

БЕЗГАЗОВОЕ ГОРЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПЛЕНОК Ti/Al

А. С. Рогачев, А. Э. Григорян, Е. В. Илларионова, И. Г. Канель*,
А. Г. Мержанов, А. Н. Носырев*, Н. В. Сачкова, В. И. Хвесюк*,
П. А. Цыганков*

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка
rogachev@ism.ac.ru

*Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, 107005 Москва

Получены многослойные тонкие пленки Ti/Al методом магнетронного вакуумного напыления. Период микроструктуры варьировался в диапазоне $5 \div 110$ нм, при этом количество слоев составляло $150 \div 4700$, а общая толщина многослойной пленки достигала $15 \div 20$ мкм. Исследовалось безгазовое горение полученных пленок. Обнаружено два вида горения: стационарный и пульсирующий, определены температуры горения при обоих режимах. Показано, что наиболее вероятным механизмом самораспространяющейся реакции является диффузия Al в β -Ti при температуре, близкой к температуре перехода $\alpha \rightarrow \beta$.

Ключевые слова: безгазовое горение, многослойные пленки, наноструктуры, интерметаллиды.

ВВЕДЕНИЕ

Слоевые модели, рассматривающие реакционную среду как состоящую из чередующихся слоев горючего и окислителя, давно используются для описания процессов горения СВС-составов [1–3]. Как правило, слоистая микроструктура в этих моделях является удобным приближением для анализа более сложной микроструктуры реальных гетерогенных смесей. Экспериментальные исследования безгазового горения в слоевых системах, состоящих из чередующихся фольг Ni и Al толщиной 50 мкм, также были первоначально нацелены на понимание механизмов горения порошковых смесей [4, 5]. Новая волна исследований безгазового горения многослойных систем связана с разработкой способов получения тонких многослойных фольг [6]. Толщина каждого слоя в таких системах порядка $1 \div 100$ нм, число слоев — до нескольких тысяч; таким образом, общая толщина фольги составляет, как правило, от единиц до десятков микрометров. Несмотря на столь малую толщину фольг, в них наблюдаются стационарные волны безгазового горения, которые распространяются с необычно высо-

кими скоростями, до 17 м/с [6]. К настоящему времени самоподдерживающиеся реакционные волны в пленках, содержащих сотни чередующихся нанослоев, зарегистрированы для систем Al/Монель 400 [6] и Nb/Si [7]; микрокалориметрические исследования экзотермических реакций проведены для более широкого круга систем, включая Ni/Al, Cu/Zr, Zr/Al, Nb/Al, Ti/Al [8]. Кроме того, реакционные волны были зарегистрированы в двухслойных пленках, полученных вакуумным осаждением паров металлов [9]. В появившихся за последние годы теоретических работах, в отличие от ранее упомянутых, слоевая модель рассматривается уже не как приближение порошковой смеси, а как адекватное описание реально существующих многослойных систем [10–13].

О существовании самораспространяющихся волн безгазового горения в системе Ti/Al сообщалось в работе [14], однако закономерности этого процесса до настоящего времени оставались малоизученными. В данной работе впервые экспериментально исследованы некоторые параметры безгазового горения в многослойных фольгах на примере системы титан — алюминий.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 01-03-33017) и гранта Президента РФ (номер МК-2270.2003.03).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Метод получения многослойных фольг

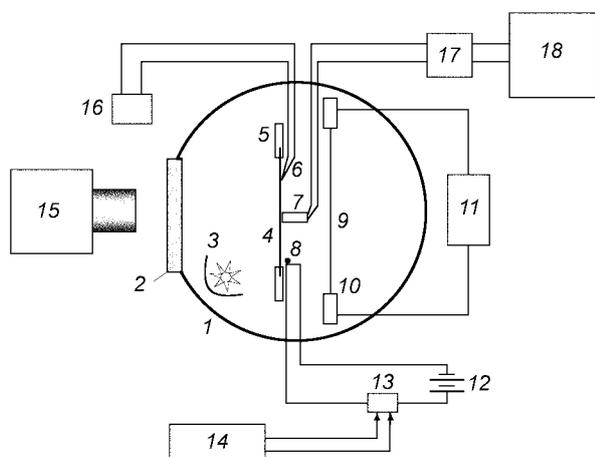


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — вакуумная камера, 2 — окно, 3 — осветитель, 4 — образец, 5 — держатель из слюды, 6 — термопара, 7 — фотодиод, 8 — поджигающая нить, 9 — молибденовый излучатель, 10 — стальные контакты, 11 — блок питания излучателя, 12 — аккумуляторная батарея, 13 — полупроводниковое реле, 14 — генератор управляющих импульсов, 15 — скоростная видеокамера, 16 — блок регистрации температуры, 17 — усилитель дифференциальный, 18 — компьютер

