5
TiN	10,3	до 1000	0,8	до 1
ZrN	14,1	–	–	8,6
β-Nb <sub>2</sub> N	9	80	–	до 5
δ-NbN	16...28	–	–	до 5

Величиной удельной поверхности порошков можно управлять, изменяя количество аммиака, подаваемого на закалку. Данный метод открывает возможности к созданию композитов. Подавая в азотную плазму совместно порошки титана и алюминия, получают порошки нитридного титан-алюминиевого композита. Образующиеся при высоких температурах частицы нитрида титана служат центрами конденсации нитрида алюминия. Полученные частицы порошка состоят из ядер нитрида титана в форме кубов и тетраэдров, заключенных в оболочку из нитрида алюминия. Аналогичные результаты получены при совместной подаче порошков алюминия, циркония и других металлов. Данный метод имеет следующие достоинства:

- высокую производительность оборудования;
- широкую область применения (разложение сложных веществ, восстановление, синтез нитридов);
- доступность и недефицитность сырья;
- высокую дисперсность получаемых порошков;
- простоту оборудования и технологических схем.

**Вопросы для самоконтроля:**

1. Каковы особенности переработки легколетучих соединений металлов в потоке плазмы? Каковы их достоинства и недостатки?
2. Назовите легколетучие соединения, пригодные для использования в качестве сырья.
3. Каковы особенности переработки диспергированного жидкого сырья в потоке плазмы? Каковы их достоинства и недостатки?

4. Приведите технологические схемы и показатели процессов получения нанодispersных порошков оксидов металлов из диспергированных водносолевых растворов в потоке плазмы. Укажите их достоинства и недостатки. Запишите химические реакции получения нитридов металлов из этого сырья.
5. Каковы особенности переработки дисперсного твердого сырья в потоке плазмы? Каковы его достоинства и недостатки?
6. Приведите примеры технологических схем и показателей процессов получения нанопорошков нитридов металлов из хлоридов в потоке плазмы. Укажите их достоинства и недостатки. Запишите химические реакции получения нитридов металлов из этого сырья.
7. Приведите примеры технологических схем и показателей процессов получения нанодispersных порошков карбидов металлов из хлоридов в плазме. Укажите их достоинства и недостатки. Запишите химические реакции получения нитридов металлов из этого сырья.
8. Приведите примеры технологических схем и показателей процессов получения нанодispersных порошков оксидов металлов из хлоридов в потоке плазмы. Укажите их достоинства и недостатки. Запишите химические реакции получения нитридов металлов из этого сырья.
9. Приведите примеры технологических схем и показателей процессов получения нанодispersных порошков металлов из дисперсного твердого сырья в потоке восстановительной плазмы. Укажите их достоинства и недостатки. Запишите химические реакции получения нитридов металлов из этого сырья.
10. Приведите примеры технологических схем и показателей процессов получения нанодispersных порошков нитридов и карбидов металлов из дисперсного твердого сырья в потоке плазмы. Укажите их достоинства и недостатки. Запишите химические реакции получения нитридов металлов из этого сырья.

## 4. ТЕХНОЛОГИИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ

### 4.1. Нанодисперсные ферромагнетики

Некоторые атомы, имеющие не до конца заполненные электронные оболочки, обладают собственным магнитным моментом и ведут себя как маленькие постоянные магниты [14, 15]. Степень намагниченности макроскопического тела определяется величиной суммарного магнитного момента, являющегося векторной суммой атомарных магнитных моментов. Атомы различных переходных подгрупп периодической таблицы Менделеева могут обладать собственным магнитным моментом, поскольку содержат не полностью заполненные внутренние электронные оболочки, на которых присутствуют электроны с неспаренным спином. В атоме железа вокруг ядра движутся 26 электронов. Восемнадцать из них заполняют внутренние оболочки так же, как в атоме аргона. На  $d$  уровне с  $n = 3$  присутствуют только 6 из возможных 10 электронов, так что он не заполнен, и на нем остается 4 свободных места. Эта незаполненность электронной  $d$ -оболочки приводит к наличию у атома железа **большого магнитного момента**.

**Влияние наноструктурирования объемного материала на магнитные свойства.** Различные применения магнитных материалов требуют разных типов кривой намагничивания и ее характеристик. Материалы, используемые в трансформаторах и вращающихся электрических машинах, подвергаются воздействию быстро меняющегося магнитного поля, так что им приходится перемагничиваться много раз в секунду. Это приводит к потере эффективности и нагреву материала. Нагрев является следствием внутреннего трения, возникающего при непрерывной переориентации магнитных доменов. Величина потерь энергии в каждом цикле, выделяющейся в виде тепла, пропорциональна площади, ограничиваемой петлей гистерезиса. Для подобного использования необходимы материалы с малой или близкой к нулевой коэрцитивной силой, что уменьшает площадь петли. Такие материалы называют **магнитомягкими**.

Постоянные магниты, используемые для создания больших сильных магнитных полей, должны обладать большой коэрцитивной силой, то есть широкой петлей гистерезиса. Такие материалы называют

**магнитожесткими.** Для них также требуются большие значения насыщения намагниченности.

Наноструктурирование объемных магнитных материалов может применяться для создания материалов с заданным видом кривой намагничивания [14]. Ленты аморфного сплава магнитного материала с составом  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ , полученные методом быстрого охлаждения на холодном барабане и отожженные при температурах от 673 до 923 К в течение одного часа в атмосфере инертного газа, состоят из твердого раствора 10 нм **наночастиц железа**. Такой сплав достигает индукции насыщения 1,24 Тл, его остаточная индукция составляет 0,67 Тл, а коэрцитивная сила очень мала: 0,53 А/м. Гистерезис петли намагничивания наноразмерных порошков аморфных сплавов с составом  $\text{Fe}_{69}\text{Ni}_9\text{Co}_2$  и  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CoO})_3$  и размером зерен 10...15 нм, полученных путём разложения растворов в растворителе декалине ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ ) в атмосфере инертного газа, почти отсутствует. На рис. 78 показана кривая намагничивания этого материала. Магнитные материалы, в каждом зерне которых существует только один домен, демонстрируют отсутствие гистерезиса и называются **суперпарамагнетиками**.

