

На правах рукописи

Сосновский Сергей Александрович

**ДИНАМИКА И ИНТЕНСИВНОСТЬ ПЛАЗМЕННЫХ
ПРОЦЕССОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНОГО
ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НА ГАЗОФАЗНЫЕ ГАЛОГЕНИДЫ**

Специальность: 01.04.08 – Физика плазмы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Томск - 2007

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования “Томский политехнический университет”
Федерального агентства по образованию

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Власов Виктор Алексеевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Шаманин Игорь Владимирович
кандидат физико-математических наук,
доцент Цимбалюк Александр Фёдорович

Ведущая организация: ФГУП Сибирский химический комбинат,
г. Северск

Защита состоится 22 мая 2007 г. в «14³⁰» часов в аудитории 228 10 учебного корпуса на заседании Диссертационного совета ДС 212.025.01 при Томском политехническом университете (634050, Томск, пр. Ленина 30)

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета

Автореферат разослан « » _____ 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Орлов А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. В настоящее время одним из важнейших направлений в нанотехнологии является получение наноразмерных порошков. Наряду с развитием фундаментальных научных аспектов данного направления, огромное значение имеет разработка практических способов производства наноразмерных материалов.

Известные методы получения наноразмерных порошков (метод электрического взрыва, переработка водных растворов солей металлов в плазменных дуговых и высокочастотных реакторах, пиролиз, золь-гель технология) являются либо малопродуктивными, либо обладают высокими энергетическими затратами, либо являются экологически грязными. Поэтому поиск и создание экологически безопасного, обладающего приемлемой производительностью и малыми энергетическими затратами способа получения нанодисперсных порошков является актуальным.

Большое практическое значение имеют физические способы получения порошков, при которых образование частиц происходит в неравновесных условиях, что приводит к формированию нанодисперсной структуры твердой фазы. Поэтому в первую очередь обращают на себя внимание способы, основанные на импульсных процессах с высокими скоростями изменения термодинамических параметров системы.

Одним из перспективных способов получения нанопорошков неорганических материалов может быть способ, основанный на процессе воздействия импульсного электронного пучка на газофазные среды. В зависимости от рода газов, в данном способе возможно получение нанопорошков как чистых металлов или их оксидов, так и нанопорошков композиционного состава.

Целью работы является создание нового энергосберегающего способа получения нанодисперсных порошков с использованием импульсного электронного пучка.

В соответствии с поставленной целью были намечены следующие задачи:

1. Разработать феноменологическую модель плазмохимического синтеза нанодисперсных материалов при воздействии импульсного электронного пучка;
2. Провести термодинамическое моделирование плазмохимических процессов образования нанодисперсных материалов из галогенидов вольфрама, серы, кремния и углерода;
3. Создание лабораторного стенда и проведение на нём экспериментальных исследований по получению нанодисперсных порошков при воздействии импульсного электронного пучка на газофазные галогениды.

Объектом исследований являются физико-химические процессы, протекающие в газообразных галогенидах под воздействием импульсного электронного пучка.

Предметом исследований в диссертационной работе являются исследование процессов прямого восстановления серы, вольфрама, кремния и углерода при возбуждении их галогенидов импульсным электронным пучком. Экспериментальные исследования выполнены на смеси гексафторида вольфрама (WF_6) с азотом и водородом, смеси гексафторида серы (SF_6) с азотом или водородом, смеси тетрахлорида кремния ($SiCl_4$) с водородом и кислородом и смеси четырёххлористого углерода (CCl_4) с водородом и кислородом.

Данная работа проводилась в Томском политехническом университете в рамках гранта РФФИ 06-08-00147 (2006-2008 г.) «Исследование процесса генерации сильноточного электронного пучка наносекундной длительности и поглощения его энергии в газах и жидкостях», проекта ведомственной научной программы “Развитие научного потенциала высшей школы” за 2005 год «Исследование процесса синтеза нанодисперсных оксидов в цепном химическом процессе инициируемым импульсным сильноточным электронным пучком наносекундной длительности», проекта Минатома-Минообразования РФ

«Экспериментальное исследование и моделирование химических реакций в плазме, формируемой импульсным электронным пучком» на 2004 год.

Работы по теме диссертации поддержаны грантом 2007-3-1.3-2501-066 Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» по теме «Цепной плазмохимический синтез нанодисперсных оксидов с кристаллической структурой».

Научная новизна:

- разработан новый метод синтеза нанодисперсных частиц оксидов металлов при воздействии импульсного электронного пучка на газофазную смесь кислорода, водорода и галогенида металла, отличающийся низкими энергозатратами и низкой температурой синтеза частиц с кристаллической структурой;
- впервые выполнены исследования процессов восстановления серы и вольфрама при воздействии импульсного электронного пучка на газофазную смесь гексафторида серы/вольфрама с азотом и аргоном и показано, что разложение данных галогенидов реализуется в цепном плазмохимическом процессе, в котором основной источник энергии - конденсация атомов восстановленного химического элемента;
- создан оригинальный способ разложения галогенидов серы, вольфрама и кремния, который позволяет значительно снизить энергозатраты за счет организации цепного плазмохимического процесса.

Практическая значимость работы.

Результаты работы могут быть использованы при разработке новой техники получения нанодисперсных материалов.

Разработан новый метод синтеза наноразмерных оксидов кремния, который позволяет значительно снизить энергозатраты электрофизической установки. Продукты синтеза – представляют практическую ценность для применения в промышленности.

Защищаемые положения:

1. Феноменологическая модель плазмохимического синтеза нанодисперсных материалов при воздействии импульсного электронного пучка.

2. Результаты термодинамического моделирования плазмохимических процессов образования нанодисперсных материалов из галогенидов вольфрама, серы, кремния и углерода.

3. Результаты экспериментальных исследований по получению нанодисперсных порошков под воздействием импульсного электронного пучка и результаты определения механизма цепного плазмохимического процесса восстановления вольфрама из гексафторида вольфрама, серы из гексафторида серы, кремния из тетрахлорида кремния.

Апробация работы.

