



ПЭЭ'2018  БАЙКАЛ

ПЛАЗМЕННАЯ  
ЭМИССИОННАЯ  
ЭЛЕКТРОНИКА



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Сибирское отделение Российской академии наук  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физического материаловедения СО РАН  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт сильноточной электроники СО РАН  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт электрофизики УрО РАН  
Российский фонд фундаментальных исследований

# ПЛАЗМЕННАЯ ЭМИССИОННАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

Труды VI международного Крейнделевского семинара  
«Плазменная эмиссионная электроника»  
(г. Улан-Удэ, 3–8 августа 2018 г.)

Под редакцией д-ра техн. наук, профессора *А. П. Семенова*

Улан-Удэ  
Издательство Бурятского научного центра СО РАН  
2018

УДК 537.534.2, 621.384  
ББК 66(088.8)  
П 37

П 37 **Плазменная эмиссионная электроника.** – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – 238 с.

ISBN 978-5-7925-0524-7

Настоящий сборник составлен из научных докладов, представленных на VI международном Крейнделевском семинаре «Плазменная эмиссионная электроника». Научные публикации свидетельствуют, насколько успешно решались научные задачи по фундаментальным и прикладным проблемам плазменной эмиссионной электроники в интервале между пятым и шестым семинарами. Хотя публикации не претендуют на полный охват выполненных исследований, но они дают определенное представление о научных приоритетах в области плазменной эмиссионной электроники и в достаточной мере влияют на развитие техники плазменных источников электронов и ионов и их применение, всестороннее изучение различных видов разрядов в газах, эмиссионных свойств газоразрядной плазмы, принципов извлечения электронов и ионов из плазмы и их диагностики, устанавливают ряд общих закономерностей физической природы разрядов и плазменных процессов и явлений.

Фундаментальные исследования в области плазменной эмиссионной электроники приобрели особое значение в связи с широким практическим выходом результатов исследований на создание новых функциональных наноструктурированных покрытий, передовых технологий модификации материалов на основе применения электронных и ионных пучков и газоразрядной плазмы, современного электровакуумного оборудования, видов техники и технологии нового поколения на основе плазменных эмиттеров заряженных частиц и генераторов плазмы.

Полезен специалистам по газовым разрядам, плазменным источникам заряженных частиц, генераторам плазмы, электронным, ионным и плазменным технологиям, аспирантам и студентам-физикам.

УДК 537.534.2, 621.384  
ББК 66(088.8)

Мероприятие проводится при финансовой поддержке  
Российского фонда фундаментальных исследований, проект №18-08-20029-г.

ISBN 978-5-7925-0524-7

© Кол. авт., 2018  
© Изд-во БНЦ СО РАН, 2018  
© ФГБУН Институт физического  
материаловедения СО РАН, 2018

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Международный Крейнделевский семинар «Плазменная эмиссионная электроника», [internet-ресурс: http://ipms.bscnet.ru/conferenc/krnd\\_sem/index.html](http://ipms.bscnet.ru/conferenc/krnd_sem/index.html) - постоянно действующее научное мероприятие.

Инициатором первого семинара, состоявшегося 17-24 июня 1991 года на озере Байкал, непосредственно выступил – один из основателей научного направления - плазменная эмиссионная электроника, лауреат государственной премии Российской Федерации, доктор технических наук, профессор Юлий Ефимович Крейндель.

АНКЕТА	
УЧАСТНИКА 1 ВСЕСОЮЗНОГО СОВЕЩАНИЯ	
ПО ПЛАЗМЕННОЙ ЭМИССИОННОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ	
1. Фамилия	Крейндель
Имя	Юлий
Отчество	Ефимович
2. Ученая степень	доктор
ученое звание	технич. науки профессор
3. Организация	ЦЭФ УрО АН СССР
4. Должность	зам. директора
5. Служебный адрес	620219 Свердловск
телефон	Комсомольская 34 44-18-53
6. Дата выезда из Улан-Удэ	24 июля

С 2006 года семинар проводится с периодичностью раз в три года на озере Байкал, в память о профессоре Ю.Е.Крейнделе.

Цель VI Международного Крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника»:

Обсуждение и обмен новыми результатами фундаментальных и прикладных исследований по перспективным плазменным процессам, эмиссии заряженных частиц из газоразрядной плазмы, созданию и применению электровакуумного оборудования и установок, разработке функциональных наноструктурированных покрытий и новых технологий их получения на основе применения электронных и ионных пучков и газоразрядной плазмы.

Семинар включен в Перечень научных конференций, симпозиумов, съездов, семинаров и школ, проводимых учреждениями, подведомственными ФАНО России на 2018 г. [www.fano.gov.ru](http://www.fano.gov.ru) и в Перечень конференций, симпозиумов, семинаров и школ Сибирского отделения РАН на 2018 год (постановление Президиума СО РАН от 10.01.2018 № 1) [www.sbras.ru](http://www.sbras.ru).

Мероприятие проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Проект № 18-08-20029-г.



Тематика семинара:

- физические процессы в генераторах плазмы, эмиссионные свойства плазмы, формирование электронных и ионных пучков;
- генераторы плазмы, электронных и ионных пучков и оборудование на их основе;
- новые технологии модификации поверхности, основанные на применении электронных и ионных пучков и газоразрядной плазмы.

Организаторы:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФМ СО РАН), Улан-Удэ.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (ИСЭ СО РАН), Томск.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН), Екатеринбург.

Программный комитет:

Председатель:

Семёнов А.П., д.т.н., профессор, ИФМ СО РАН (Улан-Удэ) [semenov@pres.bscnet.ru](mailto:semenov@pres.bscnet.ru).

Сопредседатели:

Гаврилов Н.В., чл.-к. РАН, ИЭФ УрО РАН (Екатеринбург) [gavrilov@ier.uran.ru](mailto:gavrilov@ier.uran.ru).

Коваль Н.Н., д.т.н., профессор, ИСЭ СО РАН (Томск) [koval@opee.hcei.tsc.ru](mailto:koval@opee.hcei.tsc.ru).

Ученый секретарь:

Семёнова И.А., к.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник ИФМ СО РАН (Улан-Удэ) [igene\\_sem@mail.ru](mailto:igene_sem@mail.ru).

Члены:

Груздев В.А., д.т.н., профессор, Учреждение образования «Полоцкий государственный университет» (Новополоцк, Беларусь).

Завьялов М.А., д.т.н., профессор, «Всероссийский электротехнический институт» (Москва) – филиал ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ» им. академика Е.И. Забабахина (Снежинск).

Залесский В.Г., д.ф.-м.н., ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси» (Минск, Беларусь).

Козырев А.В., д.ф.-м.н., профессор, ИСЭ СО РАН (Томск), ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (Томск).

Королев Ю.Д., д.ф.-м.н., профессор, ИСЭ СО РАН (Томск).

Логачев П.В., академик РАН, ИЯФ им. Г.И.Будкера СО РАН (Новосибирск).

Мартенс В.Я. д. т. н., профессор ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет» (Ставрополь).

Метель А.С., д.ф.-м.н., профессор, ФГБОУ ВО МГТУ «СТАНКИН» (Москва).

Номоев А.В., д.ф.-м.н., ИФМ СО РАН (Улан-Удэ).

Окс Е.М., д.т.н., профессор, ИСЭ СО РАН (Томск), ФГБОУ ВО «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (Томск).

Ратахин Н.А., академик РАН, ИСЭ СО РАН (Томск).

Ремпе Н.Г., д.т.н., профессор, ФГБОУ ВО «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (Томск).

Углов В.В., д.ф.-м.н., профессор, Белорусский государственный университет (Минск, Беларусь).

### **Большое видится на расстоянии...**

Время неумолимо... Приведу несколько зарисовок и впечатлений о наших встречах, совместной работе, дружеских общениях с Юлием Ефимовичем Крейнделем. Не буду

перечислять его творческие заслуги и достижения в научной, научно-организационной и педагогической деятельности. Вкладе в развитие нового научного направления «плазменная эмиссионная электроника». Заинтересованные молодые читатели могут познакомиться с предисловием академика РАН Г.А. Месяца к тематическому выпуску журнала «Известия вузов. Физика». - 2001. - № 9, посвященном памяти Ю.Е. Крейнделя. Начну сначала далеких 60-х годов прошлого века. Удивительно, но тогда сама возможность извлечения электронов из плазмы (в отличие от ионов) и формирования интенсивных электронных потоков была проблематичной, не говоря уже об их широком использовании в физических исследованиях и технологии. Во Всероссийском электротехническом институте (ВЭИ, Москва) основополагающими были исследования анодной области разрядов низкого давления и положительного зонда в плазме Б.Н. Клярфельда и Н.А. Неретиной («Журнал технической физики» -1958. – Т. 28. – С. 296; 1959. – Т. 29. – С. 15; 1960. – Т.30. – С. 186). Позднее в ВЭИ была разработана мощная электронная пушка на основе газоразрядного источника «дуоплазматрона», ее мощность была доведена до 120 кВт (ускоряющее напряжение 30 кэВ, ток электронов 4 А) в стационарном режиме. Проводились исследования эмиссии электронов из плазмы и в других институтах Москвы.

В Томске, в ТИРиЭТ–ТИАСУР, ныне Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, бурно ворвался в эту область плазменной эмиссионной электроники начинающий ученый Ю.Е. Крейнделю. Его энергия, творческий натиск, поддержка Г.А. Месяца, главное привлечение и воспитание молодых, одаренных, работающих исследователей, которыми богата необъятная Сибирская земля, постепенно перенесли центр этого научного направления в институты Томска.

Оживим в памяти наши встречи с Юлием Ефимовичем. В 1969 году Юлий Ефимович пригласил меня и Г.Г. Тимофееву на научную конференцию в ТИРиЭТ, которая была организована во время зимних студенческих каникул. Стояли настоящие трескучие морозы, нас поместили в новое студенческое общежитие, но от сильных морозов полопалась часть системы отопления, в комнатах было очень прохладно. Несмотря на неудобства гостеприимные хозяева доброжелательно и трогательно заботились о каждом участнике научной конференции. Интересно и творчески проходили заседания, особенно выделялся Юлий Ефимович. Запомнился организованный лыжный поход к теплым источникам в окрестностях Томска. Поднялась сильная метель, лыжники по очереди «торили» лыжню. Затрещал костер, импровизированный отдых, таежный чай, общий подъем, шутки, веселье, молодость. И одним из активных организаторов происходящего был Юлий Ефимович.

Приезжая в Москву, Юлий Ефимович обязательно звонил мне, предлагая встретиться, и очень обижался, что я, обремененный своими проблемами, иногда избегал их. Однажды, около часа ночи звонок по телефону. Закончил дела, нахожусь в гостинице «Академическая», приезжай, есть о чем поговорить. Уклончиво пчусь назад, говоря, что метро уже перестает работать. Разговор оборвался, но надо знать Крейнделю. Через полчаса звонок в квартиру – водитель такси убедительно и вежливо вопрошает, просили Вас доставить в гостиницу, такси оплачено. Это была удивительная ночь, в доверительном общении мы обсудили многое: особенно проблемы физики плазмы и пучков заряженных частиц, историю Сибири и Дальнего Востока, оказалось, что в наших домашних библиотеках есть дореволюционное издание книги – Фрильофъ Нансень. Въ страну будущего. Великий Северный путь изъ Европы въ Сибирь черезъ Карское море.- Петроградъ: 1915, русскую классическую литературу, политику и наши туристские приключения. Он повествовал о своих похождениях по Фанским горам, Курильским островам и, по-моему, даже Командорам. Мои немалые странствия, иногда на грани выживания, в качестве рабочего в геологических партиях на Таймыре, Якутии, БАМе, Дальнем Востоке. Особенно поразил его мой рассказ о работе в районе гольца Сохондо в Забайкалье – водоразделе между Северным Ледовитым и Тихим океанами. На вершине



совсем рядом из ключей образуется два ручейка, постепенно превращающиеся в две мощные сибирские речные системы. Кратко, одна: Чикой – Селенга, Байкал, Ангара, Енисей, остров Диксон, Ледовитый океан; другая: Ингода, Шилка, Амур, остров Сахалин, Тихий океан. Загорелись глазищи Юлия Ефимовича – давай организовывай наш поход туда этим летом ( не сложилось). Незаметно пролетела ночь, рано утром с помощью кипятильника приготовили и выпили по стакану чая и разбежались по своим делам.

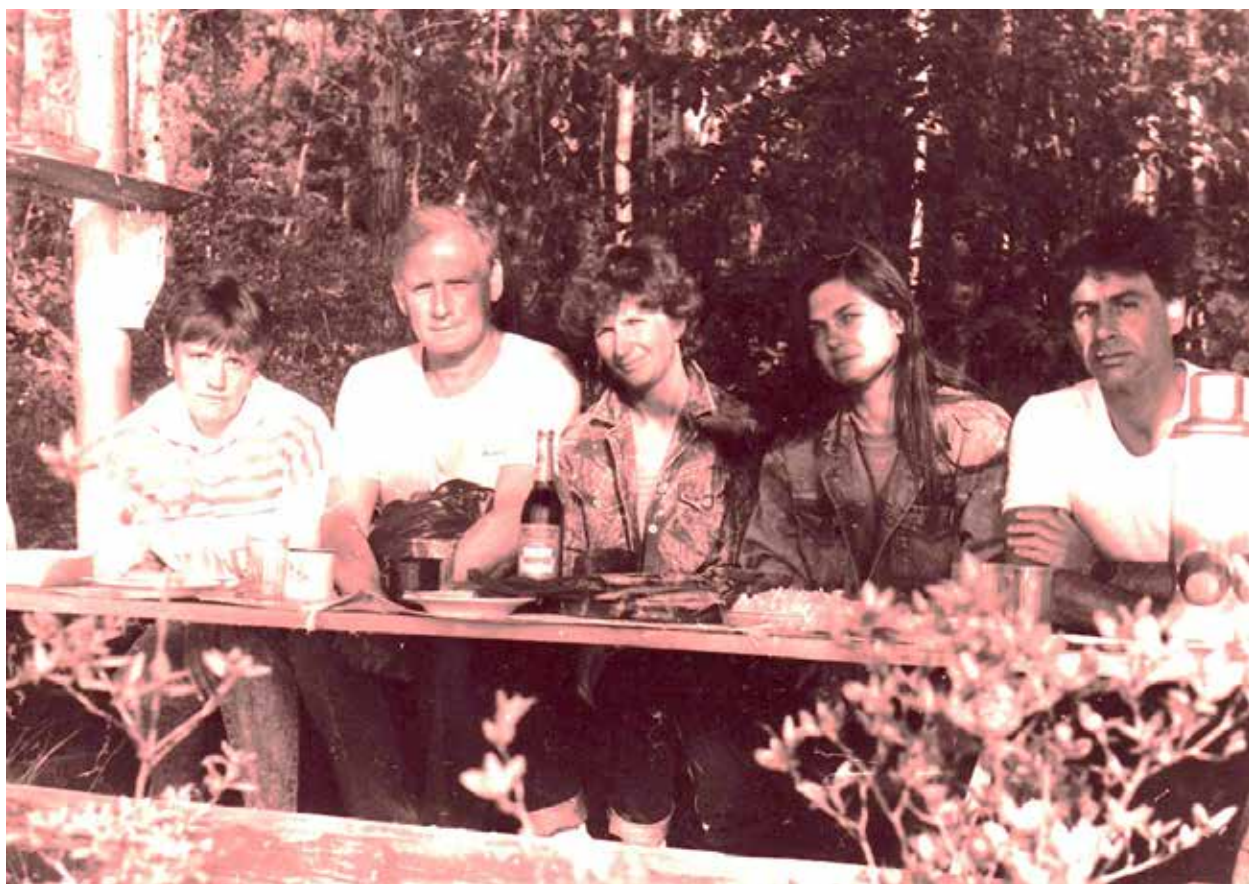
Научная школа Ю.Е. Крейндела бурно развивалась, активно защищали диссертации его сотрудники и ученики. По его просьбам приходилось оформлять отзывы от ВЭИ в качестве ведущей организации, рекомендовать оппонентов, не говоря уже о многих отзывах на авторефераты. Рекомендовал А.В. Жаринова в качестве оппонента по диссертации Л.А. Гутовой, В.И. Переводчикова – в оппоненты по докторской диссертации самого Ю.Е. Крейндела. Однажды после очередного телефонного разговора, взмолился и в шутку сказал, чтобы он разгрузил меня от чрезмерных обязанностей, на другом конце провода послышалось не переводимое, и на какое-то время все затихло. Но надо знать Юлиа Ефимовича, через месяц звонок из Томска, женский голос, Вы утверждены оппонентом по моей диссертационной работе. Поворчав, согласился, думая, что это произойдет месяца через два три. Но те тут-то было. Соискательница настаивала, сроки очень сжатые, у диссертационного совета заканчиваются полномочия, завтра прилетаю в Москву. Утром звонок из проходной. Отвечаю, что выпишут пропуск и мы организуем семинар. В ответ мне сообщается, что она должна срочно ехать в другой институт. Выхожу, знакомлюсь. Делаю попытку овладеть диссертационным томом в ответ, успела подготовить только один экземпляр и его нужно также отвести в другой институт. Делать нечего надо помогать. В те годы на защитах должны были присутствовать «живые» оппоненты. Полетел в Томск, меня гостеприимно приняли совсем молодые ученые Коля и Тамара Ковали ( какие головокружительные карьеры), спасибо им. Защита прошла успешно. Вечером был устроен дружеский вечер в Доме ученых, обсуждения, поздравления. Когда мне предоставили слово, решил шутливо обыграть ситуацию. Поздравив диссертанта с успешной убедительной защитой, сказал, что сегодняшнее событие напомнило мне старый анекдот про тамаду, невесту и застенчивого жениха. Сегодня происходило нечто подобное. Заседание диссертационного совета в разгаре, дым коромыслом, разбитной председатель совета периодически восклицает, - кто еще не ознакомился с диссертацией. Тихий скромный застенчивый оппонент, я - ну ты погоди, ты еще успеешь, тебе через 5 минут выступать. Надо было видеть, как хохотал Крейндель, закинув свою красивую голову, слезы из глаз, и долго не мог остановиться. Прошло много времени, и я думаю, как хорошо, что удалось доставить ему несколько светлых, по-детски непосредственных, веселых минут.

Так уж получилось, что Юлий Ефимович был на три дня старше меня. Однажды в начале февраля шагаю по заснеженной Москве с работы поздним вечером. И вдруг вспомнил, что у меня совсем близко день рождения - надо встретиться с друзьями. И совершенно неожиданно, из глубин памяти – у Юлиа тоже, где-то рядом. Тогда не было мобильных телефонов, да и с обычными было не просто, как у В.С. Высоцкого с междугородними переговорами через девушку-оператора, но «...на ловца и зверь бежит...», вижу дежурную почту-телеграф. Набрал на открытке шутливое поздравление Юлию с днем рождения и отправил в Томск. На другое утро, выходя на работу случайно заглянул в свой почтовый ящик – в нем нахожу открытку, в которой он так же поздравляет меня с днем рождения и конечно, с веселыми нотками. Иногда происходят такие «телепатические флуктуации». Раньше такого никогда не было, да и после ни разу не повторилось. Мы были дружны, но это не были «слащавые» общения. Встречались споры, разные точки зрения по научным вопросам, иногда и противоречия во взглядах на некоторые простые человеческие отношения.

