

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЕ УЧЕРЕЖДЕНИЕ
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
им. Г.И. Будкера СО РАН

А.В. Аржанников, Т.Д. Ахметов, П.В. Калинин,
К.И. Меклер, В.Д. Степанов

СТЕНД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ
ПО СВЧ НАГРЕВУ
И ПРЕВРАЩЕНИЮ ВЕЩЕСТВ

ИЯФ 2004-2

Новосибирск
2004

*А.В. Аржанников, Т.Д. Ахметов, П.В. Калинин,
К.И. Меклер, В.Д. Степанов*

**Стенд для исследований по СВЧ нагреву
и превращению веществ**

Институт ядерной физики им. Г.И.Будкера
630090, Новосибирск, РФ

Аннотация

В работе описан стенд для исследования СВЧ нагрева веществ в прямоугольном волноводе на частоте 2.45 ГГц при мощности до 2 кВт, и предложена оригинальная методика измерения температуры. Проведена серия экспериментов по нагреву различных веществ – неорганических солей, порошков металлов, графита, органических солей никеля и кобальта, керамика.

*A.V. Arzhannikov, T.D. Akhmetov, P.V. Kalinin,
K.I. Mekler, V.D. Stepanov*

**Microwave stand for studies
of material heating and transformation**

Budker Institute of Nuclear Physics,
630090, Novosibirsk, RF

Abstract

A stand for studies of microwave heating of materials in a rectangular wave-guide at the frequency 2.45 GHz and power up to 2 kW is described, and a novel method for temperature measurement is suggested. Series of experiments were performed on microwave heating of various materials such as inorganic salts, metal powders, graphite, organic salts of nickel and cobalt, and ceramics.

© Институт ядерной физики им.Г.И.Будкера, СО РАН

1. Введение

Сверхвысокочастотное (СВЧ) электромагнитное излучение* хорошо поглощается рядом веществ, и поэтому широко используется для их нагрева. СВЧ нагрев (в зарубежной литературе его называют микроволновым) кардинально отличается от обычных способов нагрева веществ путем конвекции, теплопроводности и лучистой теплопроводности. Во всех этих случаях энергия поступает на поверхность материала, и возникающий в нем градиент температуры обеспечивает перенос тепла во внутренние области. По этой причине температура максимальна на поверхности, и всегда есть градиент температуры. При СВЧ нагреве тепло выделяется во всем объеме материала, поэтому, в отличие от нагревания внешними источниками тепла, образуется так называемый инверсный профиль температуры, что особенно полезно для сушки материалов и нагревания реагирующих химических смесей. Поскольку СВЧ нагрев не требует теплопереноса, а осуществляется путем превращения электромагнитной энергии в тепловую во всем объеме, куда проникает СВЧ излучение, то темп нагрева образцов можно увеличить во много раз по сравнению с традиционными методами. При этом градиент температуры в образце, как правило, оказывается существенно меньше, благодаря чему снижаются внутренние напряжения в материале, что помогает избежать появления микротрещин при нагревании твердых тел. Суммируя перечисленные особенности, можно выделить несколько преимуществ СВЧ нагрева по отношению к традиционным методам:

- нагрев всего объема образца, а не с поверхности;
- избирательный нагрев, зависящий от материала образца;
- быстрое включение и выключение нагрева;
- высокий темп нагрева (до нескольких сот $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ против характерного темпа $\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ при обычном нагреве);
- самоограничивающиеся реакции (например, сушка).

* Частоты от 300 МГц до 300 ГГц, что соответствует длинам волн от 1 м до 1 мм в в свободном пространстве.

Все эти достоинства позволяют в ряде случаев существенно ускорить химическую и термическую обработку веществ, и получать качественно новые эффекты и материалы [1-3]. В частности, возникает возможность эффективного нагрева пластмасс, резин, полимеров, керамик, порошков.

В то же время, СВЧ нагрев может сталкиваться с новыми препятствиями и сложностями. Так, сплошные материалы с высокой металлической или ионной проводимостью не могут быть существенно нагреты из-за слабого проникновения волн данного диапазона частот вглубь таких материалов. Диэлектрики с малым коэффициентом потерь почти не нагреваются из-за очень слабого поглощения волн, а материалы, у которых коэффициент поглощения сильно зависит от температуры, могут нагреваться неравномерно или даже испытывать тепловое “убегание”, когда поглощение усиливается с ростом температуры. Если теплопроводность такого материала относительно мала, тепло не успевает передаваться от локально разогреваемых областей к более холодным участкам, и температура в них еще более повышается, вплоть до плавления материала. Аналогичная проблема стоит при нагреве исходно неоднородных материалов.

Другая трудность при реализации СВЧ нагрева состоит в отсутствии перестройки частоты у стандартных генераторов СВЧ излучения — магнетронов, которые, являясь резонансными приборами, имеют частоту генерации, строго определяемую геометрическими размерами и напряженностью их магнитного поля. Есть несколько стандартных промышленных частот, и большинство исследователей используют серийные магнетроны с частотой 2.45 ГГц. Эта частота удобна для нагревания материалов, содержащих воду, однако может быть отнюдь не оптимальной для нагрева других диэлектриков. Отсутствие перестройки частоты в достаточно широком диапазоне ограничивает возможности СВЧ нагрева.

Среди практических приложений СВЧ нагрева можно перечислить сушку и спекание керамик, ускорение химических реакций, термическое разложение сложных химических соединений – минералов и органических веществ, повышение эффективности катализаторов, воздействие на магнитные материалы, обработка промышленных отходов.