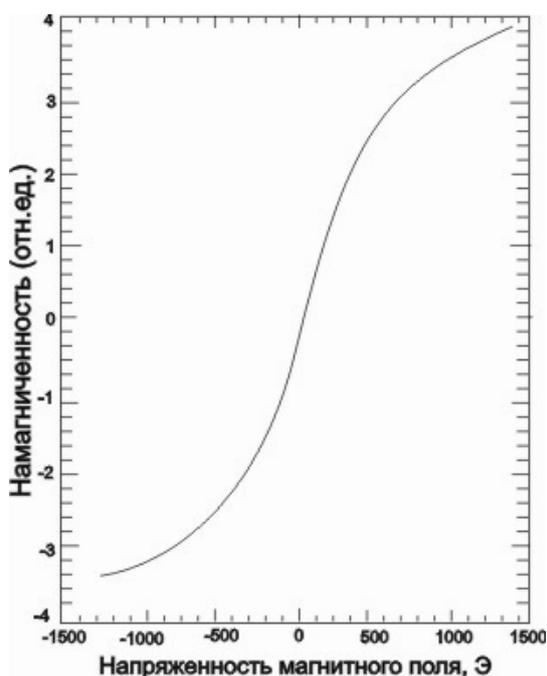


Рис. 78. Обратимая кривая намагничивания нанопорошка сплава Ni–Fe–Co, демонстрирующая отсутствие гистерезиса. 1 Эстред=10–4 Тесла

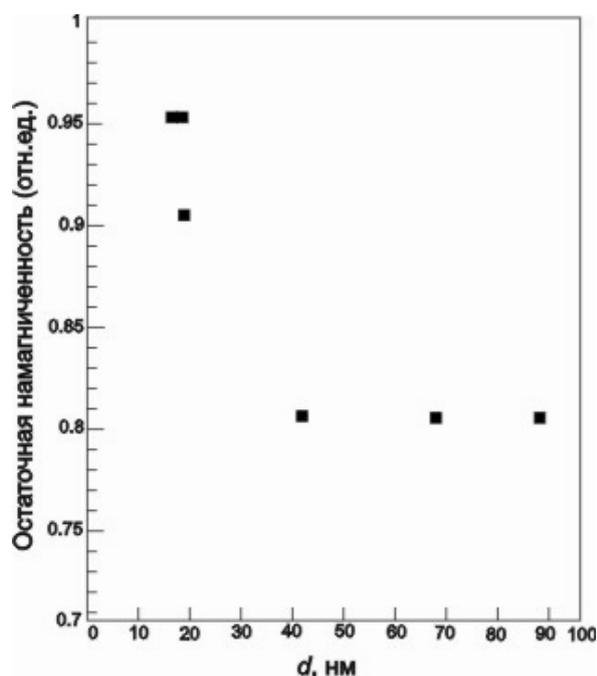


Рис. 79. Зависимость остаточной намагниченности  $M_r$  от размера  $d$  частиц, составляющих Nd–B–Fe постоянный магнит, отнесенной к значению  $M_s(90)$  для размера зерен 90 нм

Самые сильные постоянные магниты изготавливают из неодима, железа и бора. Их остаточная индукция составляет до 1,3 Т, а коэрцитивная сила –  $0,95 \cdot 10^6$  А/м. Исследовалось влияние размера наномасштабных зерен на свойства  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Результаты, приведенные на рис. 78 и 79, показывают, что для этого материала коэрцитивная сила существенно уменьшается при размере зерна менее 40 нм, а остаточная намагниченность увеличивается. Другой подход к изменению параметров кривой намагничивания этого материала состоит в создании наномасштабной смеси магнитотвердых частиц  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и магнитомягкой  $\alpha$ -фазы железа. Измерение влияния магнитомягких частиц железа, смешанных с магнитотвердым веществом, подтверждает, что остаточное поле таким путем можно увеличить. Полагают, что это происходит вследствие обменного взаимодействия между твердыми и мягкими наночастицами, которое ориентирует вектора намагниченности частиц мягкой фазы в направлении намагниченности частиц твердой фазы.

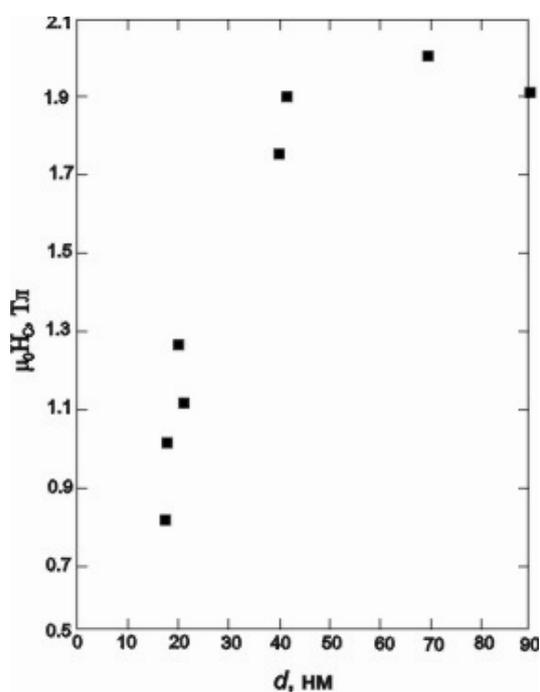


Рис. 80. Зависимость коэрцитивного поля  $H_c$  от размера частиц Nd–B–Fe постоянного магнита

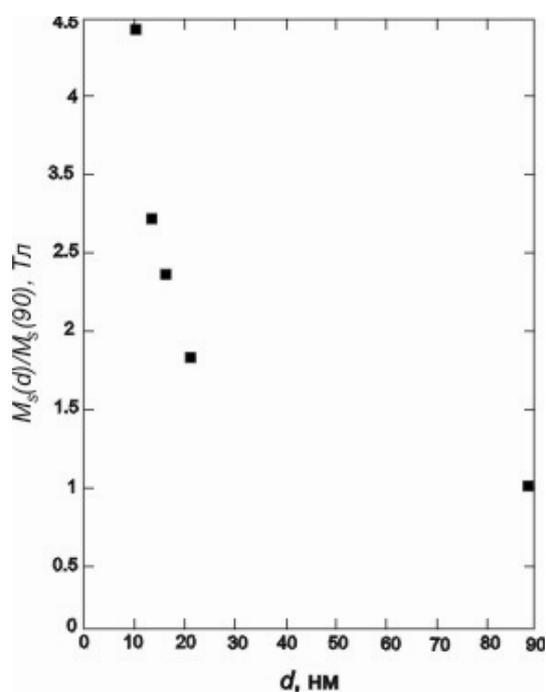


Рис. 81. Зависимость магнитного насыщения  $M_s$  цинкового феррита от размера частиц  $d$ , отнесенной к значению  $M_s(90)$  для зерен 90 нм

Отмечено, что размер магнитных наночастиц также влияет и на величину  $M_s$ , при которой магнетик насыщается [14]. На рис. 81 показано влияние размера частиц на поле насыщения цинкового феррита, откуда видно, что намагниченность насыщения существенно возрастает для зе-

рен с размерами меньше 20 нм. Таким образом, уменьшая размер наночастиц зернистого магнитного материала, можно существенно улучшить качество производимых из них магнитов.

**Наноклеродные ферромагнетики** Для формирования и роста углеродных нанотрубок в процессе пиролиза необходимо присутствие наночастиц железа или кобальта. Показано, что в образовании сонаправленных углеродных нанотрубок при пиролизе фталоцианида железа (II) (FePc) принимают участие две наночастицы железа. Маленькая частица железа служит зародышем, на котором образуется трубка, а с другого конца трубки большая частица железа ускоряет ее рост. Сонаправленные нанотрубки получают на кварцевом стекле пиролизом FePc в аргон-водородной атмосфере.

