

## КПД жидкофазного синтеза керамических материалов под воздействием электронного пучка с высокой проникающей способностью

М.Г. Голковский<sup>1,\*</sup>, И.П. Денисов<sup>2</sup>, С.А. Гынгазов<sup>2</sup>, И.П. Васильев<sup>2</sup>, И.К. Чакин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

\*golkovski@mail.ru

**Аннотация.** В результате проведенных в течении последних лет исследований показаны преимущества метода получения люминесцентных керамических материалов, а также керамик другого назначения с применением электронного пучка с высокой проникающей способностью. Пучок генерируется промышленным ускорителем электронов и выпускается в атмосферу через отверстие малого диаметра. Ускоряющее напряжение электронов регулируется в диапазоне 1.4–2.5 МВ, что в сочетании с высокой мощностью пучка позволяет оказывать объемное воздействие на порошковый материал, производя его расплавление за время около 1 с, практически без соприкосновения расплава со стенками тигля, в который помещается исходная шихта. В работе предложен способ расчёта энергетического КПД воздействия пучка при синтезе двухкомпонентных оксидных керамик. Показано, что КПД пучка в среднем составляет около 50%, а во многих случаях превышает 80%, вне зависимости от температуры плавления синтезируемой керамики и тепла, необходимого для её нагрева и расплавления.

**Ключевые слова:** электронно-лучевая плавка, синтез оксидной керамики, КПД воздействия электронного пучка.

### 1. Введение

Разработка керамических материалов для конкретной отрасли в первую очередь включает синтез порошкового сырья. Используемые в настоящее время методы синтеза обладают недостатками такими как высокая длительность процессов, изменение стехиометрического состава исходных компонентов в процессе синтеза (керамический метод синтеза), низкая чистота синтезируемого продукта (метод соосаждения, СВС метод), и т.д. Данные недостатки могут быть устранены при применении нового метода синтеза керамических материалов за счет активационного нагрева исходных порошковых реакционных смесей мощным пучком быстрых электронов. В этом методе электроны с энергией более 1МэВ за короткое время осуществляют объемный разогрев реакционной смеси, обеспечивая, кроме высокой скорости синтеза, высокую химическую чистоту, сохранение стехиометрического состава и фазовую однородность синтезируемых керамических материалов. Эти показатели особенно важны при получении люминофоров [1, 2] и высоко энтропийных керамик, в частности теплозащитных для создания термобарьерных покрытий [3] и со структурой перовскита [4, 5] для солнечной энергетики.

Достигаемые современными ускорителями параметры электронных пучков достаточны, чтобы нагревать на воздухе до температуры плавления практически любое вещество за время не превышающее секунду. Это дает возможность проводить в пучке быстрых электронов синтез керамических материалов в условиях достижения жидкофазного состояния в реакционной смеси. В этом случае эффективность синтеза керамических материалов наибольшая. Это объясняется тем, что в присутствии жидкой фазы массоперенос в смеси реагентов наиболее интенсивный. Сочетание высокой проникающей способности и мощности пучка позволяет получать керамические материалы с производительностью 20 кг/ч и выше. В ряде выполненных в последние годы работ В.М. Лисицыным с соавторами на примере люминофоров показано, что кратковременный синтез люминофорной керамики успешно реализуется в условиях нагрева реакционной смеси мощным пучком быстрых электронов [6–8]. Помимо люминофоров под руководством В.М. Лисицына были получены керамические материалы другого назначения. Этим методом С.А. Гынгазовым с соавторами были

синтезированы высокоэнтропийные керамические сплавы [9]. В упомянутых работах делается вывод о том, что вопросы оптимизации условий радиационного нагрева должны быть предметом специальных исследований.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы связать физические характеристики керамических порошков с требуемыми параметрами режимов их облучения электронным пучком для достижения жидкой фазы исходных порошков. Численные оценки основывались на том, что керамический порошок является плохо проводящей тепло средой, и объёмный ввод тепла в материал, который реализуется при обработке электронным пучком, будет близок к адиабатическому. Проведено сопоставление двух экспериментальных значений: тепла, необходимого для расплавления материала согласно термодинамическим данным и тепла, рассчитанного по параметрам облучения по известному распределению энерговыделения электронного пучка в материале в зависимости от глубины его проникновения. Поскольку данное исследование представляет собой начальный этап в получении численных характеристик процесса, результаты представлены только для двухкомпонентных систем. Другая причина расчётов только для двухкомпонентных систем – наличие для них данных по температурным зависимостям энтальпий.