Для реализации указанных выше уникальных возможностей СВЧ нагрева необходимо конструировать микроволновые установки с заданным распределением электромагнитного поля; знать диэлектрические, магнитные и тепловые свойства исследуемых веществ, включая зависимости от частоты и температуры; разрабатывать надежные и воспроизводимые методы измерения температуры. В настоящей работе описан стенд для изучения СВЧ нагрева, рассмотрены его особенности, и приведены первые экспериментальные результаты.

2. Механизм СВЧ нагрева

По характеру взаимодействия с СВЧ излучением твердые материалы можно разделить на три группы. К первой группе относятся металлы, которые, благодаря наличию электронов проводимости, практически полностью отражают СВЧ волны. При этом металл почти не нагревается, т.к. волны отражаются в очень тонком поверхностном слое и не проникают вглубь проводника. Если поверхность металла не гладкая, а шероховатая, то на ней может возникнуть дуговой разряд. Ко второй группе относятся диэлектрики, через которые СВЧ волны проходят почти без изменения – плавленый кварц, фарфор, полиэтилен, полистирол, тефлон. К третьей группе относятся вещества, при прохождении через которые происходит поглощение СВЧ излучения и нагрев материала. В диэлектриках электроны не могут двигаться свободно, но изменение ориентации и искажение формы индуцированных или постоянных диполей среды может приводить к нагреву. Диполи, образованные молекулами среды меняют свою ориентацию под действием переменного поля СВЧ волны, и поскольку их движение не свободно, а ограничено соседними атомами, в результате внутреннего трения диполей происходит передача их вращательного движения в тепло. Если частота СВЧ поля близка к частоте, с которой могут менять свою ориентацию молекулярные диполи среды, то волны эффективно поглощаются, и вещество нагревается.

При нагреве диэлектриков важнейшей характеристикой является комплексная диэлектрическая проницаемость $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$. Диэлектрическая проницаемость ϵ' определяет проникновение электрического поля в материал (его способность к поляризации), а коэффициент потерь ϵ'' характеризует способность материала поглощать излучение данной частоты и превращать его в тепло. Часто используется “тангенс угла потерь” $\operatorname{tg} \delta = \epsilon''/\epsilon'$. Для оптимального нагрева необходимо сбалансированное сочетание умеренных значений ϵ' , чтобы обеспечить хорошее проникновение волн в материал, и большой коэффициент потерь, чтобы СВЧ энергия эффективно поглощалась в объеме материала. Например, при частоте 2.45 ГГц для плавленого кварца $\epsilon' \approx 3.8$, $\operatorname{tg} \delta \approx 6 \cdot 10^{-5}$, а для воды $\epsilon' \approx 80$, $\operatorname{tg} \delta \approx 0.12$, т.е. кварц практически прозрачен для волн, а вода интенсивно поглощает их.

Вклад в поглощение дает также ионная проводимость, но, как правило, доминирующим механизмом поглощения является изменение ориентации дипольных молекул диэлектрика под действием переменного электрического поля. Для магнитных материалов, содержащих железо, никель, кобальт, необходимо также учитывать воздействие магнитного поля волны на вещество, которое может вносить определяющий вклад в нагрев материала [4].

3. СВЧ стенд и методика экспериментов

3.1. Выбор схемы реактора для нагрева

Любая СВЧ установка состоит из генератора электромагнитного излучения, реактора, где производится воздействие излучения на материал, и измерительных приборов. При этом необходимо создать контролируемые и воспроизводимые условия экспериментов. Выбор конструкции стенда зависит от размеров и свойств исследуемых материалов и требуемых условий по их обработке. Существуют два основных типа устройств, в которых осуществляется СВЧ нагрев — многомодовые и одномодовые резонаторы.

Многомодовые резонаторы представляют собой металлические камеры с размерами много большими длины волны СВЧ излучения, что допускает существование большого числа собственных колебаний резонатора и позволяет получить хорошую однородность СВЧ поля, что важно для обработки крупных образцов, с размерами порядка длины волны.

Одномодовые системы в простейшем случае представляют собой отрезок волновода с необходимыми отверстиями для помещения образцов в область действия СВЧ поля и для ввода диагностик. При необходимости делают замкнутые резонаторы с высокой добротностью. Достоинства одномодовых систем являются: высокая напряженность поля, возможность работать в режимах бегущих и стоячих волн с хорошо известной картиной поля, которую можно подстраивать под геометрию образца. Однако необходимо учитывать, что одномодовые системы могут довольно легко выходить из наиболее благоприятных резонансных условий при изменении свойств, размеров и положения исследуемого материала.

Поскольку нас интересует именно исследование небольших образцов с размерами, не превышающими 1 – 3 см, мы остановили свой выбор на одномодовом прямоугольном волноводе, в котором возбуждается TE_{10} бегущая волна. Распределение электрического и магнитного полей в такой волне показано на рис. 1. Поля в волне описываются формулами (см. например, [5]):

$$\mathbf{E} = \mathbf{e}_y E_0 \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \cos(k_z z - \omega t),$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{e}_x E_0 \frac{k_z}{k} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \cos(k_z z - \omega t) - \mathbf{e}_z E_0 \frac{\pi}{ka} \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \sin(k_z z - \omega t),$$

где a – ширина волновода, $k = \omega/c$, $k_z^2 = k^2 - (\pi/a)^2$ для $\omega > \omega_{10} = \pi c/a$, E_0 – амплитуда электрического поля. Электрическое поле максимально в середине широкой стенки волновода и не зависит от координаты y . Длина волны в волноводе определяется его размерами и длиной волны в свободном пространстве: $\lambda = \lambda_0 / \sqrt{1 - (\lambda_0/2a)^2}$, $\lambda_0 = 2\pi/k$.

