

УДК 541.126

ЗАЖИГАНИЕ СИСТЕМЫ Ti—Al—C ПУЧКОМ ЭЛЕКТРОНОВ

А. Е. Лигачёв¹, Г. В. Потёмкин², О. К. Лепакова³, М. В. Жидков^{4,5},
А. Д. Тересов^{2,6}, Н. Н. Голобоков³, Ю. М. Максимов³, Ю. Р. Колобов^{4,5},
Н. Н. Коваль^{2,6}

¹Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, carbin@yandex.ru

²Томский политехнический университет, 634050 Томск, ep.gvp@yandex.ru

³Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634021 Томск

⁴Белгородский государственный университет, 308015 Белгород

⁵Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка

⁶Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055 Томск

Определены оптимальные режимы инициирования процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с помощью электронных пучков на примере порошковой смеси Ti—Al—C. Использовался импульсный электронный пучок с энергией частиц в десятки килоэлектронвольт и длительностью в сотни микросекунд. Исследованы морфология, структура и элементный состав образовавшихся продуктов в виде Ti₃AlC₂ и TiC.

Ключевые слова: мощный импульсный электронный пучок, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

DOI 10.15372/FGV20180204

ВВЕДЕНИЕ

Зажигание и последующее горение многокомпонентных конденсированных систем — сложный многоступенчатый процесс, имеющий различные физические и химические стадии, обусловленные существованием зон в различных агрегатных состояниях, а также возможностью протекания цепных, последовательных или параллельных реакций, неодинаково существенных в различных зонах [1–3]. В работах [3–6] показано, что в одной и той же многокомпонентной конденсированной системе с протеканием конкурирующих процессов при одних и тех же условиях может существовать несколько стационарных режимов волны горения, реализация которых однозначно определяется условиями зажигания.

Процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в тройных системах $M_{n+1}-A-X_n$, инициированные различными тепловыми источниками (электрическая спираль, лазер и др.), исследованы достаточно подробно [7, 8].

Значительный научный и практический интерес представляет зажигание тройных си-

стем мощным пучком электронов, а также разработка методики эксперимента с установлением оптимальных параметров пучка для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Ускорители с мощными пучками заряженных частиц в настоящее время доступны [9–14], с их помощью проводятся многочисленные эксперименты, связанные с модификацией свойств различных материалов.

В настоящей работе на электронно-пучковой установке «СОЛЮ» [12] проведены эксперименты со стимулированием тройных экзотермических смесей мощным импульсным электронным пучком в вакууме.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В экспериментах использовались коммерческие порошки, свойства которых приведены в табл. 1 (D — размер фракции, μ — молярная масса, T_m — температура плавления, Q — скрытая теплота плавления, K — количество молей компонентов, рассчитанное на получение соединения Ti₃AlC₂, взяты из работы [15]).

На рис. 1 представлена схема эксперимента для синтеза СВС-продуктов с помощью пучка электронов. Таблетку порошковой смеси Ti—Al—C (диаметр 15 мм, толщина 10 мм, масса 5 г, пористость 40 %) помещали в графит-

Таблица 1

Характеристики используемых порошков

Элемент	Марка порошка	D , мкм	μ , г/моль	T_m , °C	Q , кДж/моль	K
Ti	ПТС	≈ 150	48	1668	15.5	3
Al	АСД-4	$10 \div 50$	27	660	10.8	1.1
C	ПМ15	$0.3 \div 0.5$	12	4500	—	1.8

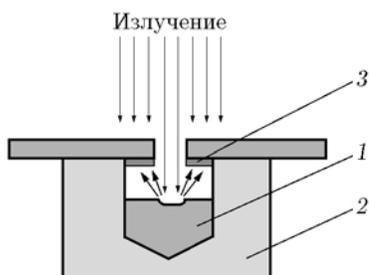


Рис. 1. Схема эксперимента по облучению системы Ti—Al—C:

1 — таблетка порошковой смеси Ti—Al—C, 2 — графитовый тигель, 3 — диафрагма

товый тигель высотой 20 мм с глухим отверстием диаметром 15 мм, прикрытым медной диафрагмой с отверстием ≈ 5 мм для прохождения пучка электронов внутрь тигля. Тигель помещали в вакуумную камеру с установленным над ней электронным источником с плазменным катодом.