На рис. 82 показано изображение частиц железа на концах сонаправленных нанотрубок, полученное в сканирующем электронном микроскопе.

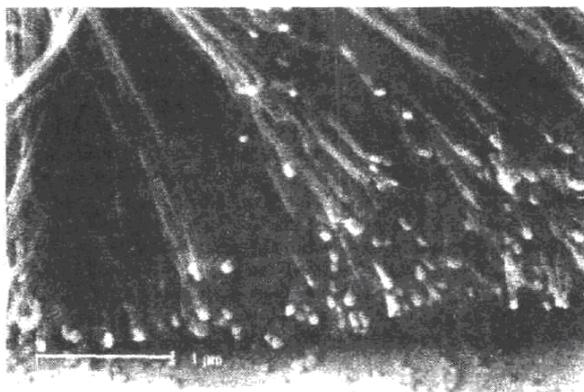


Рис. 82. Изображение частиц железа (светлые точки) на концах ориентированных нанотрубок в сканирующем электронном микроскопе

На рис. 83 приведены кривые намагничивания при 5 и 300 К в направлении вдоль трубок; из рис. видно, что при 5 К гистерезис больше.

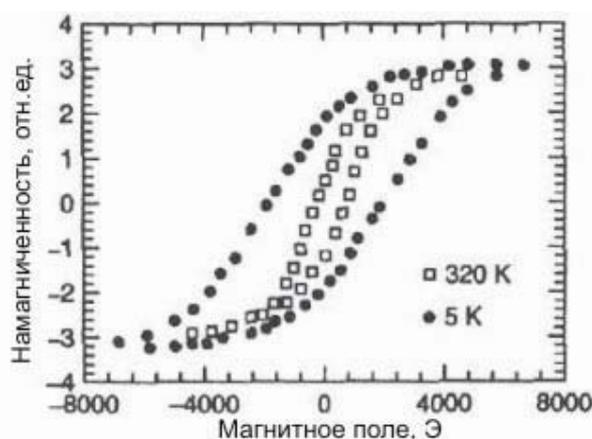
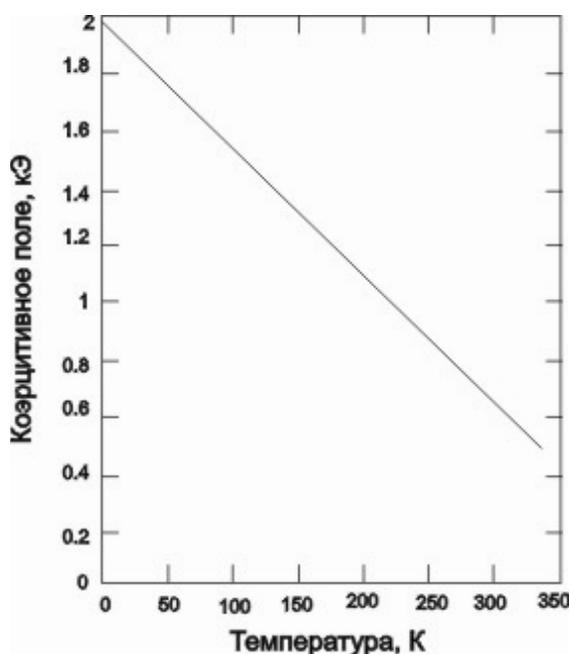
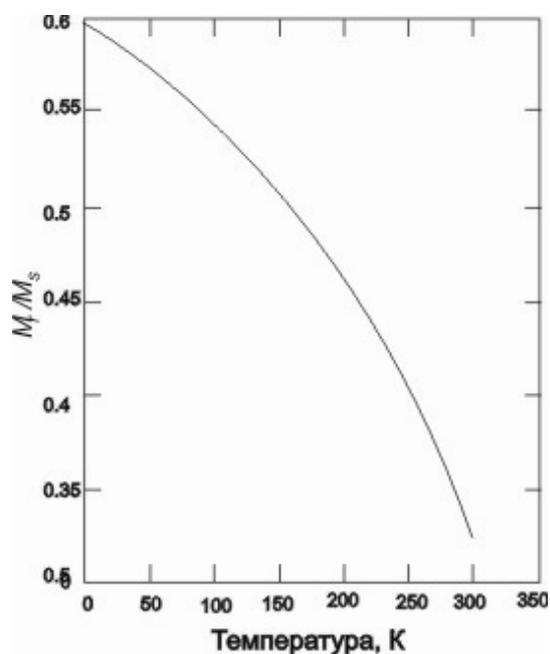


Рис. 83. Петля гистерезиса кривой намагничивания наночастиц железа на концах ориентированных нанотрубок в параллельном нанотрубкам магнитном поле  $H$  при показаниях температуры 4 и 320 К

На рис. 84 и 85 представлены графики температурной зависимости коэрцитивной силы  $H_c$  и отношения остаточной намагниченности  $M_r$  к намагниченности насыщения  $M_s$ .



*Рис. 84. Зависимость коэрцитивной силы  $H_c$  наночастиц железа на концах ориентированных нанотрубок от температуры  $T$*



*Рис. 85. Зависимость отношения остаточной намагниченности  $M_r$  к намагниченности насыщения  $M_s$  наночастиц железа на концах ориентированных нанотрубок от температуры  $T$*

Видно, что при уменьшении температуры от комнатной (300 К) до жидкого гелия (4 К) коэрцитивная сила увеличивается более чем в три раза. Эти частицы железа на концах сонаправленных нанотрубок могут стать основой для устройств магнитной записи высокой плотности. Стенки нанотрубок могут обеспечить немагнитные разделительные элементы между наночастицами железа, функция которых состоит в уменьшении магнитного взаимодействия между соседними наночастицами до приемлемых значений. При слишком сильном взаимодействии между ферромагнитными частицами для переориентации их магнитного момента будет требоваться слишком большое поле.

**Ферромагнитные жидкости.** Ферромагнитные жидкости – это коллоиды, обычно состоящие из 10 нм магнитных частиц, покрытых поверхностно-активным веществом для предотвращения их агрегации и взвешенных в керосине или трансформаторном масле. Наночастицы представляют собой однодоменные магниты, ориентация магнитных мо-

ментов которых при отсутствии магнитного поля случайна в каждый момент времени, так что полная намагниченность жидкости равна нулю. При наложении магнитного поля моменты отдельных частиц выстраиваются по направлению поля, и жидкость намагничивается. Обычно в таких жидкостях используются частицы магнетита  $Fe_3O_4$ . На рис. 86 показана кривая намагничивания феррожидкости с 6-нанометровыми частицами магнетита, гистерезис которой практически отсутствует.