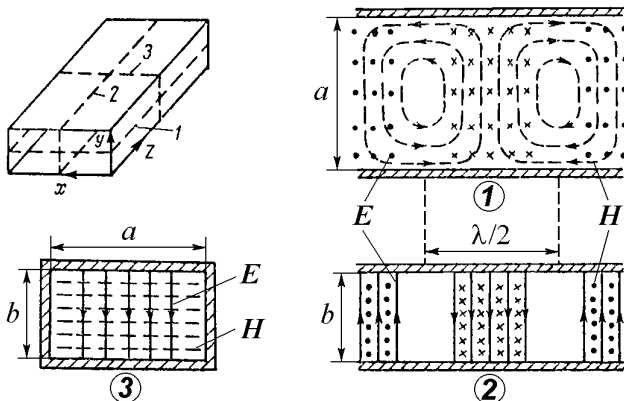


Рис. 1. Распределение электрического и магнитного полей в TE_{10} моде в прямоугольном волноводе ($a > b$) в сечениях 1, 2, 3, показанных в верхнем левом углу рисунка.

3.2 Выбор датчика для измерения температуры

В экспериментах по СВЧ нагреву веществ метод измерения температуры требует особого внимания при проектировании установки и анализе результатов измерений. Как правило, применяются два метода – термопарный и пирометрический. В первом случае используются термопары, подходящие для рабочего диапазона температур исследуемого вещества. Причем в ходе экспериментов разных авторов было установлено, что для корректного применения термопары необходимо ориентировать ее проводники строго перпендикулярно вектору электрического поля СВЧ волны и защищать ее заземленным экраном, чтобы избежать токов вдоль проводников и вызываемых СВЧ полем разрядов. Это требование фактически ограничивает область применимости термопар одномодовыми системами, в которых направление электрического поля известно заранее. Будучи проводниками, термопары искажают распределение электрического поля, а также из-за высокой теплопроводности могут эффективно выносить тепло из нагреваемого образца. По этой причине термопары пригодны для измерения температуры в достаточно крупных образцах массой ≥ 1 г. Кроме того, для измерения температуры требуется хороший тепловой контакт термопары с исследуемым веществом, что бывает затруднительно при нагревании порошков и керамик. Перечисленные факторы могут вносить погрешности в результаты измерений и приводить к противоречиям в интерпретации этих данных, на что указывается в [1, 6, 7]. Методом термопар можно измерять температуры до 2000°C .

Другим распространенным методом измерения температуры является пирометрический, суть которого состоит в определении эффективной температуры поверхности нагретого тела по его тепловому излучению в инфра-

красном диапазоне. Очевидным достоинством этого метода является отсутствие прямого контакта диагностики с образцом, т.е. процесс измерения не возмущает картину электрического поля и не влияет на температуру образца. Однако, у этого метода тоже есть недостатки. Во-первых, пирометр пригоден для измерения сравнительно высоких температур, когда тепловое излучение намного превосходит его значение при комнатной температуре и надежно регистрируется. Как правило, это температуры свыше нескольких сот градусов Цельсия. Во-вторых, детектор пирометра измеряет температуру поверхности, которая всегда меньше температуры внутри образца, и при интенсивном нагреве эта разность иногда может достигать сотен градусов. В третьих, необходимо иметь прямую видимость поверхности образца и избежать загрязнения поверхности детектора излучения и диагностических окон парами воды и распыленным веществом. Желательно также измерять температуру на двух частотах теплового излучения, чтобы надежнее определять абсолютную температуру. Мощность теплового излучения нагретого тела $P = \varepsilon \sigma T^4$, где ε – коэффициент “серости” материала, который заранее не известен и может изменяться в ходе нагрева и при химических превращениях и фазовых переходах в веществе; σ – постоянная Стефана-Больцмана; T – абсолютная температура тела.

Иногда для оценки температуры после нагрева в исследуемое вещество добавляются небольшие пробные частицы материалов с хорошо известными температурами плавления и фазовых переходов, и малым поглощением СВЧ излучения. Однако этот способ не пригоден для изучения динамики нагрева, им можно пользоваться для проверки показаний термопар и пирометров.

В нашем СВЧ стенде отверстие для ввода образца и диагностик в тестовую зону сделано в широкой стенке волновода, по нормали к которой направлено электрическое поле TE_{10} волны. Это сразу исключает использование термопар внутри исследуемого образца в волноводе, поскольку часть проводников будет ориентирована вдоль электрического поля, что приведет к протеканию токов по ним и микроарядам, которые нагревают и даже расплавляют тонкие проводники. Поэтому необходимо либо делать диагностическое отверстие в узкой стенке волновода, либо применять другой способ измерения температуры. В первых экспериментах на СВЧ стенде мы сохранили исходную конфигурацию волновода и диагностических отверстий и не стали разрабатывать пирометрическую диагностику, поскольку ее применимость была бы ограничена исследованием твердых тел, а для нас представляет интерес широкий класс материалов, включая порошки и керамики, содержащие воду, органические соли и т.д. При нагреве этих веществ происходит выделение водяного пара, распыление порошка, фазовые переходы в веществах, изменение их цвета, что вызвало бы загрязнение пирометрического детектора или диагностического окна, через которое пропускается тепловое излучение, и сделало измерения и интерпретацию пирометрических измерений затруднительными.