Материалы диссертации докладывались на: IV Международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах», Томск, 2004г.; «Фундаментальные и прикладные проблемы физики», Саранск, 2003 г.; XXXI Звенигородской конференции по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу, Москва, 2004г.; 8th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology, Tomsk, 2004; Международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности», Томск, 2004г.; II Всероссийской конференции «Прикладные аспекты химии высоких энергий» Москва, 2004 г.; 2 Международном научно-техническом семинаре "Нетрадиционные технологии", Томск, 2001г.; Второй Международной конференции "Теоретические и прикладные вопросы современных информационных технологий", Улан-Удэ, 2001г.; IX Международном Экологическом Симпозиуме "УРАЛ АТОМНЫЙ, УРАЛ ПРОМЫШЛЕННЫЙ", Екатеринбург, 2001г.; 3 Всероссийской конференции молодых ученых «Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии», Томск, 2006г., а так же на научных семинарах в Томском политехническом

университете, НИИ Высоких напряжений, г. Томск, Институте сильноточной электроники СО РАН, г. Томск.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 5 статей, 6 докладов и 2 тезиса докладов на конференциях.

Личный вклад заключается в постановке задачи, в непосредственном участии в разработке феноменологической модели, выборе и отработке методик эксперимента, проведении экспериментальных исследований и расчетов, анализе полученных результатов, а также в написании статей, докладов и тезисов докладов. Автором самостоятельно выдвинуты защищаемые научные положения, сделаны выводы и даны рекомендации по результатам исследований.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, заключения и списка литературы, изложена на 154 страницах машинописного текста, иллюстрирована 53 рисунками, 11 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 129 наименований.

Содержание работы.

Во введении обоснована актуальность исследований по теме диссертационной работы и изложено краткое содержание глав диссертации, сформулированы научная новизна выполненной работы, её научно-практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены методы получения нанодисперсных порошков и перспективы использования для этих целей сильноточных пучков электронов, выполнен обзор работ, посвященных исследованию плазмохимических методов синтеза нанодисперсных порошков.

Проблема переработки и утилизации отходов на разделительных заводах атомной промышленности в виде фторсодержащих веществ обостряется с каждым годом, так как увеличиваются объёмы хранилищ, и понижается их надёжность, обусловленная старением ёмкостей. Кроме того, аккумулируемый в этих веществах фтор является основным сырьём фторидных технологий. Поэтому решение задачи комплексной переработки данных веществ с

получением твердых устойчивых соединений металлов в виде нанопорошков и безводного фтористого водорода имеет важное экологическое и экономическое значение. Основные методы получения порошков основаны на использовании диспергирования твердых и жидких тел или разложения и восстановления химических соединений.

Преимущества, которые имеют процессы, основанные на применении плазмы, по сравнению с другими методами получения целевого продукта:

- осуществление процессов, которые при низких температурах не протекают и требуют значительного подвода энергии;
- увеличение производительности реактора и уменьшение его габаритов.
- сокращение числа технологических стадий;
- использование дешевого сырья, в том числе и отходов;
- получение нанопорошков с ценными свойствами;
- возможность получения модифицированных поверхностей материалов с уникальными свойствами;
- возможность снижения температуры стенки реактора;
- широкий диапазон варьируемых параметров и удобство автоматизированного управления.

Рассмотренные преимущества плазмохимических процессов позволяют сделать вывод о целесообразности использования плазмы для получения и переработки разнообразных целевых продуктов.

В отличие от других способов плазмообразования, сильноточный импульсный электронный пучок позволяет значительно снизить энергозатраты на проведение плазмохимического процесса, что является важным в условиях ограниченного энергопотребления. Это подтверждает уникальные свойства плазмы импульсного электронного пучка и его перспективность для разработки новых химических процессов.

Во второй главе описан экспериментальный стенд, на котором выполнены исследования. Представлены используемые методики исследования процесса конверсии газофазных соединений и продуктов. Подробно изложены

результаты калибровки диагностического оборудования ускорителя ТЭУ-500. В данной главе приведен акустический метод измерения степени конверсии газофазных соединений. На рис.1 приведена принципиальная схема экспериментального стенда, на котором выполнены исследования.

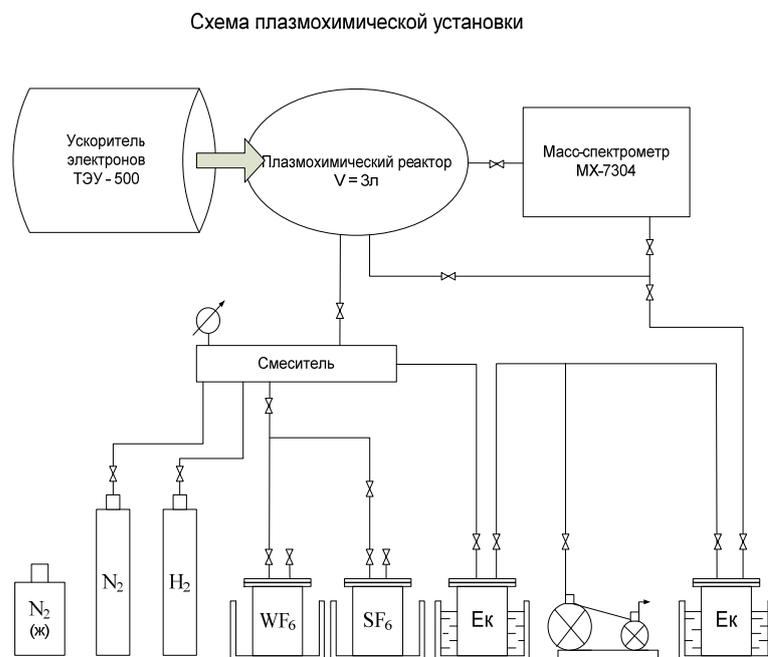


Рис.1. Принципиальная схема экспериментального стенда

Общий вид ускорителя показан на рис.2.



Рис.2. Общий вид ускорителя

Плазмохимический реактор выполнен в виде трубы с внутренним диаметром 90 мм и длиной 300 мм. Общий объем 3 литра. Инжекция электронного пучка в реактор с торца через титановую фольгу толщиной 50 мкм. Плотность электронного тока на входе реактора не превышала 0.4 кА/см^2 . Исследовались режимы взаимодействия с инъекцией в реактор от 1 до 28 импульсов тока пучка. Энерговклад электронного пучка в газ и затраты энергии на плазмохимический процесс измеряли по скачку давления в реакторе. Общий вид реактора показан на рис.3.

