

УДК 621.373.8

Высокоскоростная визуализация плазмохимического синтеза в цепных быстропротекающих процессах, инициируемых излучением гиротрона

М.В. Тригуб¹, Д.В. Малахов^{2,3}, В.Д. Степахин^{2,3}, Г.С. Евтушенко^{1,5},
Д.А. Балабанов⁴, Н.Н. Скворцова^{2,4,6*}

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН
119991, г. Москва, ул. Вавилова, 38

³Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова
117997, г. Москва, ул. Островитянова, 1

⁴Российский технологический университет «МИРЭА»
119454, г. Москва, пр. Вернадского, 78

⁵Республиканский исследовательский научно-консультационный центр экспертизы
123317, г. Москва, ул. Антонова-Овсеенко, 13, стр. 1

⁶Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
115409, г. Москва, Каширское ш., 31

Поступила в редакцию 30.01.2020 г.

Представлены результаты разработки комплекса для проведения высокоскоростной визуально-оптической диагностики процессов плазмохимического синтеза в смесях порошков, инициируемых СВЧ-излучением гиротрона. Комплекс предусматривает получение не только изображений процессов в реакторе, но и спектра возникающего излучения. Комплекс включает в себя видеокамеры, спектрометры, систему синхронизации и предполагает возможность установки системы активной фильтрации на основе активных сред на парах металлов. Также приведены результаты визуализации процесса синтеза различных керамических микро- и наночастиц. Показано, что использование временной фильтрации оптических изображений не позволяет полностью подавить влияние фонового излучения.

Ключевые слова: визуализация, лазерный монитор, высокотемпературный синтез, плазмохимический реактор, гиротрон; imaging, laser monitor, high-temperature synthesis, plasma-chemical reactor, gyrotron.

Введение

Получение уникальных керамических соединений с заданными характеристиками остается важной задачей в области плазмохимического синтеза. Использование высококонцентрированных потоков энергии — эффективный способ модификации их свойств и обеспечения требуемых параметров. Большие потоки энергии применяются в химических технологиях, основанных на самораспространяющемся высокотемпературном синтезе [1] и на цепных реакциях [2]. Плазменные и микроволновые методы, основанные на использовании потоков энергии, в настоящее время находят широкое применение в соз-

дании веществ микро- и наноразмеров, в том числе и в промышленных установках (см., например, [3–5]). Решение такой материаловедческой задачи требует комплексного подхода и предполагает не только получение и исследование характеристик материалов, но и изучение физических и химических особенностей процессов, протекающих непосредственно в момент синтеза и перед ним, а также использование обратных связей, регулирующих эти процессы, с конечной целью оптимизации технологии получения новых материалов.

В ИОФ РАН в последние годы развивается синтетический физико-химический метод создания веществ микро- и наноразмеров с заданными свойствами [6]. Этот метод основан на цепных реакциях плазмохимического синтеза, инициируемых импульсным микроволновым излучением мощного гиротрона в смесях порошков металла и диэлектрика [7]. Для исследования таких процессов необходимо создание системы их диагностики, которая позволит измерять микроволновые и плазменные параметры

* Максим Викторович Тригуб (trigub@iao.ru); Дмитрий Викторович Малахов (d_malakhov_73@mail.ru); Владимир Дмитриевич Степахин (scooter11@mail.ru); Геннадий Сергеевич Евтушенко (evt@tpu.ru); Дмитрий Алексеевич Балабанов (balabanovda@gmail.com); Нина Николаевна Скворцова (mukudori@mail.ru).

на всех стадиях развития. Наблюдение взрывной инициации цепного процесса в реакционной смеси без применения специальных методик практически невозможно.