Ti/Al описан в работе [15]. Чередующиеся слои Ti и Al наносились на охлаждаемую (не более 323 K) подложку из полированной нержавеющей стали с помощью магнетронного вакуумного напыления. Период микроструктуры (т. е. толщина биметаллического слоя Ti+Al) варьировался от 5 до 110 нм, при этом количество слоев составляло $150 \div 4700$, а общая толщина многослойной пленки достигала $15 \div 20$ мкм. Режимы распыления Ti и Al устанавливались таким образом, чтобы получить заданное молярное отношение этих элементов в образце (например, Ti+Al или Ti+3Al). Образцы исследовались методами растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и послыонной ОЖЭ-спектроскопии для того, чтобы подтвердить получение требуемой слоистой наноструктуры.

После напыления фольги отделялись от подложки, разрезались на полоски шириной 0,5 см и длиной $2,5 \div 3$ см и помещались в экспериментальную установку для исследования горения. Схема установки показана на рис. 1. Особенности методики обусловлены малой (порядка 15 мг) массой и малой ($10 \div 20$ мкм) толщиной образцов. Для уменьшения теплопотерь эксперименты проводили в вакууме (10^{-4} Па),

а исследуемая полоска фольги крепилась за концы в тонком держателе из слюды. Использовались три метода инициирования горения. Первый метод состоял в том, что горение иницировалось локально, с одного конца образца, с помощью вольфрамовой нити диаметром 50 мкм, которая нагревалась импульсом тока длительностью $0,2 \div 0,3$ с. Кратковременность иницирующего импульса и малый диаметр нити позволял осуществить локальное зажигание, избежав прогрева всего образца. Во втором методе поджиг края фольги зажимался между двумя ножевидными контактами из графита марки МПГ8, а иницирование производилось посредством подачи электрического импульса амплитудой 30 В от конденсатора К50-16 емкостью 10^4 мкФ. Наконец, в третьем методе вся фольга прогревалась в вакууме ленточным (молибденовым или танталовым) излучателем вплоть до самовоспламенения.

Начальная температура образца варьировалась с использованием лучистого нагрева от молибденового нагревателя и контролировалась плоской вольфрамрениевой термопарой толщиной 20 мкм. Температура регистрировалась с помощью фотодиода, предварительно калиброванного с применением пирометра «Проминь». Процесс горения регистрировался скоростной видеокамерой «Motion Score» с частотой съемки 500 кадр/с. Скорость распространения фронта горения определялась путем покадровой обработки скоростной видеозаписи.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Типичная микроструктура исходной многослойной фольги показана на рис. 2, а. На изломе хорошо видны непрерывные чередующиеся слои титана и алюминия толщиной ≈ 60 нм каждый, направленные вдоль поверхности фольги. В то же время эта структура просматривается на фоне более крупной столбчатой структуры, ориентированной поперек фольги. Наличие границ зерен, ориентированных поперек фольги, подтверждается исследованиями в атомном туннельном микроскопе поверхности пленки. Как видно на рис. 2, б, образец состоит из зерен диаметром $\approx 1 \div 2$ мкм.

