

УДК 541.64; 537. 545

**2-й МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ ПО ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
И ПРИКЛАДНОЙ ПЛАЗМОХИМИИ (ИСТАРС-95)****И. С. Байков**Всероссийский научно-исследовательский институт
межотраслевой информации, Москва, Россия**А. Б. Гильман**ГНЦ Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва, Россия**Ю. А. Лебедев, Л. С. Полак**

Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия

Дан краткий обзор представленных на симпозиум работ.

2-й Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии проводился в г. Плесе с 22 по 26 мая 1995 г. Председатель Оргкомитета — д-р физ.-мат. наук Л. С. Полак (ИНХС РАН).

Симпозиум организован Ивановской государственной химико-технологической академией (ИГХТА) при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Министерства науки и технической политики РФ, Государственного комитета РФ по высшему образованию, Научного Совета РАН по химии высоких энергий, Института нефтехимического синтеза РАН, Академии инженерных наук РФ, Московского физического общества.

Было представлено около 160 докладов специалистов из России, Украины, Казахстана, Белоруссии, Латвии, Литвы, Японии, ФРГ, Югославии, Чешской республики.

Программа симпозиума включала рассмотрение всех разделов теоретической и прикладной плазмохимии:

- кинетику, термодинамику и механизмы плазмохимических реакций;
- математическое моделирование плазмохимических процессов, включая оценку технологической и экономической эффективности;
- органический и неорганический синтез газо- и твердофазных продуктов; ультрадисперсные порошки, пленки, покрытия, композиционные материалы (получение, свойства, применение);
- модификация поверхностей материалов и изделий;
- диагностика неравновесной реагирующей плазмы;
- плазмохимические технологии.

Заслушаны заказные пленарные (10) и секционные (23) доклады. Большая часть оригинальных сообщений была представлена в форме стендовых докладов. Работа велась без параллельных секций, что позволило участникам рассмотреть все доклады.

Кроме того, была организована работа трех круглых столов по проблемам диагностики неравновесной плазмы с химическими реакциями, плазмохимической полимеризации и плазменному синтезу ультрадисперсных порошков.

Настоящее информационное сообщение о прошедшем симпозиуме не имеет целью дать исчерпывающую информацию о нем, что вряд ли возможно, но позволит ввести читателя в круг рассмотренных проблем на основе прослушанных пленарных докладов.

Во вступительном докладе Л. С. Полака (Россия) "Место плазмохимии в химии высоких энергий" был дан анализ состояния исследований в области плазмохимии и их места в ряду других методов инициирования химических реакций. Отмечено, что несмотря на наблюдающийся отток квалифицированных кадров, в области теоретических исследований еще сохраняется приоритет нашей науки. В области технологических применений успехи более чем скромны. Основной задачей является определение направлений, в которых плазмохимия дает несомненный выигрыш. К таковым в первую очередь относятся технологические процессы, в которых плазмохимия играет роль инициатора и ее энергопотребление мало по сравнению с общей энергетикой процесса. Другим направлением может быть использование комбинированных источников плазмы, позволяющих реализовать достоинства разных типов плазменных генераторов.

В докладе Д. И. Словецкого (Россия) "Достижения и проблемы исследования и применения неравновесной и квазиравновесной углеродсодержащей плазмы" рассмотрена реализация плазмохимических процессов в промышленности. Приведены примеры процессов, доведенных до уровня опытно-промышленной и промышленной реализации (переработка различных газообразных и жидких углеводородов с получением различных целевых продуктов в электродуговой плазме, переработка углекислого газа в квазиравновесной и равновесной плазме, травление материалов, получение тонких покрытий различного состава и структуры в неравновесной плазме и др.). Отмечена важная роль изучения механизмов химических реакций и самосогласованного моделирования плазмы для оптимизации процессов. Рассмотрен новый механизм пиролиза углеводородов с участием карбенов, которые играют большую роль при повышенных давлениях.