Перенесемся в 1991 год, когда по инициативе Юлиа Ефимовича на Байкале было проведено I Всесоюзное совещание по плазменной эмиссионной электронике, ныне

авторитетные международные Крейнделевские семинары. Берег Байкала, турбаза «Максимиха», скромные, но по-своему уютные бытовые условия, заботливые и неустанные хлопоты молодого Александра Петровича Семёнова и его команды. И конечно, заинтересованная, активная, творческая обстановка на заседаниях научных секций.

Однажды, что-то не спалось, и в три часа утра я вышел к Байкалу, решил часа два пройтись вдоль берега, чтобы затем вернуться к подъему нашего лагеря. Выходило солнце, первозданная красота, удивительная тишина и покой, необъятные водные просторы, магическая притягательная сила Байкала располагали побыть одному со своими думами «...было бы сердце, а печали найдутся...», – В.О. Ключевский. Через час впереди на горизонте появились две точки, постепенно они увеличивались, вызывая легкую досаду о нарушении моего благостного настроения. Оказалось, что навстречу мне шел Ю.Е. Крейндель с подругой, мы молча кивнули друг другу и разошлись. Через полчаса, неожиданно меня охватило какое-то непонятное, приглушенное чувство тревоги...



На фотографии 23.06.1991 года – участники I Всесоюзного совещания по плазменной эмиссионной электронике, вечер, после бани, омуль, сосредоточенный взгляд, задумчивый Юлий Ефимович, - 06.09.1991 года его не стало...

Спустя два года в Томске, Ефим Окс на своем лимузине «Запорожец» привез меня к месту «вечного покоя» Юлия Ефимовича. Положили цветы, постояли, помолчали, каждый подумал о чем-то своем... Как часто несправедливо бывает устроено человеческое бытие и вообще, жизнь в природе. Все яркое, незаурядное сгорает очень быстро, долго тлеет и коптит нечто другое.

*профессор Михаил Завьялов (Москва, 2018)*



# I. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГЕНЕРАТОРАХ ПЛАЗМЫ, ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМЫ, ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ И ИОННЫХ ПУЧКОВ

## Инициация поверхностных стримеров барьерной отрицательной короной постоянного напряжения в аргоне

*Б.Б. Балданов, А.П. Семенов, Ц.В. Ранжуров*

Институт физического материаловедения СО РАН,  
670047 Улан-Удэ, Россия  
e-mail: ts\_ranjurov@mail.ru  
DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-8-11

Представлены результаты экспериментальных исследований отрицательной короны постоянного напряжения, возбуждаемой металлическим острием над плоскостью покрытой диэлектриком.

### Введение

За последние десятилетия наблюдается значительный интерес к нетепловым видам плазмы атмосферного давления из-за увеличения числа их промышленных приложений, таких как контроль загрязнений, удаление летучих органических соединений, контроль выхлопных газов автомобилей, генерация озона, очистка воды, обработка поверхности полимеров [1].

Одним из наиболее эффективных и технологичных методов улучшения контактных свойств поверхности полимеров является воздействие низкотемпературной неравновесной плазмы [2]. При этом важной особенностью процесса плазмохимической модификации полимерных материалов является то, что изменениям подвергается только поверхность полимера и тонкий поверхностный слой толщиной  $10\text{--}10^3$  нм [2]. Структурно-химические превращения в поверхностном слое, вызванные воздействием плазмы, ведут к изменениям электрофизических, физико-механических, оптических и других свойств поверхности полимера [3–8].

В настоящее время известен ряд газоразрядных методик, используемых в создании технологий обработки поверхностей полимеров: коронный, барьерный, тлеющий низкочастотный (НЧ,  $50\text{--}10^3$  Гц), высокочастотный (ВЧ,

$13,56$  МГц), микроволновый (СВЧ,  $2,45$  ГГц) разряды, скользящая дуга [9–15]. Однако, несмотря на целый ряд достигнутых положительных эффектов взаимодействия системы плазма-полимер, в т.ч. реализованных в промышленности, механизм и соответственно технология плазменной обработки полимеров разработаны недостаточно. В частности, представляет интерес исследование возможностей поверхностного разряда.

Целью данной работы является изучение слаботоочного поверхностного разряда в аргоне атмосферного давления с диэлектрическим барьером на аноде, иницированного отрицательным коронным разрядом постоянного напряжения.

### 1. Методика эксперимента

Исследования проводились в разрядной камере в структуре электродов острие–плоскость рис. 1 [16–18]. Катод 1 представляет собой стальной стержень с радиусом закругления вершины конуса  $r = 25$  мкм. Плоский электрод 2 представляет конструкцию из стальной пластины площадью  $S = 96$  см<sup>2</sup>. На плоский электрод помещался диэлектрик – полимерная пленка (политетрафторэтилен, толщина  $d = 60$  мкм), которая удерживалась на краях специальными зажимами. Расстояние от вершины острия до диэлектрической пленки составляет 30 мм.

Максимальное напряжение регулируемого высоковольтного источника ВС-20-10 составляло 20 кВ. Для стабилизации разряда острое нагружалось регулируемым балластным сопротивлением  $R_6 > 1 \text{ МОм}$ . Плазмообразующий газ аргон прокачивается через разрядную камеру. Расход аргона  $G$  измеряется с помощью ротаметра РМ-А-0,16 ГУЗ до  $5 \cdot 10^{-5} \text{ кг/с}$ .

## 2. Результаты и обсуждение

Отрицательная корона с диэлектрическим барьером на аноде реализуется путем подачи постоянного напряжения  $U$  на электродную структуру острие-плоскость. Разряд инициируется повышением напряжения до некоторого критического значения, соответствующего напряжению зажигания  $U^*$ . Визуальная картина свечения отрицательной короны с барьером качественно соответствует общепринятому определению короны и характеризуется слабовыраженным свечением зоны генерации, которая располагается вблизи острия, при этом дрейфовая область остается практически темной [19]. На рис. 2. представлены фотографии, иллюстрирующие эволюцию развития поверхностного разряда, возбуждаемого коронирующим острием отрицательной полярности над полимерной пленкой. При дальнейшем повышении напряжения на поверхности диэлектрика начинают формироваться яркие

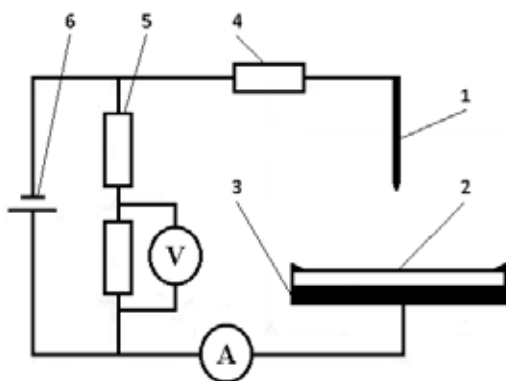


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – острое; 2 – диэлектрический барьер из полимерной пленки; 3 – плоский электрод; 4 – балластное сопротивление; 5 – делитель напряжения; 6 – источник питания

поверхностные разряды — стримеры.

Как видно, стримеры формируются на краю диэлектрической пленки, при этом имеется как контрагированная, так и диффузная форма разряда, рис. 2 (а). Первичные стримеры, зарождающиеся на краю диэлектрика, имеют контрагированную форму разряда, которые при дальнейшем распространении по поверхности диэлектрика начинают сильно ветвиться. На расстоянии  $l = 1,5\text{--}2 \text{ см}$  на поверхности диэлектрика относительно оси острие-плоскость стримеры полностью распадаются, и на площади  $S = 3 \text{ см}^2$  формируется объемная диффузная плазменная область. Дальнейшее повышение напряжения  $U$  приводит к увеличению частоты следования поверхностных стримеров, одновременно при этом усиливается свечение и сужается площадь, занимаемая диффузной плазменной областью. В данном режиме формирования разряда стримеры характеризуются сложной пространственной структурой, однако при этом имеют выраженную периодичность формирования и частоту следования, рис. 3. Отметим, что слаботочные поверхностные разряды характеризуются малой плотностью тока (не более  $10 \text{ mA/cm}^2$ ) на поверхности и невысокой плотностью мощности ( $< 10 \text{ Вт/см}^2$ ).

По мере роста напряжения в сформированной плазменной диффузной области зарождаются отдельные стримеры, которые затем вытягиваются из плазменной области в сторону коронирующего острия, рис. 2 (b). При замыкании разрядного промежутка острие-плоскость стримерами разряд переходит в режим контрагированного плазменного разряда, характеризуемого ярким однородным свечением в пределах плазменного канала. В режиме плазменного контрагированного разряда поверхность диэлектрика практически полностью заполняется поверхностным разрядом, состоящим из множества стримеров различного диаметра и диффузной плазмы, заполняющей пространство между стримерами, рис. 2 (c).



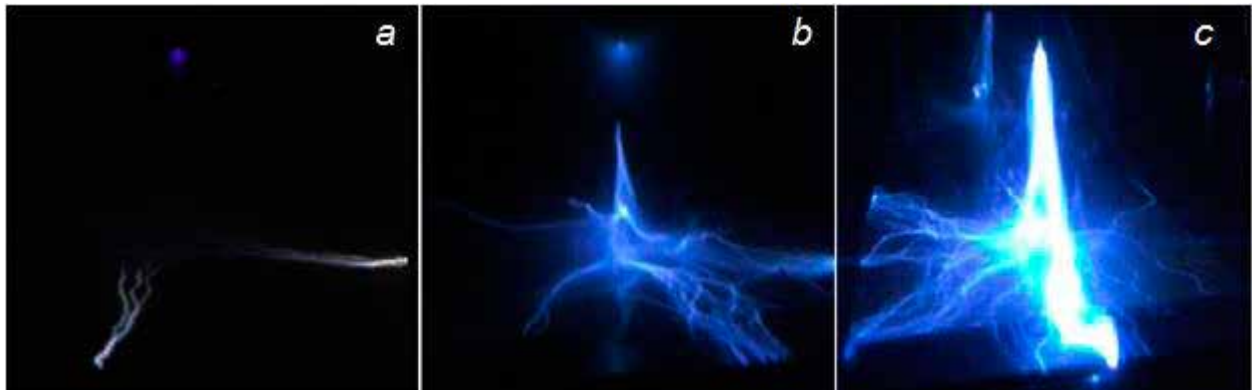


Рис. 2. Стадии горения отрицательной короны с диэлектрическим барьером – пленка ПТФЭ, толщиной  $d = 60$  мкм



Рис. 3. Осциллограммы импульсов тока: *a* – отрицательной короны с диэлектрическим барьером ( $I = 184$  мкА,  $t = 40$  мкс); *b* – слабotoчного поверхностного разряда ( $I = 44$  мкА,  $t = 1.2$  мс); *c* – 1 – импульсы тока отрицательной короны; 2 – импульсы тока поверхностного разряда; 3 – импульс тока стримерного разряда ( $I = 1.4$  мА,  $t = 0.3$  мс)

## Заключение

Экспериментально исследованы свойства высоковольтного искрового разряда в геометрии острие-плоскость, при ограничении разрядного тока балластным сопротивлением. Показано, что искровой разряд при ограничении разрядного тока балластным сопротивлением является слабotoчным, а характер протекания тока в тонком плазменном канале искры представляет собой установившийся режим регулярных импульсов тока.

## Список литературы

[1]. Fridman A., Chirokov A., Gutsol A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. R1–R24.  
 [2]. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. / Под ред В.Е.Фортова. Вводный том IV. // Гильман А.Б. Взаимодействие химически активной плазмы с поверхностью полимерных материалов. М.: Наука. 2000. С. 393-399.

[3]. Гильман А.Б. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 1. С. 20-26.  
 [4]. Гильман А.Б., Потапов В.К. // Прикладная физика. 1995. №3-4. С. 14-21.  
 [5]. Рычков А.А., Малыгин А.А., Трифонов С.А., Рычков Д.А. // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. №2. С. 280-284.  
 [6]. Pelagade S.M., Singh N. L., Rane R. S., Mukherjee S., Deshpande U.P., Ganesan V., Shripathi T. // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology. 2012. No. 2. P. 132-136.  
 [7]. Kim S.R. // Journal of Applied Polymer Science, 2000. V. 77. No. 9. P. 1913-1920.  
 [8]. Guzman L., Man B.Y., Miotello A. // Thin Solid Film. 2002. V. 420. P. 565-570.  
 [9]. Акишев Ю.С., Апонин Г.И., Каральник В.Б., Мониц А.Е., Трушкин Н.И. // Физика плазмы. 2004. Т. 30. №12. С. 1088–1104.  
 [10]. Акишев Ю.С., Грушин М.Е., Мониц А.Е., Напартович А.П., Трушкин Н.И. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. №5. С. 330–335.

- [11]. Njatawidjaja E., Kodama M., Matsuzaki K. // *Surface and Coatings Technology*. 2006. V. 201. No. 3-4. P. 699-706.
- [12]. Lui C.Z., Wu J.Q., Ren I.Q., Tong J., Li J.Q., Cui N., Brown M.D., Meenan B.J. // *Materials Chemistry and Physics*. 2004. V. 85. P. 340-346.
- [13]. Jie-Rong C., Wakida T. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1997. V. 63. No. 13. P. 1733-1739.
- [14]. Xu H., Hu Z., Wu S., Chen Y. // *Materials Chemistry and Physics*. 2003. V. 80. P. 278-282.
- 15]. Шемякин И.А., Королев Ю.Д., Касьянов В.С., Гейман В.Г., Болотов А.В., Франц О.Б., Ландль Н.В. // *Известия вузов. Физика*. 2014. Т. 57. №10/3. С. 312–316.
- [16]. Балданов Б.Б., Ранжуров Ц.В. // *Прикладная физика*. 2014. №2. С. 26–28.
- [17]. Балданов Б.Б., Ранжуров Ц.В. // *Успехи прикладной физики*. 2014. Т. 2. №2. С. 112–116.
- [18]. Балданов Б.Б., Ранжуров Ц.В. // *Химия высоких энергий*. 2016. Т. 50. №1. С. 64–67.
- [19]. Дандарон Г.-Н.Б., Балданов Б.Б. // *Физика плазмы*, 2007. Т. 33. № 3. С. 273-279.

# Генерация и транспортировка интенсивных субмиллисекундных электронных пучков в вакуумных диодах с плазменным катодом

В.Т. Астрелин<sup>1</sup>, М.С. Воробьев<sup>2</sup>, И.В. Кандауров<sup>1</sup>, Н.Н. Коваль<sup>2</sup>, В.В. Куркучев<sup>1</sup>,  
С.А. Сулакшин<sup>2</sup>, Ю.А. Трунёв<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, 630090 Россия, Новосибирск

<sup>2</sup>ФГБУН Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055 Россия, Томск

e-mail: [astrelin@inp.nsk.su](mailto:astrelin@inp.nsk.su), [vorobyovmc@yandex.ru](mailto:vorobyovmc@yandex.ru)

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-12-20

Используя электронный источник с плазменным катодом на основе дугового разряда низкого давления проведено экспериментальное сравнение двух электронно-оптических систем (ЭОС): двухэлектродной мультиапертурной ЭОС №1, и ЭОС №2 с сетчатым плазменным катодом и плазменным анодом с открытой границей. Показано, что в условиях эксперимента при работе источника электронов с ЭОС №2 на цилиндре Фарадея достигается энергия, которая в  $\approx 1.8$  раза выше, чем максимально возможная энергия пучка при работе источника электронов с ЭОС №1, для которой, однако, характерна большая пространственно-временная стабильность. Обсуждаются механизмы формирования и транспортировки пучка в обеих системах.

## Введение

На протяжении длительного времени в ИЯФ СО РАН проводятся эксперименты с инжекцией мощного электронного пучка в плазму линейных ловушек. Показано, что в такой плазме развивается ленгмюровская турбулентность, приводящая к повышению температуры электронной компоненты плазмы, подавлению продольной теплопроводности, генерации мощного электромагнитного излучения в субтерагерцовом диапазоне [1, 2]. Осевая инжекция пучка электронов рассматривается также как инструмент МГД-стабилизации плазмы в открытой ловушке за счет воздействия на плазму отрицательного заряда пучка, приводящего к азимутальному дрейфовому вращению плазменного столба в продольном магнитном и в радиальном электрическом поле пучка [3]. В последние годы проявился интерес к использованию линейных пучково-плазменных систем в исследованиях взаимодействия мощных потоков частиц и плазмы с поверхностью материалов [4], моделирующих тепловые нагрузки в

диверторе будущих токамаков-реакторов во время быстрых переходных процессов в плазме, когда тепловые нагрузки могут достигать плотностей энергии около  $5 \div 80$  МДж/м<sup>2</sup>, плотностей мощности  $5 \div 25$  ГВт/м<sup>2</sup> при характерном времени нагрева  $0,3 \div 3$  мс.

Вышеперечисленные задачи определяют следующие требования к параметрам электронного пучка: энергия частиц до 100 кэВ, мощность пучка ( $5 \div 20$ ) МВт при длительности импульса в субмиллисекундном диапазоне и выше. Чтобы снизить плотность энергии потока плазмы, приходящего из экспериментальной камеры на источник электронного пучка, последний должен быть размещен в концевом вакуумном баке линейной плазменной системы – расширителе потока, в области, где магнитное поле спадает в  $\approx 100$  раз относительно поля в соленоиде установки. При этом электронный пучок со сравнительно невысокой плотностью тока эмиссии ( $\sim 10^4$  А/м<sup>2</sup>) при инжекции в камеру будет

адиабатически сжиматься в нарастающем магнитном поле, достигая необходимой плотности тока в области соленоида с максимальной величиной магнитного поля и на мишени.

С учетом этих обстоятельств, в ИЯФ СО РАН при разработке источника пучка была выбрана концепция с использованием плазменного эмиттера электронов на основе дугового разряда низкого давления. Применение дугового плазменного эмиттера представляется в данном случае наиболее целесообразным и перспективным в силу ряда очевидных достоинств: инженерной простоты, относительной нечувствительности к вакуумным условиям, возможности взаимно независимого изменения тока эмиссии и энергии ускоренных электронов, а также возможности достижения больших эмиссионных токов. Для экстракции и ускорения электронов была применена многоапертурная электронно-оптическая система (ЭОС) диодного типа, с катодным и анодным электродами из молибдена в виде гексагональных плоских «решеток» с большим количеством соосно расположенных отверстий диаметром в несколько миллиметров. Такая конструкция ЭОС легко позволяет получать пучки с большим поперечным сечением, при этом обеспечивая малые питч-углы электронов в отдельной элементарной «струйке». Это дает возможность осуществить магнитное сжатие пучка по плотности тока в десятки раз. Испытания источника продемонстрировали следующие максимальные параметры пучка, достигнутые не одновременно: энергия электронов до 110 кэВ, ток эмиссии около 100 А, длительность импульса тока до 1 мс. Пучок транспортировался в магнитном поле пробочной конфигурации с коэффициентом сжатия по потоку  $R = (30 \div 70)$  и далее

поглощался на мишени либо в цилиндре Фарадея, с помощью которого проводилось измерение прошедшего тока.