После инициирования по образцу распространяется ярко светящаяся волна безгазового горения. После горения слоистый рисунок исчезает, но столбчатая микроструктура сохраняется и в продукте. В зависимости от стехиомет-

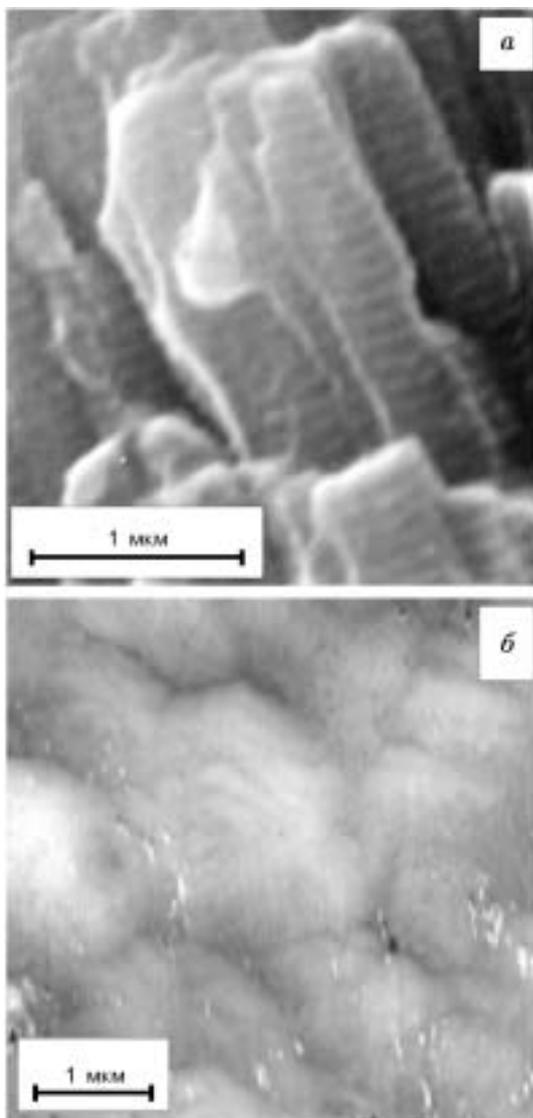


Рис. 2. Микроструктура исходных пленок:
a — излом, растровая электронная микроскопия;
б — поверхность пленки, атомная туннельная микроскопия

рического состава и начальной температуры распространение волны происходит в стационарном или пульсирующем режиме. Характерный вид и профили температуры стационарной и пульсирующей (автоколебательной) волн горения представлены на рис. 3. Видно, что температура горения при автоколебательном режиме составляет 1200 К, а при стационарном — 1360 К. В автоколебательной волне наблюдается быстрое падение температуры непосредственно за фронтом, тогда как при стационарном горении температура сначала достига-

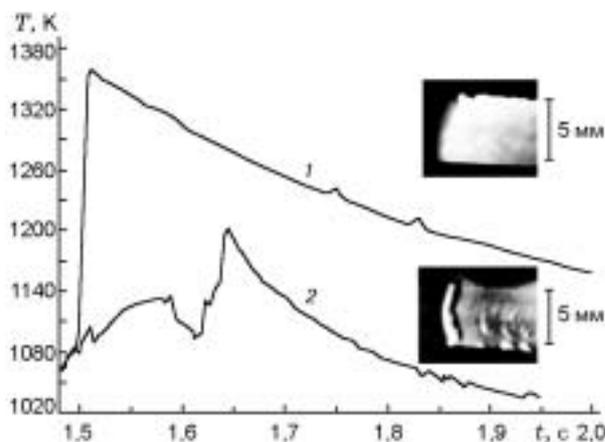


Рис. 3. Видеокадры и профили температуры в стационарном (1) и пульсирующем (2) режимах горения пленок:
 состав Ti+Al, толщина слоев 9 нм

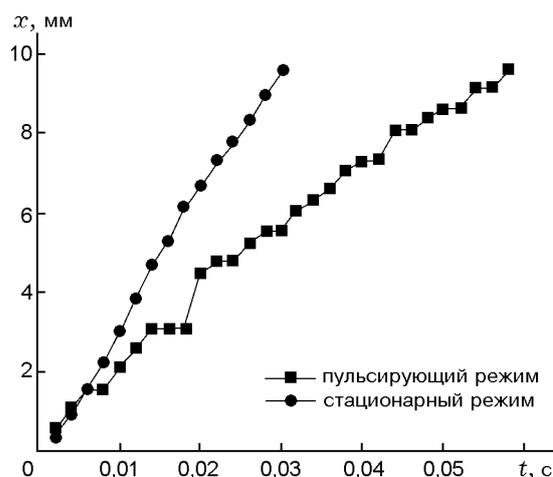


Рис. 4. Зависимости координаты фронта горения от времени:
 состав Ti+Al, толщина слоев 9 нм

ет максимума, а затем начинает снижаться.

