

Л. М. ВИДАВСКИЙ, Г. В. ХИЛЬЧЕНКО, И. И. КОРОТКЕВИЧ,  
Г. П. ПОЛУНИНА, академик В. И. СНИЦЫН

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ МОЩНЫМИ СВЕТОВЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Реакции образования ряда тугоплавких соединений (силицидов, боридов и др.) из порошков простых веществ после инициирования протекают самопроизвольно с сильным саморазогреванием за счет теплоты образования продуктов. Реакции этого типа, получившие название «самораспространяющегося высокотемпературного синтеза» (с.в.с.), относятся к категории реакций горения (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Робинс и Дженкинс (<sup>3</sup>) проводили такие процессы в калориметре, чтобы оценить теплоты образования силицидов металлов IV, V, VI групп. Зажигание (инициирование) реакций с.в.с. осуществляли в (<sup>1-3</sup>) воспламеняющей смесью и электрическим нагревателем. В работе (<sup>4</sup>) для этой цели использовали непрерывный поток лучистой энергии плотностью до 250 вт/см<sup>2</sup>.

Чтобы исследовать условия инициирования реакций значительно более мощными световыми импульсами, в данной работе использовалась энергия оптического квантового генератора (о.к.г.). Такой способ зажигания реакций с.в.с имеет ряд особенностей. Достижимость на поверхности мишени температур выше 10<sup>3</sup>—10<sup>4</sup> °К (в вакууме, или в контролируемой атмосфере) расширяет круг объектов синтеза. Бесконтактный подвод энергии обеспечивает чистоту продуктов. Благодаря высокой скорости нагрева (10<sup>5</sup>—10<sup>10</sup> °К·сек<sup>-1</sup>) образец загорается по сравнению с другими способами наименьшим количеством энергии (<sup>5</sup>). Зная параметры импульса, можно оценить критические условия зажигания.

Объектами исследования являлись реакции образования силицидов, боридов и карбидов из простых веществ. Исходные компоненты — порошки металлов, кремния, бора и углерода (чистотой 97—99%) — смешивались в стехиометрическом соотношении и спрессовывались под давлением 70—80 кг/см<sup>2</sup>. Применялись таблетки-мишени двух типов с размерами: диаметр 20 мм, высота 2—4 мм, или 10×10 мм<sup>2</sup> при высоте 2—4 мм. На поверхность мишеней воздействовали лазерным импульсом. Проводились измерения переменных значений энергии импульса  $E$  (дж) и площади светового пятна  $S$  (см<sup>2</sup>), при которых происходило загорание мишени. Постоянная во всех опытах длительность импульса  $t$  (сек.) определялась по осциллограмме на уровне половины амплитуды. Падающие на мишень поток энергии  $Q$  (дж/см<sup>2</sup>) и пропорциональная ему плотность мощности  $W$  (вт/см<sup>2</sup>) вычислялись по формулам  $Q=E/S$ ,  $W=Q/t$ . Вследствие качественного характера исследованных зависимостей, отражение от мишени в расчет не принималось.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. О.к.г. на стекле, активированном неодимом (1-4), генерировал импульсы излучения длиной волны 1,06 мкм и постоянной длительностью  $2 \cdot 10^{-3}$  сек. Для улучшения добротности резонатора внутри его находилась линза 4 с фокусным расстоянием 200 см. Количество энергии в импульсе (до 100 дж) регулировалось напряжением на конденсаторной батарее и светофильтрами 5. Для измерения энергии служил калориметр 7 типа ИКТ-1М, воспринимавший отраженную пластиной 6 часть излучения. Падающий на мишень поток энергии  $Q$  регулировался в пределах 10<sup>-1</sup>—10<sup>5</sup> дж/см<sup>2</sup> фо-

кусирующей линзой 9 с фокусным расстоянием 10 см. Поскольку вблизи фокуса уменьшается точность измерения площади светового пятна  $S$ , верхние значения  $Q$  оценивают только порядок величины потока энергии. То же относится и к значениям плотности мощности  $W$ , которая варьировалась пропорционально  $Q$  в пределах  $5 \cdot 10^4$ — $5 \cdot 10^7$  вт/см<sup>2</sup>. Мишень 10 размещалась в горизонтальной плоскости, для вертикального направления луча служила поворотная призма 8. Оптическая схема юстировалась по гелий-неоновому лазеру 11 типа ЛГ-56. Фотоэлектронный умножитель 12 типа ФЭУ-28 и осциллограф 13 типа С1-20 служили для контроля за формой и длительностью светового импульса.