Одним из методов, позволяющих эффективно решить задачу анализа быстропротекающих плазмохимических процессов, является высокоскоростная визуализация [8, 9]. Ее результаты используются для детального исследования структурных превращений, протекающих в момент инициации реакции синтеза. Основные трудности для визуально-оптической диагностики связаны с экранирующим излучением, сопровождающим подобные процессы. Спектр этого излучения (фона) при взрывной инициации цепного процесса в реакционной смеси под действием СВЧ-излучения является сплошным в видимой области с широкими молекулярными полосами [10]. Использование лазерных методов визуализации вместе с применением современных высокочастотных видеорегистраторов, работающих в видимой области спектра, позволяет устранить негативное влияние фонового излучения. За счет использования этих методов обеспечиваются временная и спектральная фильтрация сигналов (изображений) [11]. При этом спектральная фильтрация может быть пассивной или активной, как показано в [12]. В случае пассивной фильтрации используется внешний источник излучения, подсвечивающий исследуемую область, а изображение пропускается через узкополосный фильтр, максимум пропускания которого совпадает с максимумом спектральной линии подсветки. Такой подход может применяться для диагностики ряда процессов, в том числе цепных, а также

самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [8].

Использование мощного СВЧ-излучения накладывает ограничение на возможность расположения диагностического оборудования в непосредственной близости от наблюдаемого объекта, вследствие чего могут возникнуть сложности с улучшением отношения сигнал-шум на входе высокоскоростного регистратора. Устранить этот недостаток позволяет применение систем с активной фильтрацией – лазерных мониторов [13, 14] на основе усилителей яркости на парах металлов [15]. В таких мониторах происходит узкополосное усиление сигнала (изображения) перед его подачей на вход высокоскоростного регистратора. Системы с активной фильтрацией перспективны для решения задач визуализации быстропротекающих плазмохимических процессов [9].

В нашей работе представлены результаты проведения тестовых экспериментов по визуализации взрывной инициации цепного процесса синтеза материалов в смесях порошков.

Техника эксперимента

Эксперименты проводились на плазмохимическом стенде, в котором был использован гиротрон Борец 75/0,8 (рабочая частота – 75 ГГц, длительность импульсов до 12 мс, мощность до 800 кВт) [16]. На рис. 1 представлена схема размещения плазмохимического реактора в квазиоптическом тракте гиротрона. СВЧ-импульс гиротрона 1 посредством системы медных фокусирующих зеркал 2, образующих

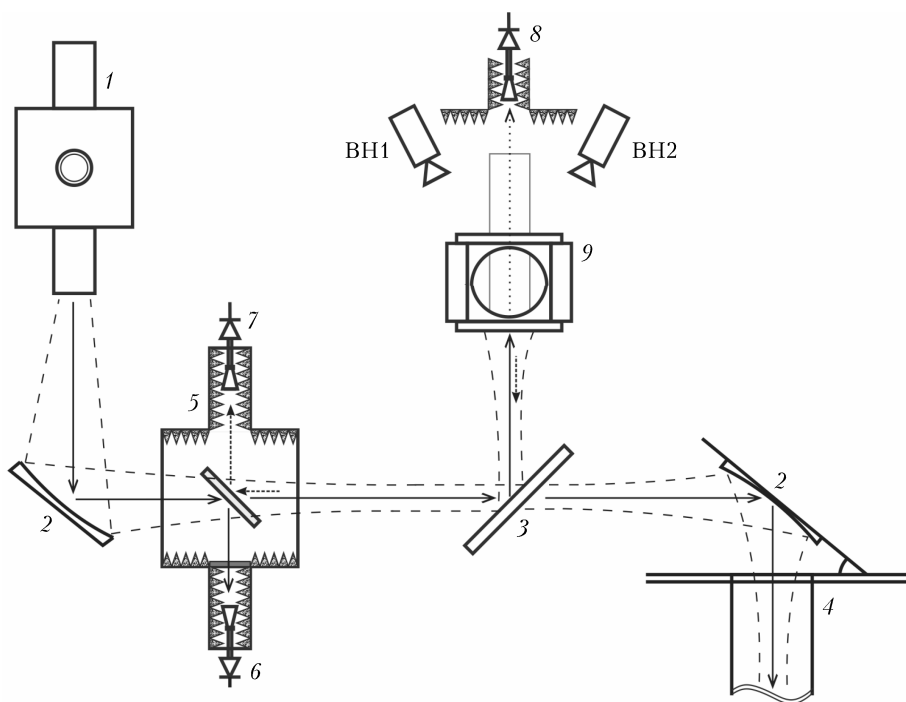


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – гиротрон; 2 – фокусирующие зеркала квазиоптического тракта; 3 – плоское зеркало; 4 – СВЧ-калориметр; 5 – квазиоптический СВЧ-ответвитель; 6–8 – СВЧ-детекторы падающего, отраженного и прошедшего излучения; 9 – плазмохимический реактор; ВН1 – промышленная камера Ваумер VLG-20; ВН2 – высокоскоростная камера Fastec Imaging IN250M512