В ходе экспериментов было обнаружено, что инжекция пучка в магнитном поле пробочной конфигурации и интенсивное воздействие пучка на поверхность мишени могут приводить к значительному сокращению длительности импульса инжекции вследствие электрического пробоя диодного промежутка. Одной из главных причин пробоя может быть появление в системе обратного потока высокоэнергетичных электронов, отраженных от магнитной пробки и от поверхности мишени. Отраженные электроны бомбардируют обратную сторону анодного электрода, что ведет к образованию плазмы на его поверхности, а также проникают сквозь анодные апертуры в ускоряющий зазор, искажая электронную оптику, что приводит к потерям тока пучка на анодный электрод. Наряду с отраженными электронами, в диод поступает обратный поток ионов из плазмы, возникающей при ионизации электронным пучком остаточного газа в транспортном канале, а также плазмы, формирующейся на мишени и на анодном электроде. Ускоренные в зазоре ионы бомбардируют катодный электрод по краям эмиссионных апертур, вызывая эмиссию вторичных электронов, ускоряемых в зазоре и вызывающих рост пучковой нагрузки на поверхность анода. Таким образом, в условиях диода с высокой напряженностью электрического поля ( $E \sim 10^7$  В/м) эти обратные потоки частиц могут приводить к развитию межэлектродных лавинных процессов и, в конечном итоге, к пробоям диода. Поэтому, для увеличения длительности импульса тока пучка представляют интерес альтернативные схемы его



генерации в плазмоэмиссионных системах, в которых была бы снижена вероятность развития межэлектродных лавинных процессов, инициируемых обратным потоком частиц, а возникновение анодной плазмы было бы не столь критично для работы диода.

Такой подход на протяжении ряда лет успешно развивается в ИСЭ СО РАН, г.Томск, где была экспериментально продемонстрирована генерация субмиллисекундного интенсивного электронного пучка в источнике электронов с дуговым плазменным катодом и плазменным анодом [5, 6]. Ускорение электронов в таких источниках происходит в слое между эмиссионной плазмой, граница которой стабилизирована мелко-структурной металлической сеткой, и открытой границей анодной плазмы, которая нарабатывается как самим электронным пучком. Таким образом, в данной системе отсутствует металлический многоапертурный анодный электрод. Однако, для образования плазменного анода требуется выполнение специфических условий, в частности, поддержание давления рабочего газа в дрейфовой камере не ниже определенного уровня (около  $2 \cdot 10^{-2}$  Па для аргона). Такой источник демонстрирует устойчивую работу при ускоряющем напряжении до 30 кВ в умеренном ( $B < 0.03$  Т) слабонеоднородном ( $R < 5$ ) ведущем магнитном поле, генерируя пучок с током до 200 А. Дальнейшее развитие такой схемы генерации электронного пучка с применением многодугового (6 дуговых генераторов эмиссионной плазмы) сетчатого плазменного катода позволило увеличить эмиссионный ток до 1 кА при ускоряющем напряжении до 70 кВ и длительности пучка до 0.1 мс, при энергосодержании пучка до 4 кДж в магнитном поле  $B \sim 0.015$  Т [7, 8]. Возможность магнитной компрессии такого пучка при  $R > 5$  до

настоящего времени экспериментально не исследовалась.

В представляемой работе излагаются первые результаты сравнения режимов генерации пучка в двух вышеописанных системах в сопоставимых экспериментальных условиях, с точки зрения достижения максимальной длительности импульса инъекции и энергосодержания в пучке. Приводится обсуждение характерных режимов генерации пучка и результатов измерений распределения плотности тока пучка по его сечению.

### Экспериментальная установка

Схема экспериментального стенда представлена на рис. 1. Источник электронного пучка размещался в вакуумном баке с типичным давлением остаточного газа  $\sim 4 \cdot 10^{-4}$  Па. Квазиоднородное ведущее магнитное поле  $\sim 0.01$  Т в районе источника создавалось с помощью системы обмоток (1), расположенных на внешней поверхности бака. Магнитное поле в экспериментальной камере, присоединенной к баку источника пучка, создавалось соленоидом (2) и достигало максимальной величины 0.4 Тл. Ускоряющее напряжение отрицательной полярности величиной до 100 кВ прикладывалось к высоковольтному электроду (3) относительно заземленного экстрагирующего электрода (4). Высоковольтный электрод (3) был смонтирован на проходном изоляторе из оргстекла (5) и представлял собой полый цилиндр из нержавеющей стали. Внутри цилиндра на оси располагался генератор дугового разряда (6) с холодным катодом из алюминия и импульсным напуском рабочего газа (аргона). Конструкция дугового генератора принципиально не отличалась от описанной в работах [9, 10]. Напуск рабочего газа производился электромагнитным

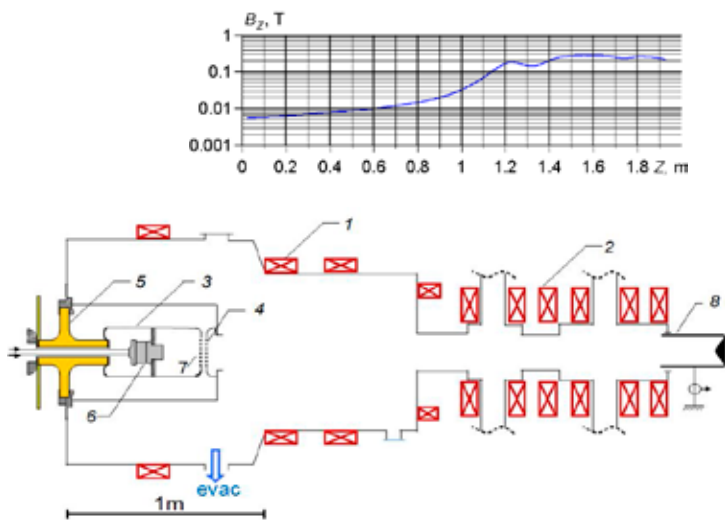


Рис.1. Схема эксперимента по генерации и транспортировке электронного пучка в магнитном поле с использованием ЭОС №1:

сверху – распределение магнитного поля по длине;

снизу – геометрия эксперимента:

- 1 - катушки магнитного поля бака;
- 2 - катушки соленоида;
- 3 - мультиапертурный источник пучка;
- 4 – экстрагирующий электрод;
- 5 – изолятор; 6 – дуговой генератор;
- 7 – эмиссионный электрод,
- 8 – цилиндр Фарадея.

клапаном в количестве  $\approx 4 \cdot 10^{18}$  молекул при длительности импульса напуска не более 1 мс. Дуга поджигалась через 0.35 мс после подачи питания на клапан. На начальном участке разряд развивался в дуговом канале диаметром около 10 мм и длиной около 30 мм, набранном из изолированных медных шайб. Далее разряд переключался в полость высоковольтного электрода, внутренняя поверхность которой являлась экспандером эмиссионной плазмы и играла роль общего полого анода дуги. На торце экспандера плазмы располагался эмиссионный электрод (7) – катод ускорительного диода. С помощью соленоида в дуговом канале генератора плазмы создавалось локальное осевое магнитное поле величиной  $\sim 0.2$  Т, формируя расходящуюся конфигурацию силовых линий магнитного поля в экспандере дугового разряда и тем самым способствуя снижению неоднородности плазмы на поверхности эмиссионного электрода.

В случае многоапертурного диода (далее по тексту обозначаемого как ЭОС №1) эмиссионный электрод (7) представлял собой изготовленную из молибдена «решетку» с 241 отверстием диаметром 3 мм, просверленным в гексагональном порядке внутри окружности диаметром 83 мм

(прозрачность решетки 35%). Отверстия в экстрагирующем электроде (4), также изготовленном из молибдена, располагались строго соосно с отверстиями в эмиссионном электроде. Величина диодного зазора составляла 10 мм. Фотографии катодного и анодного электродов для ЭОС №1 приведены на рис. 2.



Рис.2. Общий вид эмиссионного (слева) и экстрагирующего (справа) электродов мультиапертурного диода

Ускоренный пучок транспортировался в ведущем магнитном поле бака источника и экспериментальной камеры, подвергаясь адиабатическому сжатию по плотности тока с коэффициентом  $R = 30 - 60$ , и затем поглощался в цилиндре Фарадея (8) (см. рис. 1), расположенном вне соленоида на выходе экспериментальной камеры. Для измерения распределения плотности тока по сечению, пучок мог быть перекрыт плоским металлическим коллектором с

помощью подвижного вакуумного ввода. Рентгеновское изображение пучка на коллекторе конвертировалось в видимый свет с помощью люминесцентного экрана  $Gd_2O_2S:Tb$ , наклеенного непосредственно на обратную сторону коллектора, и фотографировалось с помощью 45-градусного зеркала цифровой камерой SDU-286 с ПЗС-матрицей SONY ICX285AL (1392×1032 пикселей). Более детальное описание такой рентгеновской диагностики дано в работе [11].

Во втором варианте диодной системы (ЭОС№2) многоапертурная «решетка» в эмиссионном электроде

была заменена на круглое окно диаметром 80 мм, перекрытое мелкоструктурной сеткой (1) из нержавеющей стали с размером ячейки около 0.35 мм и прозрачностью ~ 50% (Рис. 3,а). Находившийся под земляным потенциалом анодный электрод представлял собой трубу дрейфа (2) диаметром 90 мм и длиной 350 мм из нержавеющей стали (Рис.3,б). Минимальное расстояние между эмиссионным электродом и анодной трубой составляло 45 мм. За исключением новой системы электродов, все остальные элементы конструкции источника были оставлены без изменений.

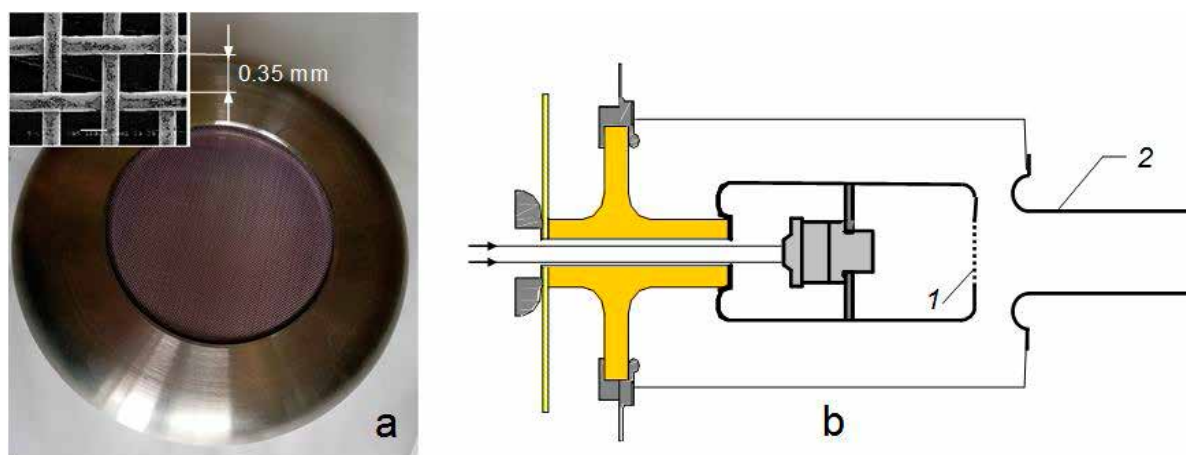


Рис. 3. Эмиссионный электрод сетчатого катода и фрагмент катодной сетки (увеличено в 50 раз) (а), источник пучка с сетчатым катодом (б): 1 – сетчатый эмиссионный электрод; 2 – труба дрейфа.

При работе источника пучка импульс ускоряющего напряжения ~ 100 кВ формировался частичным разрядом высоковольтного емкостного накопителя с помощью двух многоазорных искровых разрядников. Длительность импульса в диапазоне от  $1 \cdot 10^{-4}$  с до  $2 \cdot 10^{-3}$  с задавалась временем включения срезающего разрядника, либо ограничивалась вследствие развития пробоя в диодном промежутке (в этом случае срезающий разрядник срабатывал в момент пробоя, предотвращая повреждение электродов дугой). Включение дугового разряда производилось за 150 мкс до подачи

импульса ускоряющего напряжения. Ток эмиссии регулировался током дугового разряда.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

При работе с каждым типом ЭОС после ее установки в камеру производилась тренировка источника пучка с постепенным подъемом ускоряющего напряжения и тока эмиссии на протяжении  $\sim 10^2$  рабочих импульсов. В экспериментах регистрировалось напряжение на диоде  $U_d$ , ток в ускоряющем промежутке (ток диода)  $I_d$  и ток на

ЦФ  $I_{FC}$ . В экспериментах с ЭОС№2, кроме того, измерялся ток на анодную трубу  $I_a$ . Было установлено, что в режимах работы, где длительность импульса пучка ограничивается пробоем диода, эта длительность имеет обратную зависимость от величины тока эмиссии. *Сопоставление достижимых параметров пучка для двух типов ЭОС проводилось на базе равной длительности импульсов при одинаковых прочих условиях эксперимента (вакуум, параметры магнитного поля, и др.).*

На рис. 4, а приведены типичные для ЭОС№1 осциллограммы напряжения  $U_d$ , тока  $I_d$ , а также тока  $I_{FC}$ . Импульс напряжения имеет трапецевидную форму, его спад обусловлен разрядом конденсаторной батареи источника ускоряющего напряжения, характерные "пички" на осциллограммах обусловлены работой цепей защиты диода, предотвращающих быстрое нарастание тока пробоя при резком уменьшении импеданса высоковольтного диода. Как видно из осциллограмм, в случае многоапертурного диода ток  $I_d$  и ток  $I_{FC}$

практически постоянны во времени и совпадают на протяжении почти всего импульса. Прохождение тока на ЦФ в магнитном поле с коэффициентом компрессии по потоку  $R = 30$  составляет около 95%. Максимально достижимый ток диода при длительности импульса 0.4 мс составлял величину около  $I_d=60$  А, максимальное ускоряющее напряжение при стабильной работе диода составляло величину около  $U_d=91$  кВ. Наблюдаемый в конце импульса спад тока  $I_{FC}$  не означает прекращение прохождения пучка на ЦФ, что проверялось с помощью специального монитора рентгеновского излучения (сцинтиллятор ВГО с ФЭУ), которое возникает при поглощении пучка в ЦФ. Было установлено, что рентгеновский сигнал по длительности совпадает с импульсом ускоряющего напряжения и не имеет спада, характерного для сигнала тока  $I_{FC}$ . Вероятно, наблюдаемая динамика тока  $I_{FC}$  связана с наработкой плазмы под воздействием электронного пучка внутри ЦФ и возникновением плазменного шунтирования измерительной цепи.

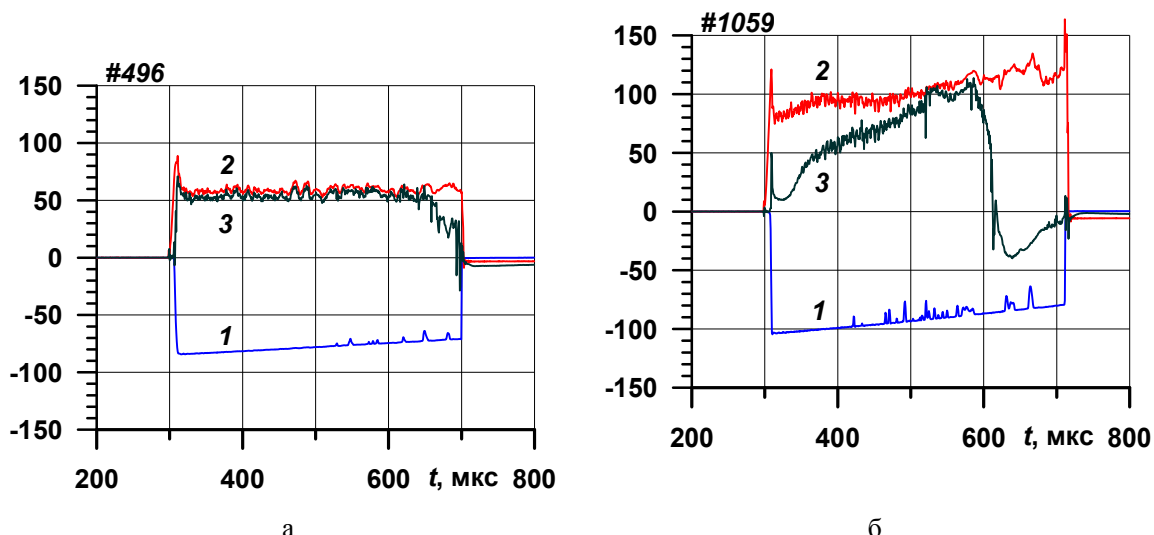


Рис.4. Осциллограммы максимальных параметров пучка для ЭОС №1 (а) и ЭОС №2 (б): 1 – потенциал катода  $U_0$  [кВ]; 2 – ток в ускоряющем промежутке  $I_0$  [А]; 3 – ток ЦФ  $I_{CF}$  [А]

На рис. 5 показано распределение плотности тока пучка для ЭОС№1, полученное с помощью изображающей рентгеновской диагностики. В верхней части рисунка приведен профиль яркости изображения вдоль диаметра



сечения, обозначенного пунктирной линией. Линейная зависимость яркости изображения от плотности тока пучка ранее была проверена в специальных экспериментах. Как видно из рисунка, пучок имеет высокую однородность, его диаметр хорошо согласуется с диаметром мультиапертурной ЭОС (с учетом магнитного сжатия в  $\sim 1.7$  раза).

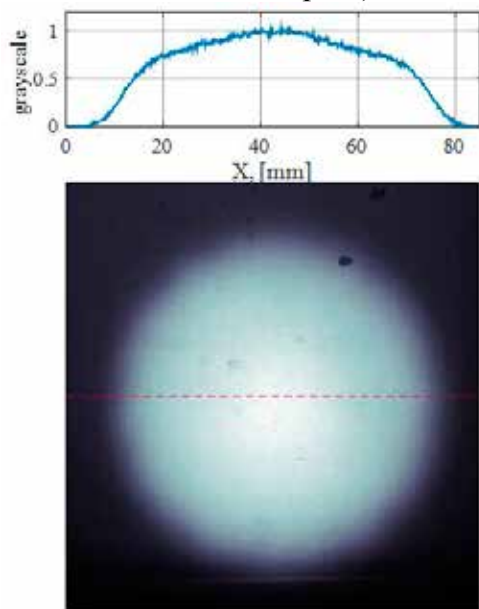


Рис. 5. Типичный рентгеновский отпечаток пучка и нормированные профили интенсивности свечения, полученные в электронном источнике с ЭОС №1.