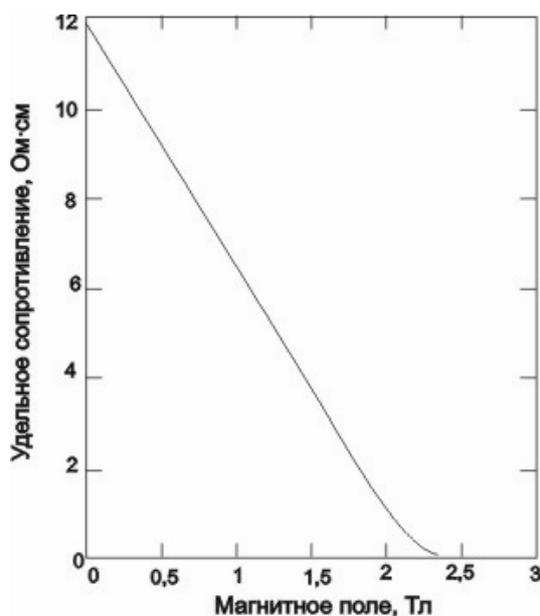


Рис. 86. Зависимость удельного сопротивления образцов  $La-Ca-Mn-O$  от приложения магнитного поля в районе точки Кюри (250 K)

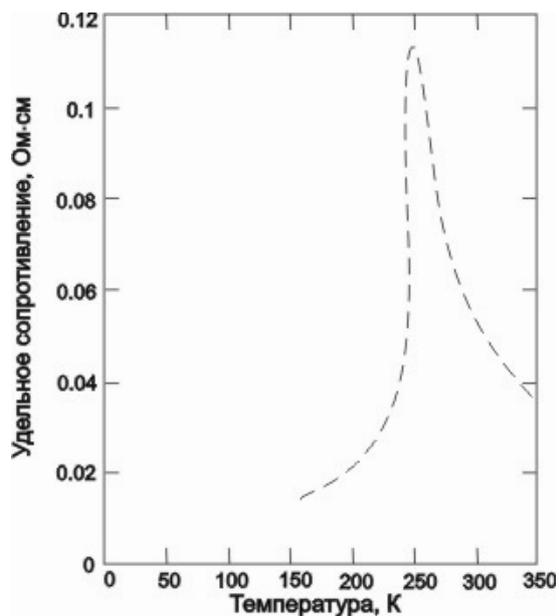


Рис. 87. Температурная зависимость удельного сопротивления отожженных образцов  $La-Ca-Mn-O$  в нулевом магнитном поле

Таким образом, ферромагнитные жидкости – **суперпарамагнитные магнитомягкие материалы**. Интересно, что суспензии магнитных частиц в жидкостях использовались в магнитных вакуумных затворах, начиная с 1940-х годов, но брались частицы больших, микронных, размеров. Помещение такой суспензии в постоянное магнитное поле приводит к ее загущению до твердого состояния, так что в намагниченном состоянии этот материал жидкостью не является. Нанометровый масштаб размера частиц является необходимым условием для существования ферромагнитной жидкости. Эти жидкости обладают массой интересных свойств, таких, как зависимость от магнитного поля анизотропии оптических свойств. Аналогичные свойства наблюдаются у жидких кристаллов, состоящих из длинных молекул, обладающих электрическим дипольным моментом, на ориентацию которых в жидкой фазе можно влиять с помощью электрического по-

ля. Управляемое электрическим полем одновременное преломление двух лучей в жидких кристаллах широко используется в оптических устройствах, например, жидкокристаллических дисплеях наручных часов или переносных компьютеров. Это предполагает потенциальное применение ферромагнитных жидкостей на основе преломления двух лучей, зависящего от магнитного поля. Для наблюдения этого явления жидкость помещают в закрытую стеклянную ячейку с толщиной стенок несколько микрон.

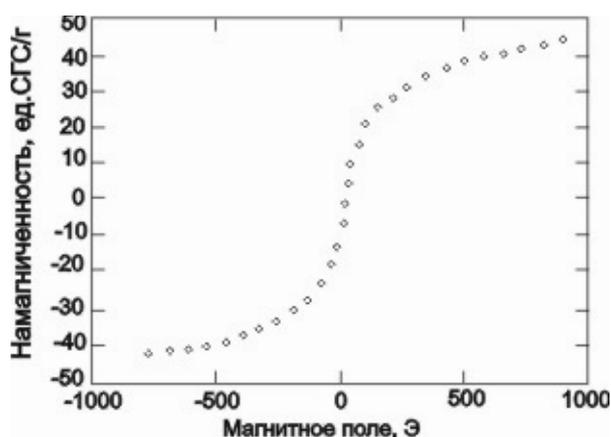


Рис. 88. Кривая намагничивания ферромагнитной жидкости на основе наночастиц магнетита, ( $Fe_3O_4$ ), демонстрирует магнитомягкое поведение (отсутствие гистерезиса). 1 Эрстед =  $10^{-4}$  Тесла

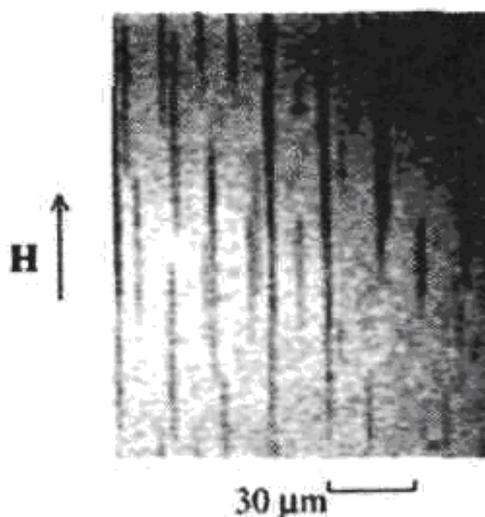


Рис. 89. Фотографии цепочек магнитных наночастиц в пленке ферромагнитной жидкости при наложении параллельного пленке магнитного поля, полученная через оптический микроскоп

При наложении магнитного поля параллельно поверхности с помощью оптического микроскопа можно наблюдать, как некоторые магнитные частицы в жидкости собираются в иглообразные цепочки, ориентированные вдоль поля. На рис. 89 изображены такие цепочки при

наблюдении в микроскоп. С ростом магнитного поля все большее количество частиц присоединяется к этим цепочкам, которые становятся и толще, и длиннее. Расстояние между цепочками также уменьшается. На рис. 90 (а) и 90 (б) приведены данные о расстоянии между цепочками и их толщине в зависимости от напряженности магнитного поля.