Поэтому для измерения температуры нами была предложена и реализована контактная диагностика, а именно, зонд из керамики ВеО (оксид бериллия), приводимый в контакт с образцом и передающий тепло за счет теплопроводности за пределы волновода, где электрическое СВЧ поле пренебрежимо мало, благодаря чему там можно использовать термомпары. Суть метода состоит в использовании благоприятного сочетания свойств этой керамики, отличающейся высокой теплопроводностью и слабым поглощением СВЧ волн. Такая керамика, помещенная в волновод, почти не нагревается под действием микроволнового излучения, но эффективно передает тепло от нагреваемого образца, что позволяет судить о его температуре внутри волновода в процессе нагрева. В таблице приведены характерные свойства некоторых распространенных керамик и кварца [8].

Свойства	Единицы измерения	Оксид алюминия	Оксид бериллия	Нитрид алюминия	Плавленный кварц
химический состав		Al ₂ O ₃	ВеО	AlN	SiO ₂
цвет		белый	белый	серый	прозрачный
плотность	г/см ³	3.8	2.9	3.3	2.2
коэффициент температурного расширения	10 ⁻⁶ /°C	7 – 8.3	9.0	4.6	0.65
теплопроводность	Вт/м·°C	28	270	180	1,5
теплоемкость	Дж/г·°C	0.9	1.2	0.8	0.7
максимальная температура использования	°C	1600 – 1900	1700	1800	1100 – 1400
диэлектрическая постоянная		9 – 10	6.5 – 7	8.5 – 9	3.8
коэффициент диссипации (tgδ)		0.0001	0.0004	0.001	0.00006

Процесс передачи тепла вдоль тонкого керамического зонда можно описать одномерным уравнением теплопроводности $c\rho \partial T/\partial t = K \partial^2 T/\partial x^2$, где K – теплопроводность, c – теплоемкость, ρ – плотность. То есть передача тепла и установление распределения температуры в стержне определяются коэффициентом температуропроводности $\kappa = K/c\rho$, который в случае керамики ВеО равен 0.95 см²/с. Для сравнения укажем, что температуропроводность кварцевого стекла равна 0.008 см²/с, меди – 1.2 см²/с. Это означает, что кварц в наших экспериментах является хорошим теплоизолятором, а керамика ВеО передает тепло почти как медь. Из уравнения теплопроводности

можно оценить характерное время установления профиля температуры вдоль стержня $\tau \sim L^2/\kappa$, где L – расстояние между выбранными точками стержня. При расстоянии от нагреваемого образца до термопары, вынесенной за пределы волновода, $L \sim 5$ см, получаем, что изменение температуры образца будет корректно оцениваться по показаниям термопары через $\tau \sim 30$ секунд. Таким образом, если процессы, происходящие с образцом при нагреве, имеют характерные времена больше τ , то применение описываемого керамического зонда для измерения температуры образца правомерно. В стационарном состоянии при СВЧ нагреве образца устанавливается тепловой баланс, при котором поглощаемая образцом СВЧ мощность равна суммарной мощности потерь из-за обычной теплопроводности к более холодным частям СВЧ стенда, а также из-за лучистой теплопроводности от нагретого образца к стенкам резонатора. Потери тепла в виде излучения становятся существенными при температурах свыше $\sim 500^\circ\text{C}$ и растут как T^4 .

3.3. Описание конструктивной схемы стенда

Экспериментальный стенд, на котором проводятся измерения, состоит из прямоугольного волновода сечением 90×45 мм [11]. Вблизи одного конца волновода в него вводится СВЧ излучение от магнетрона LG 2M214-39F с регулируемой мощностью до 2 кВт с частотой $f = 2.45$ ГГц (длина волны в свободном пространстве $\lambda_0 = 12.2$ см). Расстояния между вводом СВЧ мощности, тестовой зоной, куда помещается образец, и концами волновода были выбраны так, чтобы электрическое поле было максимально в тестовой зоне, а отражение СВЧ волн обратно к магнетрону было минимальным. В тестовую зону через отверстие в широкой стенке волновода вводится пробирка из кварцевого стекла $\varnothing 15$ мм с исследуемым веществом и зондом с термопарами для измерения температуры вещества (рис.2). Для измерения зависимости температуры образца от времени была выбрана медь-константановая термопара с рабочим диапазоном температур $0 - 400^\circ\text{C}$. При работе с веществами,

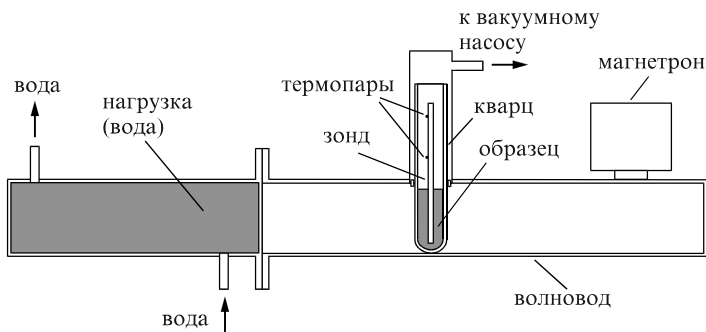


Рис. 2. Схема стенда для изучения СВЧ нагрева материалов.