Типичные осциллограммы для экспериментов с ЭОС №2 показаны на рису. 4, б. При сопоставимой длительности импульса около 0.4 мс ток в ускоряющем промежутке имел величину  $I_d \geq 100$  А, т. е. существенно выше, чем в случае многоапертурного диода. При этом максимально достигнутая величина ускоряющего напряжения  $U_d \approx 105$  кВ ограничивалась лишь возможностями высоковольтной системы электропитания. Однако более сложную динамику демонстрирует ток на ЦФ  $I_{FC}$ . В начальный период импульса ( $\Delta t \approx 0.02$  мс) на ЦФ проходит лишь около 10% от тока диода, а остальной ток пучка оседает на анодную трубу дрейфа, что подтверждается прямым измерением тока на анодную трубу и хорошо согласуется с результатами численного моделирования

с помощью программного пакета POISSON-2 [12] в предположении однородной эмиссии по катодной сетке и вакуумной картины электрического поля в диодной системе. Возникающий далее рост тока пучка, проходящего на ЦФ, вместе с сопутствующим уменьшением тока на анодную трубу связан с формированием в системе так называемого «плазменного анода», что приводит к изменению картины электрического поля в диоде аналогично тому, как это имеет место в источниках типа SOLO [5, 6]. Как и в экспериментах с ЭОС №1, резкий спад и переполюсовка осциллограммы тока  $I_{FC}$  существенно раньше конца импульса напряжения не означают действительное прекращение прохождения пучка на ЦФ. Энергосодержание пучка, определенное по осциллограммам на рис. 4 как формальный интеграл от произведения тока  $I_{FC}$  на напряжение  $U_d$  по времени до момента спада сигнала тока  $I_{FC}$  ( $t \approx 0.35$  мс для ЭОС №1 и  $t \approx 0.28$  мс для ЭОС №2) составляет  $Q_1 \approx 1.4$  кДж и  $Q_2 \approx 1.8$  кДж, соответственно. Принимая во внимание, что ток пучка на коллектор не прекращается в момент спада сигнала  $I_{FC}$  и продолжается вплоть до конца импульса напряжения, можно оценить реальные величины как 1.6 кДж и 2.9 кДж соответственно. То есть в экспериментах с ЭОС №2 энергосодержание транспортируемого пучка может быть увеличено примерно в 1.8 раза. Отметим, что при длительности пучка  $t \approx 0.15$  мс ток  $I_d$  в ЭОС №2 мог быть увеличен до  $I_d \approx 150$  А в максимуме, а при уменьшении тока до уровня  $I_d \approx 40$  А длительность пучка составляла величину около 1.2 мс, при этом ток  $I_{FC}$  выходил на уровень около 22 А через  $t \approx (0.2 - 0.3)$  мс и далее оставался постоянным до конца импульса.

Для исследования возможности ускорения процесса формирования плазменного анода с помощью вакуумного шибера постепенно

уменьшалась скорость откачки бака, где располагался источник пучка. При этом напускаемый импульсным клапаном аргон не успевал полностью откачиваться в промежутках между импульсами источника пучка (около 30 с) до обычного остаточного уровня  $P \sim 6 \cdot 10^{-4}$  Па и генерация пучка происходила при повышенном давлении. Однако, при увеличении давления до величины  $P_{Ar} > 5 \cdot 10^{-3}$  Па возникало уменьшение длительности импульса пучка вследствие пробоя диода, при том, что скорость нарастания тока  $I_{FC}$  заметно не увеличивалась.

Из рис.7 видно, что в экспериментах с ЭОС№2 профиль плотности тока пучка неоднороден и имеет выраженный максимум на оси. В дополнительных экспериментах было установлено, что подобное распределение существует на протяжении всей длительности пучка. Картина оплавления поверхности коллектора также свидетельствует о концентрации плотности мощности пучка в приосевой области. По мнению авторов, качественное объяснение этого результата может быть дано в рамках механизма, изложенного ниже. Как уже говорилось ранее, в начальный период инжекции ( $\sim 0.02$  мс) зарядовая компенсация пучка отсутствует и около 90% его тока замыкается на анодную трубу дрейфа. Под действием высокоэнергетичных электронов происходит интенсивная десорбция газа с внутренней поверхности трубы и ионизация этого газа. Таким образом, в пространстве дрейфа и ускорения пучка формируется пучковая плазма с отрицательным потенциалом относительно анодного электрода. Образующийся при этом радиальный поток ионов приводит к возрастанию плотности анодной плазмы преимущественно вблизи оси системы, что вызывает уменьшение толщины ленгмюровского слоя вблизи катодной сетки в центральной её части.

Возникающее в этом месте усиление экстрагирующего электрического поля приводит к локальному росту эмиссии электронов из плазмы разряда, что может влиять на распределение токов во всей газоразрядной структуре и, в конкретном рассматриваемом случае, приводит к стягиванию разряда к оси. Отметим, что в рамках изложенной выше картины обратный поток ионов из ускоряющего промежутка имеет максимальную плотность на оси, что приводит к локальному увеличению плотности ионов эмиссионной плазмы и также способствует концентрации разряда вблизи оси. Более тщательное теоретическое рассмотрение вопросов, связанных с эмиссией электронов из плазмы, можно найти в работах других авторов [13–15].

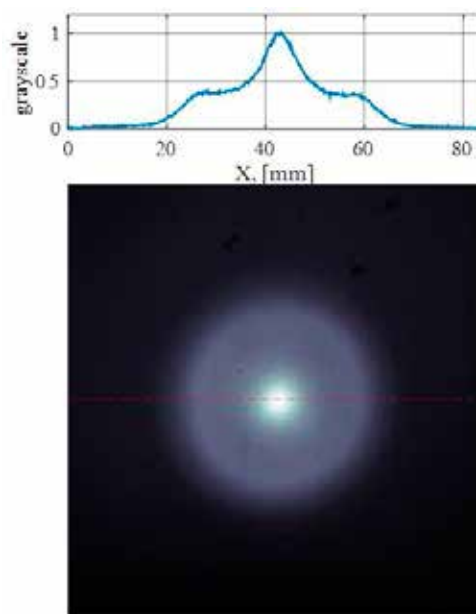


Рис. 6. Типичный рентгеновский отпечаток пучка и нормированные профили интенсивности свечения, полученные в электронном источнике с ЭОС №2.

## Заключение

Сравнивая две ЭОС с плазменными катодами необходимо отметить, что при работе электронного источника с ЭОС№1 профиль пучка имеет сравнительно однородное распределение плотности тока (рис. 5), а при работе с ЭОС№2 – существенное осевое увеличение тока

(рис. 6). Полученные профили пучка удовлетворительно согласуются с качественными исследованиями профиля пучка по его автографу на металлической пластине. Низкая неоднородность плотности тока при работе с ЭОС№1, вероятнее всего, связана с равномерной картиной линий напряженности электрического поля, проникающего из ускоряющего промежутка в анодную полость разряда. Необходимо отметить, что устойчивая работа источника электронов с ЭОС№1 наблюдается только в узком диапазоне параметров пучка, выход за пределы которого также приводит к снижению предельного энергосодержания пучка, что также связано с нарушением электронной оптики, приводящего к потерям пучка на экстрагирующем электроде.

В экспериментах с ЭОС\_№2 энергосодержание транспортируемого пучка было увеличено примерно в 1.8 раза. Однако, несмотря на достигнутое в этом случае повышение энерговклада пучка кроме наличия выраженного максимума тока пучка на оси источника экспериментально проявленным недостатком этой системы является затянутый ( $\approx 200 \mu\text{s}$ ) фронт тока  $I_{CF}$ , что связано, по-видимому, с медленным формированием «плазменного анода». Увеличение остаточного давления приводило к уменьшению длительности пучка вследствие пробоя диода.

Работа выполнена в рамках Комплексной программы №10 фундаментальных исследований СО РАН «Междисциплинарные интеграционные исследования»

## Литература

[1]. Koidan V.S., Arzhannikov A.V., Astrelin V.T. et al. // *Fusion Sci. Technol.* 2005. Т.47. №1Т. Р. 35-42.  
 [2]. М.К.А. Thumm, A.V. Arzhannikov, V.T. Astrelin, et al. // *J. Infrared Millim. Terahertz Waves.* 2014. Т.35. №1. Р. 81-90.

[3]. A. Beklemishev, A. Anikeev V. Astrelin, et al. // *Fusion Sci. Technol.* 2013. Т.63. №1Т. Р. 46-51.

[4]. A.A. Shoshin, A.S. Arakcheev, A.V. Arzhannikov, et al. // *Fusion Eng. Des.* 2017. Т.114. Р. 157-179.

[5]. Koval N.N., Kreindel Yu. E., Schanin P.M. // *Tech. Phys. Russ. J. Appl. Phys.* 1983. Т.53. №9. Р. 1846-1848.

[6]. Devyatkov V.N., Koval' N.N., Shchanin P.M. // *Tech. Phys. Russ. J. Appl. Phys.* 1998. V. 43. №1, P. 39-43.

[7]. Воробьев М.С., Девятков В.Н., Денисов В.В., Гамермайстер С.А., Коваль Н.Н., Сулакшин С.А., Шугуров В.В., Яковлев В.В. // *Труды IV Межд. Крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника»*. Улан –Удэ. 2012. С. 29-33.

[8]. Нгуен Бао Хынг, Т.В.Коваль, М.С. Воробьев // *Труды V Межд. Крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника»*. Улан –Удэ. 2015. С.45–50.

[9]. Davydenko V I, Morozov I I, Roslyakov G V and Savkin V.Y. 1987. *Instrum. Exp. Tech.* Т.29. Р. 6

[10]. Fiksel G., Almagri A.F., Craig D., Iida M., Prager S.C. and Sarff J.S. 1996. *Plasma Sources Sci. Technol.* Т. 5. Р. 78-83

[11]. В. В. Куркучеков, И.В. Кандауров, Ю.А. Трунев, И.А. Иванов. *Известия ВУЗов. Физика.* 2014. Т. 57. №11-3. С. 269-274

[12]. V.T. Astrelin, A.V. Arzhannikov, A.V. Burdakov, et al. *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* 2009. Т.50. Р.380.

[13]. Коваль, Н.Н. Эмиссионная электроника / Н.Н. Коваль, Е.М. Окс, Ю.С. Протасов, Н.Н. Семашко. – М: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. – 596 с.

[14]. А.В. Жаринов, Ю.А. Коваленко, И.С. Роганов, П.М. Терюканов // *ЖТФ.* 1986. Т.56. В.1. С. 66–71.

[15]. А.В. Жаринов, Ю.А. Коваленко, И.С. Роганов, П.М. Терюканов // *ЖТФ.* 1986. Т.56. Вып.4. С. 687–693.

# Кинетическая модель формирования объемного разряда на левой ветви кривой Пашена с катодным инициированием пробоя

А.В. Козырев, Ю.Д. Королев, Н.С. Семенюк

Институт сильноточной электроники СО РАН,  
634055 Томск, Россия

e-mail: kozyrev@to.hcei.tsc.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-21-25

На базе кинетического описания электронной компоненты плазмы в разряде низкого давления демонстрируется физический механизм формирования объемной структуры разряда с отрицательным анодным падением. Подробно показаны самосогласованные процессы генерации плазмы и формирования профиля электрического потенциала в промежутке после инжекции электронов с катодной поверхности. Показано, что накопление ионов в промежутке сопровождается формированием немонотонного распределения потенциала и последующего заполнения образовавшейся потенциальной ямы горячими термализованными электронами. Моделирование позволяет проследить за всеми деталями этого процесса, а также рассчитать время формирования разряда и функцию распределения электронов по энергиям в плазме.

## Введение

Объемный разряд низкого давления широко используется в разных технических устройствах, например, он является основой плазменных источников заряженных частиц [1-3]. Под разрядом низкого давления мы понимаем такую ситуацию, когда длина свободного пробега заряженных частиц (обычно имеются в виду электроны) превышает размеры разрядной системы или, по крайней мере, соизмерима с ними. Для одномерной плоской геометрии разрядного промежутка эта ситуация реализуется при произведениях давления на длину зазора  $pd$ , отвечающих левой ветви кривой Пашена (см. рис. 1), описывающей зависимость статического пробивного напряжения плоского промежутка  $V_t(pd)$ .

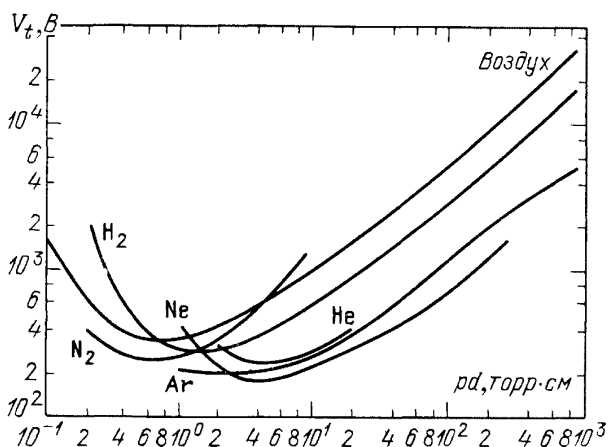


Рис. 1. Кривые Пашена для разных газов [4].

Разряд низкого давления имеет специфические черты, выделяющие его на фоне других видов разряда: коронного, тлеющего, дугового, разряда высокого давления. В частности, низкое давление газа в таком разряде требует нетривиальных методов его инициирования и поддержания. Одним из способов организации такого разряда является использование полых электродов, которые являются своего рода электростатическими ловушками, удерживающими электроны в объеме на время, необходимое для осуществления требуемого уровня ионизационного размножения. Другими словами, полые электроды заставляют электроны в разряде совершать длительные блуждания в объеме, совершая при этом ионизацию рабочего газа. Поэтому разряды низкого давления часто называют разрядами с осциллирующими электронами.

Часто в технических устройствах разряд низкого давления инициируют инжекцией плазмы в промежуток, к которому предварительно приложено напряжение источника. В качестве инициирующей плазмы обычно используют вспомогательный разряд по поверхности диэлектрика на катодном узле. В начале исследований такой системы поджига разряда полагали, что плазма вспомогательного разряда заполняет весь промежуток, формируя основную разряд в полости [5]. Но эксперименты



показали, что время формирования разряда низкого давления довольно слабо зависит от длины межэлектродного промежутка, а не обратно пропорционально его длине, как это следует в изложенной модели. Для того чтобы объяснить наблюдаемые времена формирования при промежутках в десятки сантиметров, необходимо было полагать скорость расширения плазмы вспомогательного разряда превышающей  $10^7$  см/с. Это заметно противоречит надежно измеренным скоростям расширения катодного факела в вакууме, лежащим в диапазоне  $\sim (2-4) \cdot 10^6$  см/с [6].

Объяснение этого расхождения удалось найти в рамках теоретической модели, предполагающей образования так называемого «горба потенциала» на стадии формирования разряда низкого давления с катодным иницированием [7]. Суть этого механизма состоит в следующем: электроны, эмитированные из плазмы вспомогательного разряда, двигаясь в приложенном поле к аноду промежутка в режиме близком к свободному пробегу, ионизируют разреженный газ, оставляя в промежутке ионы. Эти ионы, являясь сравнительно с электронами малоподвижными, накапливаются в объеме промежутка, постепенно все больше и больше искажая исходное распределение электрического потенциала. Начиная с некоторого момента, положительный заряд ионов приводит к появлению немонотонной зависимости потенциала. Другими словами, потенциал анода становится ниже максимального потенциала в промежутке, и часть инжектированных электронов отражается от отрицательного прианодного падения, попадая в электростатическую ловушку и совершая в ней осциллирующее движение. Начиная с этого момента, осциллирующие электроны начинают лавинообразно нарабатывать плазму, граница которой движется от точки максимального потенциала к катоду, обеспечивая на нем все большую плотность тока эмиссии.

В работе [7] была изложена одномерная аналитическая модель начальной стадии пробоя плоского промежутка, которая показала правильную закономерность времени формирования разряда как от длины промежутка, так и от давления газа. Но та модель не могла адекватно описать следующую стадию развития

пробоя – наработку плазмы в области горба потенциала и заполнение этой плазмой объема разрядного промежутка вплоть до формирования стационарной фазы разряда.

Цель настоящей работы состоит в моделировании стадии формирования разряда низкого давления на основе кинетической модели электронной компоненты плазмы, которая была ранее нами разработана применительно к разрядам высокого давления [8].

## Кинетическая модель разряда

Основное преимущество последовательного кинетического описания электронов на основе уравнения Больцмана состоит в том, что мы можем постоянно следить за эволюцией всего спектра электронов в разряде, самосогласованно учитывая влияние на него электрического поля и элементарных процессов столкновений электронов с атомами газа.

Здесь мы представим математическую модель для плоского одномерного диода с площадью электродов  $S$ , длиной  $d$ , заполненного азотом пониженного давления, включенного последовательно в цепь с источником напряжения  $U_0$  и балластным сопротивлением  $R$ .

Основное уравнение модели – это кинетическое уравнение Больцмана для плотности распределения электронов по скоростям  $f(x, v, t)$ :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{e}{m} E \frac{\partial f}{\partial v} = -Q_- + Q_+ + S_{sc}. \quad (1)$$

Здесь  $e$  – элементарный заряд,  $m$  – масса электрона,  $E(x, t)$  – напряженность электрического поля. Первое слагаемое  $Q_-$  в правой части (1) описывает процесс «гибели» электронов в данном элементе фазового пространства за счет неупругих электрон-атомных столкновений, второе слагаемое  $Q_+$  описывает «появление» электронов в элементе фазового пространства в этих же неупругих процессах, а третье слагаемое  $S_{sc}$  описывает влияние рассеивающих, в частности, упругих столкновений на функцию распределения.

Зная функцию распределения, можно рассчитать плотность тока электронов  $J_e$ :

$$J_e(x, t) = e \int_{-\infty}^{\infty} v f(x, v, t) dv. \quad (2)$$

Напряженность электрического поля можно рассчитать из уравнения сохранения плотности полного тока  $J_{tot}(t)$ , если условия задачи позволяют пренебречь током ионов по сравнению с током смещения. У нас на нестационарной стадии формирования пробоя, когда электрическое поле в промежутке быстро меняется, как раз такая ситуация. Поэтому эволюция электрического поля описывается уравнением:

$$\varepsilon_0 \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} = J_{tot}(t) - J_e(x,t). \quad (3)$$

А плотность полного тока разряда, в свою очередь, мы находим из уравнения Кирхгофа для электрической цепи:

$$J_{tot}(t) = \frac{1}{RS} \left( U_0(t) - \int_0^d E(x,t) dx \right). \quad (4)$$

Система интегро-дифференциальных уравнений (1)–(4) позволяет получить полностью самосогласованное описание кинетическое описание переноса электронов в разрядном промежутке с внешней цепью.

В рамках минимальной модели разряда мы ограничились учетом упругих и неупругих столкновений только двух типов. Неупругие столкновения электронов описывались реальными сечениями ударной ионизации атомов из основного состояния  $\sigma_{ion}$ , а упругие столкновения в одномерной задаче описывались реальным транспортным сечением  $\sigma^*$ . На рис. 2 показаны используемые нами зависимости этих сечений от энергии электрона  $\varepsilon$  для молекул азота [8].