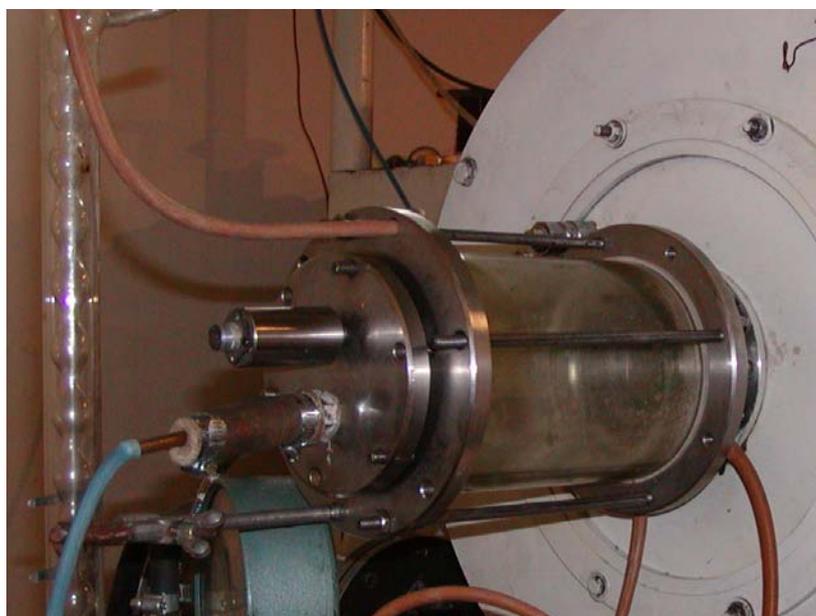


Рис.3. Общий вид реактора

Для создания импульсного электронного пучка был использован сильноточный импульсный ускоритель электронов ТЭУ-500. Параметры ускорителя: кинетическая энергия электронов 450-500 кэВ; выведенный ток до 10 кА; длительность импульса 60 нс; частота следования до 5 имп./с; энергия в импульсе до 200 Дж.

Для определения состава исходной смеси и продуктов конверсии использовали газовый хроматограф - масс-спектрометр TRACE DSQ. Отличительной особенностью прибора является высокая чувствительность,

позволяющая определять вещества с содержанием от 1 мкг/л. Часть измерений химического состава выполнена с помощью масс-спектрометра MX-7304. Масс-спектрометр использовался для определения состава исходной смеси газов и продуктов реакции при исследовании диссоциации тетрахлорида кремния и гексафторида серы. Выходной сигнал масс-спектрометра передавался на компьютер через АЦП Лан-7 с гальванической развязкой. Содержание компонент газовой смеси оценивали по площади соответствующего пика.

Размер нанодисперсных оксидов определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL-П-100 с ускоряющим напряжением 100 кВ.

Исследования элементного состава оксидов были выполнены на энергодисперсионном рентгено-флуоресцентном спектрометре «Oxford ED2000».

Для анализа химического состава и строения твердых веществ использовалось измерение оптического спектра поглощения в инфракрасной области ($400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$). Данный метод позволяет выполнить объемный анализ вещества, так как глубина проникновения ИК-излучения превышает размер частиц. Для проведения этого анализа использовался ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700.

В третьей главе выполнено термодинамическое моделирование и экспериментальное исследование разложения гексафторида серы (элегаза) в плазме импульсного электронного пучка.

Фторидные соединения серы широко используются в технологических переделах производства обогащённой изотопной продукции. В настоящее время химический передел гексафтрида серы осуществляется с использованием косвенного нагрева гексафтрида серы в смеси с водородом. Для снижения потерь изотопной продукции, энергетических затрат, времени передела, и увеличении выхода готовой продукции перспективно использование неравновесных процессов.

Гексафторид серы является устойчивым химическим соединением, имеющим очень высокую электрическую прочность, что позволяет использовать его в высоковольтных энергетических установках и термоядерных реакторах в качестве изолирующего газа. Данный вид установок характеризуется высокими электронными потоками, а также наличием восстановительной среды. Для исследования элегаза в данных экстремальных условиях перспективно провести его поведение в условиях импульсного электронного пучка.

Отработку технологии неравновесного плазмохимического восстановления проводили на смеси SF_6 с азотом или водородом.

Моделирование химических процессов в низкотемпературной плазме для равновесной стадии процесса проведено с использованием автоматизированной системы термодинамических расчетов «TERRA». Расчеты выполнялись для интервала температур 300-5000К и интервала давлений исходной смеси 0,1-1,0 МПа. Конечным результатом расчетов были значения равновесных мольных концентраций химических соединений (моль/кг), образование которых в данных условиях термодинамически возможно. На их основе построены графики зависимостей мольных концентраций образующихся химических соединений исследуемой системы от температуры и давления. Расчеты проводились для смесей SF_6 и H_2 , в следующих процентных соотношениях: $SF_6 : H_2 = 99:1, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90$ и, а также для сравнения были проведены расчеты без добавления H_2 .

Термодинамическое моделирование показало, что в случае плазмы SF_6 и H_2 стабильными продуктами разложения гексафторида серы в смеси с водородом являются $S(c)$, HF , H_2F_2 и SF_4 . Расчеты показали возможность образования конденсированной фазы мономера серы $S(c)$, димера серы S_2 и других кластеров.

На рис.4 показано изменение концентрации основных соединений, формирующихся в плазме смеси гексафторида серы с водородом.