требуемыми нагревания в безвоздушных условиях, воздух из пробирки с нагреваемым материалом откачивается форвакуумным насосом. Для понижения коэффициента стоячей волны излучение, прошедшее через рабочую область реактора, выводится через фторопластовое окно в нагрузку, которая представляет собой отрезок волновода, заполненный проточной водой. Поскольку режим распространения волны в волноводном тракте существенно зависит от свойств помещаемого в него образца, то тщательное согласование поглощающей нагрузки не проводилось, поэтому в опытах в волноводе присутствуют не только бегущие, но и стоячие волны.

Для выбора геометрии реактора были проведены численные расчеты распределения электромагнитного поля в волноводе, и оптимальная схема показана на рис.3, на котором изображена одна половина волновода, а вторая получается зеркальным отражением относительно плоскости $x = a/2$. Из-за частичного отражения от нагрузки с водой образуется картина стоячих волн вместо идеальной бегущей волны, как было бы в случае длинного волновода с согласованной нагрузкой на конце. Как видно из рис.3, электрическое поле максимально в тестовой зоне, куда помещается исследуемый образец. Если в бегущей волне амплитуда поля равна E_0 , то при добавлении водяной поглощающей нагрузки максимальное поле становится равным $E_{\max 1} \approx 1.7E_0$. Если в тестовую зону еще ввести пробирку с водой диаметром 0.8 см и длиной 4 см, картина поля сильно перестраивается, и амплитуда поля в тестовой зоне увеличивается до $E_{\max 2} \approx 4.5E_0$. Напомним, что вода обладает большой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon' \approx 80$), поэтому сильно влияет на распределение поля. В реальных экспериментах используются керамики и порошки, содержащие лишь воду, сорбированную из атмосферного воздуха, а собственная диэлектрическая проницаемость образцов обычно не превышает $\epsilon' \sim 10$, поэтому картина поля искажается не так значительно. Под действием СВЧ излучения вода в образце нагревается, испаряется и выходит из тестовой зоны волновода вверх по пробирке, не влияя в дальнейшем на процесс нагрева в реакторе. Таким образом, происходит осушение исходного образца, и последующий нагрев определяется уже диэлектрическими свойствами самого вещества в сухом виде.

Амплитуду электрического поля бегущей СВЧ волны можно оценить из мощности магнетрона и расчетных характеристик прямоугольного волновода. Если считать, что мощность магнетрона P_m передается с КПД η в поток СВЧ мощности бегущей волны, описываемый интегралом от вектора Пойнтинга $S = (c/4\pi)\mathbf{E} \times \mathbf{H}$ по сечению волновода, то получим усредненное по времени соотношение для определения амплитуды поля E_0 : $(ck_z/4\pi k)E_0^2 ab/2 = \eta P_m$, откуда $E_0 [\text{В/см}] \sim 5\sqrt{\eta P_m [\text{Вт}]}$. При мощности 1 кВт и $\eta \sim 0.5$ получаем амплитуду поля в середине широкой стенки волновода ~ 100 В/см. Знание величины поля позволяет оценивать мощность, по-

глошаемую образцом с известными значениями ε' и $\text{tg}\delta$, если образец достаточно мал и не сильно искажает картину поля.

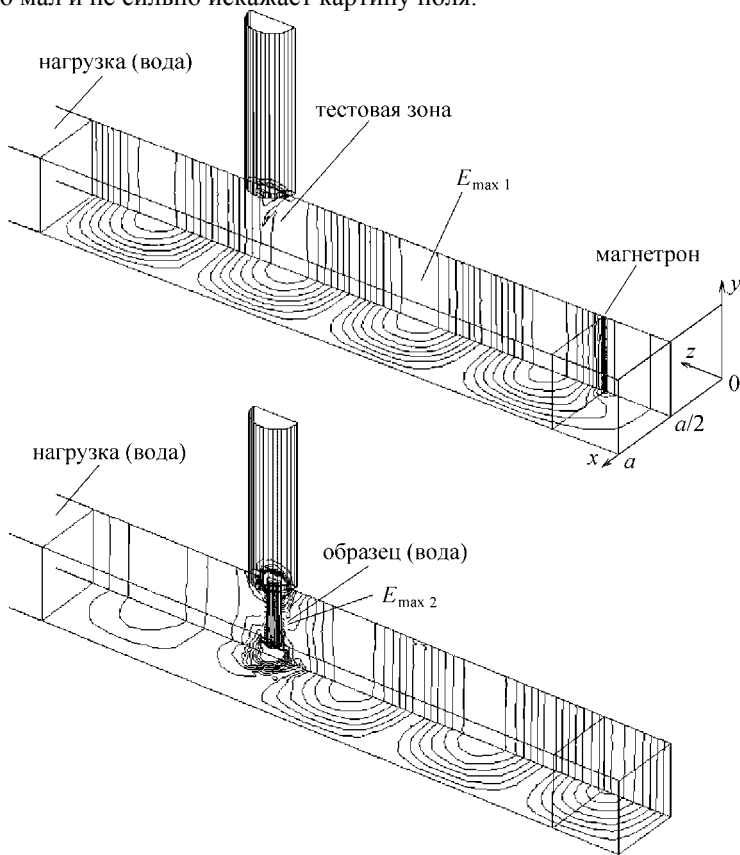


Рис. 3. Линии уровня модуля электрического поля в СВЧ реакторе.
Вверху – без образца, внизу – с водой в качестве образца.