квазиоптический тракт, направляется в специально разработанный плазмохимический реактор 9 [17]. Фактическая мощность гиротрона измеряется потоковым калориметром 4; параметры прошедшего и отраженного пучков микроволнового излучения – системой микроволновых детекторов 6–8, которые также калибруются при помощи потокового калориметра. Отвод СВЧ-энергии в реактор или в калориметр регулируется плоским зеркалом 3, установленным в зоне перетяжки микроволнового пучка.

Схема плазмохимического реактора приведена на рис. 2. Образец, состоящий из смеси порошков, размещается на кварцевой подложке, образуя слой толщиной ~1 мм. При прохождении импульса микроволнового излучения через образец возникает разряд, в результате чего над поверхностью образца под-

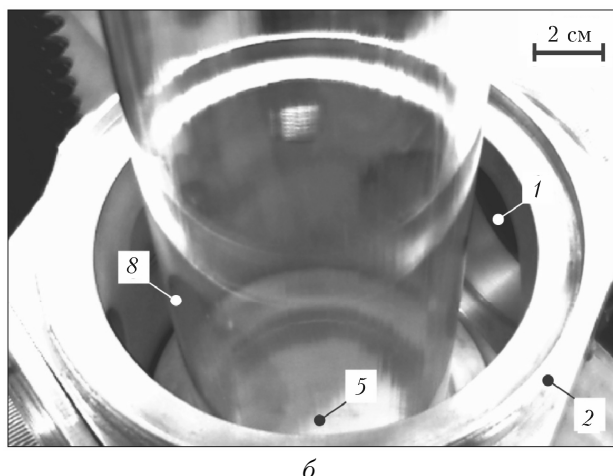
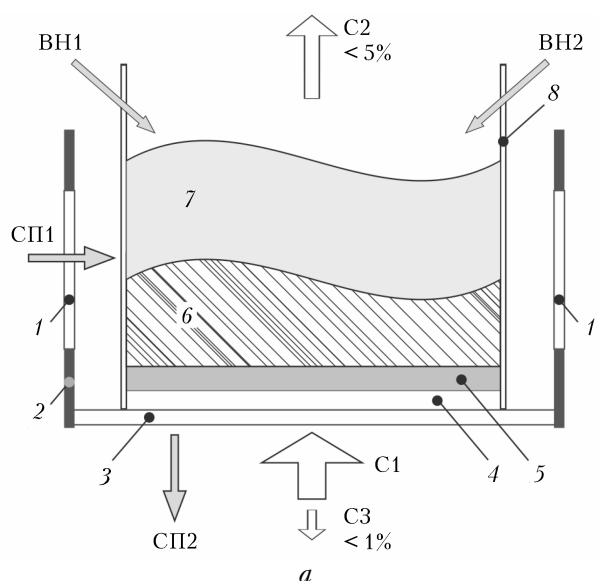


Рис. 2. Схема плазмохимического реактора (а): 1 – боковое смотровое кварцевое окно; 2 – стенка реактора; 3 – СВЧ согласованное кварцевое окно; 4 – кварцевая подложка; 5 – реакционная смесь; 6 – плазменная фаза разряда; 7 – газовая фаза разряда; 8 – кварцевая труба $D = 70$ мм; СП1/СП2 – световоды спектрометров Avantes; С1 – падающее СВЧ-излучение; С2 – непоглощенное СВЧ-излучение; С3 – отраженное СВЧ-излучение; область обзора камеры ВН1 (б)

нимается значительное количество частиц порошка, атомов и ионов входящих в него веществ, образуются плазменная и газовая фазы разряда.

