

УДК 546.78:548.522:539.1.043

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОВИСКЕРОВ НАНОСЕКУНДНЫМ ПОТОКОМ РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ В СФЕРОПЛАСТИКЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ВОЛЬФРАМ

Академик РАН Ю. М. Милёхин¹, Д. Н. Садовничий^{1,*}, К. Ю. Шереметьев¹,
Ю. Г. Калинин², Е. Д. Казаков^{2,3}, М. Б. Марков⁴

Поступило 14.02.2019 г.

Приводятся результаты экспериментальных исследований формирования нановискеров при воздействии релятивистских электронов наносекундной длительности на сферопластик, содержащий в своём составе вольфрам. Показано, что при однократном воздействии релятивистских электронов с плотностью потока 230–240 Дж/см² и полной длительностью импульса 150 нс в сферопластике наблюдается разрушение микросфер диаметром более 40 мкм, на поверхности которых образуются нитевидные структуры длиной до 10 мкм и диаметром около 100 нм. Установлена сложная кинетика уноса вещества с облучаемой поверхности при скоростях разлёта газо-плазменных образований ~13 км/с. Обнаружено, что нановискеры не формируются вблизи “кратера” выброса из сферопластика, где длительность механического импульса давления минимальна и близка к продолжительности действия релятивистских электронов.

Ключевые слова: нановискеры, сферопластик, синтактические пены, поток релятивистских электронов, поглощённая доза, наносекундный импульс.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524872159-163>

Поиск новых методов получения нитевидных наноструктур представляет большой научный и практический интерес благодаря близкой к идеальной кристаллической структуре этих образований и их высоким механическим характеристикам [1, 2]. Часто нановискерами называют нитевидные нанокристаллы с поперечным размером не более 100 нм и длиной, превышающей их диаметр в 100 и более раз.

Для получения нитевидных кристаллов широко применяются различные методы осаждения из газовой (паровой) фазы. Наибольшая длина нановискеров достигается в условиях наибольшей неравновесности процесса их роста [3, 4].

Воздействие потоков релятивистских электронов (РЭ) позволяет за наносекунды обеспечить достаточное для испарения вещества энерговыделение. Кроме того, РЭ создают вторичные эффекты — сжатие вещества импульсом давления, когда энерговыделение опережает акустическую разгрузку, а также

электрический пробой вследствие электризации диэлектрической мишени [5]. Таким образом, воздействие мощных наносекундных электронных пучков перспективно для получения наноструктур.

В качестве материала мишени с возможным обеспечением неравновесного распределения энергии при воздействии РЭ перспективны сферопластики. Сферопластики, или синтактические пены, представляют собой композиты из микросфер, равномерно распределённых в полимерной матрице [6]. Нанесение металлических покрытий на микросферы придаёт сферопластике новые функциональные возможности [7].

Целью настоящей работы было экспериментальное изучение структурных превращений в полимерном сферопластике, наполненном стеклянными микросферами, поверхность которых модифицирована вольфрамом, при воздействии одиночного наносекундного импульса релятивистских электронов ускорителя “Кальмар”.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовали плоские образцы сферопластика, состоящего из кремнийорганического эластомера и стеклянных или модифицированных вольфрамом микросфер диаметром 20–100 мкм. Массовая доля микросфер составляла 28%. Толщина стеклянной стенки микросфер 2–2,5 мкм, а толщина вольфрамового покрытия 1–1,5 мкм. Для

¹Федеральный центр двойных технологий “Союз”, Дзержинский Московской обл.

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва

³Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва

⁴Федеральный исследовательский центр Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской Академии наук, Москва

*E-mail: soyuz@fcfdt.ru

удобства будем использовать обозначение СФ-1 для сферопластика, у которого на поверхность стеклянных микросфер нанесено металлическое покрытие из вольфрама, а для сферопластика с теми же параметрами микросфер (диаметр, толщина стенки и химический состав) без модификации вольфрамом — СФ-2. Плотность СФ-1 равна 710 кг/м^3 , а плотность СФ-2 составляла 560 кг/м^3 . Толщина образцов 4–8 мм. Температура испытаний комнатная.