Доклад В. Е. Мессерле (Казахстан) "Состояние и перспективы освоения плазменных технологий безмазутного воспламенения углей в энергетике" посвящен успешно внедряемому процессу безмазутной технологии, основанной на предварительной электротермохимической подготовке топлива к сжиганию. Пылеугольный поток разделяется на две неравные части, и меньший (15—25 %) обрабатывается электродуговой плазмой до полного выделения летучих угля и частичной газификации коксового остатка. Это обеспечивает безмазутное горение факела в топке котла. Разработаны различные модификации плазменного оборудования. Ресурс непрерывной работы плазмотронов 200—500 ч, а относительные затраты электроэнергии составляют 0,5—1,5 % от тепловой мощности пылеугольных горелок. Процесс имеет значительные экологические и экономические преимущества перед традиционным и испытан и внедрен на ряде ТЭС России, Украины, Киргизии, Монголии, Китая и Кореи.

Доклад U. Prosch, W. Rehak, K. Buttke (Германия) "Химическая модель плазменного травления GaAs галогенуглеводами" посвящен исследованию возможностей применения широкого класса галогенсодержащих соединений и их смесей с кислородом, а также галоген-кислородсодержащих соединений для травления GaAs. Представленная модель описывает кинетику распада галогенсодержащих и галогенов и находится в согласии с данными экспериментов. Лучшие результаты были получены при использовании смеси CCl_4/O_2 .

В докладе Э. И. Асиновского и Л. С. Полака (Россия) "О роли неравновесности в термодинамике ультрадисперсных порошков" рассмотрена термо-

динамическая модель размерных эффектов. Предполагается, что поверхностное натяжение (вычисляемое по уменьшению периода решетки с уменьшением размера частиц) обусловлено существованием радиального градиента избыточной концентрации вакансий внутри частицы. Причиной последнего является процесс закалки после попадания частиц из реактора в зону меньших температур. Поскольку величина коэффициента диффузии вакансий зависит от температуры, то, изменяя температуру отжига, можно управлять величиной размерных эффектов. Эти предположения явились основой предложенной модели, результаты расчетов по которой согласуются с экспериментальными данными.

Доклад В. В. Рыбкина, А. Б. Бессараба, В. А. Титова, Е. В. Кувалдиной (Россия) "Самосогласованный анализ плазмы кислорода и процессы ее взаимодействия с некоторыми полимерными материалами" посвящен математическому моделированию плазмы положительного столба разряда постоянного тока в кислороде и экспериментальному исследованию травления пленочных материалов полиимидного ряда и полиэтилентерефталата в плазме и в послесвечении. Для моделирования плазмы совместно решалась система уравнений для тока разряда, химической кинетики для основных нейтральных и заряженных компонентов плазмы, для колебательного возбуждения молекул кислорода в основном состоянии, а также уравнение Больцмана. Сопоставление результатов травления с потоками активных частиц из плазмы позволило определить механизм травления и кинетические характеристики процесса. Рассмотрено влияние продуктов травления на процессы в газовой фазе.

Доклад Р. Pavlović, Р. Stefanović, S. Bošković, E. Kostić (Югославия) "Синтез и спекание ультрадисперсных порошков SiC и Si₃N₄" посвящен описанию процессов получения таких порошков в дуговой плазме в азоте при атмосферном давлении, стабилизированной газовым потоком и магнитным полем. Мощность дуги <100 кВт, в качестве источника кремния использовался его порошок. При закалке продуктов в среде аммиака получался порошок Si₃N₄, а при закалке в пропан-бутане — порошок SiC. Представлены характеристики полученных материалов. Показано, что добавление порошков (10—20 %), полученных плазмохимическим способом, к промышленным порошкам позволяет получать спеканием смеси керамику, обладающую уникальными свойствами.