Использовался пучок электронов с энергией $E_0 = 15$ кэВ, длительностью импульса $\tau = 200$ мкс при частоте следования 1 Гц и практически при равномерном распределении плотности потока по сечению пучка, размеры которого на таблетке площадью 0.2 см^2 определялись входной диафрагмой (см. рис. 1). Плотность энергии, измеренная калориметром на входе в тигель, составила $\approx 40 \text{ Дж/см}^2$ при тепловом потоке в пятне на таблетке $\approx 2 \cdot 10^5 \text{ Вт/см}^2$.

Масса образцов до и после обработки измерялась на аналитических весах ЛВ-210-А.

Структура и элементный состав обработанных образцов исследовались на электронном микроскопе FEI Quanta 600. Фазовый состав полученных материалов определяли на дифрактометре ДРОН-2 с CoK_α -излучением в режиме фокусировки Брегга — Брентано.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Для понимания газо- и гидродинамических процессов и химических превращений, происходящих на стадии зажигания, необходимо иметь ясное представление о пространственно-временной картине взаимодействия мощного потока электронов с пористой гетерогенной системой Ti—Al—C, характеризующейся различной дисперсностью компонентов.

Закачка энергии пучком электронов осуществляется через электронную подсистему облучаемого тела, а обмен энергией с фоновой подсистемой происходит через характерное время, равное периоду релаксации: $\tau_{ei} \approx \tau_0 = 10^{-10} \text{ с}$ [16–18]. Для электронов с энергией $E_0 \leq 300$ кэВ основным механизмом поглощения электронов является кулоновское рассеяние. При этом две трети энергии пучка идет на возбуждение связанных электронов, а оставшееся на ионизацию.

При скорости ввода энергии (Вт/см^2), соизмеримой или превышающей скорость теплоотвода, за счет теплопроводности в твердом теле в зоне энерговыделения происходит плавление с последующим испарением материала. Глубина зоны энерговыделения определяется величиной пробега R электрона заданной энергии в конкретном веществе (Ti, Al, C, газ). Оценить размеры зоны энерговыделения можно, используя уравнение Канайя — Окаяма [19]

$$R = 2.76 \cdot 10^{-2} \mu E_0^{1.67} / Z^{0.89} \rho \text{ [мкм]}, \quad (1)$$

где ρ — плотность облучаемого вещества, г/см^3 ; Z — атомный номер. Значения Z даны в табл. 2, там же приведены значения температуропроводности облучаемых материалов a_i , энергии связи элементов ε [16] и пороговых плотностей потока q_c , при которых происходит разрушение (испарение и удаление в

Таблица 2

Теплофизические параметры элементов смеси

Элемент	Z	ε , эВ/атом	ρ , г/см ³	R , мкм	q_c , Вт/см ²	ΔH , кДж/кг	a , м ² /с
C	6	7.36	3.5	3.5	—	59	$1.22 \cdot 10^{-3}$
Al	13	3.34	2.7	2.8	$2 \cdot 10^5$	10.8	$8.42 \cdot 10^{-5}$
Ti	22	4.86	4.5	1.4	—	9.8	$8.30 \cdot 10^{-6}$

жидкой фазе) материалов [18, 20]. Исследование динамики взаимодействия сильноточного электронного пучка с прозрачным аэрогелем малой плотности оптическими методами показало, что размер зоны объемного энерговыделения соответствует пробегу электронов заданной энергии в конкретном веществе и остается неизменным при постоянных параметрах пучка электронов [14].