Образцы СФ-1 и СФ-2 закрепляли на аноде из нержавеющей стали на расстоянии 5–10 см от катода ускорителя “Кальмар”. Диаметр пятна облучения контролировали по распределению интенсивности рентгеновского излучения в его изображении, полученном с помощью рентгеновской камеры обскуры, расположенной за образцом по оси воздействия потока РЭ. Оптическое изображение газоплазменных образований в пространстве между катодом и анодом регистрировали электронно-оптической камерой СФЭР-6 [5]. Запуск высокоскоростных камер был синхронизирован с запуском импульса тока электронов ускорителя “Кальмар”. Метод определения импульса давления, генерированного в мишени потоком РЭ, изложен в работе [8]. Эксперименты выполнены при динамическом вакууме в камере не хуже 10^{-2} Па. Ток и напряжение на катоде регистрировали осциллографом Tektronix TDS2024B с помощью низкоиндуктивного шунта и высоковольтного делителя напряжения соответственно, расположенных вблизи выходного узла ускорителя “Кальмар”.

Для изучения структурных изменений в сферопластике использовали растровый электронный микроскоп JSM-6490 (Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На СФ-1 и СФ-2 воздействовали потоком РЭ ускорителя “Кальмар” с длительностью фронта импульса 50 нс и полной длительностью 150 нс. Средняя энергия РЭ составляла 280 кэВ, а ток пучка 26–28,5 кА. Плотность потока энергии РЭ на образцах сферопластика составляла 230–240 Дж/см².

В СФ-1 толщиной 8 мм наблюдался лицевой откол с образованием “кратера” на максимальную глубину до ~4 мм. В образцах СФ-1 толщиной 4 мм наибольшая глубина “кратера” достигала толщины образца, а в образцах СФ-2 она составляла 1,5–2 мм. Экспериментально измеренный импульс давления в типовых условиях экспериментов при воздействии потока РЭ плотностью 230 Дж/см² на СФ-1 составляет ~2200 Па·с (0,22 Н·с). Таким образом, консервативная оценка возникающего в образце давления

в области поглощения РЭ даёт величину ~22 ГПа (принята длительность воздействия электронного излучения 100 нс).

Скорость уноса вещества с облучаемой поверхности образца определялась как скорость перемещения границы светящейся области и составляла ~13 км/с (рис. 1). Видно, что оптическая плотность светящейся области, заполняющей пространство между катодом и образцом, возрастает во времени. Это указывает либо на различную скорость уноса вещества мишени, либо на различие в составе газоплазменных продуктов, заполняющих межэлектродное пространство.

Для изучения структурных изменений в образцах СФ-1 и СФ-2, обусловленных воздействием РЭ, были вырезаны образцы-пластины толщиной 1 мм от поверхности “кратера” по направлению к глубинным слоям. Микрофотографии разломов образцов-пластин обнаруживают полное разрушение микросфер с диаметром более 40 мкм, причём разрушение происходит с образованием множества осколков (рис. 2). Такой же характер разрушения стеклянных микросфер характерен для статического сжатия сферопластиков, что связывают как с воздействием осевой силы, так и с одновременным вращением фрагментов микросферы из-за образования сдвиговых напряжений [9]. Микросферы диаметром менее 30 мкм остаются практически целыми, кроме того, в основном сохраняется их адгезионное скрепление с кремнийорганическим эластомером.

Как известно, давление разрушения стеклосфер сильно зависит от их диаметра и толщины стенок [9].

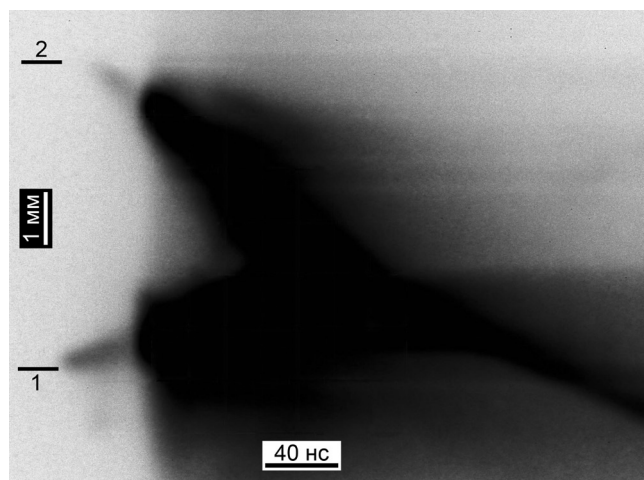


Рис. 1. Щелевая развёртка разлёта газоплазменных образований в межэлектродном промежутке диода ускорителя “Кальмар” при воздействии на образец СФ-1 релятивистского электронного пучка с плотностью потока энергии 240 Дж/см². 1 — катод, 2 — поверхность образца.