4. Результаты первых экспериментов по СВЧ нагреву

В качестве материалов для первых опытов по СВЧ нагреву использовались простые вещества с известными диэлектрическими свойствами, а также их сочетания – NaCl, порошок алюминия, графит, порошок корунд (α -фаза Al_2O_3). Была опробована методика измерения температуры с помощью тонкого зонда из керамики BeO с двумя термодарами, закрепленными на разных расстояниях от нагреваемого образца.

В дальнейшем были начаты опыты по СВЧ воздействию на органические соли никеля и кобальта $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2\text{Medta}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ДГАЛ-Medta), где

металл М – никель или кобальт, *edta* – четырехзарядный анион ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота), ДГАЛ – двойной гидроксид алюминия и лития. Никель и кобальт способны образовывать ультрадисперсный металлический порошок при термоллизе их органических солей* [9, 10], нагреваемых традиционным способом благодаря теплопроводности от стенок кварцевой пробирки. При температуре ~150–200°C гидратная вода постепенно удаляется из образца, и при нагревании обезвоженной соли свыше 350°C происходит термическое разложение *Ni edta*, причем реакция носит пороговый характер и при меньшей температуре не идет. При термоллизе из исходного порошка с размером частиц около 10 мкм получается мелкодисперсный металлический никель с характерным размером частиц ~5 нм. Традиционный метод нагрева в данном случае имеет недостатки — длительное время нагрева и невозможность его быстрого прекращения, слипание наночастиц восстановленного никеля в более крупные частицы, которое происходит при длительном подержании вещества при высоких температурах и приводит к образованию ансамбля частиц разного размера. При СВЧ нагреве происходит однородный нагрев вещества с высоким темпом и возможностью его быстрого прекращения, что позволяет избежать этих недостатков.

Эксперименты показали, что при СВЧ-нагреве *Ni edta* наблюдаются несколько особенностей. На рис.4 показан ход температуры, измеряемый двумя термопарами на керамическом зонде, погруженном в изучаемый порошок. Расстояние от порошка до первой термопары равно $h_1 = 5$ см, а до второй термопары $h_2 = 9$ см. Зная температуры на обеих термопарах, можно сделать простейшую оценку температуры порошка путем линейной экстраполяции: $T \approx T_1 + (T_1 - T_2) h_1 / (h_2 - h_1)$. При включении СВЧ нагрева температура вещества растет до ~100°C, причем этот уровень слабо зависит от мощности в диапазоне 300 – 1000 Вт, что, по-видимому, связано с испарением атмосферной и гидратной воды из порошка, которое сопровождается охлаждением образца, поэтому сохраняется температура ~100°C. При постепенном осушении соли устанавливается тепловой баланс, когда мощность СВЧ нагрева равна мощности потерь по теплопроводящему зонду, и стационарная температура невелика вследствие слабого поглощения СВЧ излучения сухим порошком. Однако если затем СВЧ мощность увеличить до 1300 – 1500 Вт, происходит видимый резкий разогрев порошка до температур, заведомо превышающих порог, необходимый для описанного выше термоллиза.

Визуальный контроль содержимого трубки показал, что в ходе опыта произошел выброс порошка из тестовой зоны волновода вверх по пробирке, а на стенках пробирки и на зонде образовался черный налет. Рентгенофазовый анализ продуктов реакции показал, что в них содержатся микрочастицы

* Работы с этими веществами были начаты по предложению В.П.Исупова, и вещества предоставлены Институтом химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия.

металлического никеля, то есть в результате СВЧ нагрева был осуществлен частичный термолит исходного соединения. Появление металлического никеля в продуктах реакции является хорошим качественным индикатором достижения температуры 350°C. По нашему предположению, при увеличении мощности выше критического уровня происходит лавинообразный, быстрый разогрев порошка, в ходе которого образуется большой объем газовой составляющей, и в результате мелкодисперсный порошок выбрасывается в свободное пространство пробирки. Частично прореагировавшее вещество, в продуктах разложения которого содержится углерод и микрочастицы никеля, хорошо поглощающие СВЧ волны, оседает на стенках пробирки и зонде, приводя к росту показаний термопар. Полученные в ходе опытов предварительные результаты позволяют надеяться на перспективность СВЧ нагрева для термолита описанных соединений.

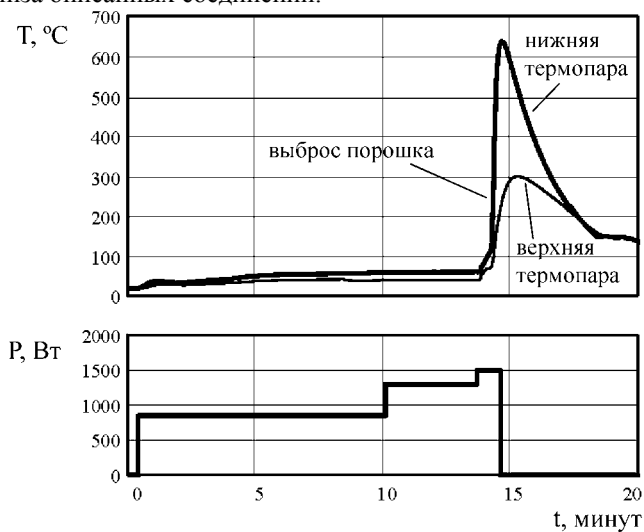


Рис. 4. Динамика СВЧ нагрева соединения $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6\text{Ni}\cdot n\text{H}_2\text{O}$.
Вверху – температуры в двух точках зонда, внизу – мощность магнетрона.