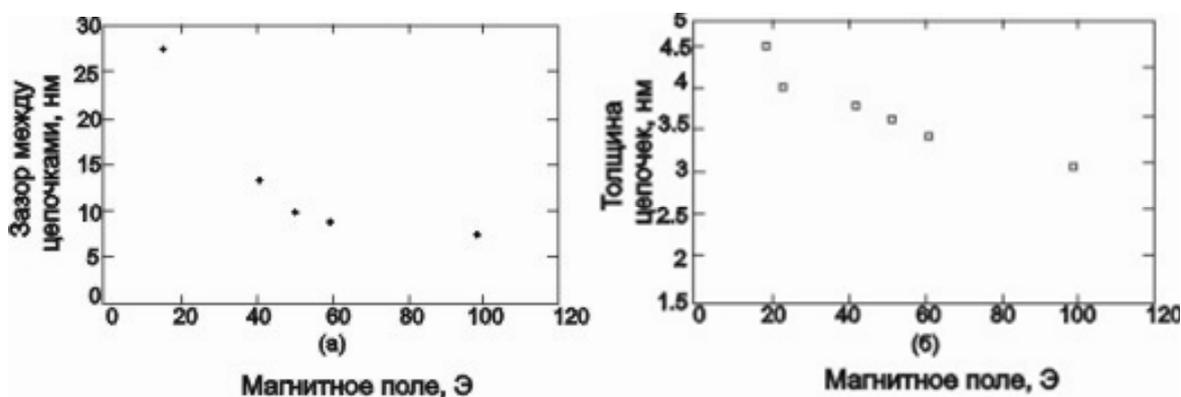


Рис. 90 (а) – зависимость расстояния между цепочками магнитных наночастиц от индукции магнитного поля, параллельного поверхности пленки; (б) – зависимость толщины цепочек от магнитного поля

При наложении поля перпендикулярно поверхности пленки цепочки упорядочиваются в структуру, снимок которой через оптический микроскоп показан на рис. 91.

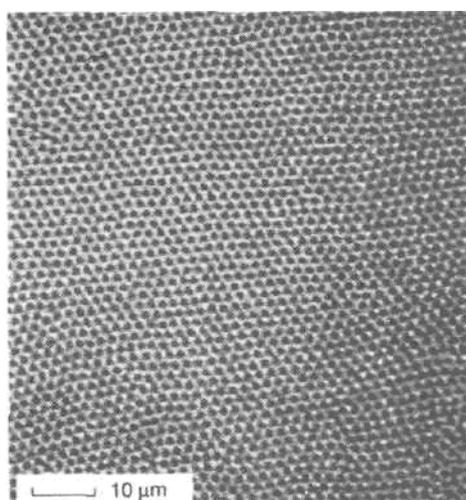


Рис. 91. Изображение концов цепочек магнитных наночастиц и ферромагнитной жидкости в перпендикулярном пленке магнитном поле, полученное в оптическом микроскопе. Напряженность поля достаточна для формирования гексагональной решетки из цепочек

Первоначально, при низких полях, концы цепочек располагаются на плоскости случайно. Когда при увеличении напряженности поля дос-

стигается критическое значение, цепочки упорядочиваются в показанную на рисунке гексагональную структуру.

Такое поведение аналогично образованию решетки вихрей в сверхпроводнике второго рода.

Образование цепочек в феррожидкости в магнитном поле делает ее оптически анизотропной. При распространении света или, в общем случае, электромагнитной волны, вектора напряженностей электрического и магнитного поля колеблются в плоскостях, перпендикулярных направлению распространения волны. Свет называется линейно поляризованным в том случае, если колебания вектора одного типа происходят в одной перпендикулярной лучу плоскости, а не в случайном поперечном направлении. Когда линейно поляризованный свет падает на пленку ферромагнитной жидкости, находящуюся в магнитном поле, он выходит с другой стороны пленки эллиптически поляризованным. Это называют эффектом Коттона-Мутона. Экспериментальная установка для наблюдения этого эффекта показана на рис. 92.

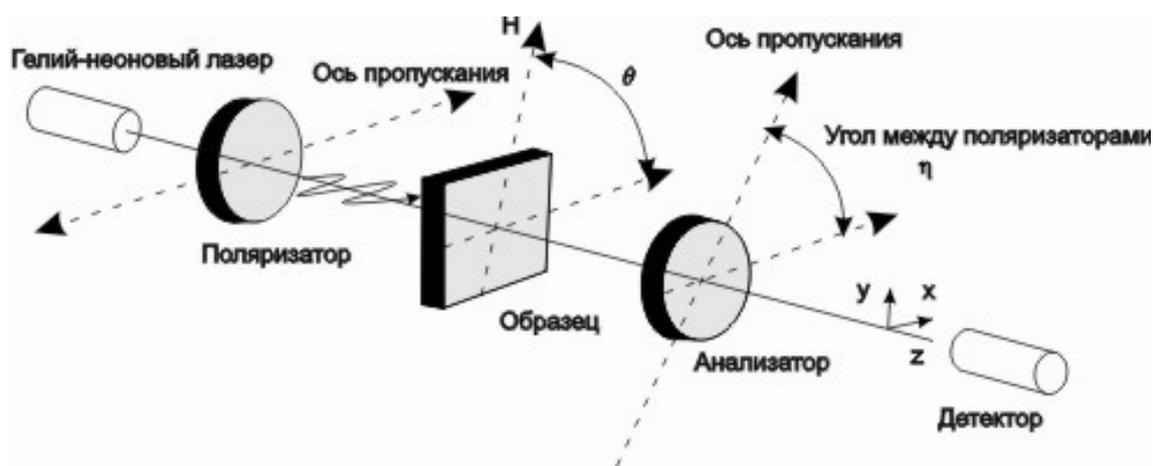
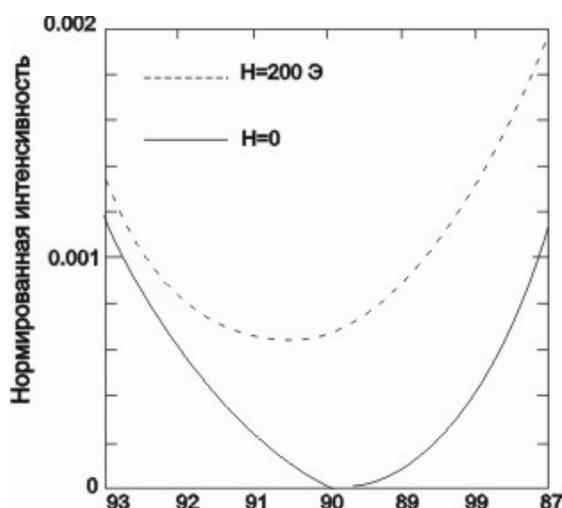


Рис. 92. Экспериментальная установка для измерения эффекта оптической поляризации на пленке ферромагнитной жидкости в магнитном поле, параллельном поверхности

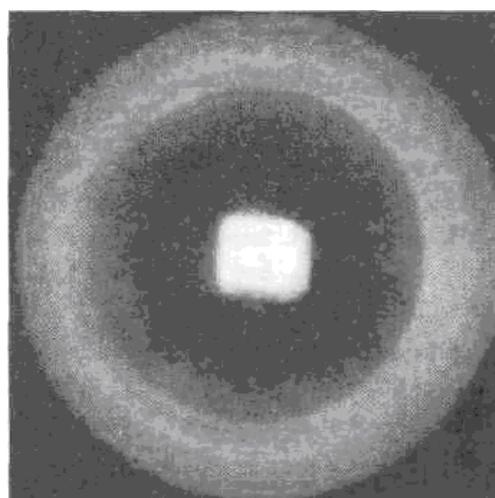
Линейно поляризованный дополнительным поляроидом луч гелий-неонового лазера падает на пленку ферромагнитной жидкости. Для исследования поляризации выходящего из пленки света используется другой поляроид, называемый анализатором. Он размещается между пленкой и детектором света, в качестве которого выступает фотумножитель. Интенсивность прошедшего пучка света измеряется как функция угла ориентации направления поляризации анализатора, обозначенного на рисунке буквой  $\eta$ .