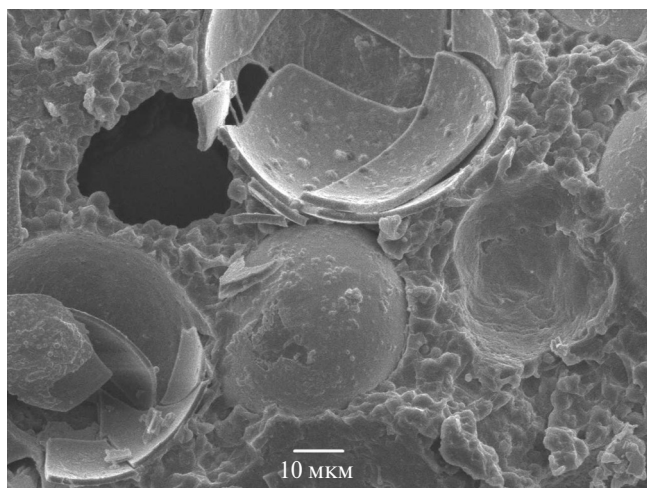


Рис. 2. Типовая микрофотография объёма СФ-1 на глубине до 1 мм, примыкающего к поверхности “кратера” по направлению воздействия РЭ ускорителя “Кальмар” с плотностью потока 230 Дж/см². Толщина образца 8 мм.

Естественно, при распространении импульса давления в образце за область генерации из-за диссипации энергии (в том числе на разрушение микросфер) и вязкости вещества мишени амплитуда импульса давления снижается, а длительность возрастает. Предварительные оценки показали, что длина импульса у границы с анодом может возрасти до 1–3 мкс, из условия сохранения импульса величина давления соответственно снизится. Кроме того, прохождение ударной волной границы раздела между образцом и анодом сопровождается распространением в образце дополнительных отражённых волн.

На микрофотографиях образцов СФ-1 в слое толщиной ~1 мм, непосредственно прилегающем к “кратеру”, обнаруживаются бугристые структуры, напоминающие застывшие капли (рис. 2). В более глубоко расположенных слоях СФ-1, вплоть до поверхности соприкосновения с анодом, наблюдается формирование нитевидных структур, которые можно классифицировать как нановискеры (рис. 3, 4). Причём нановискеры образуют группы, вырастающие из одной и той же области на поверхности разрушенной микросферы. Диаметр нановискеров несколько уменьшается по направлению от основания (на поверхности стеклосферы) к вершине. На сохранившихся микросферах малого диаметра нановискеров не обнаружено. Также видно, что в СФ-1 наблюдается отслаивание металлического покрытия от поверхности разрушенных стеклянных микросфер (рис. 2, 3).

Важно отметить, что на микрофотографиях образцов СФ-2, подвергнутых воздействию потока

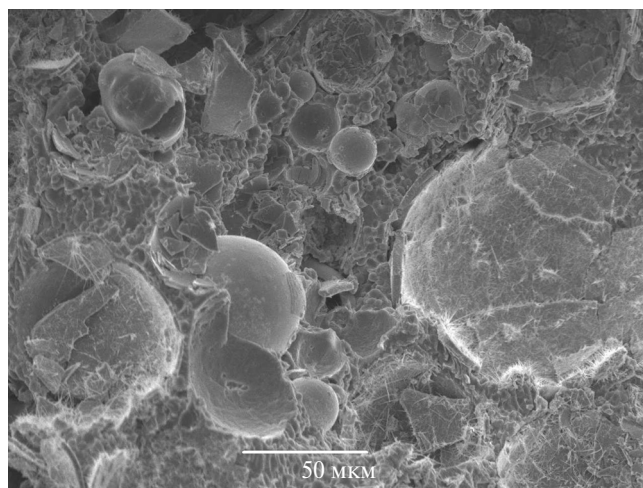


Рис. 3. Типовая микрофотография объёма СФ-1 на глубине более 1 мм от поверхности “кратера” по направлению воздействия РЭ ускорителя “Кальмар” с плотностью потока 230 Дж/см². Толщина образца 8 мм.

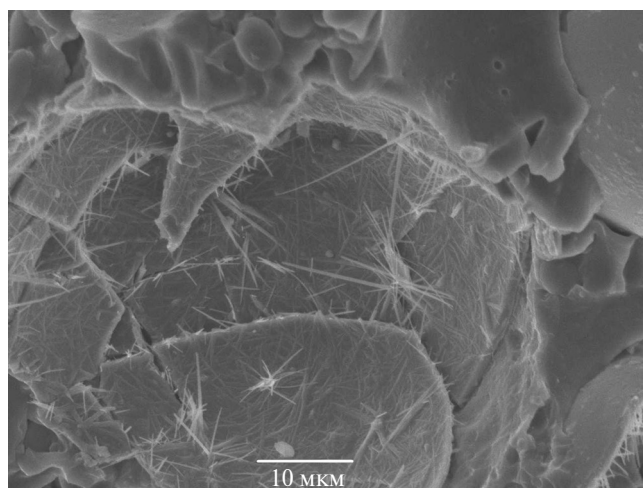


Рис. 4. Типовая микрофотография нановискеров в СФ-1 после воздействия РЭ ускорителя “Кальмар” с плотностью потока 230 Дж/см². Толщина образца 8 мм.