В докладе А. Б. Гильман, В. К. Потапова (Россия) "Плазмохимическая модификация поверхности полимерных материалов" были рассмотрены возможности использования плазмохимии для модификации поверхностей полимерных материалов. Особое внимание было обращено на изменение поверхностных свойств полимеров, которые выпускаются в промышленных масштабах — полиэтилена, полипропилена, полиимида, политетрафторэтилена, полистирола, поликарбоната, полиэтилентерефталата и т. п. — и характеризуются низкими значениями поверхностной энергии. Показано, что воздействие плазмы различного газового состава приводит к травлению и окислению поверхности полимерных материалов, образованию сшитых структур и появлению на поверхности полярных (не только кислородсодержащих) групп. С помощью плазмы можно полностью изменить состав и свойства поверхности полимера, привив тонкий слой иной химической природы. Проведен анализ областей использования процесса плазмохимической модификации, в том числе в целях создания мембран различного назначения (первапорация, обратный осмос, газоразделение), для медицинских и биологических задач и т. п.

S. Morita, G. Vinogradov, K. Senda, T. Uchida (Япония) в докладе на тему "Графт-полимеризация тонких органических пленок" рассмотрели процесс получения тонкопленочных покрытий на основе метилметакрилата с использованием плазмы. Этот полимер находит в настоящее время широкое применение в качестве фоторезиста. Важной проблемой в этой области является получение сверхтонких, однородных по толщине слоев полимера с высокой адгезией к поверхности подложки, а также "краевые" эффекты, возникающие при нанесении и травлении резиста. Были приведены экспериментальные данные, которые показали высокие рабочие характеристики синтезированных таким способом резистивных пленок, а также их однородность по толщине и структуре. Использование плазменного травления и специальных масок обеспечивало отсутствие "краевых" эффектов.

В. И. Светцов и А. М. Ефремов (Россия) посвятили свой доклад "Неравновесная плазма хлора — химия и применение" проблеме, которая имеет достаточно широкие перспективы. Были приведены расчетные и экспериментальные данные по параметрам и составу плазмы хлора в условиях разряда постоянного тока и ВЧ-разряда. Показано, что состав нейтрального компонента плазмы определяется атомами и молекулами хлора в основном состоянии; электронно-возбужденные молекулы Cl_2 неустойчивы и диссоциируют на атомы. Основным каналом образования свободных атомов хлора является диссоциативное возбуждение молекул прямым электронным ударом, вклад диссоциативного прилипания, как правило, не превышает 8 %. При моделировании плазмы и расчете концентраций нейтральных и заряженных частиц необходимо учитывать ионную проводимость, вклад которой соизмерим с электронной. Хлорная плазма может быть использована для травления широкого круга материалов. Основным сдерживающим фактором использования хлора в качестве плазмообразующего газа являются его токсичность и высокая коррозионная активность.

Доклад **А. Н. Пономарева, В. Н. Васильца и А. Н. Шеглова (Россия)** "Кинетика и механизм процессов в ВЧ-разряде в смеси метилметакрилата с аргоном" был посвящен анализу кинетики и механизма процессов, происходящих в ВЧ-разряде в парах метилметакрилата (ММА). С помощью методов газовой хроматографии, масс-спектрометрии и ИК-Фурье-спектроскопии был исследован состав стабильных газовых продуктов разложения ММА в смеси с аргоном, а также состав ионов в плазме ВЧ-разряда в широком диапазоне условий. Показано, что общее количество нейтральных продуктов достигает примерно 40, из них 10 составляют 90 % от общей массы. Все продукты могут быть разделены на "специфические" для ММА и "неспецифические" (метан, этан, этилен, ацетилен), которые образуются в разряде в газе практически любого органического соединения. На основе полученных результатов и литературных данных построена кинетическая схема первичных и вторичных элементарных процессов в зоне разряда. Применение методов математического моделирования позволило оптимизировать кинетическую схему и выделить основные группы химических реакций.

Фундаментальные проблемы физики и химии плазмы рассматривались в ряде секционных докладов:

Процессы, инициируемые мощным СВЧ-излучением в воздухе — П. В. Веденин, Л. П. Грачев, И. И. Исаков, Н. А. Попов

Неравновесный СВЧ-разряд в водороде и смесях водорода с метаном — Ю. А. Лебедев, И. В. Солдатова, И. Л. Эпштейн, О. И. Холодкевич

Неравновесные свойства плотной неоднородной плазмы — В. А. Жовтянский, А. И. Чередарчук, А. Ю. Панькин

Переходные процессы в неравновесной химически активной плазме и самоорганизация — А. И. Максимов