Зависимости координаты фронта горения от времени, соответствующие стационарному и пульсирующему режимам, показаны на рис. 4. Автоколебательный режим горения многослойных нанопленок экспериментально наблюдался впервые в данной работе. Ранее он был теоретически предсказан для таких объектов в работе [12]. На образцах, сгоревших в пульсирующем режиме, появились складки, совпадающие с местами остановки (депрессии) фронта горения. Средняя скорость горения определялась по наклону прямой линии, наилучшим образом приближающей зависимость

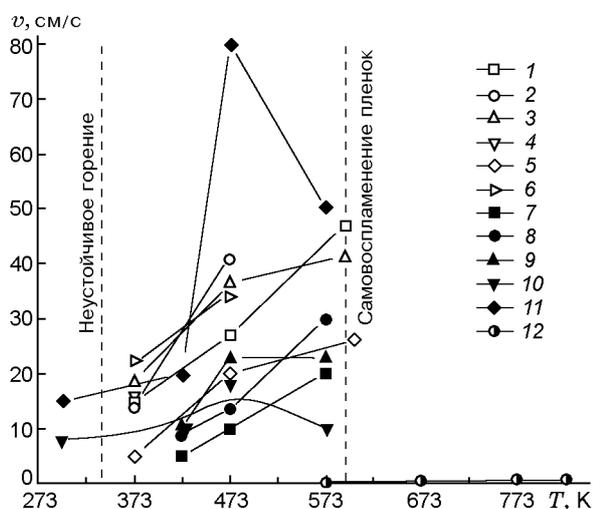


Рис. 5. Зависимость скорости горения от начальной температуры:

1–6 — зажигание горячей нитью, 7–11 — зажигание искрой, 12 — данные для порошковой смеси Ti+Al [16]; состав Ti+Al: 1 — количество слоев $n = 2200$, толщина слоя $d = 9$ нм; 2 — $n = 2200$, $d = 14$ нм; 3 — $n = 1350$, $d = 9$ нм; 4 — $n = 1350$, $d = 14$ нм; 5 — $n = 300$, $d = 70$ нм; 6, 10 — $n = 4700$, $d = 6$ нм; 7 — $n = 300$, $d = 50$ нм; 8 — $n = 775$, $d = 20$ нм; 9 — $n = 1350$, $d = 9$ нм; состав Ti+3Al: 11 — $n = 300$, $d = 60$ нм

координаты от времени.

Зависимости скорости горения от начальной температуры, представленные на рис. 5 для пленок с различной толщиной слоев при инициировании разными способами, показывают, что стационарное горение реализуется в диапазоне начальных температур $400 \div 600$ К. Самовоспламенение происходит при температуре ≈ 600 К, что на $300 \div 400$ К ниже температуры воспламенения (тепловое взрыва), измеренной на порошковых образцах аналогичного состава (Ti+Al). При инициировании раскаленной нитью скорость горения оказалась несколько выше, чем в случае инициирования искровым разрядом. Образцы, инициированные нитью, в процессе горения практически не изменяют своего внешнего вида, их поверхность остается гладкой. Образцы, инициированные искрой, слегка коробятся, и их поверхность после сгорания становится шероховатой. В то же время рентгенофазовый анализ показал, что фазовый состав продуктов одинаков при всех способах инициирования (основная фаза — моноалюминид титана). Скорости горения фольг намного превосходят скорости горения аналогичных порошковых соста-

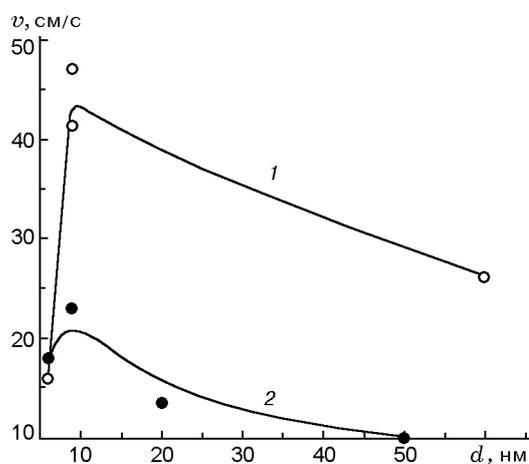


Рис. 6. Зависимость скорости горения от толщины слоев:

1 — зажигание горячей нитью, 2 — зажигание искрой; состав Ti+Al, начальная температура 473 К

вов, известные из литературы [16].