Энергоэффективность синтеза мы характеризуем величиной, называемой КПД пучка, под которым понимается отношение упомянутых выше энергий: необходимой для нагрева и расплавления перешедшего в жидкое состояние объёма исходного порошкового материала, и фактически введённой в этот объём энергии. Этот коэффициент ниже обозначается буквой  $\eta$ . Расчёт КПД выполнен в предположении, что при воздействии электронного пучка можно пренебречь ролью радиационных процессов и, что синтез керамики является жидкофазным. Если окажется, что радиация играет существенную роль в синтезе, всё равно, подход основанный на предположении об отсутствии радиационного эффекта полезен для выявления его доли.

## 2. Порядок проведения работы

Работа выполнялась в Институте ядерной физики СО РАН им. Г.И. Будкера на установке «УНУ Стенд ЭЛВ-6» [10]. Электронный пучок постоянного тока генерировался промышленным ускорителем электронов с ускоряющим напряжением, устанавливаемым в диапазоне 1.4–2.5 МэВ. Пучок выпускается в атмосферу через отверстие 2 мм диаметром. Расстояние от отверстия выпуска пучка в атмосферу до поверхности обрабатываемого материала составляло 9 см. В ходе экспериментов фиксировались значения энергии электронов (ускоряющего напряжения)  $E$  и тока пучка  $I$ , а мощность пучка определялась их произведением. Пучок имеет гауссово распределение плотности потока мощности в своём сечении. Его гауссов диаметр на расстоянии 9 см от выпускного отверстия составляет ориентировочно 12 мм для энергии электронов 1.4 МэВ, 10 мм для энергии 2 МэВ и 9 мм для энергии 2.5 МэВ. Обработка электронным пучком производилась со сканированием пучка, либо без него. Частота сканирования составляла 50 Гц. Исходный порошок помещался в прямоугольный массивный медный тигель. Внутреннее пространство тигля, куда помещался порошок, имело размеры  $50 \times 100 \times H$  мм, где глубина  $H$  выбиралась исходя из проникающей способности пучка и насыпной плотности помещаемого в тигель материала и принимала значения 7, 10 или 14 мм. После вывода пучка на мишень на некотором удалении от тигля, тигель начинал перемещаться под пучком вдоль своей длины перпендикулярно направлению сканирования пучка со скоростью 1 см/с. В режиме с использованием сканирования пучка обработке подвергалась вся поверхность помещённого в тигель порошка, для чего размах сканирования устанавливался равным ширине тигля  $l = 5$  см. В режиме без сканирования в слое материала образовывалась обработанная дорожка с шириной, сопоставимой с диаметром

пучка. В ходе проведения экспериментов контролировался параметр, называемый массовой толщиной обрабатываемого материала  $\sigma$ . Она определялась по формуле:

$$\sigma = \frac{m}{S}, \quad (1)$$

где,  $m$  – это масса материала в тигле,  $S$  – площадь его дна. Фиксировались три вида массы  $m$ : масса материала до облучения, содержимого тигля после облучения и масса синтезированной в результате облучения керамики. Соответственно фиксировались три массовых толщины:  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  и  $\sigma_{melt}$ . Очевидно, массовая толщина керамики имеет смысл и определялась только в режимах со сканированием.

### 3. Расчётные формулы

#### 3.1. Определение термина коэффициент полезного действия пучка в данной работе

Как сказано во Введении, под КПД пучка  $\eta$  мы понимаем отношение тепла, необходимого для расплавления синтезированного объёма керамики, к теплу, введённому пучком в этот объём. Величину  $\eta$  можно определить по формуле:

$$\eta = \frac{h_{melt}}{w_{melt}} \quad (2)$$

где  $h_{melt}$  – энергия, необходимая для нагрева 1 г материала от комнатной температуры до температуры плавления и последующего его расплавления при этой температуре,  $w_{melt}$  – величина энергии, фактически введённая пучком в 1 г расплавленного материала.

Тепло, необходимое для расплавления керамических порошков определялось на основе термодинамических баз данных [11, 12] как разность энтальпий расплавленного материала при температуре плавления и материала в исходном состоянии при комнатной температуре согласно формуле:

$$h_{melt} = \frac{H_{liq}(T_{nl}) - H_{sol}(300K)}{M}, \quad (3)$$

где  $H_{liq}(T_{nl})$  и  $H_{sol}(300K)$  – молярные энтальпии материала в жидком состоянии при температуре плавления и твёрдом состоянии при комнатной температуре,  $M$  – молярная масса в г. Величина затраченной на 1 г керамики энергии  $w_{melt}$  определяется на основании параметров режима облучения и известных распределений выделения энергии электронами по глубине их проникновения в материал.