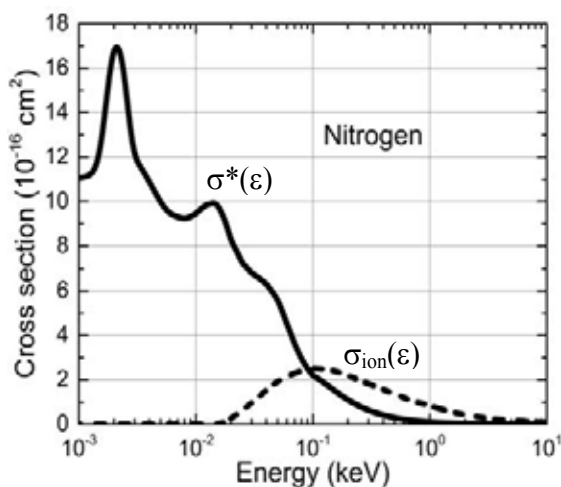


Рис. 2. Сечения электронных столкновений.

В рамках одномерной модели абсолютно корректно учесть влияние упругих столкновений невозможно, так как рассеяние представляет собой принципиально трехмерный процесс. Поэтому для учета рассеивающих процессов использовалось приближение «вперед-назад».

Неупругие процессы в форме ударной ионизации будем описывать следующим образом. Полагаем, что «первичный» электрон с кинетической энергией  $\varepsilon$  сталкиваясь с атомной частицей, порождает два «вторичных» электрона: медленный с энергией  $\varepsilon_s = I \cdot \ln(\varepsilon/I)$  и быстрый  $\varepsilon_f = \varepsilon - I(1 + \ln(\varepsilon/I))$ , где  $I$  – пороговая энергия реакции, то есть энергия ионизации атома. Это существенное упрощение реального процесса, в котором существует вероятностный разброс в энергиях вторичных электронов. Но мы пошли на это упрощение, так как оно позволяет принципиально верно описать сам процесс перераспределения кинетической энергии электрона во всем диапазоне ионизационных столкновений.

## Результаты моделирования пробоя плоского промежутка

Система уравнений (1)–(4) позволяет описывать разрядные процессы с очень широким кругом начальных условий: нестационарным профилем импульса напряжения источника питания  $U_0(t)$ , различным распределением начальных электронов  $n_0(x)$ , наличие потока инжектированных электронов на катоде  $j_{em}(t)$  с произвольным энергетическим спектром  $f_0(\varepsilon)$ .

Ниже мы ограничимся иллюстрацией результатов моделирования ситуации, которая ранее уже была предметом наших исследований [7]. Речь идет о плоском промежутке с предварительно поданным постоянным напряжением на аноде, а инициирование разряда происходит за счет мгновенного появления в катодной плоскости источника с неограниченной эмиссионной способностью электронов.

Численные параметры задачи, для которой получены приведенные ниже иллюстрации, были такие: длина промежутка 0.5 см, давление азота 5 Па, напряжение источника питания 10 кВ, произведение балластного сопротивления на площадь электродов  $RS = 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$

(произведение входит в уравнение цепи (4)). При таких величинах плотность тока вакуумного диода с ограничением тока пространственным зарядом электронов (ток Чайльда-Ленгмюра)  $9,3 \text{ A/cm}^2$ , поэтому на катодной поверхности задавалась концентрация электронов с температурой 2 эВ на уровне, обеспечивающем плотность эмиссионного тока в 100 раз выше этого значения.

На рис. 3 показаны рассчитанные распределения электрического потенциала в промежутке для четырех характерных моментов развития пробоя после начала инжекции электронов на катоде (на оси абсцисс координата в см), на каждой картинке указан ток разряда в это время.

На рис. 4 приведены соответствующие этим же моментам времени портреты электронной плотности распределения на фазовой плоскости координата–импульс. Положительные импульсы отвечают прямому движению электронов, а отрицательные импульсы описывают электроны, рассеянные назад в результате упругих столкновений. Справа показана шкала величины функции в логарифмическом масштабе (например, плотность «15» соответствует  $10^{15} \text{ м}^{-3}$ /единицу скорости).

Как видно, уже к первой наносекунде в промежутке сформировалось распределение потенциала, характерное для вакуумного диода, работающего в режиме ограничения тока пространственным зарядом. Ток немного превышает ленгмюровский, потому что уже сформировался виртуальный катод, и эффективная длина промежутка немного сократилась.

На фазовом портрете этот участок вблизи катода хорошо виден: там велика плотность электронов и из этого места электронный пучок летит к аноду в режиме свободного пролета. За счет ионизационных столкновений в спектре электронов присутствует небольшое количество электронов всех энергий (от нуля до величины ускоряющего потенциала в данной точке).

Из-за того, что сечения столкновений имеет максимальные величины в области сравнительно малых энергий (до 100 эВ), вблизи катода обратно рассеянных электронов много, а в прианодной области их на несколько порядков меньше.

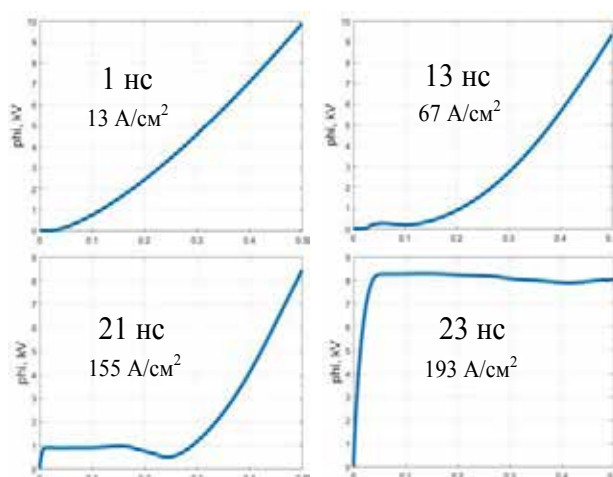


Рис. 3. Распределения электрического потенциала в промежутке в различные моменты времени.

К моменту времени 13 нс из-за ионизации газа быстрыми электронами пучка плотность тока разряда достигает  $67 \text{ A/cm}^2$ , и в области максимальной концентрации ионов начинает формироваться локальный максимум потенциала, в области которого появляются захваченные электроны (хорошо видны на фазовом портрете)

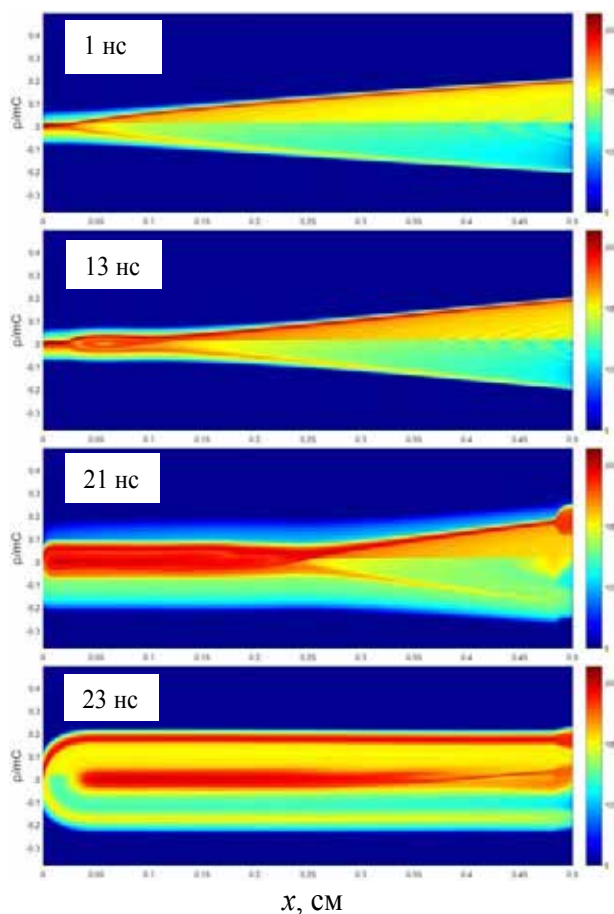


Рис. 4. Фазовые портреты плотности электронной функции распределения в промежутке

К моменту 21 нс граница области электростатической ловушки, заполненной электронами и ионами плазмы и заряженной до потенциала 1 кВ, продвинула виртуальный катод до середины промежутка. Ток разряда ( $155 \text{ А/см}^2$ ) вырос более чем на порядок по сравнению с ленгмюровским.

После этого очень быстро, к 23 нс плазма заполняет весь объем промежутка, формируя традиционный потенциальный рельеф разряда низкого давления с отрицательным анодным падением. При этом на фазовом портрете хорошо видна структура энергетического спектра такого разряда: имеется пучок электронов, ускоренный в области прикатодного падения до приложенного потенциала, и большая группа термализованных (плазменных) электронов с температурой в десятки эВ. Приложенный потенциал немного ниже начального из-за падения напряжения на балластном сопротивлении.

## Выводы

Разработанная теоретическая модель одномерного разряда низкого давления, базирующаяся на последовательном кинетическом описании электронной компоненты плазмы, позволяет в деталях описать весь процесс формирования такого разряда, исходя из первых принципов.

Моделирование, подтвердив в целом ранее сформулированные закономерности такого процесса, позволяет корректно получить основные количественные характеристики разряда в широком диапазоне условий задачи.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант РНФ 14-19-00139).

## Литература

[1] Крейнделъ Ю.Е. Плазменные источники электронов. М.: Атомиздат, 1977. – 144 с.

[2] Окс Е.М. Источники электронов с плазменным катодом. Томск: Изд-во НТЛ, 2005. – 216 с.

[3] Семенов А.П. Пучки распыляющих ионов: получение и применение. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1999. – 207 с.

[4] Райзер Ю.П. Физика газового разряда. Долгопрудный: Изд. дом Интеллект, 2009. – 736 с.

[5] Коваль Н.Н., Крейнделъ Ю.И., Литвинов Е.А. и др. // ДАН СССР. 1988. Т. 300. С. 1108.

[6] Kozyrev A. V., Korolev Yu. D. *et al.* // J. of Appl. Phys. 1993. V.74. P. 5366.

[7] Кожевников В.Ю., Козырев А.В., Семенюк Н.С. // Известия вузов. Физика. 2017. Т. 60. № 8. С.148.

[8] Yukikazu Itikawa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. V. 35. No. 1. P. 31–53.



# Плазменные сеточные катоды на основе контрагированного дугового разряда для генерации импульсного интенсивного низкоэнергетического электронного пучка в плазмонаполненном диоде с продольным магнитным полем

*В.Н. Девятков, Н.Н. Коваль*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники  
Сибирского отделения Российской академии наук  
Россия, 634055, Томск, e-mail: vlad@opee.hcei.tsc.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-26-31

Рассмотрены требования к элементам электронного источника, генерирующего импульсный (с длительностью импульсов десятки-сотни мкс) интенсивный (сотни ампер) низкоэнергетический (десятки кэВ) электронный пучок. Представлены плазменные сеточные катоды на основе дугового контрагированного разряда, предназначенные для работы в условиях наличия неоднородного магнитного поля величиной до 35 мТл, проникающего в газоразрядную систему плазменного катода из области формирования и транспортировки электронного пучка. Описаны модернизированные конструкции разрядных систем плазменных сеточных катодов и достигнутые результаты по генерации электронного пучка в газонаполненном диоде с плазменным анодом, работающим в продольном магнитном поле величиной до 0.1 Тл и обеспечивающим получение электронного пучка с длительностью импульсов тока 20-350 мкс, амплитудой тока 20-400 А, энергий электронов 5-25 кэВ и рабочим диаметром 20-60 мм, который может быть использован для проведения процессов модификации поверхности материалов и изделий импульсным электронным пучком с целью изменения их эксплуатационных свойств.

## Введение

Электронные пучки используются для решения многих задач как в технологической области, так и при проведении научных исследований. Традиционными областями использования интенсивных электронных пучков являются электронно-лучевая сварка, термическая обработка, получение мощного электромагнитного излучения (от рентгеновского до СВЧ), модификация поверхности материалов импульсным электронным пучком [1-3]. В последнем случае использование низкоэнергетических электронных пучков может быть более эффективным как с точки зрения снижения сложности изготовления и стоимости высоковольтного оборудования установок электронно-лучевой обработки материалов и изделий, так и с точки зрения снижения требований к элементам защиты от рентгеновского излучения. Однако использование низкоэнергетического пучка (с энергией электронов до нескольких десятков кэВ), но обеспечивающего необходимый для обработки поверхности

материалов энерговклад (десятки Дж/см<sup>2</sup>) за один импульс тока пучка, определяет специфические требования к элементам электронного источника. Транспортировка относительно сильноточного (сотни ампер) низкоэнергетического электронного пучка может быть осуществлена только при его стабилизации в ведущем магнитном поле и ионной нейтрализации его пространственного заряда. Использование плазмонаполненного высоковольтного диода для генерации и транспортировки электронного пучка может обеспечить как режим его зарядовой нейтрализации, так и, за счет использования плазменного анода (без “физического” электрода), повысить электрическую прочность ускоряющего зазора. Особые требования предъявляются к катоду электронного источника, который должен работать при наличии в пространстве дрейфа пучка плазмы, значительного обратного ионного тока на катод и при этом формировать пучок с длительностью импульсов от десятков до сотен (и более) мкс. В качестве такого катода может быть использован

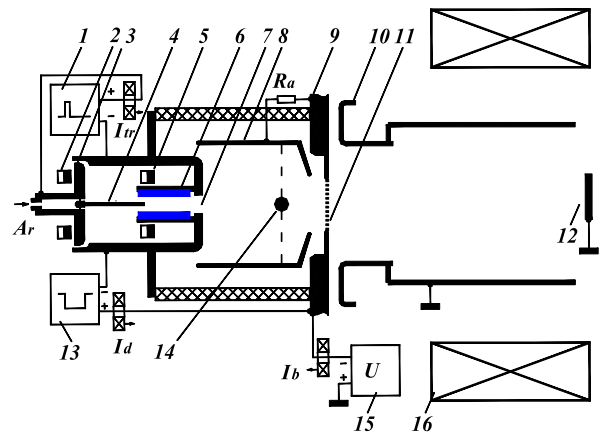
плазменный катод с разрядной системой на основе дугового разряда низкого давления, в котором стабилизация границы эмиссионной плазмы осуществляется мелкоструктурной металлической сеткой. Однако необходимо учитывать то обстоятельство, что использование продольного магнитного поля, транспортирующего электронный пучок, может осложнить задачу создания газоразрядной системы плазменного катода, генерирующей эмиссионную плазму.

В данной работе приводится описание плазменных катодов на основе одно- и многоканального контрагированного дугового разряда, разработанных для работы в составе электронного источника серии "СОЛО" [4, 5], используемого в ряде установок [6-9].

#### Катод на основе контрагированного дугового разряда

В источниках "СОЛО", для генерации эмиссионной плазмы в плазменном катоде используется двухступенчатая газоразрядная система на основе дугового контрагированного разряда, инициируемого дополнительным разрядом в скрещенных электрическом и магнитном полях. Длительное время (> 10 лет) используются катодные узлы [4], основным недостатком которых является ограниченный, вследствие обрывов в канале контрагирования, максимальный рабочий ток разряда. В [9, 10] описывается катодный узел, в котором за счет увеличения диаметра канала, через который горит дуговой разряд, максимальный ток разряда был увеличен до 300 А, а понижение стабильности инициирования основного разряда компенсируется использованием инициирующего разряда на основе отражательного разряда. На рис. 1 представлена конструкция плазменного катода, выполненного на основе нового катодного узла, являющегося модификацией [4]. В катодную полость диаметром 45 мм и длиной 75 мм был введен анодный электрод 4 (диаметр 2 мм, длина 35 мм) и магнит 5 для улучшения зажигания инициирующего

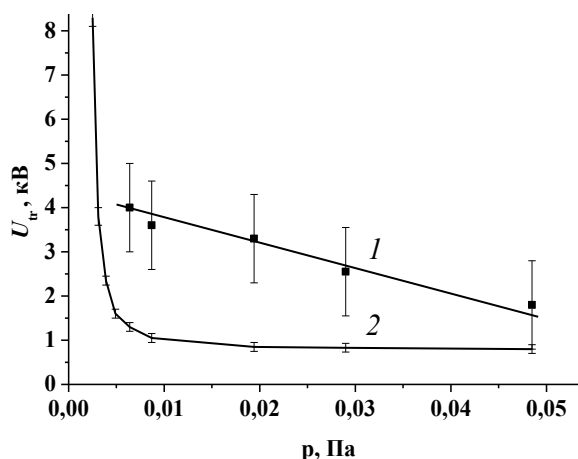
разряда, что позволило увеличить диаметр канала контрагирования разряда 7 до 10-12 мм. Длина канала составляет 12 мм. На рис. 2 приведены зависимости напряжения зажигания инициирующего разряда от величины давления  $p$  рабочего газа (Ar), в вакуумной камере. При использовании кольцевого магнита 2 с максимальной индукцией магнитного поля до 0.1 Тл и магнита 5 с индукцией до 0.05 Тл наблюдался значительный разброс напряжения зажигания в разных импульсах ( $I$  на рис. 2). Зависимость 2 (рис. 2) получена при использовании магнитов 2, 5 с индукцией 0.1 Тл. В этом случае наблюдалось стабильное зажигание инициирующего разряда и можно отметить, что напряжение зажигания в рабочем диапазоне давлений электронного источника (~ 0.015-0.05 Па) не превышало 1 кВ и было ниже чем в [10]. Амплитуда тока инициирующего разряда в этой серии экспериментов  $I_{tr} = 8$  А.



**Рис.1.** Электродная схема плазменного катода на основе контрагированного дугового разряда. 1, 13 – источники электропитания инициирующего и основного разрядов, 2, 5 – постоянные кольцевые магниты, 3, 4 – анод инициирующего разряда, 6 – катод разрядов, 7 – канал контрагирования разряда, 8 – анодная вставка, 9 – анод основного разряда, 10 – ускоряющий электрод и труба дрейфа пучка, 11 – эмиссионное сеточное окно, 12 – коллектор, 14 – корректирующий электрод, 15 – источник ускоряющего напряжения, 16 – соленоид магнитной системы.  $R_a = 51$  Ом.

Основной дуговой разряд горит с магниевой (Mg) вставки катода 6 (внутренний диаметр 10 мм, длина 35 мм) через канал 7 на эмиссионный электрод 9.

Для этого плазменного катода диаметр эмиссионного сеточного окна 11 составлял 40 мм, а диаметр отверстия в электроде  $\delta$  (перед эмиссионной сеткой) 50 мм. Так как горение разряда происходит в магнитном поле, проникающем в газоразрядную систему из области транспортировки электронного пучка, то при использовании одного канала, контрагирующего разряд, не удается обеспечить нужное распределение плотности эмиссионной плазмы около эмиссионной сетки большого диаметра. Частично распределение плотности тока разряда по поверхности эмиссионной сетки может быть скорректировано при использовании перераспределяющего (корректирующего) электрода 14 [5].