Размеры фракции Al и Ti (см. табл. 1) более чем на порядок превосходят соответствующие пробеги R электронов с энергией $E_0 = 15$ кэВ (см. табл. 2), в то время как диаметры частиц сажи (углерода) на порядок меньше пробега R_C . На исходной поверхности таблетки Ti—Al—C, на которую падает пучок, элементы Ti, Al и C распределены мозаично, и облучаемое гетерогенное тело представляет собой смесь частиц с разной дисперсностью и ориентацией. Полагая, что поры таблетки, содержащие CO, H₂, O₂ и N₂ [21], одинаковы по размеру с фракцией углерода, можно вычислить эффективную температуропроводность смеси ($a \approx 0.5a_{Ti} + 0.31a_C + 0.19a_{Al}$) с заданной пористостью 40 % [22] и определить размер зоны термического влияния (L_h) в конденсированном веществе при воздействии пучка электронов с заданными параметрами. Слой нагретого гетерогенного вещества (зоны термического влияния) за время облучения τ возрастает в соответствии с уравнением

$$L_h = \sqrt{a\tau} \quad (2)$$

[17, 18, 20]. При энергии пучка электронов в десятки килоэлектронвольтов и плотности потока энергии, создаваемой пучком электронов, $q_0 \geq 10^4$ Вт/см² существенно важными становятся процессы испарения и разрушения поверхности обрабатываемого материала [18, 20, 23].

Полный тепловой баланс зоны термического влияния в этом случае можно оценить по выражению

$$Q_e + Q_r = Q_s + Q_f + Q_v, \quad (3)$$

где Q_e — энергия, вносимая пучком электронов; Q_r — тепловой эффект экзотермических реакций; Q_s — тепловой поток, обусловленный механизмом теплопроводности; Q_f, Q_v — соответственно теплоты плавления и испарения.

Если за время облучения слой материала L_h получит энергию, сравнимую с удельной теплотой испарения, определяющим станет процесс испарения [23]:

$$q_{cr} \sim \Delta H \rho L_h. \quad (4)$$

Это условие для пучка электронов с критическим тепловым потоком (удельной плотностью) $q_{cr} \approx q_0 \approx 2 \cdot 10^5$ Вт/см² выполняется. В поглощающем слое таблетки Ti—Al—C возникает фазовый переход конденсированного вещества в газообразное, и механизм теплопроводности определяет распределение температуры в конденсированной фазе только за движущейся границей испарения [18, 20]. Если в слое $Q_s \gg Q_r$, устойчивое горение смеси не возникает и наблюдать волну горения не представляется возможным. Профиль температуры волны горения становится наблюдаемым только в области, где $Q_s < Q_r$.

В нашем эксперименте воздействие одиночного электронного импульса (рис. 2) на таблетку тройной смеси заканчивалось яркой вспышкой (оптическое излучение регистрировалось высокоскоростной фотокамерой) и скачком давления в камере ускорителя.

Процесс плавления с последующим испарением запускается передним фронтом импульса излучения. Задним фронтом импульса ≈ 10 мкс (см. рис. 2), в свою очередь, запускается процесс высокоскоростного затвердевания.

Цилиндрическая таблетка после обработки пучком электронов превратилась в перевернутый толстостенный стакан, внешний вид которого показан на рис. 3. Взрывоподобные фазовые переходы в экзотермической пористой системе под действием мощного электронного

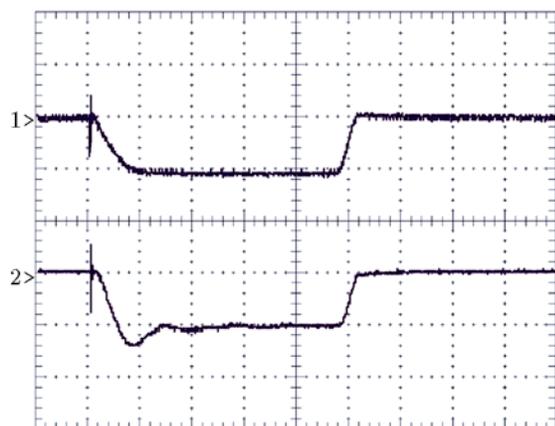


Рис. 2. Осциллограммы тока установки «СОЛО» [10]:

1 — ток разряда I_d , 2 — ток пучка электронов I_g ; ось абсцисс — 50 мкс/дел, ось ординат — усл.ед./дел

пучка приводят к уносу вещества из образца, достигающего 60 % исходной массы, к образованию областей с различной топографией поверхности и увеличению объема конденсированного объекта приблизительно в 2.5 раза.