Другим направлением в серии первых экспериментов на описанном стенде стало изучение возможности использования СВЧ излучения для сушки и спекания различных керамик. Работы в данном направлении ведутся несколькими группами, и результаты показывают, что применение СВЧ излучения может быть полезно для ускорения процесса спекания керамик, для получения более однородных образцов и для воздействия на магнитные материалы с целью изменения их свойств [1-3, 7, 12]. Для первых пробных

опытов нами были использованы образцы из двух видов керамики* – ZrO_2 и $Gd_{0,4}Ce_{0,6}O_x + LaMnO_3$, которые помещались в кварцевую пробирку с заполнением свободного объема порошковым корундом. Корунд (α -фаза Al_2O_3) обладает рядом физико-химических свойств, делающих его хорошим наполнителем в опытах по СВЧ нагреву:

- 1) он практически прозрачен для СВЧ волн;
- 2) имеет высокую температуру плавления $\sim 2000^\circ C$;
- 3) химически пассивен;
- 4) имеет низкую теплопроводность.

Поэтому порошковый корунд удобно использовать в качестве теплоизолятора при СВЧ нагреве химических соединений до высоких температур.

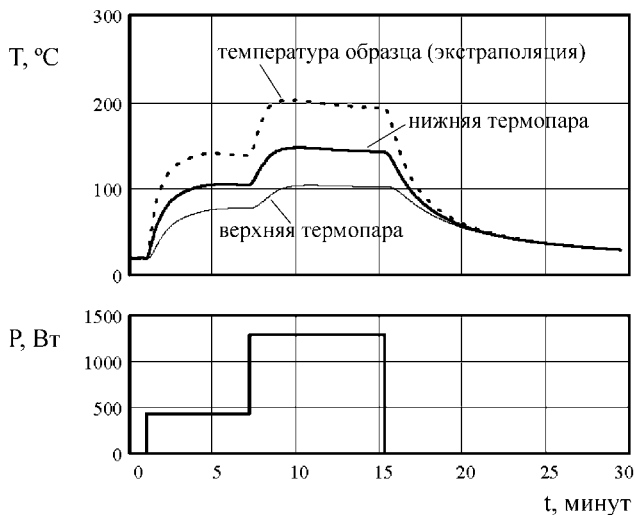


Рис. 5. Динамика нагрева керамики ZrO_2 .

Вверху – температуры в двух точках зонда и оценка температуры образца, внизу – мощность магнетрона.

По этой методике были проведены опыты по нагреву высушенной, но не спеченной керамики ZrO_2 . Цилиндрический образец $\varnothing 5$ мм и длиной 10 мм удалось нагреть лишь до $200^\circ C$ даже при увеличении мощности до 1300 Вт (рис.5), что указывает на слабое поглощение СВЧ волн данным материалом и на значительный отвод тепла от нагреваемого образца вследствие теплопроводности по зонду, о чем свидетельствует большой градиент температуры $\sim 10^\circ C/cm$ вдоль зонда в стационарном состоянии. Во второй серии опытов

* Работы по СВЧ нагреву керамик были начаты по предложению В.А.Садыкова, и вещества предоставлены Институтом катализа им.Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия.

при нагреве цилиндрического образца диаметром и длиной около 10 мм из спрессованной, но не спеченной смеси исходных компонент для керамики $Gd_{0,4}Ce_{0,6}O_x + LaMnO_3$ удалось поднять температуру образца до 400 – 500°C (рис.6). Этой температуры безусловно не достаточно для спекания керамики, которое происходит при 1300°C. В то же время, полученные результаты позволяют надеяться, что после замены волновода на высокочастотный резонатор с целью увеличения амплитуды электрического поля в рабочей зоне, а также после замены температурного зонда, который в данных опытах отводил заметную часть мощности из-за теплопроводности, удастся повысить температуру образцов до требуемых значений и осуществить спекание и термическую обработку этих и других керамик.

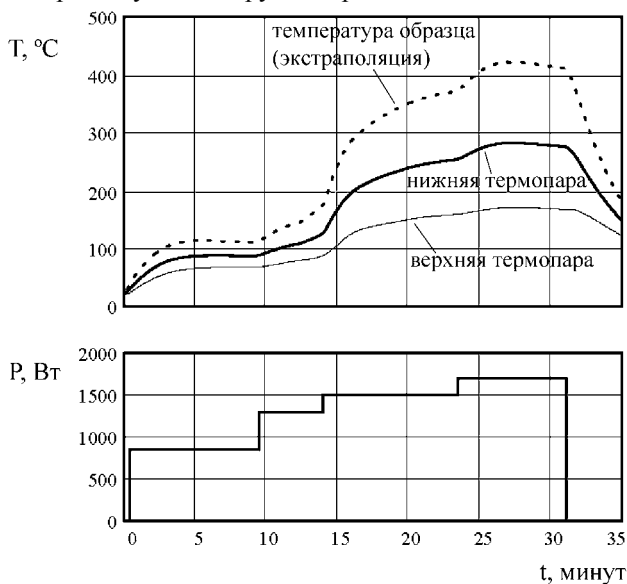


Рис. 6. Динамика нагрева керамики $Gd_{0,4}Ce_{0,6}O_x + LaMnO_3$.

Вверху – температуры в двух точках зонда и оценка температуры образца, внизу – мощность магнетрона.