Из рис. 93 видно, что интенсивность проходящего света зависит от угла  $\eta$ . Этот эффект может быть положен в основу оптических пере-

ключателей, в которых интенсивность пропускаемого света меняется посредством изменения магнитного поля или направления поляроида.



*Рис. 93. Интенсивность пучка света, проходящего через анализатор в зависимости от угла  $\eta$  в нулевом магнитном поле и в поле 200 Э (0,02 Тл)*



*Рис. 94. Черно-белое изображение цветных диффузионных колец, образующихся при прохождении света через пленку ферромагнитной жидкости в перпендикулярном к ее поверхности магнитном поле*

С помощью ферромагнитной жидкости можно также создать настраиваемые магнитным полем дифракционные решетки. Дифракция возникает в результате наложения двух или больше световых волн с одинаковой длиной волны, приходящих на детектор, например, фотопленку, по путям разной длины. Если длина путей отличается на половину длины волны, такие волны гасят друг друга, а на пленке образуется темная область. Если длина путей отличается на длину волны, интенсивности волн складываются, образуя яркую область на детекторе. Дифракционная решетка состоит из тонких щелей, разнесенных друг от друга на расстояние порядка длины волны падающего света. Выше было показано, что при помещении пленки ферромагнитной жидкости в достаточно сильное постоянное магнитное поле, направленное перпендикулярно пленке, агрегированные в цепочки ферромагнитные наночастицы образуют равновесную двумерную гексагональную решетку.

Такая структура может выступать в качестве двумерной оптической дифракционной решетки, на которой падающий на нее свет будет дифрагировать. На рис. 94 показано черно-белое изображение цветных дифракционных колец, выглядящих как чередование светлых и темных участков.

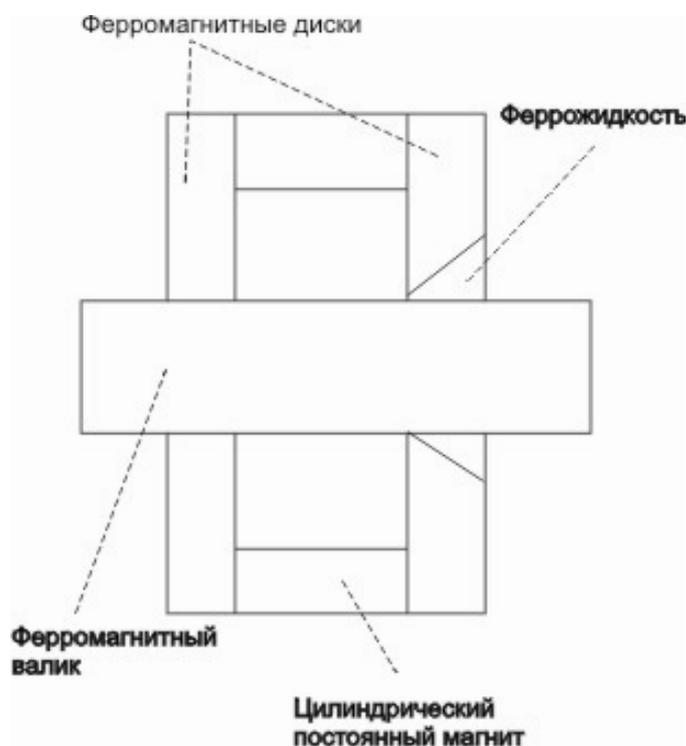
Эта структура образуется в результате дифракции параллельного пучка белого света на пленке ферромагнитной жидкости, помещенной в магнитное поле. Дифракционная картина определяется уравнением:

$$d \sin \Theta = n\lambda ,$$

где  $d$  – расстояние между цепочками наночастиц,  $\Theta$  – угол между нормалью к поверхности пленки и выходящим из нее пучком света,  $n$  – целое число, а  $\lambda$  – длина световой волны.

Ранее было показано, что расстояние  $d$  между цепочками зависит от напряженности приложенного магнитного поля. Таким образом можно получить перестраиваемую дифракционную решетку, которую можно подстраивать на требуемую длину волны, изменяя напряженность магнитного поля. Ферромагнитные жидкости уже коммерчески используются в нескольких приложениях. Они выступают в качестве герметика, препятствующего проникновению пыли внутрь корпуса жестких дисков персональных компьютеров и вакуумных уплотнителей, необходимых для введения быстро вращающихся осей в высоковакуумированную зону.

В последнем случае жидкость используется для герметизации щели между вращающимся валом и поддерживающей его опорой, как показано на рис. 95.



*Рис. 95. Иллюстрация использования ферромагнитной жидкости в качестве вакуумного затвора между вращающимся валом из материала с высокой магнитной проницаемостью и неподвижными полюсами постоянного магнита*

Уплотнение состоит из нескольких капель ферромагнитной жидкости в промежутке между осью и втулкой, в качестве которой используется цилиндрический постоянный магнит. Жидкость образует вокруг оси непроницаемое кольцо, не вызывающее, однако, заметного трения. Уплотнения такого типа получили широкое применение. Ферромагнитные жидкости используются в акустических динамиках для демпфирования мембраны. В природе встречаются ферромагнитные жидкости. Например, считается, что ферромагнитная жидкость играет определенную роль в системе ориентации форели. Полагают, что в носу форели существуют клетки, содержащие суспензии наночастиц магнетита. Когда рыба меняет свою ориентацию по отношению к магнитному полю Земли, направление намагниченности ферромагнитной жидкости в клетках меняется. Это изменение обрабатывается мозгом форели для получения информации о ее ориентации.

#### 4.2. Металлические нанокластеры в оптических стеклах

Одним из старейших примеров использования **нанотехнологии** является цветное витражное стекло средневековых соборов, представляющее собой прозрачное тело с включениями в виде наноразмерных металлических частиц. Стекла, содержащие небольшое количество диспергированных нанокластеров, демонстрируют разнообразие необычных оптических свойств с широкими возможностями применения [14, 16]. Длина волны максимального оптического поглощения, в существенной степени определяющая цвет стекла, зависит от размера и типа металлических частиц. На рис. 96 показан пример влияния размера наночастиц золота на оптический спектр поглощения SiO<sub>2</sub>-стекла в видимом диапазоне.