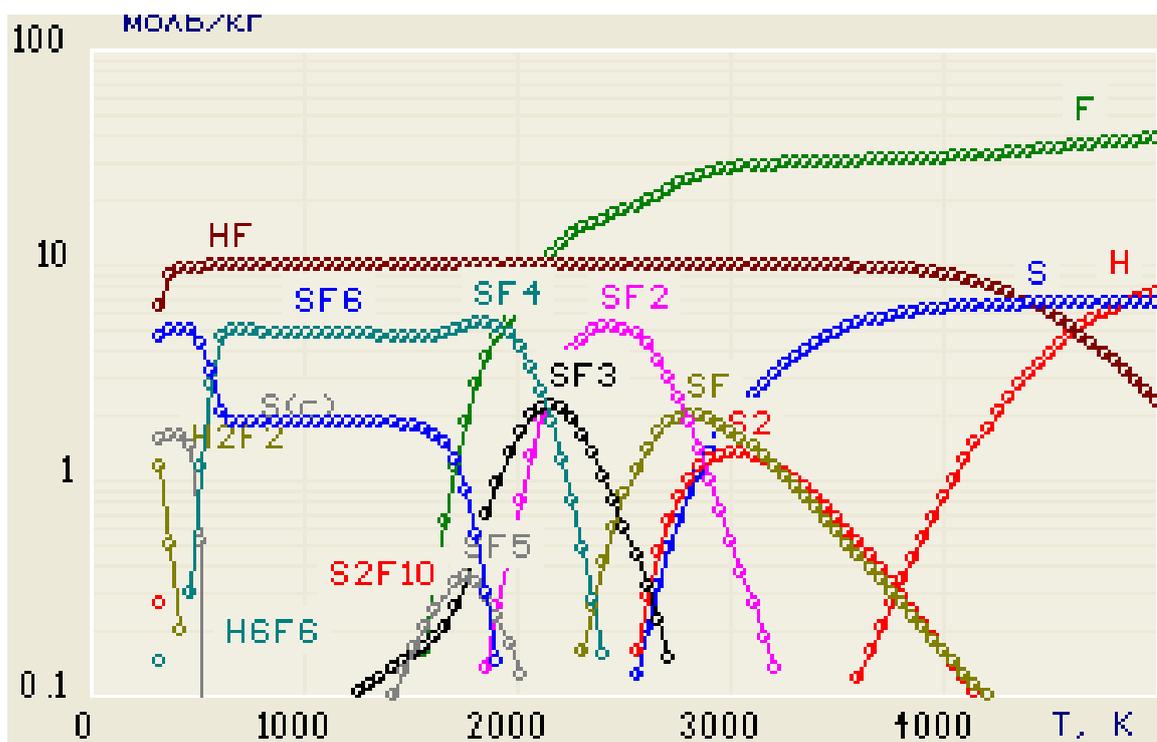


Рис.4. Расчетные значения молярных концентраций образующихся веществ в низкотемпературной плазме при соотношении $\text{SF}_6:\text{H}_2 = 99:1\%$ и $P=0,1$ МПа

На экспериментальном стенде были выполнены исследования по восстановлению серы из SF_6 при воздействии импульсного электронного пучка на газофазную смесь (в кПа) $50 \text{ SF}_6 + 50 \text{ H}_2 + 8 \text{ Ar}$. При разложении гексафторида серы энергозатраты электронного пучка на диссоциацию одной молекулы SF_6 не превышали 2,1 эВ. Выполненные исследования разложения гексафторида серы в смеси с водородом под действием импульсного электронного пучка показали, что в наших экспериментальных условиях радиолиз SF_6 протекает по цепному механизму. При расчете затрат энергии электронного пучка на разложение гексафторида серы мы не учитывали потерь энергии на возбуждение молекул аргона, на нагрев реагентного газа. Поэтому реальные значения затрат энергии электронного пучка на разложение SF_6 меньше 2 эВ и, соответственно, меньше стандартной энтальпии образования SF_6 , равной 12,4 эВ/молекулу.

Энергозатраты электронного пучка на разложение гексафторида серы в смеси с азотом тоже были меньше стандартной энтальпии образования SF_6 . Это указывает на реализацию цепного процесса, инициируемого импульсным

электронным пучком. При радиоллизе импульсным электронным пучком смеси гексафторида серы с азотом не зафиксирована убыль азота. Поэтому источником энергии на разложение гексафторида серы была не экзотермическая реакция синтеза трифторида азота, а другие экзотермические процессы. Вероятно, что наиболее существенный вклад в разложение гексафторида серы вносит ионно-кластерный механизм цепной реакции. Наличие атомов серы и буферного газа (азота, гексафторида серы и др.) способствует формированию кластеров.

В четвертой главе выполнено термодинамическое моделирование и экспериментальное исследование разложения гексафторида вольфрама в плазме импульсного электронного пучка.

Данные исследования проводили для оценки возможности использования сильноточного импульсного электронного пучка в процессах переработки отвалного гексафторида урана, а также для оценки процессов переработки гексафторида вольфрама, образующегося в процессах изотопного обогащения вольфрама.

Расчет плазмохимических реакций для равновесной стадии процесса проведен с использованием автоматизированной системы термодинамических расчетов "TERRA". Расчеты выполнялись для интервала температур 300-5000К и интервала давлений исходной смеси 0,1-1,0 МПа. Конечным результатом расчетов были значения равновесных молярных концентраций химических соединений (моль/кг), образование которых в данных условиях термодинамически возможно. Расчеты проводились для смесей SF₆ и H₂, в следующих процентных соотношениях: WF₆ : H₂ = 99:1, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90, а также для сравнения были проведены расчеты без добавления H₂. Расчеты показали возможность образования конденсированной фазы вольфрама W(c). На рис.5 показано изменение концентрации основных соединений, формирующихся в низкотемпературной плазме в смеси гексафторида вольфрама с водородом.