Развитие плазмохимических процессов контролировалось визуально при помощи промышленной камеры (ВН1) Baumer VLG-20, высокоскоростной камеры (ВН2) Fastec Imaging IN250M512, а также двух оптических спектрометров Avantes, работающих в диапазоне 250–920 нм. Штатно спектрометры регистрируют 100 спектров с интервалом в 4 мс после прохождения импульса микроволнового излучения. Для сбора продуктов синтеза в реактор устанавливаются кварцевые трубы диаметром 70 мм различной высоты. В условиях настоящей работы было решено проверить возможность временной фильтрации, которая обеспечивается уменьшением длительности экспозиции камеры ВН1.

Ранее было показано, что изучаемый процесс может быть инициирован в смесях Ti + В; Mo + В; W + В; Mo + W + В; Mo + BN; Ti + KBF₄; Mg + CB₄ в атмосфере воздуха и азота [6, 7, 10]. Температура поверхности порошка на стадии пробоя составляет от 2000 до 5000 К, в то время как температура плазменной фазы над его поверхностью достигает 10000 К [17]. При этом основными продуктами являются оксиды металлов и бора, бориды металлов и в некоторых случаях нитрид бора.

Цепной плазмохимический процесс [1] включает три стадии развития: инициация, развитие процесса со вторичным синтезом веществ и завершение синтеза. Нами было показано, что синтез вторичных веществ в реакторе происходит по цепному плазмохимическому механизму [7]. Инициация процесса синтеза на поверхности порошка происходит по взрывному механизму за характерно короткое время, не превышающее 100 мкс. В рамках решения общей задачи визуализации всех трех стадий развития плазмохимического процесса перед нами стоит цель подсчета реакционных частиц в объеме реактора, описания динамики изменения их скоростей и траекторий движения. Начальная стадия процесса до сих пор не изучена из-за короткого времени существования и большой фоновой засветки. Изучение и описание второй стадии развития плазмохимического процесса ограничено динамическим диапазоном и разрешением регистрирующей аппаратуры.

В настоящей статье представлены результаты проведения тестовых экспериментов по визуализации процессов синтеза материалов при взрывной инициации СВЧ цепного процесса в двух различных смесях порошков: а) Pd и TiO₂ (с 10%-м содержанием Pd), б) Al, Al₂O₃ и меламин (соотношение 2:2:1) с добавкой 3% Eu₂O₃. Тестовые эксперименты были проведены в воздухе в реакторе без верхней крышки.

Результаты визуализации

Результаты визуализации, полученные при использовании камеры Baumer VLG-20 с различной экспозицией, приведены на рис. 3. Можно отметить,

что собственное (тепловое) свечение частиц, формирующихся после инициации СВЧ-излучением, достаточно интенсивное и может быть зафиксировано используемыми камерами. При этом возникающая плазма является мощным источником фонового излучения, что видно при экспозиции 50 и 100 мкс. При съемке в частотном режиме была получена последовательность снимков, показанная на рис. 4. Видно, что фоновое излучение в начальный момент синтеза значительно превосходит по интенсивности свечение формируемых частиц, различимых на кадрах 2...4. В таком режиме анализ процессов затруднителен. Более того, в таких условиях невозможно оценить структуру крупных частиц, их форму и размер.

При использовании высокоскоростной монохромной камеры Fastec Imaging IN250M512 была получена последовательность кадров, представленная на рис. 5. Как видно на первом кадре (0 мс), в начальный момент времени происходит быстрый нагрев верхнего слоя порошка. Далее формируется достаточно интенсивная засветка, которая экранирует исследуемую область. В зависимости от реакционной смеси и параметров синтеза помеховая компонента может длиться до 100 мс. В представленной на рис. 5 визуализации эксперимента засветка становится менее интенсивной к 32 мс, что дает возможность наблюдать облако левитирующих частиц в объеме реактора. По мере перехода плазмохимического процесса в завершающую стадию частицы