Зависимости скорости горения от толщины слоев d , представленные на рис. 6, типичны для многослойных нанопленок и схожи с наблюдавшимися для других систем [6–8]. Падение скорости при $d < 10$ нм свидетельствует о существовании тонкой прослойки прореагировавшего вещества (продукта) на границах слоев. Доля прослойки увеличивается при уменьшении толщины слоев, так как при этом возрастает удельная поверхность межслоевых границ на единицу объема, что приводит к снижению температуры и скорости горения.

В отличие от состава Ti+Al, состав Ti+3Al стационарно горит без предварительного подогрева, причем скорость горения при зажигании горячей нитью оказалась необычно высокой для безгазовых систем: $v = 150$ см/с при $d = 70$ нм и числе слоев $n = 150$ (общая толщина фольги 21 мкм). Скорость горения состава Ti+3Al, инициированного искровым разрядом, оказалась заметно ниже этого значения, хотя и превышала скорости горения других образцов, инициированных искрой (кривая 11 на рис. 5).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты позволяют сделать определенные предположения относительно механизмов безгазового горения многослойных нанопленок. Учитывая, что форма и размер образцов не изменяются в процессе горения, можно полагать, что конвективное пере-

мещение вещества отсутствует или пренебрежимо мало. Реакция, по-видимому, происходит вследствие диффузии реагентов в направлении, перпендикулярном слоям. Это предположение совпадает с известными в настоящее время моделями. Поскольку титан плохо растворяется в расплавленном алюминии вплоть до температур $1300 \div 1500$ К [17], перемешивание реагентов возможно лишь за счет диффузии алюминия в слой титана. Время диффузии можно приближенно оценить по формуле

$$\tau_D \approx \frac{L^2}{4D},$$

где L — толщина слоя титана, D — коэффициент диффузии алюминия в титан.

С другой стороны, из теории горения хорошо известна формула для времени пребывания вещества в прогретой зоне волны горения (зоне Михельсона)

$$\tau_T \approx \frac{a}{v^2},$$

где a — температуропроводность среды, v — скорость горения. Полагая, что время реакции того же порядка, что и время прогрева (модель горения с широкими зонами) [18], можно приравнять тепловое и диффузионное времена, получив в результате оценочную формулу для коэффициента диффузии:

$$D \approx \frac{L^2 v^2}{4a}. \quad (1)$$

Теплопроводность среды, состоящей из чередующихся слоев, расположенных параллельно направлению теплового потока, может быть рассчитана на основе известных значений теплопроводности для каждого слоя (λ_1, λ_2) [19]:

$$\lambda = \alpha \lambda_1 + (1 - \alpha) \lambda_2,$$

где α — объемная доля первого реагента. Оценки для состава Ti+Al дают значение $\lambda = 127$ Вт/(м·К). Теплоемкость слоевого образца равна 668 Дж/(кг·К), плотность $3,63 \times 10^3$ кг/м³, отсюда эффективная температуропроводность равна $5,2 \cdot 10^{-5}$ м²/с. Подставляя это значение в формулу (1) для случая $L \approx 10$ нм, $v \approx 20$ см/с, получаем $D \approx 2 \cdot 10^{-14}$ м²/с.

Сопоставление этого значения с данными о диффузии в системе титан — алюминий показывает, что оно хорошо согласуется с коэффициентом диффузии алюминия в β -Ti (см. [20,

с. 600]). Температура перехода $\alpha \rightarrow \beta$ в чистом титане составляет 1155 К, причем вблизи этой температуры коэффициент диффузии Al в фазе α -Ti равен $\approx 5 \cdot 10^{-18}$ м²/с, а в фазе β -Ti — примерно $3 \cdot 10^{-14}$ м²/с.