Для исследования структуры и элементного состава образовавшегося вещества образец был распилен примерно по границе между верхней вспененной частью (гель) и нижней — продуктом СВС (штриховая линия на рис. 3, б).

Верхняя часть образца существенно отличалась от нижней (рис. 4), выглядевшей как продукт типового СВС. Видно сквозное отверстие неправильной формы — канал, образова-

нный вследствие ударно-волнового воздействия пучка электронов. Воздействие пучка привело к кинжальному проплавлению, почти полному удалению из верхней части образца алюминия и частичному — титана и углерода. Унос вещества из объема образца связан с высокоскоростным испарением и образованием газов CN , C_2N_2 , C_4N_2 , CO , CO_2 . Плотность образовавшегося продукта в верхней части образца (см. рис. 3, б) заметно меньше, чем в нижней (см. рис. 4).

Удельная энергия, выделившаяся за время импульса излучения в зоне энерговыведения ($\approx R_c$), на несколько порядков превосходит



Рис. 4. Фронтальный вид нижней части обработанной таблетки

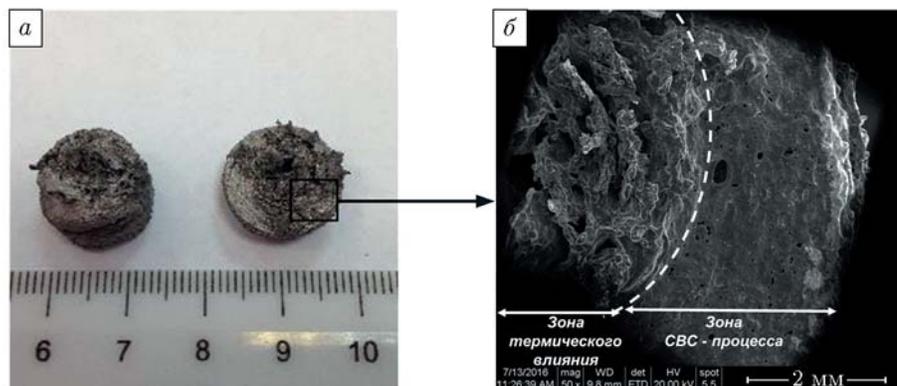


Рис. 3. Общий вид (а) и структура (б) образцов Ti—Al—C после обработки мощным пучком электронов

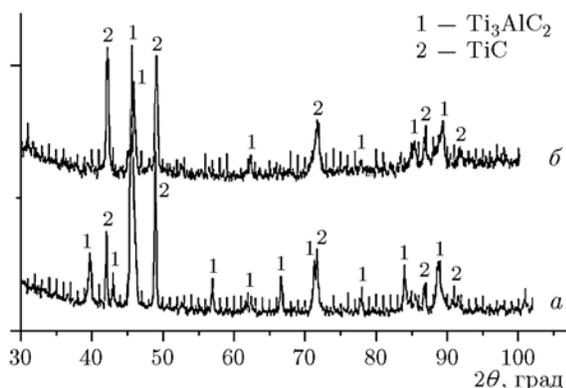


Рис. 5. Дифрактограммы продуктов СВС:

a — зажигание смеси электромагнитным излучением в аргоновой среде при давлении 5 атм, *б* — зажигание смеси мощным пучком электронов в вакууме

энергию связи атомов в элементах (см. табл. 2) [16, 24], поэтому энерговклад химических реакций в этой зоне несуществен. Зажигание собственно СВС-процесса в сильнонеравновесной системе Ti—Al—C происходило за пределами зоны термического влияния ($L_h \approx 0.5$ мм) (см. рис. 3 — нижняя часть, рис. 4 — стенки цилиндра).