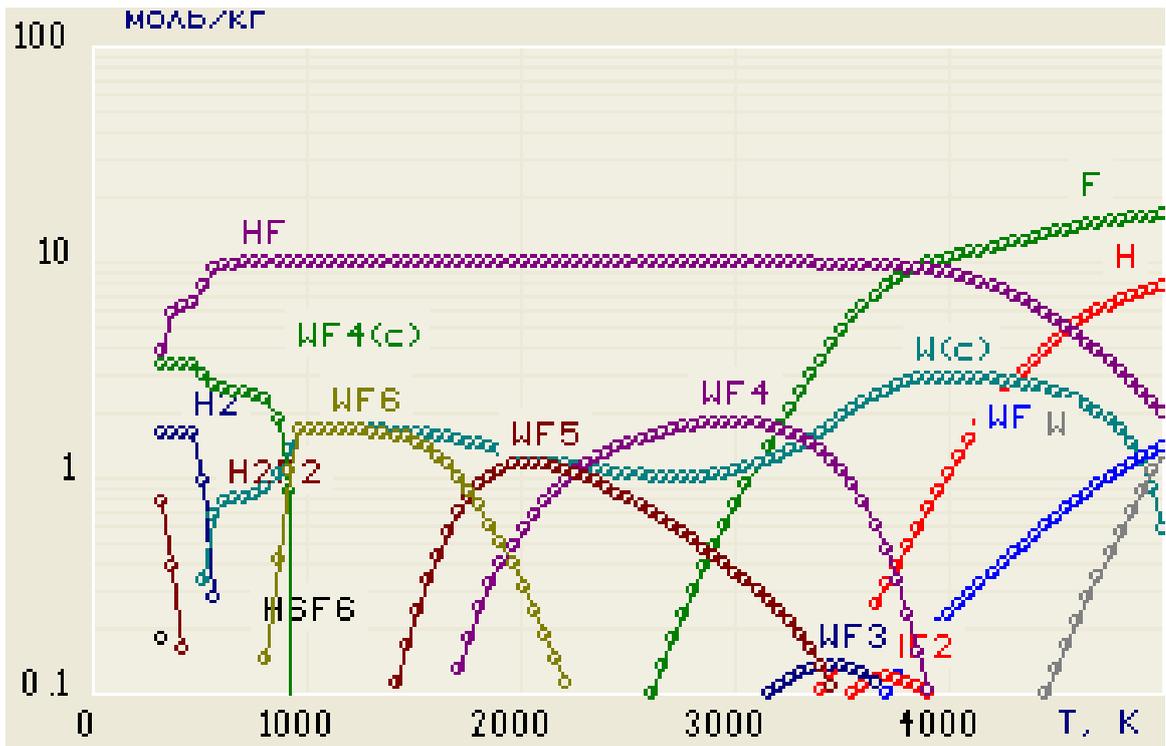


Рис.5. Расчетные значения молярных концентраций образующихся веществ в низкотемпературной плазме при соотношении $WF_6:H_2 = 99:1\%$ и $P=0,1$ МПа

Выполнены исследования прямого восстановления вольфрама из гексафторида вольфрама при воздействии импульсного электронного пучка.

Источник электронного пучка - ускоритель ТЕМП в электронном режиме. Параметры пучка - максимальная энергия электронов 250 кэВ, ток пучка в максимуме 8 кА, длительность импульса на полувысоте 60 нс. Количество вольфрама, восстановленного из WF_6 , определяли по микровзвешиванию подложки, помещенной в реактор и радиационно-акустическим методом по изменению частоты звуковых волн, возникающих в реакторе при инъекции электронного пучка. В реакторе создавалось разряжение 0,01 Тор и осуществлялся прогрев в $60^\circ C$, затем реактор заполнялся исследуемым газом.

Выполненные исследования разложения гексафторида вольфрама импульсным электронным пучком показали, что в наших условиях металлы из газофазных соединений восстанавливаются в основном с образованием нанодисперсных частиц с $D_{cp} = 0,68$ мкм. Средняя плотность покрытия, образуемого на стенках реактора после инъекции электронного пучка,

составляла $(6 \pm 0,5)$ г/см² при плотности металлического вольфрама 18,6 – 19,1 г/см². Это также указывает на высокую дисперсность образуемого покрытия.

Для смеси 120 Top WF₆ + 120 Top N₂ + 360 Top Ar измерена масса осажденного вольфрама после 28 импульсов. Масса вольфрама, определенная методом микровзвешивания подложки, составила 0,82 г. Убыль WF₆ из рабочей смеси, определенная радиационно-акустическим методом, составила 1,2 г. Затраты энергии электронного пучка на разложение одной молекулы WF₆ составляют в наших условиях 0,24 эВ.

Причиной аномально низких энергозатрат (существенно меньших энергии диссоциации гексафторида вольфрама – 4,5 эВ) на восстановление вольфрама из WF₆ при воздействии электронного пучка является протекание цепных реакций в плазмохимическом процессе. Наиболее вероятным механизмом реализации цепной реакции в наших экспериментах является ионно-кластерный. Удельная энтальпия отрыва атома вольфрама от металлического кластера, равная 8,8 эВ, почти в два раза превышает энергию диссоциации молекулы гексафторида вольфрама. Поэтому энергии, выделяющейся при образовании кластера из металлического вольфрама, достаточно для разложения молекул WF₆, конденсирующихся на этом кластере.

В пятой главе выполнено термодинамическое моделирование и экспериментальное исследование разложения SiCl₄ и CCl₄ в плазме импульсного электронного пучка.

В настоящее время интенсивно развивается производство нанодисперсного кремния для солнечной энергетики и фотохимии. Так же интенсивно развивается производство нанодисперсного диоксида кремния. Потребители нанодисперсного диоксида кремния – керамическая промышленность, косметическая промышленность, медицина, шинная промышленность и многие другие – нуждаются в продукте высокого качества. В связи с этим перспективно провести исследования в получении данных продуктов в условиях неравновесных плазмохимических реакций,

проходящих в газофазном галогениде кремния, в восстановительной или окислительной средах.

Одним из крупнотоннажных производств, которое интенсивно развивается в настоящее время, является производство технического углерода. Потребители углерода – электронная и шинная промышленности, металлургия и многие другие остро нуждаются в техническом углероде высокого качества. В настоящее время интенсивно исследуются альтернативные способы производства технического углерода, в том числе и плазмохимические методы.

Моделирование химических процессов в низкотемпературной плазме для равновесной стадии процесса проведено с использованием автоматизированной системы термодинамических расчетов «TERRA». Расчеты выполнялись для интервала температур 300-5000К и интервала давлений исходной смеси 0,1-1 МПа. Конечным результатом расчетов были значения равновесных молярных концентраций химических соединений (моль/кг), образование которых в данных условиях термодинамически возможно.