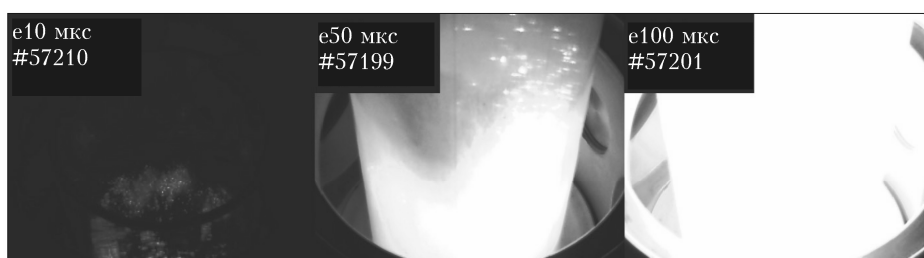


Рис. 3. Результаты визуализации плазмохимического процесса видеокамерой ВН1; цифры в верхнем ряду — время экспозиции кадра

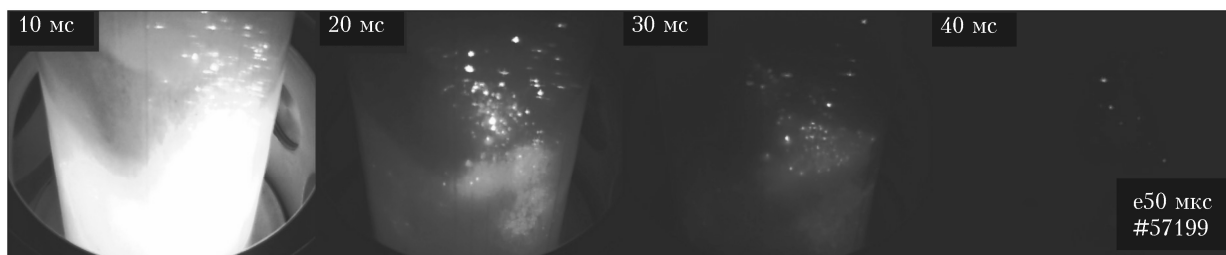


Рис. 4. Результаты визуализации процесса синтеза микро- и наночастиц при съемке с экспозицией 50 мкс, 100 кадров в секунду; начало отсчета совпадает с фронтом СВЧ-импульса и не показано из-за перегрузки камеры

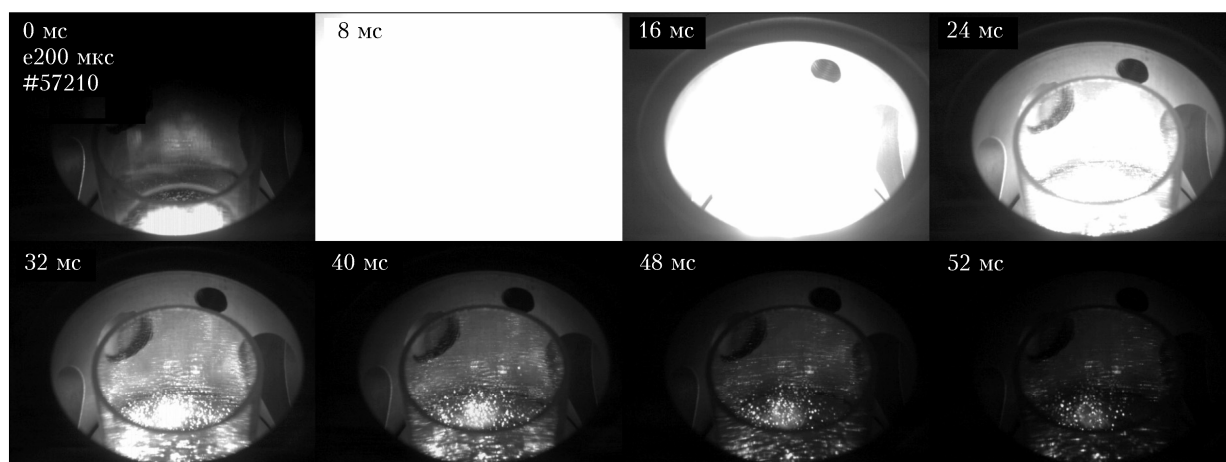


Рис. 5. Результаты визуализации при использовании высокоскоростной видеокамеры ВН2 при съемке с экспозицией 200 мкс, 250 кадров в секунду; показана часть кадров с шагом 8 мс

остывают и интенсивность их свечения снижается, что подтверждается кадрами после 40 мс, а также спектральными измерениями.