РЭ ускорителя “Кальмар”, не обнаружено появления нитевидных структур. Поэтому можно сделать вывод об участии металлического покрытия поверхности микросфер в формировании нановискеров.

Хорошо известно, что при высокоскоростном нагружении, например детонации взрывчатых веществ, можно получить наночастицы углерода [10]. При электрическом взрыве проводников образуются наночастицы металлов или их оксидов [11]. Появление наночастиц в плазмофокусном разряде, содержащем пыль оксида алюминия микронного размера, связывают с воздействием излучения плазменной оболочки плазмофокусного разряда, ионизацией паров и их последующем вовлечении в про-

цесс пинчевания разряда [12]. Важно также учесть результаты работы [13], в которой показано, что при распылении мишеней из серебра пучком ускоренных ионов аргона наблюдается осаждение наночастиц серебра на микросферы диоксида кремния.

Появление нановискеров в сферопластике с металлическим покрытием микросфер представляется достаточно неожиданным эффектом. Особенно если учесть однократность и наносекундную продолжительность воздействия РЭ установки “Кальмар”.

В диэлектрическом полимерном композите за счёт торможения пучка РЭ возникают достаточно мощные электрические поля, которые ограничены обменом зарядом с плазмой, окружающей облучаемую поверхность и заземления мишени. Электрическое поле снижает максимальный пробег РЭ. Ранее было показано, что максимальный пробег РЭ ускорителя “Кальмар” при рассматриваемых плотностях потока слабо чувствителен к эффекту электризации [14], поэтому влиянием электрического и магнитного поля на пробег РЭ далее пренебрегали.

Численное моделирование переноса РЭ ускорителя “Кальмар” в СФ-1 и СФ-2 выполнено методом Монте-Карло с детальным прослеживанием быстрых электронов до энергии 1 кэВ. Разыгрывали 10^7 историй первичных частиц. За глубину пробега РЭ принимали толщину мишени, на которой поток РЭ ослабляется на три порядка. Получено, что пробег электронов ускорителя “Кальмар” составляет в СФ-1 и СФ-2 соответственно 0,12 и 0,154 см. Максимум энерговыделения расположен на глубине 0,0175 и 0,025 см в СФ-1 и СФ-2 соответственно. Максимальная поглощённая доза при плотности потока РЭ 230 Дж/см² составляет 500 кГр в СФ-1 и 460 кГр в СФ-2. Таким образом, глубина возникающего “кратера” в СФ-1 и СФ-2 превышает пробег РЭ ускорителя “Кальмар”. Поэтому образование нановискеров следует связывать с воздействием вторичных факторов (генерации импульса давления и электризации), сопутствующих поглощению наносекундного потока РЭ в диэлектрическом материале.

В настоящее время трудно однозначно указать механизм формирования нановискеров в таких сложных условиях. Возможной причиной возникновения нитевидных структур в наших экспериментах является осаждение на образующихся дефектах в разрушенных микросферах паров вольфрама, продуктов деструкции полимерного связующего или стекла, нагретых до высоких температур, аналогично механизмам кристаллизационного перенасыщения в экспериментах по выращиванию нановискеров

CVD-методом или молекулярно-лучевой эпитаксией.

Порог разрушения стеклянных микросфер составляет всего 25 МПа [15], что значительно ниже полученной в СФ-1 оценки давления в импульсе сжатия от воздействия потока РЭ ускорителя “Кальмар”. Поскольку толщина стенки микросферы много меньше её диаметра, разрушение микросферы сопровождается образованием полости в сферопластике. Сжатие ударной волной с давлением даже 1 ГПа воздушного объёма, оставшегося после разрушения микросферы, вызовет локальное повышение температуры выше температуры кипения вольфрама ~5700 °С. Следует полагать, что формирование нановискеров продолжается и после завершения действия РЭ при дальнейшем остывании локально нагретых областей сферопластика, образованных разрушенными микросферами. Образование бугристой структуры на поверхности фрагментов стеклосфер в области, прилегающей к “кратеру”, где достигаются наибольшие давления (до 22 ГПа) и наименьшая (~150 нс) длительность импульса давления от воздействия РЭ, указывает на нарушение условий роста нановискеров. Образование бугристой структуры свидетельствует, что первичный процесс зарождения нановискеров при воздействии РЭ происходит с образованием иницирующих капель расплава на твёрдой поверхности, которые в условиях невозможности роста застывают, придавая поверхности бугристую структуру.