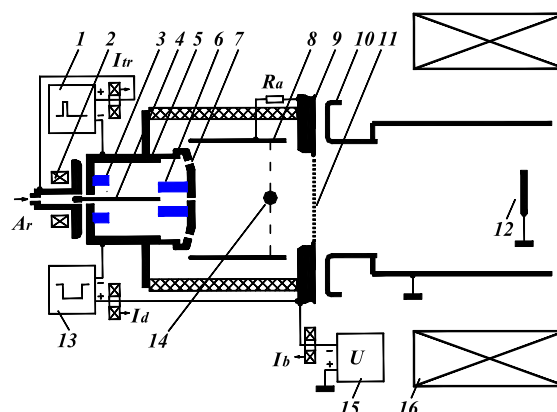


**Рис.2.** Зависимости напряжения зажигания иницирующего разряда  $U_{гр}$  от давления  $p$  (Ar) в вакуумной камере установки при использовании магнита 5 с индукцией 0.05 Тл (1) и 0.1 Тл (2).

### Катод с мультиконтрагированным дуговым разрядом

В [12, 13] была описана разрядная система плазменного катода на основе мультиканального контрагированного дугового разряда для генерации осесимметричного (круглого) электронного пучка, а в [14] подобная разрядная система была использована для генерации ленточного электронного пучка. На рис. 3 представлен плазменный катод на основе многоканального разряда. Для снижения задержки зажигания основного разряда, в конструкцию [13] был введен дополнительный Mg- катод 6 (длиной 15

мм, внешним и внутренним диаметром 18 и 10 мм соответственно). Использование в разрядной системе нескольких каналов, через которые горит основной разряд (восьми  $\varnothing 6.5$  мм, расположенных по окружности  $\varnothing 55$  мм, и одного центрального  $\varnothing 3$  мм) позволило использовать эмиссионную сетку с диаметром до 60 мм и обеспечить за счет выбора величины магнитного поля необходимое распределение плотности разрядного тока по её сечению, позволяющее получить электронный пучок увеличенного диаметра.



**Рис. 3.** Электродная схема плазменного катода на основе мультиконтрагированного дугового разряда. 1, 13 – блоки питания разрядов, 2 – магнит, 3 – Mg-катод, 4 – анод иницирующего разряда, 5 – корпус катодного узла ( $\varnothing 55$  мм, длина 63 мм), 6 – дополнительный Mg-катод, 7 – контрагирующие каналы, 8 – анодная вставка ( $\varnothing 80$  мм, длина 80 мм), 9 – анод основного разряда, 10 – ускоряющий электрод и труба дрейфа пучка, 11 – эмиссионное сеточное окно, 12 – коллектор, 14 – корректирующий электрод, 15 – источник ускоряющего напряжения, 16 – соленоид магнитной системы.

### Параметры плазменных катодов в режиме эмиссии электронного пучка

Газоразрядные системы плазменных катодов (рис. 1, 3) при указанной геометрии электродов способны обеспечивать разрядные токи с верхним пределом не менее 400 А при напряжении горения разряда 30-100 В (в зависимости от амплитуды тока разряда и величины давления рабочего газа). Увеличение максимального разрядного тока рассматриваемых систем было достигнуто прежде всего за счет увеличения диаметра

каналов через которые проходит ток разряда. Ток дугового разряда в основном замыкается на эмиссионную сетку и часть электрода 9. Ток анодной вставки 8 равный  $I_a = 0.4-1$  А ограничивается, вероятно, в основном возникновением падения напряжения на сопротивлении  $R_a$  (20-50 В относительно анода 9).

В режиме извлечения с плазменных катодов электронного пучка задача достижения максимальной прочности ускоряющего зазора и получения максимальной амплитуды тока электронного пучка до  $I_b = 400$  А была решена путем использования в катодах эмиссионной сетки с уменьшенным размером ячейки  $0.15 \times 0.15$  мм (ранее использовалась сетка  $0.33 \times 0.33$  мм). Режим генерации пучка в диоде с плазменным анодом, формирующемся за счет ионизации рабочего газа самим электронным пучком, в значительной мере зависит от давления рабочего газа. Это связано как с установлением границы анодной плазмы, так и с процессами в плазменном катоде около эмиссионной сетки.

На рис. 4 приведены осциллограммы токов и напряжения на разрядном промежутке  $U_d$  первого катода (рис. 1). При низком давлении ток пучка  $I_b$  может составлять менее 0.5 от тока разряда  $I_d$  (рис. 4 а) и наблюдаются колебания на осциллограммах токов  $I_b$ ,  $I_d$  и напряжения  $U_d$ . При увеличении расхода газа и соответственно повышении рабочего давления (рис.4 б) происходит как уменьшение уровня шумов, так и постепенное переключение тока разряда с анодно-сеточного электрода в ячейки эмиссионной сетки (в ускоряющий промежуток). При относительно больших токах ( $\geq 300$  А) колебания на токе пучка наблюдаются и при повышении давления, но становятся более низкочастотными. Колебания на токе пучка связаны, вероятно, с движением плазменного анода, изменением ионного тока на катод и параметров плазмы около эмиссионной сетки. Подобный режим наблюдался, например, в [15].

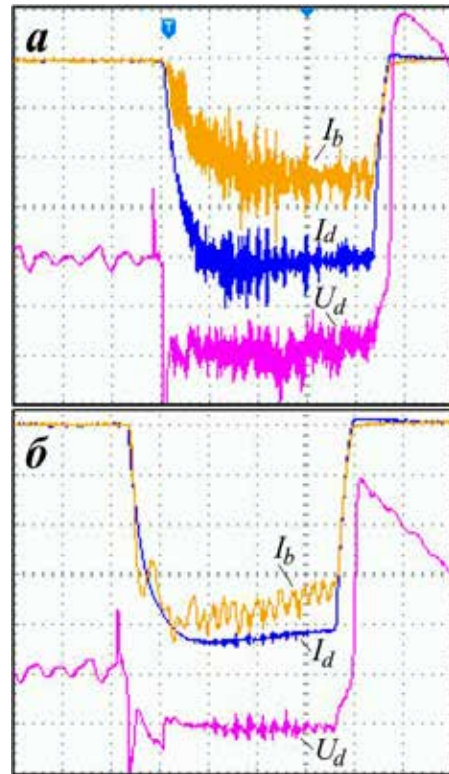


Рис. 4. Осциллограммы токов  $I_d$ ,  $I_b$  и напряжения  $U_d$  для катода по схеме рис. 1 при  $p = 0.015$  Па (а) и  $p = 0.05$  Па (б). Масштаб: 100 А/дел., 50 мкс/дел., 40 В/дел.

На рис.5 приведены осциллограммы для второго катода (по схеме рис.3).

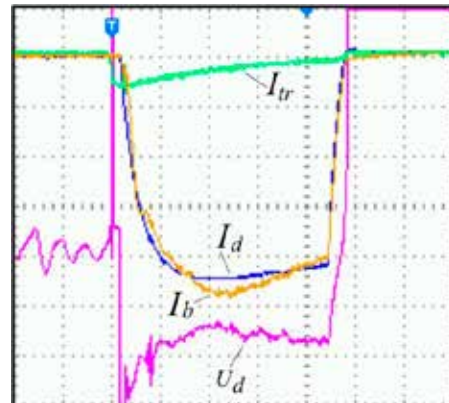
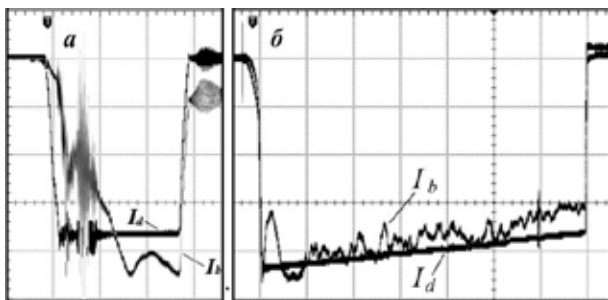


Рис. 5. Осциллограммы токов  $I_{tr}$ ,  $I_d$ ,  $I_b$  и напряжения  $U_d$  для катода по схеме рис. 3 при  $p = 0.025$  Па. Масштаб: 100 А/дел (10 А/дел для  $I_{tr}$ ), 50 мкс/дел., 40 В/дел.

При подключении основного разряда к источнику электропитания по характеристикам близкого к источнику тока и обеспечивающего длительность фронта тока  $I_d$  не более 5 мкс [9], получены импульсы токов разряда и пучка с амплитудой до 400 А, максимальной длительностью импульсов токов до  $\tau = 350$  мкс при

ускоряющем напряжении до  $U=20$  кВ (рис. 6 а, б).



**Рис. 6.** Осциллограммы токов  $I_a$ ,  $I_b$  для катода конструкции по схеме рис. 3 и источником питания основного разряда на основе индуктивного накопителя. Масштаб: 100 А/дел., 10 мкс/дел. (а) и 50 мкс/дел. (б).

### Заклучение

Рассмотренные плазменные катоды позволяют формировать низкоэнергетический (5-25 кэВ) импульсный (20-350 мкс) электронный пучок с максимальной амплитудой тока  $\geq 400$  А. Рабочий диаметр пучка составляет 20-30 мм для первого катода (рис. 1) и до 50-60 мм при работе со второй мультисканальной разрядной системой (рис. 3). Несмотря на менее стабильное инициирование основного разряда и возможное неоднородное горение основного разряда через несколько каналов контрагирования, определяемое относительно малой крутизной вольтамперной характеристики разряда в области контрагирующих отверстий, вторая система может обеспечивать как эмиссию пучка с увеличенным начальным диаметром, так и коррекцию распределения плотности тока разряда по диаметру эмиссионной сетки. Уменьшение плотности тока эмиссии в центральной части пучка позволяет получить даже при отсутствии дополнительного перераспределяющего электрода (14 рис. 3) неравномерность распределения плотности энергии на коллекторе менее  $\leq 10\%$  [13].

Использование эмиссионной сетки с более мелкой ячейкой (размером 0.15x0.15 мм) привело к снижению эффекта изменения напряжения на межэлектродном промежутке основного разряда  $U_d$  [16], возникающего за счет повышения

потенциала плазмы относительно эмиссионно-сеточного электрода и проникновения положительного потенциала из ускоряющего промежутка высоковольтного диода через ячейки сетки в разрядную систему при наличии большого ионного потока на плазменный катод. Это в значительной мере позволило увеличить максимальный рабочий ток пучка. Снижение тока пучка, происходящее за счет снижения коэффициента извлечения (отношения тока эмиссии к току разряда) при использовании сетки с меньшим размером ячейки, можно скомпенсировать увеличением рабочего давления. Ток пучка растет в этом случае как за счет увеличения концентрации плазмы в плазменном катоде и изменения условий сеточной стабилизации ее границы, так и частично за счет увеличения той доли пучка, которую вносит процесс вторичной ионно-электронной эмиссии с плазменного катода [17].

Достигнутый уровень амплитуды тока пучка (ограниченный использованными источниками электропитания разряда) вероятно не является предельным, так как плотность эмиссионного тока при  $I_b = 400$  А и эмиссионной сетке  $\varnothing 4$  см составляла  $j \sim 30$  А/см<sup>2</sup>, а в условиях экспериментов [14] сетка с такой же ячейкой позволяла обеспечить плотность тока эмиссии до 120 А/см<sup>2</sup>.

Увеличение максимальной амплитуды тока пучка важно для получения необходимой плотности энергии пучка при увеличении его сечения или использовании импульсов с уменьшенной длительностью. Плотность энергии в электронном пучке после его транспортировки в продольном магнитном поле, достигающая нескольких десятков Дж/см<sup>2</sup> для импульсов короткой длительности (десятки мкс) и более 100 Дж/см<sup>2</sup> за импульс (при длительности сотни мкс), достаточна для проведения модификации поверхностного слоя широкого круга материалов и изделий. Обеспечивая возможность воздействия импульсным электронным пучком в широком диапазоне изменения его



параметров (как по длительности, так и по величине энергии) электронный источник с описанными плазменными катодами позволяет проводить как научные исследования процессов модификации поверхности материалов и изделий, так и проводить разработку оптимальных технологических процессов на основе их результатов.

*Работа поддержана грантом  
Российского научного фонда (проект №14-29-00091).*

## Литература

1. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке // Известия ВУЗов. Физика. 2008. Т. 51, N 5. С. 60-70.
2. Озур Г.Е., Проскуровский Д.И., Карлик К.В. Источник широкоапертурных низкоэнергетических сильноточных электронных пучков с плазменным анодом на основе отражательного разряда // ПТЭ. 2005. № 6. С. 58-65.
3. Engelko V., Yatsenko B., Mueller G., Bluhm H. Pulsed electron beam facility (GESA) for surface treatment of materials // Vacuum. 2001. 62. P. 211-216.
4. Коваль Н.Н., Девятков В.Н., Григорьев С.В., Сочугов Н.С. Плазменный источник электронов «СОЛО» // Труды II международного Крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника», г. Улан-Удэ, 17-24 июня 2006 г., С. 79-85. ([http://ipms.bscnet.ru/conferenc/krnd\\_sem/doc-2/Devyatkov.pdf](http://ipms.bscnet.ru/conferenc/krnd_sem/doc-2/Devyatkov.pdf))
5. Девятков В.Н., Коваль Н.Н. Модернизация конструкции и оптимизация режимов работы электронного источника с сеточным плазменным катодом // Труды V международного Крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника» (г. Улан-Уде, Россия). 2015. С. 122-130. ([http://ipms.bscnet.ru/conferenc/krnd\\_sem/2015pub.pdf](http://ipms.bscnet.ru/conferenc/krnd_sem/2015pub.pdf))
6. Koval N.N., Sochugov N.S., Devyatkov V.N., Grigoriev S.V., Arslanov I.R., Mikov A.V., Podkovyrov V.G., and Kensuke Uemura. Automated Power-complex for Pulse Surface Treatment of Materials by Electron Beam // Proc. 8th Intern. Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, Tomsk, 2006, P. 51-54.
7. Grigoriev S.V., Devyatkov 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. Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, Tomsk, 2008, P. 19-32.
8. Григорьев С.В., Девятков В.Н., Миков А.В., Москвин П.В., Тересов А.Д. Электронно-пучковая установка «СОЛО-М» для модификации поверхности металлических и металлокерамических материалов // Известия ВУЗов. Физика. 2014. Т. 57. №11/3. С. 58-62.
9. Devyatkov V.N., Ivanov Y.F., Krysina O.V., Koval N.N., Petrikova E.A., Shugurov V.V. Equipment and processes of vacuum electron-ion plasma surface engineering // Vacuum. 2017. Vol. 143. P. 464-472.
10. Devyatkov V.N., Vorobyov M.S., Koval N.N., Shugurov V.V. Modernization of cathode assemblies of electron sources based on low pressure arc discharge // Journal of Physics: Conference Series, 2015. 652. P. 012066-012071.
11. Девятков В.Н., Коваль Н.Н. Импульсный электронный источник с плазменным сеточным катодом и продольным магнитным полем для модификации поверхности материалов и изделий // Известия ВУЗов. Физика. 2017. Т60. № 9. С. 44-48.
12. Devyatkov V.N., Koval N.N. Electron beam formation in a grid plasma cathode electron source based on a low-pressure constricted arc in an inhomogeneous magnetic field // Известия ВУЗов. Физика. 2016. №.9/2. С. 49-52.
13. Девятков В.Н., Коваль Н.Н. Плазменный сеточный катод на основе контрагированного дугового разряда низкого давления в неоднородном магнитном поле // Известия ВУЗов. Физика. 2017. № 10/2. С. 32-38.
14. Девятков В.Н., Коваль Н.Н. Плазменный катод для формирования ленточного импульсного электронного пучка, транспортируемого в продольном магнитном поле // Сборник материалов и докладов 2-ой Международной конференции «Электронно-лучевая сварка и смежные технологии», 14-17 ноября 2017 г., Москва, Россия, М.: МЭИ. С. 161-174. (<http://ebw2017.mpei.ru/Documents/Сборник трудов конференции EBW2017.pdf>)
15. Гаврилов Н.В., Каменецких А.С. Автоколебательный режим генерации электронного пучка в источнике с сетчатым плазменным эмиттером // ЖТФ. 2013. Т.83 Вып.10. С. 32-37.
16. Devyatkov V.N. and Koval N.N. Effect of electron extraction from a grid plasma cathode on the generation of emission plasma // Journal of Physics: Conference Series. 2014. 552. P. 012014-012019. (<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/552/1/012014/pdf>)
17. Koval N.N., Grigoryev S.V., Devyatkov V.N., Teresov A.D., Schanin P.M. Effect of Intensified Emission During the Generation of a Submillisecond Low-Energy Electron Beam in a Plasma-Cathode Diode // IEEE Transactions on Plasma Science. 2009. V.37. №10. P. 1890-1896.

# Биполярные потоки с зарядовой и токовой компенсацией

М.А. Завьялов, Т.М. Сапронова, В.А. Сыровой

ВЭИ – филиал ФГУП «РФЯЦ – ВНИИТФ» им. академика Е.И. Забабахина  
111250 Москва, Россия  
E-mail: sapron0109@mail.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-32-38

Рассмотрены одномерные потоки заряженных частиц с противоположными знаками зарядов, движущихся в одном направлении: электронный диод (или диод с отрицательными ионами), простреливаемый положительными ионами; ионный диод, пронизываемый релятивистскими электронами. Исследованы варианты с различной степенью компенсации пространственного заряда на выходе из диода, а также случай полной компенсации по заряду, току и магнитному полю.

## Введение

Интерес к биполярным электронно-ионным потокам со встречным движением компонент после классической работы И.Лэнгмюра [1] привел к рассмотрению одномерных нерелятивистских течений в цилиндрическом и сферическом диодах [2] с экспериментальной апробацией результатов [3], исследованию различных режимов плоского диода в униполярном и биполярном вариантах с дополнительной инжекцией ионов с плоскости между анодом и катодом [4], изучению влияния ненулевой начальной скорости при произвольных условиях инжекции на электродах и встречном движении компонент [5]. Последние по времени работы посвящены исследованию эффекта релятивистских скоростей электронов [6], режима "ионного фонтана" [7] и случаю расходящегося электронного потока в цилиндрическом и сферическом биполярных диодах [8].

В режиме "ионного фонтана" для ионов имеет место двухпоточный режим: между катодом и плоскостью отражения ионы, тормозясь, движутся в положительном направлении и равный им по интенсивности ионный поток, ускоряясь, возвращается к катоду. При начальной энергии ионов, превышающей энергию электронов на аноде, отражение не реализуется и, начиная с плоскости анода, можно говорить об условиях компенсации электронно-ионного пучка.

Несколько расширив обычное понятие биполярного потока как встречного движения электронов и ионов, будем

определять этим термином течение, образованное двумя видами частиц с противоположным знаком заряда (например, отрицательными и положительными ионами) вне зависимости от направления их движения. Работа посвящена рассмотрению одномерных режимов, когда диод с одним видом частиц простреливается плотным потоком зарядов противоположного знака при возможных комбинациях ролей компонент: электронный диод, пронизываемый ионами; ионный диод, пронизываемый электронами; диод, в котором электроны заменены отрицательными ионами.