Из представленных данных следует, что визуализация с использованием временной фильтрации не позволяет полностью избавиться от фонового излучения. Очевидно, что собственное тепловое излучение частиц, формирующихся при СВЧ, является недостаточным (низкая интенсивность) для детального изучения процессов, протекающих в плазмохимическом реакторе такого типа. Тем не менее полученные результаты важны, поскольку позволяют сделать вывод о возможности внедрения в экспериментальный комплекс активной системы визуального контроля на основе CuBr-лазера. Использование систем на основе малогабаритных лазеров на парах бромида меди в задачах визуализации процессов получения наноматериалов методом лазерного испарения показало свою перспективность для исследования процессов синтеза новых материалов [9].

Заключение

В работе продемонстрирована возможность визуализации процессов цепных реакций синтеза материалов, инициируемых излучением гиротрона. Скоростные видеорегастраторы с малым временем экспозиции не позволяют полностью избавиться от засветки, возникающей в результате взаимодействия СВЧ-излучения с материалом. Для детального исследования структурных превращений и их динамики целесообразно применение диагностических систем с активной фильтрацией на основе CuBr-лазера, в том числе с независимыми источниками подсветки [18]. Это позволит одновременно реализовать временную и спектральную фильтрацию. За счет малой длительности импульса излучения (усиления) удастся исследовать еще не изученную начальную фазу взаимодействия и инициирования волны СВЧ.

Работа по применению систем с фильтрацией изображений выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-79-10096).

Работа по подготовке материалов для реактора выполнена при частичной финансовой поддержке гранта президента для молодых ученых МК-1995.2019.2.

Исследование спектральных характеристик излучения среды выполнено в рамках проекта ИОА СО РАН № АААА-А17-117021310150-0.

1. Семенов Н.Н. Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения. М.: Знание, 1969. 95 с.
2. Tavazde G.F., Shteinberg A.S., Rusanova M. Production of Advanced Materials by Methods of Self-propagating High-temperature Synthesis. Heidelberg; New York: Springer, 2013. 156 p.
3. Boron Science: New Technologies and Applications / ed. N.S. Hosmane. Boca Raton: CRC Press, 2012. 850 p.