Таким образом, можно предположить, что ведущим механизмом самораспространяющейся реакции является диффузия Al в фазе β -Ti при температуре, близкой к температуре перехода $\alpha \rightarrow \beta$. Заметим, что диффузия алюминия в фазах продукта (Ti₃Al и TiAl) происходит даже медленнее, чем в α -Ti, поэтому механизм диффузии через нарастающий на границе слой продукта представляется маловероятным: он не смог бы обеспечить наблюдаемые скорости процесса. В то же время нельзя исключить влияния диффузии по межзеренным границам, хорошо видимым на рис. 2,б.

Интересно отметить, что при горении в вакууме не наблюдалось следов испарения металлов из образца. Если для титана это объясняется низким давлением пара при температуре горения ($\approx 10^{-6}$ Па), то давление насыщенного пара алюминия может достигать значений $\approx 0,1$ Па [21], что могло бы привести к заметному испарению алюминия. Между тем, как отмечалось выше, форма и размеры многослойного образца не изменяются, не зафиксировано ни изменения массы, ни изменения толщины образцов. После горения на прилегающих к образцу холодных поверхностях (держатели, линза фотодиода и др.) нет следов металлизации, которая могла бы произойти вследствие осаждения атомов алюминия. Наконец, эксперименты по горению образцов в среде аргона (0,5 атм) и на воздухе (1 атм) показали, что скорость горения остается такой же, как и в вакууме, что указывает на безгазовый характер горения. В то же время, при сгорании некоторых образцов состава Ti+3Al, в особенности с предварительным подогревом, наблюдалось образование чечевицеобразных пор внутри фольги, что может быть связано как с неравномерным термическим расширением, так и с внутренним газовыделением. Для объяснения этих результатов рассмотрим слой алюминия в объеме фольги, где он ограничен с обеих сторон слоями титана. В зоне прогрева волны горения происходит плавление алюминия (при температуре 933 К), и становится возможным образование газовых пузырьков в объеме расплава. Если давление насыщенных паров алюминия превышает давление в расплаве, образуется газовый пузырек,

что приводит к росту давления в расплаве до $\approx 0,1$ Па. Так как испарившийся Al не может покинуть слой, ограниченный слоями Ti, дальнейшее испарение невозможно. В случае, если давление в жидком алюминии изначально превышает давление насыщенного пара (например, вследствие термических напряжений), пузырек вообще не образуется. В любом случае доля испарившегося алюминия пренебрежимо мала, и процесс можно считать безгазовым.

Наблюдаемая зависимость скорости горения от способа поджига является интересным, но трудно объяснимым, с точки зрения существующей теории горения, эффектом. Оценка энергии поджига показывает, что на вольфрамовой нити выделяется энергия ≈ 68 Дж (напряжение на нити 5 В, удельное сопротивление $3,3 \cdot 10^{-7}$ Ом·м при 1300 К, длительность поджигающего импульса 0,2 с), энергия разряда конденсатора ≈ 32 Дж (емкость 10^4 мкФ, разность потенциалов 80 В). Трудно оценить, какая доля этой энергии переходит в фольгу, но, по-видимому, эта доля не превышает $5 \div 10$ % (учитывая точечное касание, теплотери излучением, высокую отражательную способность фольги), т. е. при зажигании фольга получает энергию порядка нескольких джоулей. Теплота реакции Ti+Al в фольге толщиной 20 мкм, шириной 0,5 см и длиной 3 см равна ≈ 10 Дж, что сопоставимо с энергией поджигающего импульса. Длину прогретого участка можно оценить по формуле

$$l = \sqrt{a\tau},$$

где τ — длительность поджигающего импульса. При зажигании вольфрамовой нитью $l \approx 3$ мм, при искровом зажигании эта длина еще меньше. Когда температура прогретого участка повышается относительно комнатной на $\Delta T = 300$ К, происходит зажигание. Теплота, накопленная в этом участке фольги к моменту зажигания, таким образом, равна $q \approx c m \Delta T = 0,4$ Дж, где c — удельная теплоемкость, m — масса нагретого участка. Следовательно, способ инициирования не оказывает значительно влияния на начальную температуру фольги, однако заложенный при поджиге избыток энтальпии может повлиять на механизм реакции. Таким образом, неединственность режимов горения может быть связана с неизвестными пока кинетическими закономерностями взаимодействия в слоевых наносистемах, наличием интенсивных лучистых теплотерь (тепло-