Мощность в пятне на таблетке, создаваемом мощным электронным пучком, равная $q_0 \approx 2 \cdot 10^5$ Вт/см², превосходит типовую [2, 25] $q = (1 \div 2) \cdot 10^2$ Вт/см² на три порядка и указывает, что зажигание происходит в области правой ветви кривой зависимости поджигающего импульса от плотности теплового потока [24], когда температура на границе фазового перехода достигает значения, близкого к температуре кипения материала T_b [18, 20, 25]. Длительность задержки зажигания, установленная с помощью кинограмм, составляла ≈ 0.1 с при длительности яркой вспышки (собственно СВС-процесса) ≈ 4 с и длительности свечения остывающего СВС-продукта $10 \div 12$ с.

При высокоскоростном подводе энергии в облучаемую мишень в ней формируются волны сжатия и разрежения. Возникновение волны разрежения также может приводить к выбросу вещества из облучаемой мишени в направлении, противоположном направлению пучка электронов [13, 14, 26].

Представленные на рис. 5 дифрактограммы продуктов СВС при использовании различных способов зажигания показывают разные соотношения Ti_3AlC_2 и TiC. По данным коли-

чественного рентгенофазового анализа в образце *a* содержится ≈ 75 % Ti_3AlC_2 и 25 % TiC, а в образце *б*, обработанном электронным пучком, 18 % Ti_3AlC_2 и 82 % TiC. Такое отличие в соотношении фаз можно объяснить условиями инициации СВС в этих образцах.

Состав вещества в верхней части образца, обработанного пучком электронов (см. рис. 5), не показывает рентгеноаморфную долю продукта в виде аморфного Ti и ультрадисперсных фаз других соединений [27], которые присутствуют при затвердевании расплава с градиентом температуры 10^6 К/см и скоростями движения границ раздела фаз порядка 1 м/с [28].

При облучении мощным пучком электронов преобладает фаза TiC вследствие интенсивного испарения легкоплавкого компонента Al. Когда тепловая энергия атомов облучаемого материала, полученная от мощного электронного пучка, уменьшится до величины, сравнимой с энергией взаимодействующих частиц в экзотермической реакции, в мишени начнется процесс СВС. Пространственно он реализуется за пределами зоны термического влияния, и карбид титана, идентифицированный в этой зоне, не является продуктом СВС. Во временном масштабе радиационный синтез TiC происходит после окончания импульса (несколько миллисекунд). Наноламинаты являются продуктом СВС-процесса и образуются на периферии образца, где еще сохранилась часть алюминия, не испарившегося и не удаленного в жидкой фазе под действием мощного пучка электронов.

При сверхскоростном затвердевании металлуглеродного расплава образующаяся структура карбида титана с включениями Ti_3AlC_2 представляет собой низкоплотный гелеобразный продукт. Микроструктуры, приведенные на рис. 6, *a–в*, характеризуют морфологические особенности цилиндрической поверхности стакана (см. рис. 4). Данные энергетического дисперсионного анализа (рис. 6, *г*) показывают, что в этой области почти нет алюминия, а элементы структуры представлены в основном карбидом титана в виде пустотелых полусфер (рис. 6, *б, в*).

Полная картина процессов, происходящих в экзотермических тройных пористых смесях под действием мощных пучков электронов, далека от ясности и нуждается в дальнейших исследованиях.