#### 3.2. Вычисление затраченной энергии пучка $w_{melt}$

При обработке со сканированием, вследствие большой ширины обрабатываемой полосы, можно считать усреднённый размер пучка достаточно большим, соответственно, задачу проникновения пучка в материал одномерной. Для широких пучков, с вариантом которого мы имеем дело при обработке со сканированием, распределение энерговыведения ускоренными электронами по глубине их проникновения в материал в зависимости от исходной энергии электронов  $E$  и состава материала многократно исследовалось. Результаты в аналитическом виде были представлены в ряде работ Т. Tabata с соавторами, в частности, [13, 14]. Построенные на основе указанных работ распределения для некоторых характерных режимов, для которых были выполнены измерения в данной работе, представлены на рис. 1. По оси ординат на распределениях отложена массовая толщина материала  $z$  в г/см<sup>2</sup>, отсчитываемая от поверхности порошка. По оси абсцисс – производная по  $z$  от энергии электрона  $E$  (в МэВ).

Величина  $dE/dz$ , характеризует интенсивность потерь энергии электронами в материале и измеряется соответственно в (МэВ·см<sup>2</sup>/г). На графиках рис. 1 справа от вертикальной оси, после химических формул обрабатываемых веществ, в скобках на второй позиции указаны исходные энергии электронов (ускоряющие напряжения) до проникновения в материалы в МэВ. Представленные распределения могут применяться только для расчёта энерговыделения внутри материалов при обработке с развёрткой пучка. Они не применимы при обработке узким пучком без развёртки.

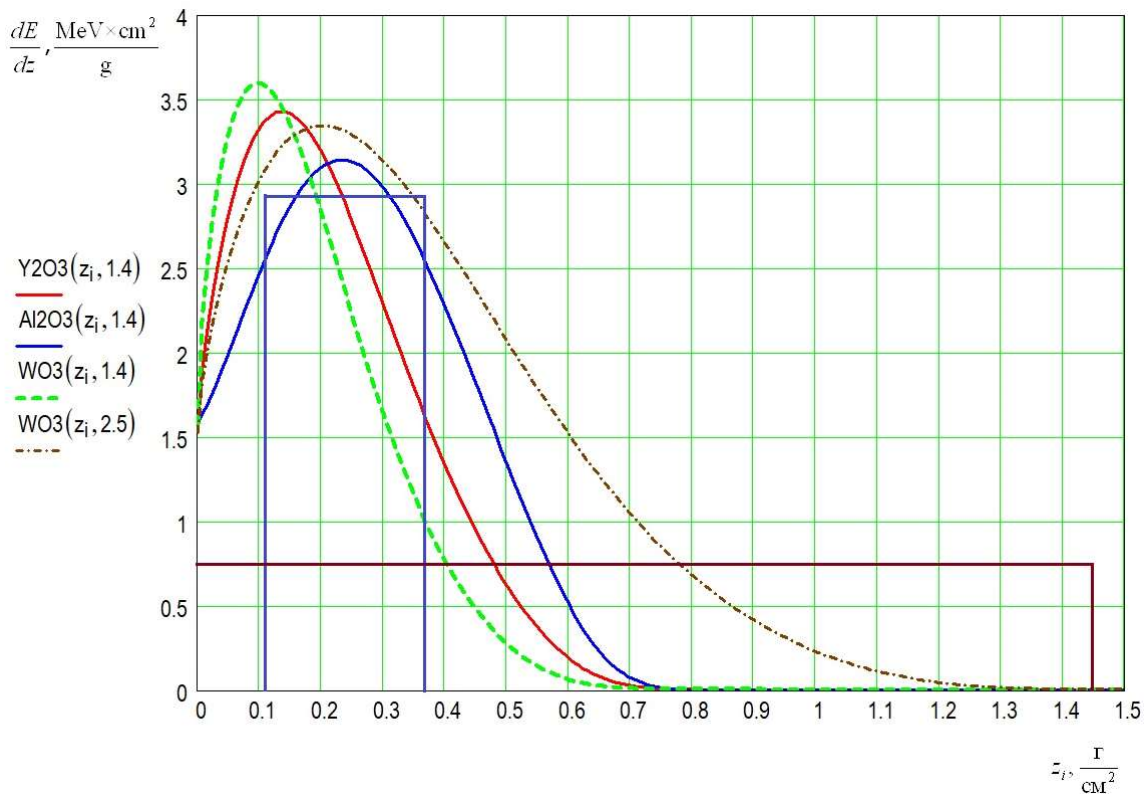


Рис. 1. Распределения потерь энергии электронами, нормированные на один падающий электрон, в зависимости от массовой толщины, для характерных режимов, представленных в табл. 1,