Образование синглетного кислорода в процессах с участием электронно-колебательно-возбужденных молекул озона — К. С. Клоповский, А. С. Ковалев, Д. В. Лопавев, Н. А. Попов, А. Т. Рахимов, Т. В. Рахимова

Процессы неравновесного теплообмена химически активной плазмы с поверхностью — А. Н. Магунов

Полимерные структуры в плазме с органическими компонентами и природа шаровой молнии — В. Л. Бычков

Развитие методики описания плазмохимических реакций в низкотемпературной плазме — А. Л. Куранов, И. Э. Сулейменов

Гетерогенные процессы в азотном послесвечении импульсного разряда — О. М. Книпович, Н. И. Конюшкина, В. И. Воронина, В. В. Лунин

Плазмохимические процессы и осаждение тонких пленок в свободно-локализованных микроволновых разрядах — Г. М. Батанов, Е. Ф. Большаков, А. А. Горбунов, А. А. Дорофеев, В. И. Конов, И. А. Косый, А. Ю. Костинский

Моделирование процессов и продольном тлеющем разряде — Р. К. Сафиуллин

Открытая база данных термодинамических, термохимических и теплофизических свойств индивидуальных веществ — Б. Г. Трусов, Т. Г. Данилова

Большое число докладов было посвящено решению прикладных проблем. Например, были рассмотрены следующие вопросы:

Травление материалов для микроэлектроники в галогенсодержащей плазме в ВЧ-разряде пониженного давления — И. И. Амиров, А. В. Вихарев, М. О. Изюмов

Синтез заготовок волоконных световодов в СВЧ-разряде — К. М. Голант

Производство минерального волокна из дисперсного керамического материала в низкотемпературной плазме — П. Валаткявичюс, В. Валинчюс, Р. Кежалис

Технология и оборудование для плазменной обработки пленочных полимерных материалов в промышленном масштабе — Э. В. Ядин, Ю. В. Липин

Характеристики плазмотронов для воспламенения углей — В. С. Перегудов, Э. К. Урбах, Е. И. Карпенко, С. Л. Буянтуев

ВЧ-плазменные установки для получения смешанного уран-плутониевого топлива для денитрации высокоактивных отходов — В. Г. Васильев, П. И. Дашкевич, С. Л. Титов, Г. С. Эйленкриг

Плазмохимическое получение сверхтвердых порошков с заданными свойствами — Ф. Б. Вурзель, В. Ф. Назаров

Сверхтонкие ВТСП-пленки и перспективы их применения — И. С. Байков, А. И. Головашкин

Микроплазменная технология нанесения защитных покрытий на конструкционные материалы — Б. С. Гизатуллин, Г. А. Киселев

Покрытия на основе полисилоксанов — В. В. Марусин, М. Г. Бердичевский.

Ряд работ имел экологическую направленность:

Плазмохимический синтез компонентов кристаллических композиционных материалов для иммобилизации радиоактивных отходов — В. Г. Васильев, П. И. Дашкевич, В. А. Старченко, С. Л. Титов

Использование плазмы поверхностно-барьерного разряда для нейтрализации выбросов органических соединений — А. Г. Бубнов, В. И. Гриневиц, В. В. Костров.

К началу симпозиума был опубликован сборник тезисов докладов*, который позволит желающим более подробно ознакомиться с представленными материалами.

Следующий симпозиум состоится через четыре года в одной из стран Балтии.

Статья поступила в редакцию 10 июня 1995 г.

**2-nd INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THEORETICAL AND APPLIED
PLASMACHEMISTRY (ISTAPC-95), IVANOV, RUSSIA,
MAY 22-26, 1995**

I. S. Baikov

The All-Russia Research Institute of Interbranch Information, Moscow, Russia

A. B. Gilman

L. Y. Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow, Russia

Yu. A. Lebedev, L. S. Polak

Institute of Petrochemical Synthesis, Moscow, Russia

A short review of the Contributed Papers at ISTAPC-95 is given.

* Материалы симпозиума. ISTAPC-95. — г. Иваново, 1995. — 487 с.