4. Thostenson E.T., Chou T.-W. Microwave processing: Fundamentals and applications // Composites, Part A. 1999. V. 30, N 9. P. 1055–1071.
5. Ивановский А.Л. Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 3. С. 203–224.
6. Batanov G.M., Borzosekov V.D., Golberg D., Iskhakova L.D., Kolik L.V., Konchekov E.M., Kharchev N.K., Letunov A.A., Malakhov D.V., Milovich F.O., Obratsova E.A., Petrov A.E., Ryabikina I.G., Sarkisian K.A., Stepakhin V.D., Skvortsova N.N. Microwave method for synthesis of micro- and nanostructures with controllable composition during gyrotron discharge // J. Nanophotonics. 2016. V. 10, N 1. P. 012520.
7. Akhmadullina N.S., Skvortsova N.N., Obratsova E.A., Stepakhin V.D., Konchekov E.M., Letunov A.A., Kononov A.A., Kargin Y.F., Shishilov O.N. Plasma-chemical processes under high-power gyrotron's discharge in the mixtures of metal and dielectric powders // Chem. Phys. 2019. V. 516. P. 63–70.
8. Кузнецов А.П., Бужинский Р.О., Губский К.Л., Савелов А.С., Саранцев С.А., Терехин А.Н. Визуализация плазмониндуцированных процессов проекционной системой с усилителем яркости на основе лазера на парах меди // Физика плазмы. 2010. Т. 36, № 5. С. 463–472.
9. Trigub M.V., Platonov V.V., Osipov V.V., Evtushenko T.G., Evtushenko G.S. Laser monitors for high speed imaging of materials modification and production // Vacuum. 2017. V. 143. P. 486–490.
10. Летунов А.А., Скворцова Н.Н., Рябикина И.Г., Батанов Г.М., Борзосекоев В.Д., Коллик Л.В., Кончекоев Е.М., Малахов Д.В., Петров А.Е., Сарксян К.А., Степакхин В.Д., Харчев Н.К. Эволюция температуры и свечения в импульсном микроволновом разряде в порошках молибден-бор // Инженерная физика. 2013. № 10. P. 36–43.
11. Handbook of Laser Technology and Applications / ed. C.E. Webb, J.D.C. Jones. Bristol, Philadelphia: Institute of Physics, 2004. 2 p.
12. Тригуб М.В., Платонов В.В., Федоров К.В., Евтущенко Г.С., Осипов В.В. CuBr-лазер в задачах визуализации процессов получения наноматериалов // Оптика атмосф. и океана. 2016. Т. 29, № 3. С. 249–253; Trigub M.V., Platonov V.V., Fedorov K.V., Evtushenko G.S., Osipov V.V. CuBr laser for nanopowder production visualization // Atmos. Ocean. Opt. 2016. V. 29, N 4. P. 376–380.
13. Абрамов Д.В., Ареклян С.М., Галкин А.Ф., Качева Л.Д., Климовский И.И., Кононов М.А., Михалицын Л.А., Кучерик А.О., Прокошев В.Г., Савранский В.Г. Плавление углерода, нагреваемого сконцентрированным лазерным излучением в воздухе при атмосферном давлении и температуре, не превышающей 4000 К // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 84, № 5. С. 315.
14. Evtushenko G.S., Trigub M.V., Gubarev F.A., Evtushenko T.G., Torgaev S.N., Shiyonov D.V. Laser monitor for non-destructive testing of materials and processes shielded by intensive background lighting // Rev. Sci. Instrum. 2014. V. 85, N 3. P. 033111.
15. Димаки В.А., Сокочиков В.Г., Торгаев С.Н., Тригуб М.В., Троицкий В.О., Шиянов Д.В. Лазеры на парах металлов // Оптика атмосф. и океана. 2019. Т. 32, № 9. P. 741–752; Dimaki V.A., Sokovikov V.G., Torgaev S.N., Trigub M.V., Troitskii V.O., Shiyonov D. Metal vapor lasers // Atmos. Ocean. Opt. 2020. V. 33, N 1. P. 69–79.
16. Kharchev N.K., Batanov G.M., Kolik L.V., Malakhov D.V., Petrov A.Y., Sarksyian K.A., Skvortsova N.N.,

- Stepakhin V.D., Belousov V.I., Malygin S.A., Tai Y.M.* Optimization of operation of a three-electrode gyrotron with the use of a flow-type calorimeter // *Rev. Sci. Instrum.* 2013. V. 84, N 1. P. 013507.
17. *Batanov G.M., Berezhetskaya N.K., Borzosekov V.D., Iskhakova L.D., Kharchev N.K., Kolik L.V., Konchev E.M., Letunov A.A., Malakhov D.V., Obratsova E.A., Obratsova E.D., Petrov A.E., Sarkisian K.A., Skvortsova N.N., Stepakhin V.D., Vasileva E.A., Zolotukhin A.A.* Boron nitride and titanium diboride synthesis initiated by microwave discharge in Ti–B powder mixture in nitrogen atmosphere // *J. Nanoelectron. Optoelectron.* 2013. V. 8, N 1. P. 58–66.
18. *Тригуб М.В., Торзаев С.Н., Евтушенко Г.С., Троицкий В.О., Шиянов Д.В.* Бистатический лазерный монитор // *Письма в ЖТФ.* 2016. Т. 42, вып. 12. С. 51–56.

M.V. Trigub, D.V. Malakhov, V.D. Stepakhin, G.S. Evtushenko, D.A. Balabanov, N.N. Skvortsova.
High-speed imaging of plasmachemical synthesis in fast-flowing chain processes initiated by gyrotron radiation.

A laboratory prototype of a complex for high-speed visual-optical diagnostics of plasma-chemical synthesis in powder mixtures is described. The processes are initiated by microwave radiation of a gyrotron. The laboratory prototype allows imaging processes in the reactor and spectra of the resulting radiation. The prototype includes video cameras, spectrometers, and a synchronization system and suggests a possibility of installing an active filtration system based on metal vapor active media. The resulted images of the process of synthesis of various ceramic micro- and nanoparticles are presented. It is shown that the use of temporal filtering of optical images does not completely suppress the background radiation impact.