Если синтез керамики происходит в некотором слое порошка от глубины  $z_1$  до  $z_2$ , массовая толщина расплава равна  $\sigma_{melt} = z_2 - z_1$ . Потеря энергии на один электрон в МэВ при прохождении от слоя  $z_1$  до слоя  $z_2$  будет составлять:

$$\int_{z_1}^{z_2} \frac{dE}{dz} dz.$$

Мощность пучка, выделяемая между слоями с координатами  $z_1$  и  $z_2$  равна:

$$P = \int_{z_1}^{z_2} \frac{dE}{dz} dz \cdot I,$$

где  $I$  – ток пучка. Масса расплавленной за  $l$  с керамики, равна  $\sigma_{melt} \cdot l \cdot v$ , где  $\sigma_{melt}$  – массовая толщина расплавленной керамики,  $l$  – ширина развёртки,  $v$  – скорость перемещения тигля под

пучком. Деление затраченной на плавление керамики мощности на массу керамики, полученной за 1 с даёт затраты энергии на единицу массы керамики:

$$w_{melt} = \frac{\int_{z_1}^{z_2} \frac{dE}{dz} dz \cdot I}{\sigma_{melt} \cdot l \cdot v} = \frac{\left(\frac{dE}{dz}\right)_{cp} \cdot I}{l \cdot v} \quad (4)$$

где  $(dE/dz)_{cp}$  – среднее значение интенсивности потери энергии каждым электроном на участке между  $z_1$  и  $z_2$ .

На рис. 1, в качестве примера, вертикальными линиями отмечены значения  $z_1$  и  $z_2$  для образцов, синтезированных из шихты  $Al_2O_3$  и  $WO_3$ . Для образца из  $WO_3$   $z_1 = 0$ . Горизонтальными линиями для этих образцов отмечены средние значения интенсивности потерь энергии. В том случае, когда массовая толщина слоя расплава  $\sigma_{melt}$  приближается к массовой толщине проникновения пучка или больше неё, затраченная энергия на расплавление будет равна всей энергии, введённой пучком, поскольку поглощение энергии пучка будет полностью происходить в расплаве. Тогда вся мощность пучка  $P$ , за исключением мощности уносимой отражёнными электронами и тормозным излучением, будет вводится в расплав и коэффициент полезного действия можно записать более простой формулой, представив  $w_{melt}$  в виде

$$w_{1melt} = \frac{(1 - \gamma)Pt}{m_{melt}} \quad (5)$$

и коэффициент полезного действия будет равен:

$$\eta_1 = \frac{h_{melt} m_{melt}}{(1 - \gamma)Pt}, \quad (6)$$

где  $P$  – мощность пучка;  $\gamma$  – коэффициент отражения пучка по мощности, коэффициент отражения  $\gamma$  зависит от состава вещества и близок к 0.1;  $t$  – время прохождения пучка по тиглю, в экспериментах оно равно 10 с;  $h_{melt}$  – энергия, необходимая для нагрева и расплавления 1 г материала;  $m_{melt}$  – масса расплава.

Если же массовая толщина расплава заметно меньше глубины проникновения пучка, нужно применять формулу (4), поскольку (6) будет давать заниженные значения КПД.

При выполнении экспериментов без развёртки, пучок нельзя считать широким. Расчёт затраченной энергии по (4), использующей распределение  $dE/dz$  для широких пучков, производить некорректно, однако, формула (6) остаётся справедливой, поскольку в ней распределение потерь энергии по глубине не используется. Надо только, чтобы выполнялось условие, превышения массовой толщиной насыпки порошка по сравнению с глубиной проникновения пучка. Кроме того, надо иметь в виду, что в пороговых режимах без сканирования, при малых мощностях, соответствующих началу появления расплава, формула (6) будет давать заниженные значения КПД.

#### 4. Результаты и обсуждение

В ходе выполнения работы был проведен синтез и рассчитаны КПД для нескольких десятках образцов из разных материалов со сканированием и без сканирования пучка при разных параметрах облучения. С целью сокращения объёма статьи из них отобраны для анализа 11 характерных режимов со сканированием (таблица 1) и 7 режимов без сканирования (таблица 2). Образцы в таблицах расположены в порядке возрастания необходимой для их

нагрева и плавления энергии  $h_{melt}$ . Внешний вид некоторых образцов из табл. 1 показан на рис. 2, из табл. 2 – на рис. 3.