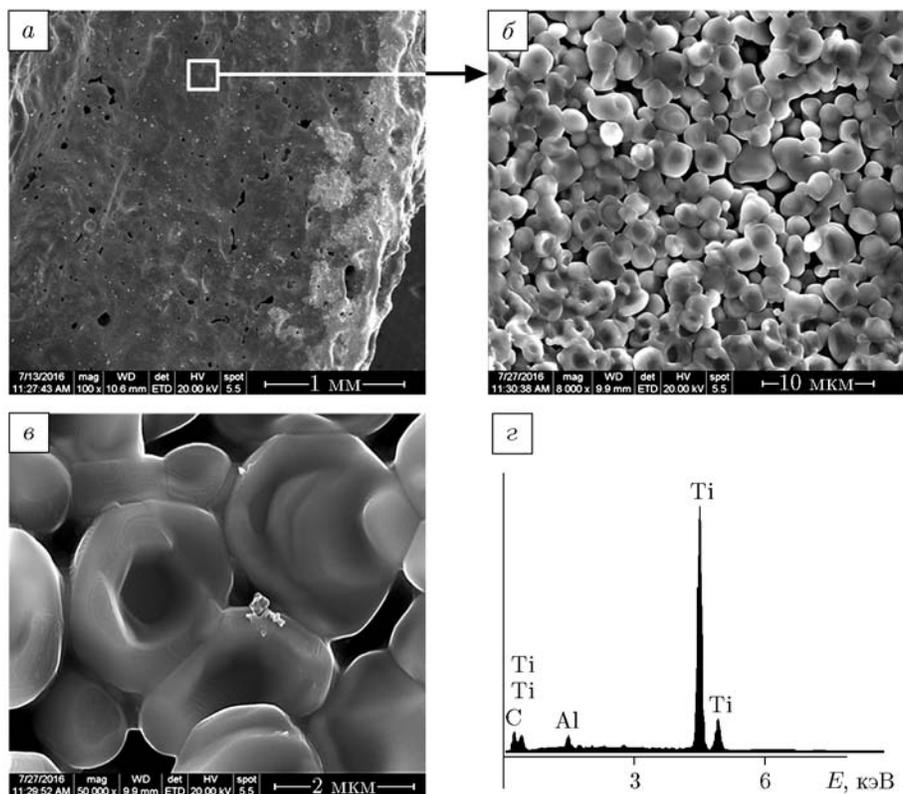


Рис. 6. Структура периферийной области (зоны СВС-процесса) образца Ti—Al—C после обработки пучком электронов:

б, в — морфологические особенности кристаллов TiC при разном увеличении; з: СК — 26.64 %, AlK — 3.84 %, TiK — 69.52 %

ВЫВОДЫ

Под действием мощного электронного пучка образец Ti—Al—C радикально меняет свою форму и содержание — таблетка превращается в перевернутый стакан со вспученным дном.

Под действием электронных пучков с плотностью мощности более 10^3 Вт/см² происходит изменение элементного состава вследствие удаления из смеси легкоплавких компонентов.

Применение мощных электронных пучков эффективно для получения пространственно неоднородных структур, отличающихся по глубине пористостью и фазовым составом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Струнина А. Г., Ермаков В. И., Костин С. В., Барзыкин В. В. К вопросу о выборе оптимальных условий зажигания трудновоспламеняемых безгазовых систем // Физика горения и взрыва. — 1981. — Т. 17, № 4. — С. 3–9.
2. Стовбун В. П., Кедрова Т. И., Барзыкин В. В. Зажигание систем с тугоплавкими продуктами реакции // Физика горения и взрыва. — 1972. — Т. 8, № 3. — С. 349–354.
3. Концепции развития СВС как области научно-технического прогресса / под. ред. А. Г. Мержанова. — Черноголовка: Территория, 2003.
4. Ивлева Т. П., Мержанов А. Г., Шкадинский К. Г. Новый тип неединственности стационарных режимов распространения волны горения // Докл. АН СССР. — 1981. — Т. 256, № 4. — С. 897–884.
5. Левашов Е. А., Богатов Ю. В., Миловидов А. А. Макрокинетика и механизм СВС-процесса в системах на основе титан — углерод // Физика горения и взрыва. — 1991. — Т. 27, № 1. — С. 88–93.
6. Виллюнов В. Н. Теория зажигания конденсированных веществ. — Новосибирск: Наука, 1984.
7. Barsoum M. W., El-Raghy T. The MAX phases: unique new carbide and nitride materials // Amer. Sci. — 2001. — V. 89. — P. 334–343.
8. Левашов Е. А., Погожев Ю. С., Штанский Д. В., Петржик М. И. Самораспро-