На рис.6 показано изменение концентрации основных соединений, формирующихся в плазме смеси тетрафторида кремния с водородом и кислородом.

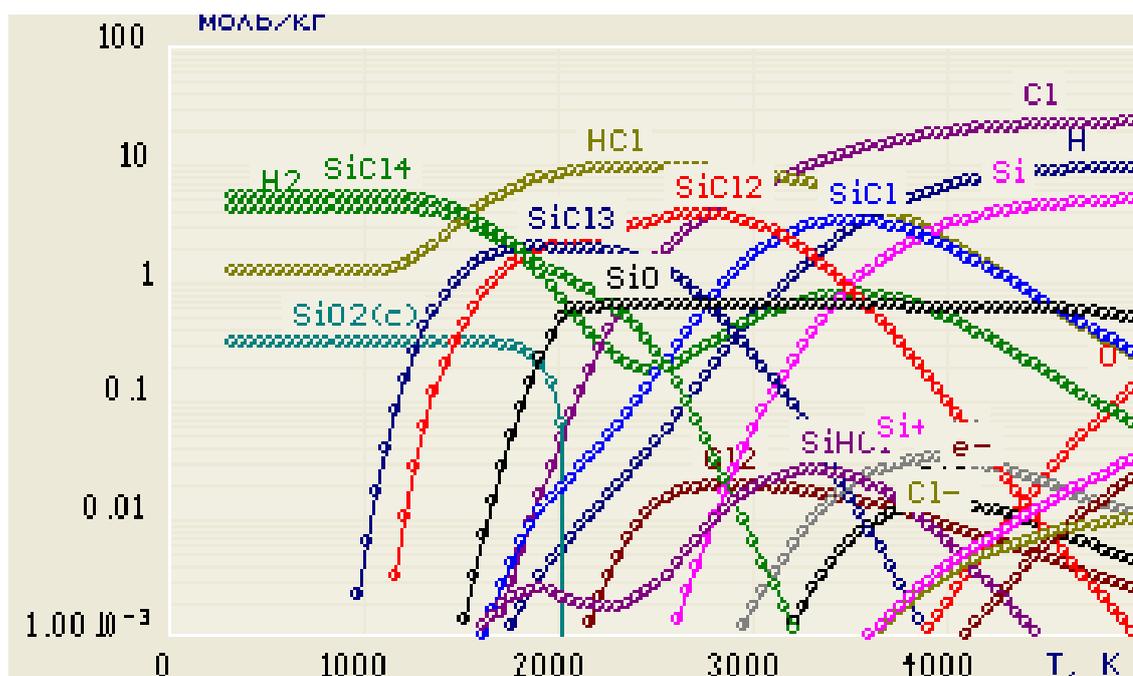


Рис.6. Расчетные значения молярных концентраций образующихся веществ в низкотемпературной плазме при соотношении $\text{SiCl}_4 : \text{H}_2 : \text{O}_2 = 99,0 : 0,5 : 0,5\%$ и $P = 0,1$ МПа

Термодинамическое моделирование равновесной стадии плазмохимической реакции взаимодействия тетрахлорида кремния в смеси с кислородом и водородом показало, что диоксид кремния $\text{SiO}_2(\text{c})$ является единственным твердофазным продуктом реакции.

При воздействии импульсного электронного пучка на газофазную смесь тетрахлорида кремния с кислородом и водородом был синтезирован нанодисперсный диоксид кремния. Энергозатраты электронного пучка на получение аморфного диоксида кремния составили 2,2 кДж/моль. Эти энергозатраты существенно меньше энергии диссоциации тетрахлорсилана. Процесс диссоциации SiCl_4 и образования наноразмерных частиц носил объёмный характер.

Исследования процессов разложения газофазного тетрахлорида кремния в смеси с водородом и аргоном проведены при воздействии импульсного электронного пучка со следующими параметрами - энергия электронов 300 кэВ, ток пучка в максимуме 6 кА, длительность импульса на полувывсоте 60 нс, плотность тока на входе реактора не более 0.4 кА/см^2 . При воздействии на смесь $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ с увеличением числа импульсов зарегистрирована убыль тетрахлорида кремния и наработка хлористого водорода. В объеме реактора образовывался порошок темного цвета, который после напуска воздуха в реактор приобретал белый цвет. При этом энергозатраты электронного пучка на диссоциацию молекулы SiCl_4 составили 1.9 эВ (оценка сверху, не учитывающая потерь энергии электронного пучка на возбуждение аргона и водорода). Это существенно меньше энергии диссоциации тетрахлорида кремния, равной 6,6 эВ.

Изменение состава смеси газа в реакторе с увеличением числа импульсов приведено на рис.7. Состав исходной смеси газов, и продукты реакции определяли по показаниям масс-спектрометра МХ-7304.

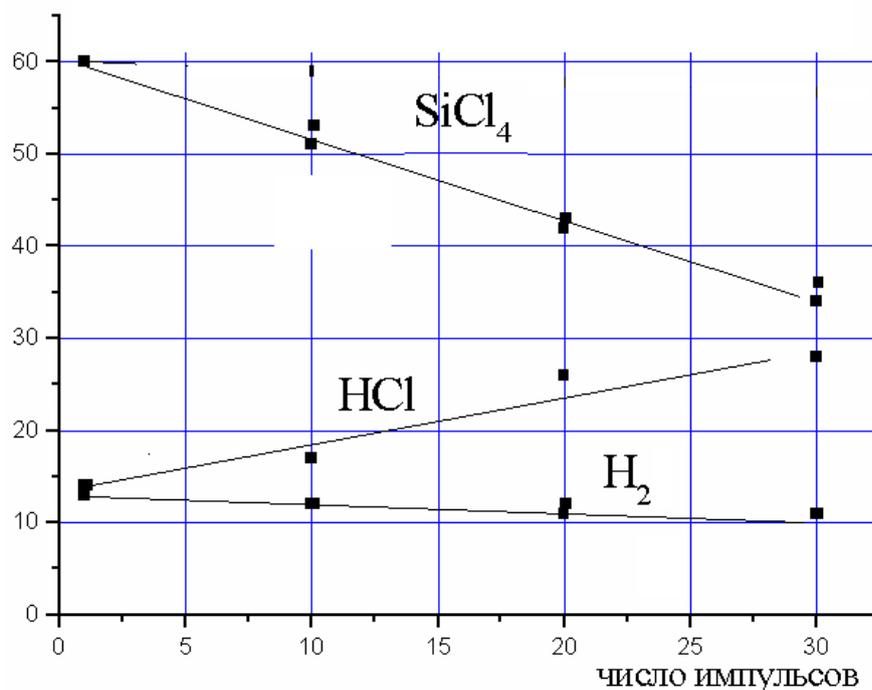


Рис.7. Зависимость содержания компонент смеси в реакторе от поглощенной дозы (числа импульсов) электронного пучка

Причиной низких затрат энергии пучка на разложение SiCl_4 и значительный нагрев газа является протекание цепных реакций в плазмохимическом процессе с выделением энергии.