Таким образом, выполненные эксперименты по воздействию на сферопластики наносекундных потоков релятивистских электронов ускорителя “Кальмар” с плотностью потока 220–240 Дж/см² при полной длительности импульса ~150 нс обнаружили формирование нановискеров длиной до 10 мкм и диаметром около 100 нм при разрушении модифицированных вольфрамом стеклянных микросфер диаметром 40–100 мкм.

Эксперименты на установке “Кальмар” выполнены при поддержке НИЦ “Курчатовский институт” (приказ от 06.07.2018 № 1615).

Благодарности. Авторы признательны Д.В. Бакулину и С.А. Малинину за помощь в проведении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 9. С. 867–887.
2. Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М. // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. В. 12. С. 1586–1628.

3. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение. М.: Наука, 2000. 496 с.
4. Frigeri P., Seravalli L., Trevisi G., Franchi S. *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*. V. 3. Materials, Preparation, and Properties. Amsterdam etc.: Elsevier, 2011. P. 480–522.
5. Ананьев С.С., Багдасаров Г.А., Гасилов В.А. и др. // Физика плазмы. 2017. Т. 43. № 7. С. 608–615.
6. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Упрочненные газонаполненные пластмассы. М.: Химия, 1980. 224 с.
7. Meng X.-F., Shen X.-Q., Liu W. // *Appl. Surface Sci.* 2012. V. 258. № 7. P. 2627–2631.
8. Демидов Б.А., Ефремов В.П., Казаков Е.Д. и др. // Приборы и техника эксперимента. 2016. № 2. С. 96–99.
9. Gupta N., Woldesenbet E. // *J. Cellular Plastics*. 2004. V. 40. P. 461–480.
10. Сакович Г.В., Жарков А.С., Петров Е.А. // *Рос. нанотехнологии*. 2013. Т. 8. № 9/10. С. 11–20.
11. Ремпель А.А. // *Успехи химии*. 2007. Т. 76. № 5. С. 474–500.
12. Крауз В.И., Химченко Л.Н., Мялтон В.В. и др. // Физика плазмы. 2013. Т. 39. № 4. С. 326–332.
13. Семенова А.А., Гудилин Е.А., Семенова И.А. и др. // *ДАН*. 2011. Т. 438. № 4. С. 490–493.
14. Гафаров Б.Р., Ефремов В.П., Садовничий Д.Н. и др. // *Хим. физика*. 2001. Т. 20. № 4. С. 66–72.
15. Будов В.В. // *Пробл. прочности*. 1991. № 5. С. 68–70.

THE FORMATION OF NANOWHISKERS IN SYNTACTIC FOAM CONTAINING TUNGSTEN UNDER NANOSECOND FLOW OF RELATIVISTIC ELECTRONS

Academician of the RAS Yu. M. Milekhin¹, D. N. Sadovnichii¹, K. Yu. Sheremetyev¹,
Yu. G. Kalinin², E. D. Kazakov^{2,3}, M. B. Markov⁴

¹ *Federal Center of Dual Use Technologies Soyuz, Dzerzhinsky, Moscow Region, Russian Federation*

² *National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, Russian Federation*

³ *National Research University Moscow Power Engineering Institute, Moscow, Russian Federation*

⁴ *Keldysh Institute for Applied Mathematics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

Received February 14, 2019

The results of experimental studies of the nanowhiskers formation under the influence of relativistic electron beams of nanosecond duration on syntactic foam containing tungsten are presented. We demonstrated effects which observed after a single impact of relativistic electron beams with a flux density of 230–240 J/cm² and a total pulse duration of 150 ns. The spheres with diameter of more than 40 μm are destroyed in irradiated syntactic foam. Filamental structure is formed on the surface of such spheres. Its length is up to 10 μm and a diameter of about 100 nm. The complex kinetics substance expansion from the irradiated surface was found out. The speeds of gas-plasma formations expansion reached ~ 13 km/s. It was found that nanowhiskers are not formed near the emission “crater” from syntactic foam, where the duration of the mechanical pressure pulse is minimal and close to the duration of the relativistic electron beam impact.

Keywords: nanowhiskers, spheroplastic, syntactic foams, flow of relativistic electrons, absorbed dose, nanosecond pulse.