#### 4.1. Режимы со сканированием пучка

Отметим, что представленные в табл. 1 данные по режимам для  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3(405)$ ,  $MgF_2$ ,  $BaF_2$  являются весьма надёжными, поскольку подтверждены 4–8 экспериментами при схожих условиях для каждого из веществ. В первом столбце табл. 1 указан материал порошка и (в скобках) их маркировка по лабораторной классификации. В остальных столбцах использованы следующие обозначения:

$T_{пл}$  – температура плавления материала;

$h_{melt}$  – энергия, **необходимая** для нагрева и плавления 1 г материала (см. (3));

$E$  – энергия (ускоряющее напряжение) электронов пучка;

$P$  – мощность пучка;

Разлёт порошка – потеря массы содержимого тигля в процессе облучения в %;

$\sigma_2$  – массовая толщина после облучения: расплава + оставшегося порошка;

$\sigma_{melt}$  – массовая толщина расплава;

$\eta$  – коэффициент полезного действия, вычисленный по (2).

**Таблица 1.** Режимы обработки со сканированием пучка.

Состав и маркировка порошка	$T_{пл}$ , °С	$h_{melt}$ , кДж/г	$E$ , МэВ	$P$ , кВт	разлёт порош. %	$\sigma_2$ , г/см <sup>2</sup>	$\sigma_{melt}$ , г/см <sup>2</sup>	КПД $\eta$
BaF <sub>2</sub> (520)	1368	0.905	1.4	16	0.5%	1.55	1.52	0.53
WO <sub>3</sub> (438)	1472	0.935	1.4	16	3.4%	1.74	1.45	0.56
WO <sub>3</sub> (439)	1472	0.935	2.5	24	35%	1.31	0.93	0.24
MgF <sub>2</sub> (516)	1263	0.942	1.4	15	0.4%	0.85	0.84	0.27
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (474)	1807	1.75	1.4	17	0.8%	1.06	1.06	0.61
SiO <sub>2</sub> (песок)	1600	1.87	2	17	1.4	1.01	0.59	0.42
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (490)	2439	2.05	1.4	25	1.3%	1.11	1.03	0.47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (816)	2054	3.5	1.4	10	0.1	0.94	0.26	0.84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (413)	2054	3.5	1.4	26	0.8%	0.98	0.88	0.61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (песок)	2054	3.5	2	24	0.1	1.02	0.78	0.63
MgO (485)	2832	5.66	1.4	25	5.7%	0.51	0.49	0.63

*Внешний вид синтезированной керамики в режимах со сканированием пучка.* На рис. 2а и рис. 2б представлен «пограничный» режим, при котором только начинается синтез керамики в толще материала под поверхностью порошка. В результате, в режиме Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (816) образовалась тонкая пластинка, лежащая под слоем порошка. В ходе очистки от порошка она распалась на отдельные фрагменты. На рис. 1б они показаны состыкованными в первоначальном виде. На остальных фото показаны образцы с расплавом, достигающим поверхности порошка. После застывания расплав представляет собой либо плоские капли, которые могут сливаться, образуя пластинки (рис. 2в), либо слившиеся валики, ориентированные вдоль направления сканирования пучка (рис. 2г), либо утолщённые пластинки с ровными поверхностями (рис. 2д, 2е, 2з). На рис. 2ж, рис. 2з представлен образец, полученный из крупнодисперсного материала в виде кварцевого песка технической чистоты с размером частиц до 500 мкм. Как видно из табл. 1 большой размер частиц не является фактором, заметно понижающим КПД пучка.

*КПД в режимах со сканированием пучка.* При расчёте исходили из того, что синтез керамики происходит в слое некоторой толщины. В большинстве случаев расплав

формируется от поверхности порошковой насыпки  $z_1=0$  до некоторой глубины,  $z = \sigma_{melt}$ . Эта ситуация наблюдается для всех образцов, представленных в табл. 1, за исключением образца  $Al_2O_3$  (816) (рис. 2а, 2б).

На графиках рис. 1, в качестве примера, для образцов  $Al_2O_3$ (816) и  $WO_3$ (438) вертикальными линиями того же цвета, что и графики обозначены границы расплава, горизонтальными линиями показаны средние значения потерь энергии электронами в толще расплава  $(dE/dz)_{cp}$ . Толщина расплава образца  $WO_3$ (438) существенно превышает глубину проникновения пучка. Это означает, что передача тепла от зоны прогрева пучком к нижележащим слоям расплава проходила за счёт конвекции в расплаве.