Эти данные подтверждают смещение пика оптического поглощения к более коротким длинам волн при уменьшении размеров наночастиц с 80 до 20 нм. Такой спектр вызывается **плазменным** поглощением в металлических наночастицах. При очень высоких частотах электроны проводимости в металле ведут себя как **плазма**, то есть электрически нейтральный ионизированный газ, в котором отрицательными зарядами являются подвижные электроны, а положительный заряд остается на неподвижных атомах решетки, если кластеры имеют размеры меньше длины волны падающего света и хорошо рассеяны, так что могут рассматриваться как не взаимодействующие друг с другом, то электромагнитная волна вызывает колебания электронной плазмы, приводящие к ее поглощению.

Коэффициент поглощения  $a$  маленькой сферической частицы металла, находящейся в непоглощающей среде, задается как

$$a = \frac{18N_s V n_0^3 / \epsilon_0^2}{[1 - 2n_0^2]^2},$$

где  $N_s$  – концентрация сфер объемом  $V$ ,  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  – действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости сфер,  $n_0$  – показатель преломления непоглощающей среды и  $\lambda$  – длина волны падающего света. Другим важным для технологии свойством композитных металлизированных стекол является оптическая нелинейность, то есть зависимость показателей преломления от интенсивности падающего света. Такие стекла имеют существенную восприимчивость третьего порядка, что приводит к следующему виду зависимости показателя преломления  $n$  от интенсивности падающего света  $I$ :

$$n = n_0 + n_2 I .$$

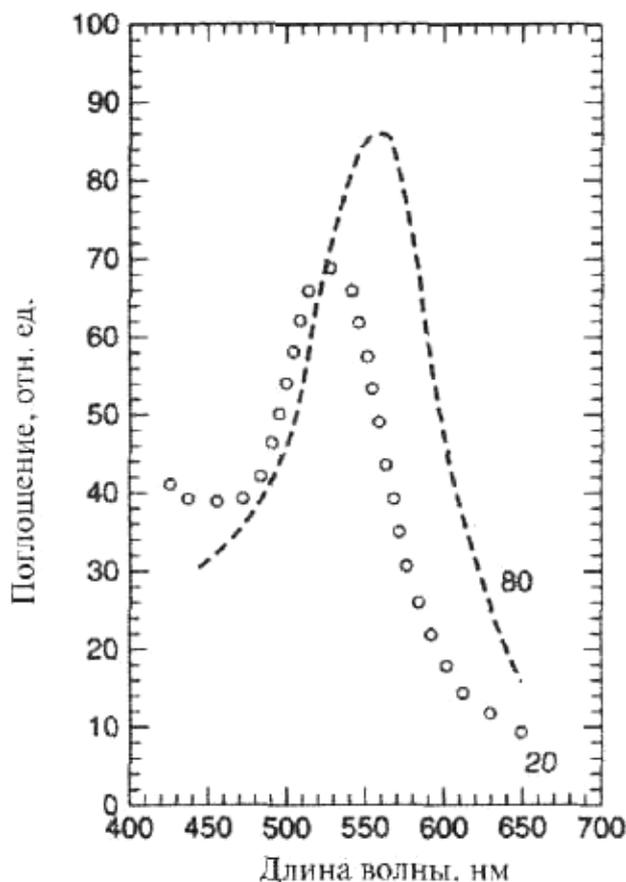


Рис. 96. Спектр оптического поглощения 20 и 80 нанометровых наночастиц золота, введенных в стекло

Нелинейные оптические эффекты могут использоваться при создании оптических ключей, которые могли бы стать основными элементами **фотонного компьютера**. Когда размеры частиц уменьшаются до 10 нм, начинают играть важную роль эффекты квантовой локализации, изменяющие оптические характеристики материала. Самый старый метод получения композитных металлизированных стекол состоит в добавлении металлических частиц к расплаву. Однако при этом сложно управлять

свойствами стекла, зависящими от степени агрегирования частиц. Поэтому были разработаны более управляемые процессы, такие, как ионная имплантация. Стекло обрабатывается ионным пучком, состоящим из атомов имплантируемого металла с энергиями от 10 кэВ до 10 МэВ. Для внедрения металлических частиц в стекло используется также ионный обмен.

### 4.3. Наноструктурированные многослойные материалы

Другой тип объемных наноструктур состоит из периодически расположенных слоев различных материалов нанометровой толщины, например, чередующихся слоев TiN и NbN [14]. Такие слоистые материалы изготавливаются разнообразными газофазными методами, такими, как осаждение напылением и химическое осаждение паров. Эти материалы имеют очень большое значение удельных площадей поверхностей раздела. Например, квадратный сантиметр многослойной пленки толщиной 1 мкм с толщиной слоев 2 нм имеет площадь поверхностей раздела  $1000 \text{ см}^2$ . Так как плотность материала составляет около  $6,5 \text{ г/см}^3$ , удельная площадь его поверхности равна 154 м/г, что сравнимо со значениями для типичных гетерогенных катализаторов. Области раздела оказывают сильное влияние на свойства таких материалов. Эти слоистые материалы имеют очень высокую твердость, зависящую от толщины слоев, и хорошую износостойкость. Твердость измеряется с помощью коммерчески доступной установки, называемойся наноиндентометром и регистрирующей глубину погружения и нагрузку при вдавливании в материал алмазного индентора в виде пирамиды. При этом регистрируют данные о нагрузке  $L(h)$  и смещении  $h$  индентора. Твердость определяется как  $L(h)/A(h)$ , где  $A(h)$  – площадь отпечатка после снятия нагрузки. Обычно измерения проводятся с постоянной скоростью нагружения, составляющей  $\sim 20 \text{ мН/с}$ . На рис. 97 показана зависимость твердости TiN/NbN многослойной наноструктуры от периода слоистости (то есть суммарной толщины двух слоев), откуда видно, что при уменьшении толщины слоев примерно до 30 нм твердость существенно увеличивается, а далее стабилизируется и остается постоянной.

Выяснилось, что твердость увеличивается за счет несовпадения кристаллических структур соседних слоев. И нитрид титана, и нитрид ниобия имеют один и тот же тип решетки, а именно – каменной соли, или NaCl-структуру, с параметрами решетки 0,4235 и 0,5151 нм соответственно, так что несоответствие решеток достаточно велико, как и твердость получающегося материала. Обнаружено, что более твердые материалы имеют большую разность модулей сдвига слоев. Интересно, что многослойные материалы, чередующиеся слои которых имеют разную кристаллическую структуру, оказываются еще более твердыми. В этом

случае дислокациям сложнее перемещаться между слоями, и они, по сути, локализуются в своих слоях, что и приводит к увеличению твердости.