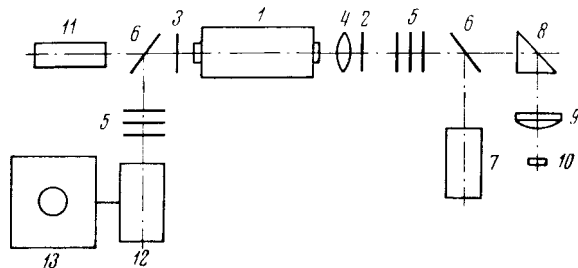


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — осветитель твердотельного о.к.г.; 2, 3 — плоские зеркала резонатора (2 — полупрозрачное, 3 — 100%), 4 — линза внутри резонатора; 5 — светофильтры; 6 — светоделительные пластинки; 7 — измеритель энергии; 8 — призма; 9 — фокусирующая линза; 10 — мишень; 11 — газовый лазер; 12 — фотоэлектронный умножитель; 13 — осциллограф

Судя по внешнему виду остывших образцов, характер распространения реакции из зоны светового воздействия сходен с описанным в (2, 6). Силициды циркония, титана и молибдена получались компактными, дибориды циркония и титана — слоистыми, как указывалось в (6), карбиды этих двух металлов иногда также получались слоистыми. На образцах дисилицида молибдена зону попадания светового импульса концентрически окружают следы волн горения, которые, по-видимому, свидетельствуют о пульсирующем режиме горения, непосредственно наблюдавшемся в (2).

Особый интерес представляют процессы, протекающие в зоне воздействия светового импульса о.к.г. Они имеют следующие характерные черты, которые проявляются, если рассматривать инициирование реакции в зависимости от двух основных параметров воздействия: а) плотности мощности  $W$  (вт/см<sup>2</sup>), т. е. скорости ввода световой энергии в мишень через единицу поверхности, б) энергии импульса  $E$  (дж).

1. Загорание ограничено нижним значением плотности мощности  $W_1$ . Значения  $W < W_1$  соответствуют скоростям ввода энергии в мишень, недостаточным для того, чтобы в течение импульса компенсировать потерю энергии вследствие теплообмена со средой. В результате загорание не имеет места. Значения  $W_1$  для реакций синтеза карбидов и силицидов имели порядок  $10^4$  вт/см<sup>2</sup>, а для реакций синтеза боридов —  $10^3$  вт/см<sup>2</sup>. Зажигание смесей, содержащих бор или углерод, происходило во всем интервале  $W > W_1$ , вплоть до  $W = 10^7$  вт/см<sup>2</sup> (максимальное значение  $W$  в эксперименте), причем наблюдалось распространение реакции по всему объему образца.

2. Образцы, приготовленные из смеси  $Mo + 2Si$ , не реагировали целиком, если значения  $W$  превышали  $10^5$  вт/см<sup>2</sup>. При больших значениях  $W$  возникшая реакция затухала, лишь незначительно выходя за пределы световой зоны. Поскольку увеличение плотности мощности в наших опытах было связано с уменьшением площади светового пятна, это могло быть од-

ной из возможных причин затухания реакции. Кроме того, известно (<sup>7</sup>, <sup>8</sup>), что падающая на металлы плотность мощности порядка  $5 \cdot 10^5 - 10^6$  вт/см<sup>2</sup> вызывает настолько интенсивное его испарение, что практически исключается механизм теплопроводности (<sup>8</sup>). По нашему мнению, в случае реакционноспособных мишеней интенсивное испарение, нарушая передачу теплоты в глубь от поверхностного слоя, препятствует тем самым образованию критического реакционного объема, и реакция локализуется в световой зоне. Такое явление, по-видимому, имело место, когда достаточно мощный световой импульс попадал на мишень, приготовленную из смеси молибдена и кремния. Зажигание в подобных условиях реакций с участием бора или углерода может объясняться тем, что эти реакции имеют существенно меньшее значение критического объема, чем реакция образования дисилицида молибдена.