Рассмотрение ведется в безразмерных переменных (символы с чертой, которая в дальнейшем опускается), позволяющих исключить все физические константы системы СИ:

$$\begin{aligned}\bar{r} &= \frac{r}{L_*}, \quad \bar{v} = \frac{v}{V_*}, \quad \bar{\varphi} = \frac{\varphi}{(V_*^2/\eta_e)}, \\ \bar{\rho} &= \frac{\rho}{(\varepsilon_0 V_*^2/\eta_e L_*^2)}, \\ \bar{J} &= \frac{J}{(\varepsilon_0 V_*^3/\eta_e L_*^2)},\end{aligned}\tag{1}$$

где проведенные нормировки соответствуют расстоянию, скорости, потенциалу, плотности пространственного заряда и плотности тока;  $\eta_e = e/m$ ,  $\varepsilon_0$  – удельный заряд электрона и диэлектрическая проницаемость вакуума;  $L_*$ ,  $V_*$  – характерные значения длины и скорости. В качестве  $L_*$

удобно выбрать расстояние катод-анод, а  $V_*$  в нерелятивистском случае связать с потенциалом анода  $\varphi_A$ :

$$V_*^2 = \eta_e \varphi_A. \quad (2)$$

При релятивистских энергиях  $V_* = c$ .

### 1. Инжекция ионов из-за катода

*Уравнения пучка.* Эмиссия электронов с плоскости  $z=0$  происходит в режиме ограничения пространственным зарядом ( $\rho$ -режим), ионы инжектируются из-за катода с энергией, соответствующей потенциалу

$$\varphi_i = \varphi_A + \varphi_\Delta. \quad (3)$$

Уравнения пучка в переменных (1) сводятся к соотношению для потенциала  $\varphi$ :

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} = \frac{J_e}{\sqrt{2\varphi}} - \frac{J_i}{\sqrt{2\mu(1+\varphi_\Delta - \varphi)}}. \quad (4)$$

Двукратное интегрирование с выполнением условий  $\rho$ -режима при  $z=0$  ( $\varphi = \varphi' = 0$ ) приводит к следующему результату

$$\frac{1}{2} \left( \frac{d\varphi}{dz} \right)^2 = J_e \left\{ \sqrt{2\varphi} + \alpha \left[ \sqrt{2(1+\varphi_\Delta - \varphi)} - \sqrt{2(1+\varphi_\Delta)} \right] \right\},$$

$$\sqrt{2J_e} z = \int_0^\varphi \frac{dt}{\sqrt{\sqrt{2t} + \alpha \left[ \sqrt{2(1+\varphi_\Delta - t)} - \sqrt{2(1+\varphi_\Delta)} \right]}}, \equiv I(\varphi; \varphi_\Delta);$$

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{\mu}} \frac{J_i}{J_e}. \quad (5)$$

*Электронный диод, полная компенсация.* Условие компенсации по пространственному заряду  $\rho_e = \rho_i$  при  $z=1$ ,  $\varphi=1$  имеет вид

$$\frac{J_e}{\sqrt{2}} = \frac{J_i}{\sqrt{2\mu\varphi_\Delta}}, \quad \alpha = \sqrt{\varphi_\Delta}. \quad (6)$$

Дополнительное требование равенства скоростей  $v_e = v_i$ , а, следовательно, и плотностей токов  $J_e = J_i$ , определяет значение  $\varphi_\Delta$ :

$$\varphi_\Delta = \frac{1}{\mu}. \quad (7)$$

Это условие может быть реализовано только для низкоэнергетических электро-

нов (энергия порядка 100 эВ при энергии ионов водорода 180 кэВ).

Из формул (6) следует величина электронного тока

$$J_e = \frac{1}{2} I^2(1; \varphi_\Delta). \quad (8)$$

Достижение высокого значения коэффициента усиления электронного тока  $K_e$  не представляется целью в рассматриваемой задаче в отличие от подхода [1–8]. Главной темой являются условия компенсации по заряду и току. В таблице приведены значения функции  $I(1; \varphi_\Delta)$ , на рис. 1, 2 и 3 – зависимости  $I(1; \varphi_\Delta)$ ,  $K_e(\varphi_\Delta)$  и  $J_i(\varphi_\Delta)/\mu$ .

Таблица функции  $I(1; \varphi_\Delta)$

$\varphi_\Delta$	$I$	$\varphi_\Delta$	$I$	$\varphi_\Delta$	$I$	$\varphi_\Delta$	$I$
0.1	1.190	0.7	1.272	1.6	1.306	4.0	1.333
0.2	1.216	0.8	1.278	1.8	1.310	5.0	1.337
0.3	1.233	0.9	1.283	2.0	1.314	6.0	1.340
0.4	1.246	1.0	1.288	2.5	1.321	7.0	1.342
0.5	1.256	1.2	1.295	3.0	1.326	8.0	1.344
0.6	1.265	1.4	1.301	3.5	1.330	9.0	1.346

*Диод с отрицательными ионами и инжекцией положительных ионов из-за катода.* В случае, когда электроны заменены отрицательными ионами, имеют место приведенные выше формулы с измененным смыслом параметров:

$$J_e \rightarrow J_-, \quad J_i \rightarrow J_+, \quad \alpha \rightarrow \frac{1}{\sqrt{\mu}} \frac{J_+}{J_-}, \quad \mu \rightarrow \frac{\eta_+}{\eta_-}. \quad (9)$$

*Электронный диод, частичная компенсация.* При выполнении требования

$$\rho_i = f \rho_e \quad (10)$$

выражение для  $\alpha$  принимает вид

$$\alpha = \sqrt{\varphi_\Delta} f. \quad (11)$$

Асимптотика интеграла  $I$  из (5) при  $\varphi_\Delta \rightarrow \infty$  описывается формулой

$$I = 2\sqrt[4]{2} \left\{ \frac{1}{f^{3/2}} \left[ \frac{\pi}{2} - \arcsin(1-f) \right] - \frac{\sqrt{2-f}}{f} \right\}. \quad (12)$$

На рис. 1–3 приведены кривые для  $f = 0.5, 0.1$ , аналогичные случаю полной компенсации в плоскости анода.

Обратим внимание на тот факт, что

формула (12) имеет смысл для  $f \leq 2$ , причем при  $f > 1$  следует говорить о режиме

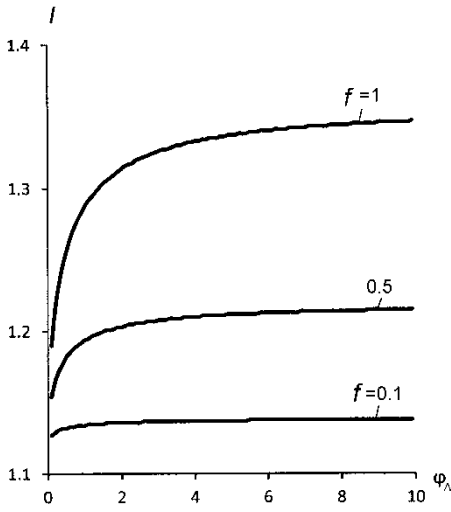


Рис. 1.

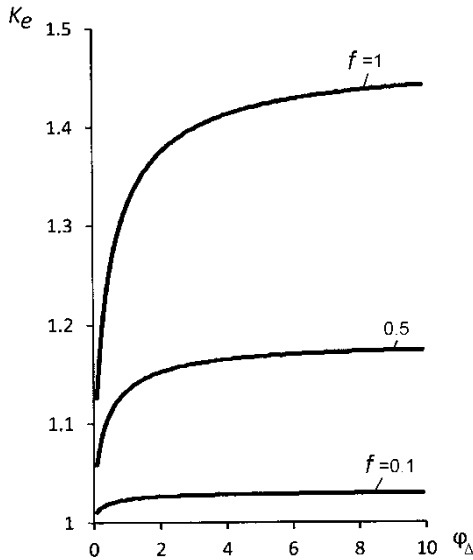


Рис. 2.

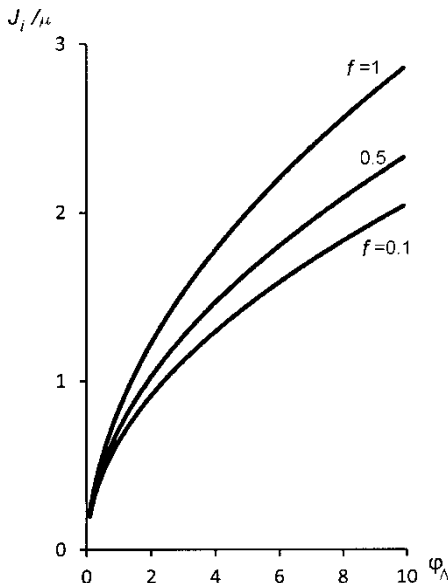


Рис. 3

перекомпенсации. Коэффициент компенсации  $f_\infty = 2$  при конечной величине  $\Phi_A$  соответствует критическим значениям параметров  $\alpha = \alpha_*$ ,  $f = f_*$ , для которых электрическое поле на аноде обращается в нуль:

$$\alpha_* = \frac{1}{\sqrt{1+\Phi_A} - \sqrt{\Phi_A}} = \sqrt{1+\Phi_A} + \sqrt{\Phi_A},$$

$$f_* = 1 + \sqrt{1 + \frac{1}{\Phi_A}} \quad (13)$$

Видно, что в режиме полной компенсации  $f = 1$  равенства (13) не могут быть реализованы, так как  $f_*$  всегда больше единицы.

Интеграл  $I$  и коэффициент усиления  $K_e$  при  $\Phi_A \rightarrow \infty$ ,  $f_\infty = 2$  принимают следующие значения:

$$I = \frac{\pi}{4\sqrt{2}}, \quad K_e = \frac{9}{16}\pi^2 \approx 5.552. \quad (14)$$

При  $\alpha > \alpha_*$  квадрат поля на аноде становится отрицательным, а поскольку рост этого параметра обусловлен увеличением инжектируемого ионного тока, то интересно выяснить, что происходит при дальнейшем усилении перекомпенсации.

*Режим перекомпенсации при  $\alpha > \alpha_*$ .*

Ответ состоит в том, что при  $\alpha > \alpha_*$  изменяется режим эмиссии электронов: поле на катоде становится положительным, а электронный ток в  $T$ -режиме достигает максимального значения, определяемого свойствами эмитирующей поверхности.

Выражение для электрического поля из (5) принимает вид

$$\frac{1}{2} \left( \frac{d\Phi}{dz} \right)^2 = \sqrt{2} J_e \left[ \sqrt{\Phi - 1 + \alpha(\sqrt{1+\Phi_A} - \sqrt{\Phi_A})} \right] + \frac{1}{2} E_A^2, \quad (15)$$

где  $E_A$  – поле на аноде.

Записывая это соотношение на катоде, получаем

$$\frac{1}{2} (E_C^2 - E_A^2) = \sqrt{2} J_e \left[ \alpha(\sqrt{1+\Phi_A} - \sqrt{\Phi_A}) - 1 \right]. \quad (16)$$

При  $\alpha > \alpha_*$  выражение в правой части больше нуля.

В рассматриваемом случае для фиксированного значения  $J_e$  мы можем рас-

поряжаться только ионным током и энергией ионов. При этом оказывается, что заданному набору физических величин соответствует множество режимов с разными значениями  $E_C > E_A$ , связанными соотношением (16).

Аналог интеграла  $I$  из (12) для электрического поля, удовлетворяющего соотношению (15), при  $\varphi_\Delta \rightarrow \infty$  определяется выражением

$$I = \frac{2\sqrt{2}}{f} \left( \frac{1}{\sqrt{E_A^2 + f/2 - 1}} - E_A \right) + \frac{\sqrt{2}}{f^{3/2}} \left[ \arcsin \frac{1-f}{\sqrt{2fE_A^2 + (f-1)^2}} - \arcsin \frac{1}{\sqrt{2fE_A^2 + (f-1)^2}} \right]. \quad (17)$$

Формула (17) имеет смысл при произвольной степени перекомпенсации, если выполнены условия (16).

## 2. Инжекция электронов из-за анода

*Диод с положительными ионами, полная компенсация.* Случай, когда частицы меняются местами, причем электроны остаются нерелятивистскими, не требует независимого рассмотрения. При этом для ионов на аноде выполнены условия  $\rho$ -режима, а электроны инжектируются из-за анода в сторону катода

$$v_i^2 = 2\mu(1-\varphi), \quad v_e^2 = 2(\varphi + \varphi_{\Delta e}). \quad (18)$$

Отметим звездочкой электронный ток, определяемый формулой (9). При той же избыточной энергии электронов  $\varphi_\Delta = \varphi_{\Delta e}$  ионный ток в  $\rho$ -режиме равен

$$J_i = \sqrt{\mu} J_e^*. \quad (19)$$

Электронный ток определяется интегралом

$$\sqrt{2J_e} = \int_0^1 \frac{dt}{\sqrt{\sqrt{2(t+\varphi_{\Delta e})} - \sqrt{2(1+\varphi_{\Delta e})} + \sqrt{2(1-t)}/\sqrt{\varphi_{\Delta e}}}} = \sqrt[4]{\varphi_{\Delta e}} I(1; \varphi_{\Delta e}),$$

$$J_e = \frac{1}{2} I^2(1; \varphi_{\Delta e}) \sqrt{\varphi_{\Delta e}}. \quad (20)$$

Условие компенсации по пространственному заряду приводит к следующему значению параметра  $\alpha$ :

$$\alpha = 1/\sqrt{\varphi_{\Delta e}}. \quad (21)$$

При дополнительном требовании равенства скоростей имеем

$$\varphi_{\Delta e} = \mu. \quad (22)$$

Превышение энергии инжектируемых электронов над энергией ионов на катоде очень мало ( $\varphi_{\Delta e} = \mu\varphi_A$ , в (22), как и выше, потенциал отнесен к  $\varphi_A$ ).

*Учет релятивистских эффектов для инжектируемых электронов.* При энергии ионов, соответствующей потенциалу в несколько сотен киловольт, электроны становятся релятивистскими. Уравнения (18) принимают вид

$$v_i^2 = 2\mu(\varphi_A - \varphi),$$

$$v_e^2 = \frac{(\varphi + \varphi_{\Delta e})(2 + \tilde{\varphi} + \tilde{\varphi}_{\Delta e})}{(1 + \tilde{\varphi} + \tilde{\varphi}_{\Delta e})^2}. \quad (23)$$

Тильдой в (27) и далее отмечены исчезающие в нерелятивистском пределе члены.

Распределение поля и потенциала в этом случае отличаются от ранее рассмотренного варианта

$$\frac{1}{2} \left( \frac{d\varphi}{dz} \right)^2 = J_e \left[ \sqrt{(\varphi + \varphi_{\Delta e})(2 + \tilde{\varphi} + \tilde{\varphi}_{\Delta e})} - \sqrt{(\varphi_A + \varphi_{\Delta e})(2 + \tilde{\varphi} + \tilde{\varphi}_{\Delta e})} + \alpha \sqrt{2(\varphi_A - \varphi)} \right], \quad (24)$$

$$\sqrt{2J_e} z = \int_0^{\varphi} \left[ \sqrt{(t + \varphi_{\Delta e})(2 + \tilde{t} + \tilde{\varphi}_{\Delta e})} - \sqrt{(\varphi + \varphi_{\Delta e})(2 + \tilde{\varphi} + \tilde{\varphi}_{\Delta e})} + \alpha \sqrt{2(\varphi_A - t)} \right]^{-1/2} dt.$$

$$+ \alpha \sqrt{2(\varphi_A - t)} \right]^{-1/2} dt.$$

Условие компенсации по пространственному заряду в плоскости катода определяется формулой

$$\alpha = \frac{\sqrt{2\varphi_A}(1 + \tilde{\varphi}_{\Delta e})}{\sqrt{\varphi_{\Delta e}}(2 + \tilde{\varphi}_{\Delta e})}. \quad (25)$$

Требование равенства скоростей обеих компонент потока имеет вид

$$\varphi_{\Delta e} = \frac{1}{\sqrt{1 - 2\mu\varphi_A}} - 1. \quad (26)$$

В силу  $\mu\varphi_A \ll 1$  выражение (26) совпадает с (22).

*Частичная компенсация с релятивистскими электронами.* При частичной компенсации заряда в ионном диоде

$$\rho_e = f_e \rho_i \quad (27)$$



выражение для  $\alpha$  принимает вид

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{\mu}} \frac{J_i}{J_e} = \frac{1}{f_e} \frac{\sqrt{2\varphi_A} (1 + \tilde{\varphi}_{\Delta e})}{\sqrt{\varphi_{\Delta e}} (2 + \tilde{\varphi}_{\Delta e})}. \quad (28)$$

Нарушение эмиссии ионов в  $\rho$ -режиме с анода при перекомпенсации должно иметь место и в этом случае при выполнении условия

$$E_C^2 = 2J_e \left[ \sqrt{\varphi_{\Delta e}(2 + \tilde{\varphi}_{\Delta e})} - \sqrt{(\varphi_A + \varphi_{\Delta e})(2 + \tilde{\varphi}_A + \tilde{\varphi}_{\Delta e})} + \alpha \sqrt{2\varphi_A} \right] < 0. \quad (29)$$

Подстановка  $\alpha$  из (28) в (29) приводит к квадратному трехчлену для  $f_e$ :

$$F \equiv f_e^2 - 4 \frac{1 + \tilde{\varphi}_{\Delta e}}{\tilde{\varphi}_A + 2(1 + \tilde{\varphi}_{\Delta e})} f_e - 4\varphi_A \frac{(1 + \tilde{\varphi}_{\Delta e})^2}{\varphi_{\Delta e} (2 + \tilde{\varphi}_{\Delta e}) [\tilde{\varphi}_A + 2(1 + \tilde{\varphi}_{\Delta e})]} > 0. \quad (30)$$

Уравнение  $F = 0$  имеет действительные корни разного знака, причем  $F(0) < 0$ . Таким образом, неравенство (34) выполняется при значении  $f_e$ , превышающем критическую величину  $f_*$ :

$$f_e > f_* = 2 \frac{1 + \tilde{\varphi}_{\Delta e}}{\tilde{\varphi}_A + 2(1 + \tilde{\varphi}_{\Delta e})} \times \left\{ 1 + \sqrt{1 + \frac{\varphi_A [\tilde{\varphi}_A + 2(1 + \tilde{\varphi}_{\Delta e})]}{\varphi_{\Delta e} (2 + \tilde{\varphi}_{\Delta e})}} \right\}. \quad (31)$$

В нерелятивистском случае значение  $f_*$  совпадает с формулой (13). Соотношение для поля на катоде и аноде, аналогичное (20), имеет вид

$$\frac{1}{2} (E_A^2 - E_C^2) = J_e \left[ \sqrt{(\varphi_A + \varphi_{\Delta e})(2 + \tilde{\varphi}_A + \tilde{\varphi}_{\Delta e})} - \sqrt{\varphi_{\Delta e}(2 + \tilde{\varphi}_{\Delta e})} - \alpha \sqrt{2\varphi_A} \right] > 0. \quad (32)$$

Предельное значение критического коэффициента компенсации для релятивистских электронов при  $\varphi_{\Delta e} \rightarrow \infty$  оказывается тем же, что и для нерелятивистских ионов в электронном диоде:  $f_\infty = 2$ .