В ряде режимов наблюдается низкий КПД вплоть до 0.2. Такие режимы обычно возникают при следующих обстоятельствах:

- Массовая толщина исходного порошка заметно меньше глубины проникновения пучка, из-за чего расплав формируется до дна тигля, и заметная часть тепла утекает в толстостенное медное дно тигля.
- Мощность пучка превышает необходимую для расплавления помещённого в тигель порошка. Например, в режиме  $MgF_2$  (516) потребная для расплавления порошка поверхностная плотность введённой энергии должна составлять  $0.84 \text{ г/см}^2 \cdot 0.942 \text{ кДж/г} = 0.79 \text{ кДж/см}^2$ . С учётом КПД пучка, например, 0.5 эта величина может вырасти до  $1.6 \text{ кДж/см}^2$ . В реальности была введена удельная энергия  $15 \text{ кВт/5см}^2/\text{с} = 3 \text{ кДж/см}^2$ , что привело к касанию расплавом дна тигля (см. рис. 2д).
- В процессе облучения наблюдается заметный разлёт исходного порошка, например, в режиме  $WO_3$  (439). Причины разлёта точно не установлены. Ими могут быть: наличие легколетучих примесей в составе порошка, что может вызывать разлёт как порошка, так и разбрызгивание мелких капель расплава; наноразмерный диапазон частиц порошка; электризация частиц порошка при облучении электронами. Наноразмерные порошки вследствие их малой насыпной плотности не удаётся разместить в тигле с достаточной массовой толщиной. Кроме того, в толще нанопорошка содержится большой объём воздуха, который при нагревании, расширяясь, может вызывать разлёт порошка. Приемлемый размер частиц порошка составляет 5–500 мкм. Влияние электризации не подтверждено, поскольку некоторые диэлектрические порошки высокой степени чистоты показывают высокий КПД (см. режимы с  $Al_2O_3$  и  $MgO$  в табл. 1). В случае с образцом  $WO_3$  (439) причина большого разлёта и малого КПД могла состоять в сочетании превышенной (как минимум в 2 раза по отношению к необходимой) мощности пучка с увеличенной глубиной его проникновения. На фото этого образца после облучения (в статью не помещено) виден разлёт порошка и мелких капель расплава за пределы тигля.

#### 4.2. Режимы обработки без сканирования пучка

В таблице 4, представляющей характерные режимы без сканирования пучка (дорожечные режимы), использованы следующие обозначения:

$h_{melt}$  – энергия, **необходимая** для нагрева и плавления 1 г материала (см. (3));

$P$  – мощность пучка;  $E$  – ускоряющее напряжение (энергия) электронов пучка;

$m_{melt}$  – масса спечённого (расплавленного) материала в тигле;

Разлёт порошка – потеря массы порошка в процессе облучения в г;

$\sigma_2$  – массовая толщина содержимого тигля после обработки пучком;

$\eta_1$  – коэффициент полезного действия (6), при вычислении которого затраченная энергия (5) определяется как полная энергия, введённая пучком за вычетом отражённой от поверхности материала энергии.



а)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (816), вид после облучения,  $\sigma_2 = 0.94 \text{ г/см}^2$



б)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (816),  $\sigma_{\text{melt}} = 0.26 \text{ г/см}^2$



в)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (474),  $\sigma_2 = 1.06 \text{ г/см}^2$



г)  $\text{MgO}$  (485),  $\sigma_2 = 0.51 \text{ г/см}^2$



д)  $\text{MgF}_2$  (516),  $\sigma_2 = 0.85 \text{ г/см}^2$



е)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (490),  $\sigma_2 = 1.03 \text{ г/см}^2$



ж)  $\text{SiO}_2$  песок до обработки,  $\sigma_2 = 1.01 \text{ г/см}^2$



з)  $\text{SiO}_2$  песок после обработки  $\sigma_{\text{melt}} = 0.59 \text{ г/см}^2$

Рис. 2. Внешний вид образцов после обработки сканирующим пучком: а, в, г, д, е – вид образцов после облучения, б – фрагменты синтезированной пластинки образца  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (816), ж – песок  $\text{SiO}_2$  перед обработкой и з – синтезированная из него пластинка керамики, приподнятая над тиглем.



Таблица 2. Режимы обработки без сканирования пучка.