Термодинамическое моделирование равновесной стадии плазмохимической реакции взаимодействия тетрахлорида углерода с кислородом показало, что при основным углеродсодержащим продуктом реакции будет двуокись углерода (газ).

Аналогично диоксиду кремния, энергия связи атомов углерода (6,2 эВ) меньше энергии связи атома углерода с атомом кислорода (11 эВ). Из этого следует, что в равновесных условиях при разложении тетрахлорида углерода в смеси с кислородом основным углеродсодержащим продуктом реакции будет двуокись углерода.

При воздействии импульсного электронного пучка на газофазную смесь тетрахлорида углерода с кислородом был синтезирован нанодисперсный углерод. Энергозатраты электронного пучка на получение аморфного диоксида кремния составили 2,6 кДж/моль. Эти энергозатраты существенно меньше

энергии диссоциации тетрахлорида углерода. Процесс диссоциации CCl_4 и образования наноразмерных частиц носил объёмный характер.

Исследования процессов разложения газофазного тетрахлорида углерода в смеси с водородом и аргоном проведены при воздействии импульсного электронного пучка со следующими параметрами - энергия электронов 300 кэВ, ток пучка в максимуме 6 кА, длительность импульса на полувысоте 60 нс, плотность тока на входе реактора не более 0.4 кА/см^2 . При воздействии на смесь $\text{CCl}_4 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ с увеличением числа импульсов зарегистрирована убыль тетрахлорида углерода и наработка нанодисперсного углерода.

На рис.8. показана фотография порошка, полученная на просвечивающем электронном микроскопе и приведена гистограмма распределения частиц по геометрическому размеру.

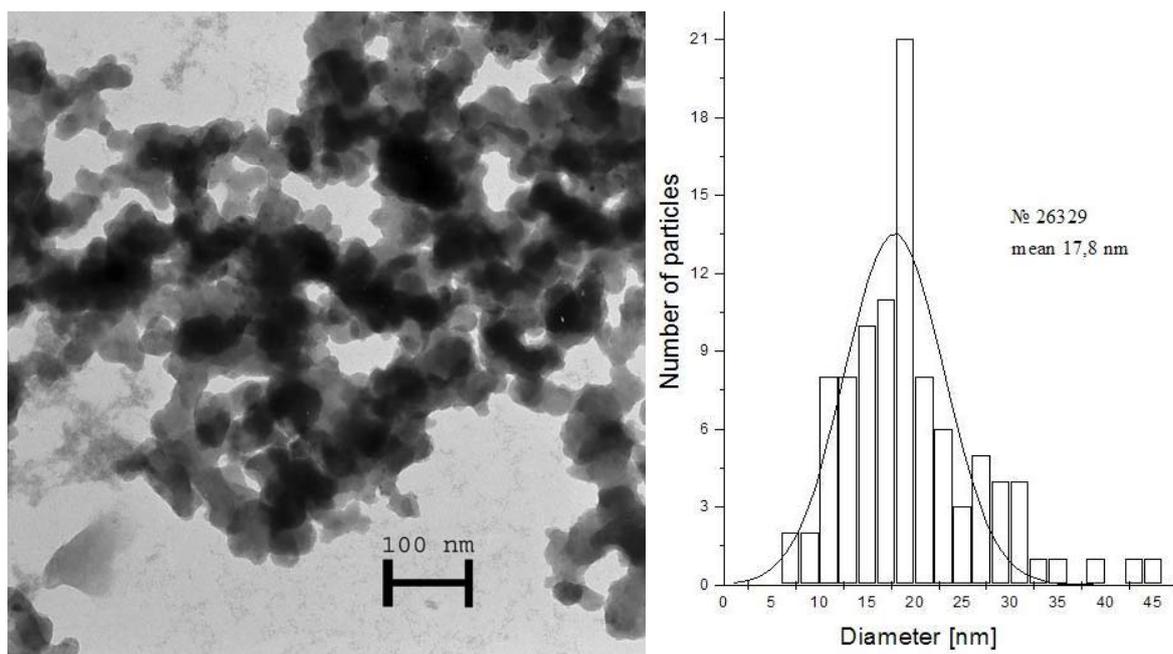


Рис.8. Фотография нанодисперсного порошка углерода, полученная на просвечивающем электронном микроскопе

Из представленной гистограммы видно, что геометрический размер синтезируемого наноразмерного углерода лежит в пределах от 7 до 50 нм (средний размер 17,8 нм).

После изложения оригинальных глав в работе приведены **выводы, заключение и список литературы.**

Выводы. Заключение.

1. Разработана феноменологическая модель плазмохимического синтеза нанодисперсных порошков из газофазных галогенидов при воздействии импульсного электронного пучка. Анализ реакций, проведенный в ходе термодинамического моделирования для равновесной стадии моделирования, показал, что в условиях восстановительной и окислительной плазм образованных из галогенидов серы/вольфрама/кремния/углерода с водородом/азотом/кислородом в различных сочетаниях, возможно образование конденсированной фазы в виде нанодисперсных частиц данных элементов или их оксидов, и безводного фтористого/хлористого водорода.