отвод пропорционален T^4) и влиянием избыточной энтальпии, вводимой в волну горения при инициировании. Дальнейшая конкретизация механизмов горения многослойных нанопленок требует, по-видимому, более детального изучения механизмов гетерогенных реакций в этих системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алдушин А. П., Хайкин Б. И. К теории горения смесевых систем, образующих конденсированные продукты реакции // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10, № 3. С. 313–323.
2. Hard A. P., Phung P. V. Propagation of gasless reactions in solids. 1. Analytical study of exothermic intermetallic reaction rates // Combust. Flame. 1973. V. 21, N 1. P. 77–89.
3. Armstrong R. Models for gasless combustion in layered materials and random media // Combust. Sci. Technol. 1990. V. 71. P. 155–174.
4. Щербаков В. А., Штейнберг А. С., Мунир З. А. Формирование конечного продукта при горении слоевой системы Ni — Al // Докл. АН. 1999. Т. 364, № 5. С. 647–652.
5. Shcherbakov V. A., Shteinberg A. S., Munir Z. A. Kinetics of combustion in the layered Ni — Al system // Combust. Sci. Technol. 2001. V. 169. P. 1–24.
6. US Pat. № 5538795. Jul. 23, 1996. Ignitable heterogeneous stratified structure for the propagating of an internal exothermic chemical reaction along an expanding wavefront and method of making same / Barbee T. W., Weihs T.
7. Reiss M. E., Esber C. M., Van Heerden D., et al. Self-propagating formation reactions in Nb/Si multilayers // Mater. Sci. Engng. 1999. V. A261. P. 217–222.
8. Michaelsen C., Barmak K., Weihs T. P. Investigating the thermodynamics and kinetics of thin film reactions by differential scanning calorimetry // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1997. V. 30. P. 3197–3186.
9. Мягков В. Г., Жигалов В. С., Быкова Л. Е., Мальцев В. К. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и твердофазные реакции в двухслойных тонких пленках // Журн. техн. физики. 1998. Т. 68, № 10. С. 58–62.
10. Mann A. B., Gavens A. J., Reiss M. E., et al. Modelling and characterizing the propagation velocity of exothermic reactions in multilayer foils // J. Appl. Phys. 1997. V. 82, N 3. P. 1178–1188.
11. Jayaraman S., Mann A. B., Reiss M., et al. Numerical study of the effect of heat losses on self-propagating reactions in multilayer foils // Combust. Flame. 2001. V. 124. P. 178–194.

12. Jayaraman S., Knio O. M., Mann A. B., Weihs T. P. Numerical predictions of oscillatory combustion in reactive multilayers // J. Appl. Phys. 1999. V. 86, N 2. P. 800–809.
13. Besnoin E., Cerutti S., Knio O. M., Weihs T. P. Effect of reactant and product melting on self-propagating reactions in multilayer foils // J. Appl. Phys. 2002. V. 92, N 9. P. 5474–5481.
14. Григорян А. Э., Елистратов Н. Г., Ковалев Д. Ю. и др. Автоволновое распространение экзотермических реакций в тонких многослойных пленках системы Ti — Al // Докл. АН. 2001. Т. 381, № 3. С. 368–372.
15. Елистратов Н. Г., Носырев А. Н., Хвесьюк В. И., Цыганков П. А. Экспериментальное плазменное оборудование для получения сверхмногослойных материалов // Прикл. физика. 2001. № 3. С. 8–12.
16. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1989. С. 63.
17. Binary alloy phase diagram / Massalski T. B. (Ed.). ASM, Material Park, OH, 1990.
18. Merzhanov A. G. The theory of stable homogeneous combustion of condensed substances // Combust. Flame. 1968. V. 13. P. 143–156.
19. Лыков А. В. Тепломассообмен: Справочник. М.: Энергия, 1972. С. 407.
20. Mishin Y., Herzig Chr. Diffusion in the Ti — Al system // Acta Materiala. 2000. V. 48. P. 589–623.
21. Физические величины: Справочник / Под ред. Григорьева И. С., Мейлихова Е. З. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 255.

*Поступила в редакцию 21/II 2003 г.,
в окончательном варианте — 9/VII 2003 г.*