Состав и маркировка порошка	$T_{пл}$ , °С	$h_{melt}$ , кДж/г	$P$ , кВт	$E$ , МэВ	$m_{melt}$ , г	Разлёт порош., г	$\sigma_2$ , г/см <sup>2</sup>	$\eta_1$ кпд
BaF <sub>2</sub> (518)	1368	0.905	4	1.4	22.29	1.24	1.69	0.64
WO <sub>3</sub> (437)	1472	0.935	4	1.4	25.63	0.49	1.6	0.82
MgF <sub>2</sub> (515)	1263	0.942	4	1.4	19.09	0.13	0.92	0.46
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (473)	1807	1.75	4	1.4	15.25	0.21	1.1	0.75
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (489)	2439	2.05	4	1.4	10.24	0.42	1.18	0.61
ZnO (468)	1977	2.15	4	1.4	12.39	0.62	0.50	0.75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (405)	2054	3.5	4	1.4	9.43	0.24	0.82	0.85
MgO (484)	2832	5.66	7	1.4	9.79	0.2	0.58	0.82

Все режимы табл. 2, за исключением ZnO (468), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (405) и MgO (484), выполнены на тех же материалах, что и режимы таблицы 1, так что при сравнении режимов со сканированием и без него фактор влияния материала исключается. Сопоставление кпд  $\eta$  и  $\eta_1$  в табл. 1 и табл. 2 показывает, что эффективность энергозатрат в режимах без сканирования выше. Это кажется странным и требует отдельного обсуждения.

Пучок неоднороден в поперечном сечении. Максимальная плотность потока мощности реализуется вблизи оси пучка. При удалении от оси она спадает примерно по закону Гаусса. Перемещение материала под неподвижным пучком приводит к образованию в нём дорожки плавления. Плотность потока мощности на некотором удалении от оси пучка уже недостаточна для плавления материала по краям оплавленной дорожки. Т.е. часть мощности пучка расходуется на нагрев краёв дорожки без их оплавления. При сканировании пучка происходит усреднение плотности потока мощности сквозь площадь сканирования и краевые зоны дают свой вклад в усреднённую плотность потока мощности, в результате чего вся мощность пучка утилизируется и, казалось бы, КПД при сканировании должен быть выше.

На практике мы наблюдаем обратную картину. По-видимому, объяснение состоит в следующем. В режиме без сканирования максимальная энергия пучка выделяется на оси плавящейся дорожки. В области оси расплав перегрет выше температуры плавления. Оплавленная дорожка окружена со всех сторон, в том числе и сверху теплоизолирующим порошком. Вследствие конвекции и теплопроводности внутри расплава температура распространяется от центральной области расплава к периферии, нагревает её и в зону перегретого расплава втягиваются частицы порошка и в свою очередь плавятся. Таким образом, размер зоны расплава становится больше, чем зона прогрева пучком до температуры плавления. В режимах со сканированием ситуация иная. Теплоизоляция хуже. Образуются либо пластинки, либо большие капли. Они соприкасаются с порошком в основном только снизу. Относительное количество периферийного порошка, поступающего в перегретую зону расплава меньше.

## 5. Выводы

1. Ускоренный синтез керамики под воздействием электронного пучка для двухкомпонентных оксидов можно объяснить образованием жидкой фазы по равновесному термодинамическому механизму без влияния радиационных эффектов. Энергии, вводимой электронным пучком, хватает с избытком для расплавления порошкового материала.
2. Способ получения керамики с применением электронного пучка МэВ-ного диапазона энергии электронов характеризуется высокой энергетической эффективностью, которая

выражается через предложенный в данной работе коэффициент полезного действия пучка  $\eta$ . Его среднее значение независимо от требуемой для плавления материала энергии и температуры плавления превышает 50%, а в ряде случаев КПД пучка превышает 80%.

3. Для большинства исследованных веществ потеря массы порошка в процессе синтеза не превышает нескольких процентов.
4. Значения КПД менее одной трети наблюдаются в следующих случаях:
  - в ходе обработки происходит значительный разлёт порошка;
  - выбранная мощность пучка существенно превышает необходимую для расплавления помещённого в тигель материала;
  - массовая толщина исходного слоя порошка меньше массовой толщины проникновения пучка.



а)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (473),  $\sigma_2 = 1.1 \text{ г/см}^2$ ,  $\eta = 0.75$



б)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (489),  $\sigma_2 = 1.18 \text{ г/см}^2$ ,  $\eta = 0.61$



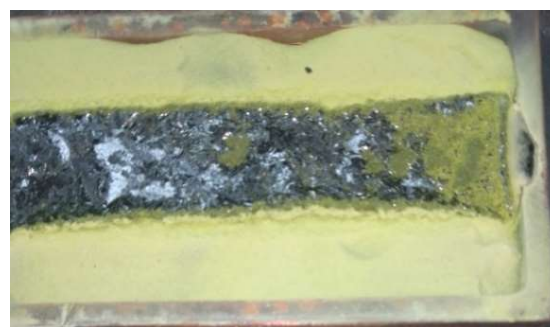
в)  $\text{ZnO}$  (468),  $\sigma_2 = 0.50 \text{ г/см}^2$ ,  $\eta = 0.75$



г)  $\text{MgO}$  (484),  $\sigma_2 = 0.58 \text{ г/см}^2$ ,  $\eta = 0.82$



д)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (405),  $\sigma_2 = 0.82 \text{ г/см}^2$ ,  $\eta = 0.85$



е)  $\text{WO}_3$  (437),  $\sigma_2 = 1.6 \text{ г/см}^2$ ,  $\eta = 0.82$

Рис. 3. Внешний вид образцов после обработки без сканирования пучка (в дорожечном режиме).

### Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант №23-79-00014.

## 6. Литература

- [1] X. Lv, R. Xiao, J. Liu, Y. Xin, N. Guo, Recent progress on modulating luminescence thermal quenching properties of Bi<sup>3+</sup>-activated phosphors. *Inorganic Chemistry Frontiers*, vol. **11**, 1668–1682, 2024, doi.org/10.1039/D3QI02588H
- [2] A.A. Haider, H. Zhao, Y. Zi, J. Liao, Z. Yang, Advances in Reversible Luminescence Modification and Applications of Inorganic Phosphors Based on Chromism Reaction. *Advanced Optical Materials*, vol. **12**(5), 2302265, 2024, doi: 10.1002/adom.202302265
- [3] M. Zhou, H. Zhang, G. Yang, Y. Chen, X. Shan, H. Li, L. Luo, X. Zhao, Reaction mechanisms of (RE<sub>0.2</sub>Nd<sub>0.2</sub>Sm<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (RE = La or Yb) under CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS) attack, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. **44**(6), 4055–4063, 2024, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2024.01.014
- [4] X. Li, Z. Qiang, G. Han, S. Lou, Y. Zhu, Enhanced Redox Electrocatalysis in High-Entropy Perovskite Fluorides by Tailoring d–p Hybridization. *Nano-Micro Letters*, vol. **16**(1), 55, 2024, doi: 10.1007/s40820-023-01275-3
- [5] Y. Wang, J. Liu, Y. Song, S. Grasso, F. Ciucci, High-Entropy Perovskites for Energy Conversion and Storage: Design, Synthesis, and Potential Applications, *Small Methods*, vol. **7**(4), 2201138, 2023, doi: 10.1002/smt.202201138
- [6] V. Lisitsyn, A. Tulegenova, M. Golkovski, E. Polissadova, L. Lisitsyna, D. Mussakhanov, G. Alpysova, Radiation Synthesis of High-Temperature Wide-Bandgap Ceramics, *Micromachines*, vol. **14**, 2193, 2023, doi: 10.3390/mi14122193
- [7] V. Lisitsyn, D. Mussakhanov, A. Tulegenova, E. Kaneva, L. Lisitsyna, M. Golkovski, A. Zhunusbekov, The Optimization of Radiation Synthesis Modes for YAG:Ce Ceramics, *Materials*, vol. **16**, 3158, 2023, doi.org/10.3390/ma16083158
- [8] V. Lisitsyn, A. Tulegenova, E. Kaneva, D. Mussakhanov,; B. Gritsenko, Express Synthesis of YAG:Ce Ceramics in the High-Energy Electrons Flow Field, *Materials*, vol. **16**, 1057, 2023, doi.org/10.3390/ma1603105
- [9] S.A. Ghyngazov, I.P. Vasil'ev, V.A. Boltueva, V.A. Vlasov, Synthesis of Technical Ceramics in a Beam of Fast Electrons, *Russian Physics Journal*, vol. **66**(4), 391–397, 2023, doi: 10.1007/s11182-023-02952-x
- [10] Научно-технологическая инфраструктура Российской Федерации. Экспериментальный стенд на базе промышленного ускорителя электронов ЭЛВ-6 по обработке материалов концентрированным электронным пучком, выпущенным в атмосферу (Стенд ЭЛВ-6). [online]; <https://ckp-rf.ru/catalog/usu/200984/>
- [11] База термодинамических данных Национального Института Стандартов и Технологии США (NIST), химический раздел [online]; <https://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/>
- [12] В.П. Глушко (ред.), *Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4 томах*. М.: Наука, 1982. Том 5; <https://www.chem.msu.su/rus/tsiv/>
- [13] T. Tabata, P. Andreo, K. Shinoda, An Algorithm for Depth–Dose Curves of Electrons Fitted to Monte Carlo Data. *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. **53**(3), 205–215, 1998, doi:10.1016/S0969-806X(98)00102-9
- [14] T. Tabata, P. Andreo, K. Shinoda, R. Ito, Energy Deposition through Radiative Processes in Absorbers Irradiated by Electron Beams, *NIMB*, **93** (4), 447–456, 1994, doi: 10.1016/0168-583X(94)95633-2.