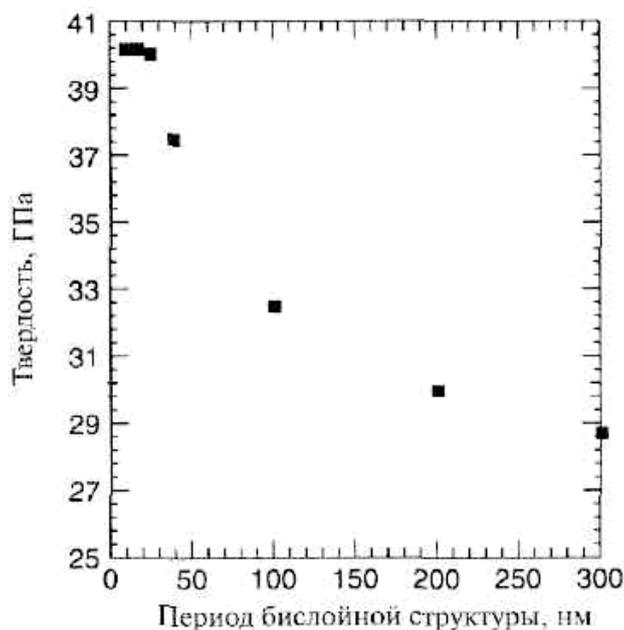


Рис. 97. График зависимости твердости  $TiN/NbN$  многослойного материала от толщины слоев

### Вопросы для самоконтроля:

1. При каких размерах частиц их следует относить к наночастицам?
2. У каких элементов периодической системы и за счет чего проявляются особые магнитные свойства?
3. Как называются кристаллы с нулевым магнитным моментом?
4. Как называются кристаллы, обладающие магнитным моментом?
5. Что приводит к появлению в кристалле суммарного магнитного момента?
6. Чем отличаются парамагнетики от ферромагнетиков?
7. Каким способом можно сориентировать магнитные моменты отдельных атомов в кристалле?
8. К чему приводит наноструктурирование объемных магнитных материалов?
9. Какие магнитные материалы называются магнитожесткими?
10. В чем отличие магнитожестких материалов от магнитомягких?
11. К каким материалам относятся и где применяются ферромагнитные жидкости?
12. Что приводит к плазменному поглощению в оптических стеклах?
13. Что приводит к росту твердости наноструктурированных многослойных материалов?

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов Б.М. Физика слабоионизированного газа. – М.: Наука, 1972. – 416 с.
2. Чернетский А.В. Введение в физику плазмы. – М.: Атомиздат, 1969. – 304 с.
3. Синкевич О.А., Стахалов И.П. Физика плазмы. – М.: Высшая школа, 1991. – 190 с.
4. Русанов В.Д. Диагностика неравновесной химически активной плазмы. – М.: Атомиздат, 1985. – 387 с.
5. Жуков М.Ф. Свойства низкотемпературной плазмы и методы её диагностики. – Новосибирск: Наука, 1977. – 295 с.
6. Дресвин С.В. Физика и техника низкотемпературной плазмы. – М.: Атомиздат, 1972. – 352 с.
7. Тихомиров И.А., Власов В.А., Луценко Ю.Ю. Физика и электрофизика высокочастотного факельного разряда и плазмотроны на его основе. – М.: Энергомаш, 2002. – 196 с.
8. Тихомиров И.А., Власов В.А., Мышкин В.Ф. Диагностика низкотемпературной плазмы высокочастотных разрядов и плазмы горения веществ. – М.: Энергомаш, 2002. – 300 с.
9. Пархоменко В.Д., Цыбулев П.Н. Технология плазмохимических производств. – Киев: Выща школа, 1991. – 253 с.
10. Крапивина С.А. Плазмохимические технологические процессы – Л.: Химия, 1981. – 248 с.
11. Сабуров В.П., Черепанов А.И., Жуков М.Ф. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение. – Новосибирск: Наука, 1995. – Т. 12. – 339 с.
12. Рыкалин Н.Н. Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов – М.: Наука, 1973. – 243 с.
13. Артамонов А.Г., Володин В.М., Авдеев В.Г. Математическое моделирование и оптимизация плазмохимических процессов. – М.: Химия, 1989. – 224 с.
14. Пул Ч., Оуэнс Ф. Мир материалов и технологий. Нанотехнологии / под ред. Ю.И. Головина. – 2-е изд., доп.; пер. с англ. – М.: Техносфера, 2005. – 334 с.
15. Уайтсайдс Дж., Эйглер Д., Андерс Р. и др. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса; пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
16. Гречихин Л.И. Физика наночастиц и нанотехнологий. Общие основы, механические, тепловые и эмиссионные свойства. – Минск: УП «Техно-принт», 2004. – 398 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
<b>1. ПЛАЗМЕННАЯ ТЕХНИКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ .....</b>	<b>5</b>
1.1. Характеристики плазменной среды .....	5
1.1.1. Упругие и неупругие взаимодействия частиц .....	5
1.1.2. Рекомбинационные и поверхностные процессы в плазме .....	11
1.1.3. Движение заряженных частиц в плазме .....	21
1.2. Электрические разряды в газах .....	25
1.2.1. Самостоятельные и несамостоятельные формы разрядов .....	25
1.2.2. Электродуговой разряд .....	30
1.2.3. Высокочастотные разряды .....	34
1.3. Генераторы низкотемпературной плазмы .....	36
1.3.1. Электродуговые плазмотроны .....	37
1.3.2. Высокочастотные плазмотроны .....	41
1.3.3. Сверхвысокочастотные плазмотроны .....	50
1.4. Методы измерения технологических параметров плазмы .....	53
1.4.1. Измерение температуры плазмы .....	53
1.4.2. Измерение тепловых потоков .....	58
4.3. Измерение скорости течения плазмы .....	66
Вопросы для самоконтроля .....	71
<b>2. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ .....</b>	<b>73</b>
2.1. Классификация плазмохимических процессов .....	73
2.2. Основные стадии плазмохимической технологии .....	79
2.2.1. Подготовка и взаимодействие сырья с плазмой .....	80
2.2.2. Закалка целевых продуктов .....	90
2.2.3. Выделение целевых продуктов .....	100
Вопросы для самоконтроля .....	112
<b>3. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ .....</b>	<b>114</b>
3.1. Переработка газообразного сырья .....	114

3.2. Переработка жидкого сырья .....	123
3.3. Переработка твердого сырья .....	125
Вопросы для самоконтроля .....	130
<b>4. ТЕХНОЛОГИИ ПРИМЕНЕНИЯ</b>	
<b>НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ .....</b>	<b>132</b>
4.1. Нанодисперсные ферромагнетики .....	132
4.2. Металлические нанокластеры в оптических стеклах .....	143
4.3. Наноструктурированные многослойные материалы .....	145
Вопросы для самоконтроля .....	146
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>147</b>

Учебное издание

КАРЕНГИН Александр Григорьевич

**ПЛАЗМЕННАЯ ТЕХНИКА  
И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ  
И ПРИМЕНЕНИЯ  
НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ**

Учебное пособие

Редактор	<i>Л.И. Ярица</i>
Верстка	<i>К.С. Чечельницкая</i>
Дизайн обложки	<i>О.Ю. Аршинова О.А. Дмитриев</i>

Подписано к печати 26.11.2008. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».  
Печать XEROX. Усл.печ.л. 8,71. Уч.-изд.л. 7,89.  
Заказ 814. Тираж 200 экз.



Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Томского политехнического университета сертифицирована  
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.