- страняющийся высокотемпературный синтез керамических материалов на основе $M_{n+1}AX_n$ в системе Ti—Cr—Al—C // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2008. — Вып. 3. — С. 13.
9. Ханефт А. В. Критерии зажигания конденсированных веществ электронным импульсом // Хим. физика. — 1998. — Т. 17, № 8. — С. 132.
 10. Адуев Б. П., Белокуров Г. М., Гречин С. С., Пузынин А. В. Детонация монокристаллов тэна, инициируемая электронным пучком // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 6. — С. 111–118.
 11. Олешко В. И., Корепанов В. И., Лисицын В. М., Цицилев В. П. Иницирование детонации тэна мощным электронным пучком // Письма в ЖТФ. — 2003. — Т. 29, № 16. — С. 23–28.
 12. Grigoriev S. V., Devjatkov V. N., Koval N. N., Teresov A. D. The automated installation for surface modification of metal and ceramic-metal materials and products by intensive pulse sub-millisecond electron beam // Proc. 9th Intern. Conf. Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, Tomsk, Russia, 21–26 Sept. 2008. — P. 19–22.
 13. Артемов В. А., Власов М. А., Малафеев О. А., Редер А. В., Рыхлов А. В., Сафонов В. А. Экспериментальное изучение нестационарного испарения металла под действием электронного пучка // Журн. техн. физики. — 1978. — Т. 48, № 2. — С. 192–195.
 14. Демидов Б. А., Ефремов В. П., Ивкин М. П., Ивонин И. А., Петров В. А., Фортгов В. Е. Определение профиля энерговыделения мощного электронного пучка в аэрогеле // Журн. техн. физики. — 1997. — Т. 67, № 11. — С. 26.
 15. Zou Y., Sun Z. M., Hashimoto H., Tada S. Low temperature synthesis of single-phase Ti_3AlC_2 through reactive sintering Ti/Al/C powders // Mater. Sci. Eng. A. — 2008. — V. 473. — P. 90–95.
 16. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1978.
 17. Лыков А. В. Тепломассообмен: справ. — М.: Энергия, 1972.
 18. Водоватов Ф. Ф., Чельный А. А., Вейко В. П., Либенсон М. Н. Лазеры в технологии. — М.: Энергия, 1975.
 19. Канауа К., Окауама С. Penetration and energy loss theory of electrons in solid targets // J. Phys. D. Appl. Phys. — 1972. — V. 5. — P. 43–58.
 20. Рыкалин Н. Н., Углов А. А., Зуев И. В. Основы электронно-лучевой обработки материалов. — М.: Машиностроение, 1978.
 21. Бреховских В. Ф., Рыкалин Н. Н., Углов А. А. О возможном влиянии содержания газов в металлах на зону воздействия луча лазера // Докл. АН СССР. — 1970. — Т. 190, № 5. — С. 1059.
 22. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. — М.: Мир, 1968.
 23. Афанасьев Ю. В., Крохин О. Н. Испарение вещества под действием излучения лазера // ЖЭТФ. — 1967. — Т. 52. — С. 966–975.
 24. Ковальский А. А., Хлевной С. С., Михеев В. Ф. К вопросу о зажигании баллистических порохов // Физика горения и взрыва. — 1967. — Т. 3, № 4. — С. 527–541.
 25. Страковский Л. Г., Уляков П. И., Фролов Е. И. Роль испарения в процессе зажигания взрывчатых веществ // Физика горения и взрыва. — 1980. — Т. 16, № 6. — С. 59–64.
 26. Канель Г. И., Разоренов С. В., Уткин А. В., Фортгов В. Е. Ударно-волновые явления в конденсированных средах. — М.: Янус-К, 1996.
 27. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. — М.: Мир, 1979.
 28. Курц У., Фишер Д. Фундаментальные основы затвердевания. — Москва; Ижевск: Ин-т компьютерных исследований, 1993.

Поступила в редакцию 19/V 2017 г.