3. Существует пороговое значение энергии  $E_{п}$ , ниже которого загорание мишени не наблюдалось даже в области оптимальных значений плотности мощности. Значения  $E_{п}$  имели четкие границы и хорошо воспроизводились. Например, смесь Ti+2В загорались при  $E_{п}=3,7$  дж ( $W=5 \cdot 10^3$  вт/см<sup>2</sup>), но загорание не происходило, если на мишень попадало количество энергии равное 3,5 дж (при том же значении  $W$ ). Для сопоставимых объектов значения  $E_{п}$  заметно ниже в наших экспериментах, чем в работе (<sup>4</sup>), что соответствует отмеченной в (<sup>4</sup>) тенденции понижения энергии зажигания с ростом плотности мощности. Например, для зажигания реакций, идущих с образованием монокарбидов титана и циркония, потребовалось подавать энергию в 60 и 52 дж при  $W$  равной  $6,5 - 8 \cdot 10^4$  вт/см<sup>2</sup>. В работе (<sup>4</sup>) при плотности мощности  $1,5 - 1,7 \cdot 10^5$  вт/см<sup>2</sup> энергия зажигания составляла соответственно 150 и 75 дж.

4. Импульс с энергией, лишь немного не достигавшей порогового значения (меньше на 0,2 дж), не вызывая загорания, оставлял на мишени из смеси Ti+2В темный след, внешне сходный с застывшим расплавом. Причем импульс с еще меньшей энергией следа на мишени не оставлял. Таким образом, попадание импульса с пороговым значением энергии и, следовательно, факт загорания связаны с появлением на поверхности мишени расплавленного слоя. Наиболее отчетливо застывший расплав удалось рассмотреть на мишени, содержавшей только бор (световой импульс имел параметры, в точности отвечающие условиям загорания мишени из смеси Ti+2В). Застывший слой имел площадь 0,2 см<sup>2</sup>, глубину — порядка десятков микрон (при падающих  $E=4,2$  дж,  $W=10^4$  вт/см<sup>2</sup>). Следовательно, загоранию мишени из смеси Ti+2В предшествовало плавление в зоне воздействия импульса, по крайней мере, одного из компонентов.

Образование расплава перед загоранием не наблюдалось столь четко на других реакционноспособных мишенях, особенно содержавших кремний или углерод. В этом случае микроскопическое исследование незагоревших образцов затруднялось сильным различием отражательной способности компонентов и малой толщиной расплава.

5. На всех прореагировавших мишенях, включая карбид циркония ( $T_{пл}=3420^\circ\text{C}$  (<sup>9</sup>)), в зоне воздействия светового импульса наблюдались застывшие капли расплава, имевшие фазовый состав продукта реакции. Вне световой зоны следы расплава отсутствовали, т. е. плавление происходило только за счет энергии светового импульса, но не теплоты реакции.

Приведенные факты свидетельствуют о следующем вероятном механизме инициирования рассмотренных реакций световым импульсом в области оптимальных потоков мощности. В начальный момент воздействия светового импульса на мишени образуется «ванна» расплавленного материала и возникает реакция между компонентами, из которых, по крайней мере, один находится в жидкой фазе. Дальнейшее действие световой энергии обеспечивает увеличение объема «ванны» в основном за счет ее углубления. Если количество энергии в импульсе достаточно ( $E \geq E_{п}$ ), то объем расплава и, следовательно, объем реакции достигает критического

значения. В этом случае после окончания импульса реакция продолжает распространяться в твердой фазе. Если энергия импульса не достигает порогового значения  $E_p$ , критический объем не образуется, и реакция не выходит за пределы зоны светового воздействия.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
16 VII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская, Авт. свид. № 255221 (1967), бюлл. изобр. № 10 (1970). <sup>2</sup> А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, ДАН, т. 204, № 2, 366 (1972). <sup>3</sup> Д. А. Робинс, Дж. Дженкинс, Пробл. соврем. металлургии, т. 5 (29), 23 (1956). <sup>4</sup> В. П. Стовбун, Т. И. Кедрова, В. В. Барзыкин, Физика горения и взрыва, т. 8, 349 (1972). <sup>5</sup> Л. М. Видавский, И. И. Короткевич и др., Сб. докл. на V Всесоюз. конфер. по калориметрии, М., 1971. <sup>6</sup> А. Г. Мержанов, А. К. Филио-ненко, И. П. Боровинская, ДАН, т. 208, № 4, 892 (1973). <sup>7</sup> С. И. Анисимов, Я. А. Имас и др., Действие излучения большой мощности на металлы, М., 1970. <sup>8</sup> В. А. Батанов, Ф. В. Бункин и др., ЖЭТФ, т. 63, № 2, 586 (1972). <sup>9</sup> Л. Тот, Карбиды и нитриды переходных металлов, М., 1974.