2. Проведено термодинамическое моделирование плазмохимических процессов в системах образованных из галогенидов серы/вольфрама/кремния/углерода с водородом/азотом/кислородом в различных сочетаниях при $T=300-5000\text{K}$ и $P=0,1-1,0$ МПа. Показано что реакции с получением димеров серы, конденсированной серы, конденсированного вольфрама и конденсированного диоксида кремния, определены температурными режимами с $T=2500-4100\text{K}$; $300-500\text{K}$; $1000-5000\text{K}$; $300-2000\text{K}$ и $P=0,1\text{МПа}$, соответственно, при которых эти процессы будут протекать наиболее эффективно.

3. На базе импульсного электронного ускорителя ТЭУ-500 создан лабораторный стенд, на котором проведены экспериментальные исследования неравновесных плазмохимических процессов разложения газофазных галогенидов. Результаты исследований подтвердили результаты анализа реакций и термодинамических расчётов. При воздействии на смесь $\text{CCl}_4 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ импульсным электронным пучком получены нанодисперсные частицы углерода.

Показано, что при воздействии импульсного электронного пучка на газофазные галогениды реализуется цепной механизм разложения галогенидов с образованием наноразмерных порошков, с размером частиц 20-300 нм. Энергозатраты на конечный продукт составили 0,1-0,15 кВт·час/кг, что на

порядок меньше энергозатрат на получение аналогичных порошков другими известными методами.

Таким образом, диссертация в соответствии с поставленной целью является законченной научно-квалификационной работой, содержащей решение актуальной задачи – создание нового энергосберегающего способа получения нанодисперсных порошков с использованием импульсного электронного пучка, имеющей важное значение для дальнейших разработок технологии получения нанодисперсных материалов.

Выполненные исследования обосновали перспективность применения импульсных электронных ускорителей в новой области - газохимии. Условия, реализуемые при воздействии импульсного электронного пучка на газ, благоприятны для организации цепных химических процессов. В отличие от других способов плазмообразования, сильноточный импульсный электронный пучок позволяет значительно снизить энергозатраты на проведение химического процесса, что является важным в условиях ограниченного энергопотребления. Это подтверждает уникальные свойства плазмы импульсного электронного пучка и его перспективность для разработки новых химических процессов при получении нанодисперсных материалов.

Основные публикации по теме диссертации

1. Пономарев Д.В., Пушкарев А.И., Сосновский С.А. Исследование процессов в плазме, образующейся при воздействии импульсного электрического пучка на газофазные среды // Известия вузов. Физика. – 2006. – Т. 49, № 6. - С. 116-119.

2. Власов В.А., Пушкарев А.И., Ремнёв Г.Е., Сосновский С.А., Ежов В.В., Гузеева Т.И. Экспериментальное исследование и математическое моделирование восстановления фторидных соединений импульсным электронным пучком // Известия Томского политех. универ. – 2004, т. 307 - №5, с. 89 – 93.

3. Пушкарёв А.И., Ремнёв Г.Е., Власов В.А., Сосновский С.А. Плазмохимические процессы, инициируемые импульсным электронным пучком в газовой смеси SF_6 и N_2 // Известия Томского политех. универ. – 2004. – Т. 307, № 6. – С. 59-62.
4. Власов В.А., Тихомиров И.А. Сосновский С.А. Термодинамическое моделирование плазмохимических процессов переработки фторидов металлов. // Известия Томского политех. универ. – 2003. -т. 306 -№ 2 -с. 42-44.
5. Власов В.А., Сосновский С.А., Тихомиров И.А. Промышленные ВЧ-установки для переработки токсичных промышленных отходов // Известия Томского политех. универ. – 2002 г., т. 305, вып. 3, с. 352 -355.
6. Пушкарев А.И., Пономарев Д.В., Сосновский С.А. Разложение четыреххлористого углерода в условиях плазмы импульсного электронного пучка // Материалы 3-й Всероссийской конференции молодых ученых Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии. Томск, Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2006. – с. 229-231.
7. Власов В.А., Пушкарёв А.И., Ремнёв Г.Е., Сосновский С.А. Моделирование и экспериментальное исследование низкотемпературной плазмы при инъекции импульсного электронного пучка // Тезисы докладов XXXI Звенигородской конференции по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу-М.: ЗАО НТЦ «ПлазмаИОФАН», 2004 г.- с.256.
8. Власов В.А., Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., Гузеева Т.И., Сосновский С.А., Ежов В.В. Экспериментальное исследование и математическое моделирование восстановления фторидных соединений импульсным электронным пучком. // Сборник тезисов докладов Международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности», Томск, Изд-во Томского политехн. ун-та, 2004, с. 75.
9. Власов В.А., Пушкарёв А.И., Ремнёв Г.Е., Сосновский С.А. Моделирование и экспериментальное исследование плазмы при инъекции импульсного электронного пучка в газопые среды. // Прикладные аспекты

химии высоких энергий. II Всероссийская конференция (с приглашением специалистов стран СНГ). Тезисы докладов. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2004. с.17-18.

10. Власов В.А., Тихомиров И.А., Сосновский С.А. Термодинамика процессов переработки фторидов металлов в высокочастотном разряде // Материалы конференции Фундаментальные и прикладные проблемы физики - Саранск, 16-18 сентября 2003. - Саранск: Саранск, 2003. - с. 15.

11. Тихомиров И.А., Власов В.А., Сосновский С.А., Дедов Н.В. Плазмохимические ВЧ-установки для переработки и получения дисперсных материалов // Матер. Второго Междунар. научно-технического семинара "Нетрадиционные технологии". - Томск: ТГАСУ, 2001. С. 170-178.

12. Власов В.А., Сосновский С.А., Тихомиров И.А. Компьютерное моделирование процесса получения ультрадисперсных порошков оксидов металлов из растворов солей в условиях плазмы ВЧ- разрядов // Матер. Второй Междунар. конференции "Теоретические и прикладные вопросы современных информационных технологий", — Улан-Удэ: 2001.

13. Власов В.А., Сосновский С.А., Тихомиров И.А. Перспективы применения низкотемпературной плазмы ВЧ-разрядов при синтезе порошкообразных материалов для нужд атомной отрасли России // Матер. IX Междунар. Эколог. Симпозиума "УРАЛ АТОМНЫЙ, УРАЛ ПРОМЫШЛЕННЫЙ". - Екатеринбург: Институт промышленной экологии, 2001.