5. Заключение

Создан стенд для проведения исследований по нагреву и превращению веществ под действием СВЧ излучения с частотой 2.45 ГГц с регулируемой мощностью и измерением температуры образца, проведены первые эксперименты по нагреву различных материалов. В качестве следующего шага в этих работах планируется поставить на стенде высокочастотный резонатор,

который позволит повысить напряженность электрического поля волны в рабочей зоне и проводить эксперименты с более крупными образцами.

В рамках дальнейших исследований намечены эксперименты по достижению оптимального режима термоллиза изучаемых органических солей никеля и кобальта с целью получения моноразмерных, ультрадисперсных порошков этих металлов, а также эксперименты по обработке различных керамик СВЧ излучением с целью модификации их свойств. Также требуется построение адекватной физической модели для описания нагрева вещества на СВЧ стенде с учетом реального распределения ВЧ поля в тестовой зоне и механизмов теплопереноса в системе.

Авторы выражают благодарность академику В.В.Болдыреву (Научно-образовательный центр REC-008 при Новосибирском государственном университете, Новосибирск, Россия) за инициирование и поддержку работы, В.П.Исупову (Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия) и В.А.Садыкову (Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия) за обсуждение исследовательских задач и предоставление веществ и материалов для постановки тестовых опытов.

Работа выполнена при финансовой поддержке по грантам NO-008-X1 фонда U.S. Civilian Research & Development Foundation for the Independent States of the Former Soviet Union (CRDF) и Y1-EP-08-14 CRDF и Минобрования России в рамках Программы “Фундаментальные исследования и высшее образование”.

Список литературы

- [1] *Microwave Processing of Materials*. National Materials Advisory Board, Publication NMAВ-473, National Academy Press, Washington, D.C., 1994.
- [2] K.E. Haque. *Microwave energy for mineral treatment processes – a brief review*, Int. J. Miner. Process, 57 (1999), 1-24.
- [3] D.K. Agrawal. *Microwave processing of ceramics*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 3 (1998), 480-485.
- [4] R. Roy, R. Peelamedu, C. Grimes, J. Cheng, D. Agrawal. *Major phase transformations and magnetic property changes caused by electromagnetic fields at microwave frequencies*, J. Mater. Res., 17(12) (2002), 3008-3011.
- [5] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Электродинамика сплошных сред* (серия: “Теоретическая физика”, т.8), М.: Наука, 1982.
- [6] G.M.B. Parkes, P.A. Barnes, G. Bond, E.L. Charsley. *Qualitative and quantitative aspects of microwave thermal analysis*, Thermochemica Acta, 356 (2000) 85-96.

- [7] Ph. Boch, N. Lequeux. *Do microwaves increase the sinterability of ceramics?* Solid State Ionics, 101-103 (1997) 1229-1233.
- [8] Свойства керамик BeO, Al₂O₃, AlN, кварца и др. см. на сайтах компаний “Applied Thin-Film Products” (USA): www.thinfilm.com/material.htm и “Precision Ceramics” (UK): www.precision-ceramics.co.uk/non_machinables.htm.
- [9] К.А. Tarasov, V.P. Isupov, B.B. Bokhonov, Yu.A. Gaponov, B.P. Tolochko, M.R. Sharafutdinov, S.S. Shatskaya. *Formation of Nanosized Metal Particles of Cobalt, Nickel, and Copper in the Matrix of Layered Double Hydroxide*, Journal of Materials Synthesis and Processing, 8(1) (2000), 21-27.
- [10] V.P. Isupov, L.E. Chupakhina, R.P. Mitrofanova, K.A. Tarasov, A.Yu. Rogachev, V.V. Boldyrev. *The use of intercalation compounds of aluminium hydroxide for the preparation of nanoscale systems*, Solid State Ionics, 101-103 (1997), 265-270.
- [11] А.В. Аржанников, Т.Д. Ахметов, В.В. Болдырев, В.П. Исупов, П.В. Калинин, С.А. Кузнецов, К.И. Меклер, С.Л. Синицкий, Е.В. Старикова, В.Д. Степанов. *Стенд для исследования превращения веществ при быстром СВЧ нагреве*. Тезисы докладов XXXI Звенигородской конференции по физике плазмы и УТС, г.Звенигород, 16-20 февраля 2004 г., с.229.
- [12] M.I. Jones, M.C. Valecillos, K. Hirao, Y. Yamauchi. *Grain growth in microwave sintered Si₃N₄ ceramics sintered from different starting powders*, J. Europ. Ceramic Soc., 22 (2002), 2981-2988.

*А.В. Аржанников, Т.Д. Ахметов, П.В. Калинин,
К.И. Меклер, В.Д. Степанов*

**Стенд для исследований по СВЧ нагреву
и превращению веществ**

*A.V. Arzhannikov, T.D. Akhmetov, P.V. Kalinin,
K.I. Mekler, V.D. Stepanov*

**Microwave stand for studies
of material heating and transformation**

ИЯФ 2004-2

Ответственный за выпуск А.М. Кудрявцев
Работа поступила 20.08. 2004 г.

Сдано в набор 23.08.2004 г.

Подписано в печать 24.08.2004 г.

Формат 60x90 1/16 Объем 1.2 печ.л., 0.9 уч.-изд.л.

Тираж 135 экз. Бесплатно. Заказ № 2

Обработано на IBM PC и отпечатано
На ротапринтере ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН,
Новосибирск., 630090, пр. Академика Лаврентьева, 11