## Заключение

Предложенная идеальная модель од-

номерного движения биполярного потока с проникаемыми электродами может быть реализована при разумном балансе между прозрачностью катода и площадью эмиссионной поверхности, который представляется вполне осуществимым при возможностях современной технологии. Многопучковая ионная микроструктура в электронном диоде близка к одномерной биполярной модели при поперечном размере пучка, значительно превышающем микромасштаб, и соответствующей системе формирующих электродов. В пользу этого утверждения свидетельствуют расчеты однослойного многопучкового инжектора с десятью первоначально круглыми, а затем эллиптическими микропучками, хорошо заполняющими при компрессии кольцевой слой эффективного макропотока [9].

Электронно-ионные пучки с компенсацией по пространственному заряду и току при движении компонент в одном направлении являются интересным электрофизическим объектом для ряда прикладных задач в области материаловедения, электротехники, микро- и наноэлектроники: модификация поверхностей материалов (включая диэлектрики) с одновременным воздействием электронных и ионных потоков; нагрев, травление, распыление, осаждение, размерная обработка, литография, ионная имплантация.

Пучки с компенсацией могут по заряду и току транспортироваться в вакууме на большие расстояния, представляя по этой причине альтернативный вариант по отношению к традиционным способам передачи электроэнергии [10]. При инжекции в космическое пространство для создания тяги они не возмущают потенциал космического аппарата.

Рассмотренные выше вопросы актуальны для физики, техники и технологии применения интенсивных ионных пучков. Связанные с этим проблемы обсуждаются в обзорной монографии [11]. Эффект расширения таких пучков при транспортировке в высоком вакууме проявляется в гораздо большей степени, чем в случае электронных потоков. Сравнение можно провести, пользуясь универсальной зависимостью, описывающей разлет произвольного

релятивистского пучка заряженных частиц в дрейфовом пространстве. В безразмерных переменных (1) эта зависимость имеет вид [12]

$$z = 2 \left\{ \left[ \varphi(2 + \varphi) \right]^{3/2} / J \right\}^{1/2} C(\bar{\delta}),$$

$$C(\bar{\delta}) = \int_0^{\sqrt{\ln \bar{\delta}}} \exp(x^2) dx, \quad \bar{\delta} = \frac{\delta}{\delta_0}. \quad (33)$$

Здесь  $\delta_0$ ,  $\delta$  – начальный и текущий радиусы пучка,  $\varphi$  – потенциал в релятивистской нормировке, соответствующий скорости в плоскости инжекции  $z = 0$ .

При одинаковых начальном радиусе, энергии и плотности тока значение  $\bar{\delta}$  достигается электронным и ионным пучками на расстояниях  $z_e$  и  $z_i$ :

$$z_e = 2 \left[ \varphi^{3/2} \eta_e^{1/2} \left( 2 + \frac{\eta_e \varphi}{c^2} \right)^{3/2} \frac{\varepsilon_0}{J} \right]^{1/2} C(\bar{\delta}),$$

$$z_i = 2 \left[ (2\varphi)^{3/2} \eta_i^{1/2} \frac{\varepsilon_0}{J} \right]^{1/2} C(\bar{\delta}). \quad (34)$$

Для отношения длин получаем

$$\frac{z_e}{z_i} = \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{\eta_e \varphi}{c^2} \right)^{3/4} \left( \frac{\eta_e}{\eta_i} \right)^{1/4}. \quad (35)$$

При  $\bar{\delta} = 6.25$  интеграл в (33) равен 6 [13]. Для нерелятивистских и релятивистских ( $\eta_e \varphi / c^2 = 2$ ) электронов в случае ионов водорода формула (39) приводит соответственно к следующим значениям отношения  $z_e / z_i$ :

$$\frac{z_e}{z_i} \approx 39, \quad \frac{z_e}{z_i} \approx 66. \quad (36)$$

В [11] для пучка протонов с током 1 А, энергией 10 кэВ и начальным радиусом 1 см приведены следующие оценки: на расстоянии 1 см пучок расширяется в два раза, на длине в 50 см он увеличивает радиус в 100 раз.

Наиболее естественным путем борьбы с этим эффектом, как в электронных, так и в ионных пучках является введение в поток зарядов противоположного знака. В монографии [11] приведены примеры различных способов компенсации пространственного заряда ионных пучков. Один из них – образование "синтезированного" потока при прохождении электронного пучка

через ионный источник – близок к рассмотренной в этой работе схеме.

Выше также исследована модель одномерного частично компенсированного однонаправленного движения ионно-электронного потока. Она напоминает ситуацию с "электронным охлаждением", идея которого предложена Г.И. Будкером. Целью является уменьшение фазового объема ионных пучков в ускорителях и коллайдерах за счет кулоновских столкновений электронов, эмитируемых термокатодом с энергией в несколько десятых электроновольта, и ионов, извлекаемых из неравновесной плазмы газоразрядного источника, энергия которых составляет десятки электронвольт.

При рассмотрении режимов с перекompенсацией как в электронном диоде с инжекцией ионов, так и в ионном диоде, пронизываемом релятивистскими электронами, обнаружено критическое значение коэффициента компенсации  $f$ , при превышении которого режим  $\rho$ -эмиссии заменяется  $T$ -режимом, причем разность квадратов напряженностей электрического поля на электродах связана одним соотношением, не позволяющим получить независимые значения этих величин. С формальной точки зрения этот факт означает возможность существования бесконечного множества режимов при выполнении единственной упомянутой связи. Можно предположить, что описанная ситуация свидетельствует о возможности развития некоего вида неустойчивости.

## Литература

- [1]. Langmuir I. // Phys.Rev. - 1929. - V. 33. - N 6. - P. 954 – 989.
- [2]. Белкин В.М., Завьялов М.А., Камунин А.А. // Радиотехника и электроника. - 1976. - Т. 21. - № 12. - С. 2646 – 2649.
- [3]. Завьялов М.А., Крейнделъ Ю.Е., Новиков А.А., Шантурин Л.П. Плазменные процессы в технологических электронных пушках. М.: Энергоатомиздат, 1989. - 256 с.
- [4]. Акимов П.И., Богословская А.Б. // Прикладная физика. - 2002. - № 4. - С. 90 - 101.
- [5]. Howes W.L. // Journal of Applied Physics. - 1965. – Vol. 36. - N 6. - P.2039 – 2045.

[6]. Белкин В.М., Завьялов М.А., Сыровой В.А. // Радиотехника и электроника. - 2011. - Т. 56. - № 2. - С. 212 - 226.

[7]. Завьялов М.А., Стальков П.М., Сыровой В.А. // Радиотехника и электроника. - 2017. - Т. 62. - № 8. - С. 799 – 811.

[8]. Завьялов М.А., Сыровой В.А. // Радиотехника и электроника. - 2016. - Т. 61. - № 4. - С. 380 – 383.

[9]. Неганова Л.А., Плохов В.В., Сыровой В.А. // Радиотехника и электроника. - 1997. - Т. 42. - № 4. - С. 479 - 488.

[10]. Абрамян Е.А., Альтеркоп Б.А., Кулешов Г.Д. Интенсивные электронные пучки:

Физика, техника, применение. М.: Энергоатомиздат, 1984. – 231 с.

[11]. Коваль Н.Н., Окс Е.М., Протасов Ю.С., Семашко Н.Н. Эмиссионная электроника. Серия: Электроника: Прикладная электроника. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. – 596 с.

[12]. Сыровой В.А. Введение в теорию интенсивных пучков заряженных частиц. М.: Энергоатомиздат, 2004. – 487 с.

[13]. Молоковский С.И., Сушков А.Д. Интенсивные электронные и ионные пучки. Л.: Энергия, 1972. – 271 с.

# Устройство для диагностики электронного пучка

*М. Андреев<sup>1</sup>, С. Ковальский<sup>1</sup>, С. Корнилов<sup>2</sup>, Н. Ремпе<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт сильноточной электроники СО РАН  
634055 Россия, Томск  
e-mail: andreevmv\_86@mail.ru, kovalskiy\_ss@bptvac.ru

<sup>2</sup>Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники  
634050 Россия, Томск  
e-mail: kornilovsky@gmail.com, remnik77@gmail.com

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-39-44

В работе представлено описание устройства, предназначенного для проведения диагностики электронного пучка, и полученные с использованием этого оборудования результаты. Устройство представляет собой двойной вращающийся зонд, работающий совместно с системой автоматического сбора и обработки сигнала с зонда. Устройство позволяет измерять и рассчитывать такие характеристики электронного пучка как его радиус, плотность тока, плотность мощности, угол сходимости и яркость.

## Введение

Существуют различные методы и устройства для измерения параметров электронного пучка. Большинство из них содержат датчики, непосредственно контактирующие с электронным пучком. В качестве датчика может выступать тонкая проволока [1,2], периодически пересекающая пучок, или коллектор, на который попадает часть пучка, выделенная узкой щелью [3,4], калиброванным отверстием [5], либо прямым краем тугоплавкой пластины. Датчики позволяют получить распределение тока в выделенной части пучка. Это распределение содержит информацию о геометрии электронного пучка, плотности тока и плотности мощности в нем, яркости и угле сходимости. Имея такой набор данных о пучке, несложно установить взаимосвязь параметров пучка с характеристиками электронной пушки.

Перечисленные типы датчиков имеют большое сходство в способе получения первичной информации о пучке. Однако, существует и принципиальное различие между ними. Все датчики, кроме вращающегося зонда, используют для получения зондограммы отклонение либо развертку пучка по требуемой траектории. Траектория движения электронного пучка задается электромагнитными отклоняющими системами. При исследовании мощных

сфокусированных электронных пучков время контакта пучка с элементами системы диагностики пучка должно быть возможно более коротким. Это необходимо для исключения повреждения диагностического устройства. Следовательно, отклоняющие катушки пушки должны быть высокоскоростными. Кроме того, дополнительные трудности могут возникнуть при необходимости измерить параметры пучков на малых расстояниях от отклоняющих катушек. В таких случаях могут оказаться недопустимо большими углы отклонения из-за возможных искажений пучка, вносимых отклоняющими катушками. Создание таких катушек задача непростая.

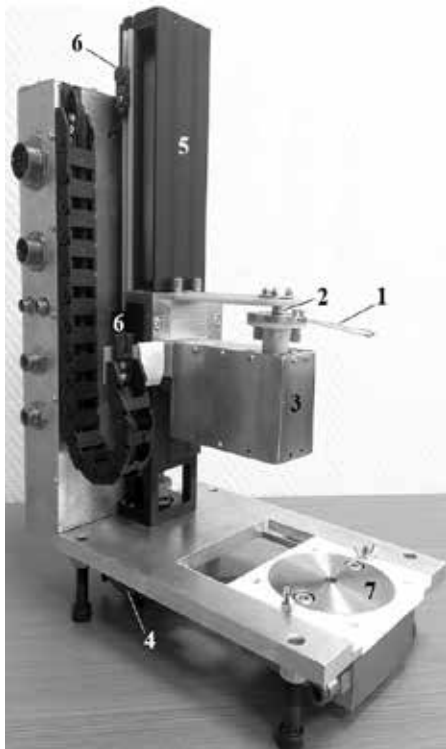
В некоторых исследовательских и технологических задачах возникает необходимость контролировать параметры пучков, отклонение и развертку которых выполнить невозможно. Это, например, электронные пучки с энергией в сотни килоэлектрон-вольт, выведенные в атмосферу. В настоящей работе представлен один из возможных вариантов реализации контактного метода диагностики, в котором нет необходимости отклонять электронный пучок для измерения его параметров. В качестве датчика применяется проволочный двойной вращающийся зонд. Разработанное оборудование позволяет в автоматическом

режиме снимать распределение тока на зонд и транслировать его в основные характеристики электронного пучка.

### Двойной вращающийся зонд. Конструкция и принцип действия

Разработанное зондовое оборудование представляет собой двойной вращающийся зонд и систему автоматического сбора и обработки сигнала с зонда (программно-аппаратный комплекс).

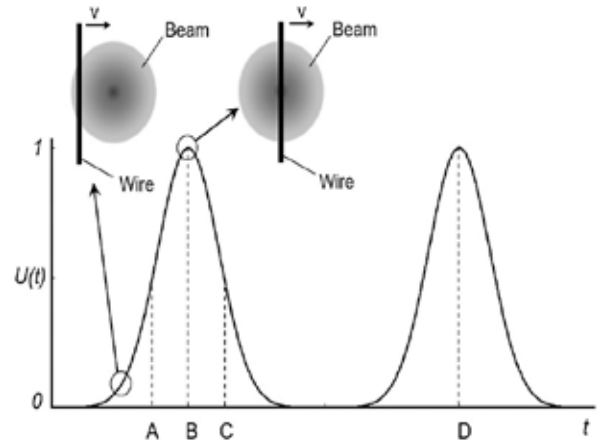
Основным элементом двойного вращающегося зонда является его измерительная часть. Измерительная часть состоит из двух параллельных вольфрамовых проволок **1** (рис.1), установленных на подвижном токосъемнике **2**. Проволочки могут находиться на одном из двух (10 мм или 30 мм) фиксированных расстояний друг от друга. Токосъемник с проволочками приводится во вращение двигателем **3**. С постоянной скоростью проволочки пересекают электронный пучок перпендикулярно оси и отбирают небольшую часть его тока.



**Рис.1.** Внешний вид двойного вращающегося зонда: 1–вольфрамовые проволочки; 2–токосъемник; 3–бесколлекторный двигатель; 4–шаговый двигатель; 5–линейный модуль; 6–индуктивные датчики; 7–коллектор.

Сигнал вида  $U(t)$ , возникающий при пересечении проволочками пучка, и поступает через BNC разъем в программно-аппаратный комплекс.

На рис. 2 показан вид зондограммы. Зонд содержит две проволочки, поэтому при каждом пересечении зондом пучка на зондограмме отображаются два пика.



**Рис.2.** Зондограмма двойного вращающегося зонда.

Расстояние между пиками зондограммы пропорционально расстоянию между проволочками. Зная это расстояние легко откалибровать горизонтальную ось зондограммы в единицах длины.

Для предварительных оценок легко определить условный радиус электронного пучка  $r_b$  из простого соотношения

$$r_b = \frac{1}{2} \cdot \Delta t_{AC} \cdot \frac{l}{\Delta t_{BD}}, \quad (1)$$

где  $\Delta t_{AC}$  – длительность пика на полувывоте зондограммы,  $l$  – расстояние между проволочками,  $\Delta t_{BD}$  – длительность между центрами пиков на зондограмме.

Для расчета таких параметров электронного пучка как угол сходимости  $\theta$  и яркость  $B$  в конструкции двойного вращающегося зонда предусмотрено вертикальное перемещение измерительной части. Вертикальное перемещение обеспечивает шаговый двигатель **4** (рис.1). Вращение вала двигателя передается через муфту шариковинтовой пары линейного модуля HIWIN **5** и трансформируется в



линейное перемещение измерительной части зонда по вертикали. Ограничителем вертикального перемещения выступают сигналы с индуктивных датчиков 6. Датчики расположены в верхней и нижней части линейного модуля.

Для устранения влияния вторичных и отраженных электронов и регистрации полного тока электронного пучка предусмотрен изолированный коллектор 7. Коллектор изготовлен из меди и имеет водяное охлаждение. Коллектор позволяет регистрировать ток электронного пучка мощностью до 24 kW.

### Система автоматического измерения и обработки сигнала

Программно-аппаратный комплекс управляет вращением и вертикальным перемещением измерительной части зонда и выполняет сбор и обработку сигналов с проволочек и коллектора.

Программно-аппаратный комплекс выполняет следующие функции:

- a) фильтрует сигнал с зонда;
- b) синхронизирует развертку сигнала с вращением зонда;
- c) выбирает чувствительности и скорость развертки сигнала;
- d) обнаруживает максимумы и минимумы сигнала;
- e) считывает информацию о токе пучка с коллектора электронов, ускоряющем напряжении и токе фокусировки с аппаратуры электропитания и управления электронно-лучевой пушки;
- f) автоматически определяет эффективный радиус электронного пучка, распределение плотности тока и плотности мощности в пучке, угол сходимости и яркость электронного пучка.

Интерфейс программной части комплекса представлен на рис. 3. Интерфейс содержит две графические области и окна с некоторыми параметрами электронной пушки, параметрами и органами управления зондовым оборудованием.

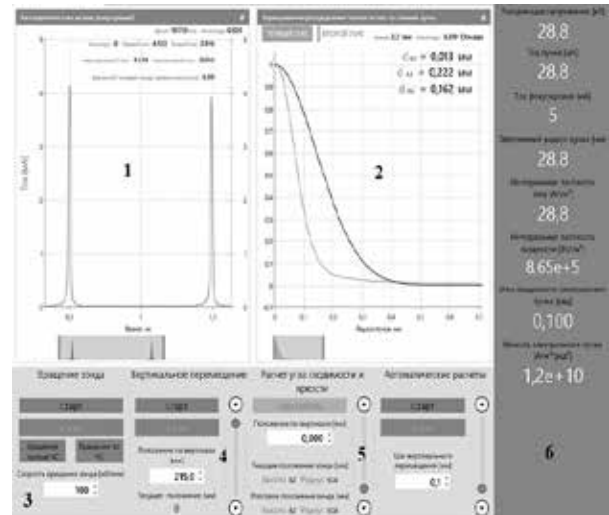


Рис.3. Интерфейс программы диагностики характеристик электронного пучка: 1–графическая область распределения тока на зонд; 2–графическая область распределения плотности тока в пучке; 3–органы управления вращением и перемещением измерительной части двойного вращающегося зонда; 4–органы управления автоматическими расчетами; 5–область измеренных и рассчитанных значений характеристик электронного пучка.

Графическая область 1, предназначена для отображения зондограммы, полученной с двойного вращающегося зонда. Зондограмма может быть представлена в виде зависимости падения напряжения на измерительном резисторе зонда  $U(t)$  или тока, протекающего в цепи измерительного резистора  $I(t)$  от времени.

Графическая область 2, предназначена для отображения распределения нормированной на максимум плотности тока по радиусу пучка  $J(r)$ , распределения тока на зонд  $I(x)$  и радиуса электронного пучка, определенного на трех различных уровнях распределения плотности тока. Представить рассчитанные характеристики можно с использованием сигнала как с первой, так и со второй проволочки.

В область 3 окна программы выведены все основные органы управления вращением и вертикальным перемещением измерительной части двойного вращающегося зонда. В указанной области задаются скорость и направление вращения измерительной части зонда, диапазон ее вертикального перемещения, а также выведены кнопки запуска вращения и

вертикального перемещения измерительной части двойного вращающегося зонда.

В области 4 интерфейса программы представлены органы управления запуском автоматических измерений и расчетов характеристик электронного пучка, таких как эффективный радиус пучка, интегральные плотности тока и мощности в пучке, угол сходимости электронного пучка и яркость.

В область 5 выводится сводная информация о характеристиках электронного пучка, измеренных и рассчитанных в процессе работы зондового оборудования, а также основных параметрах электронной пушки, таких как ускоряющее напряжение, ток электронного пучка и ток фокусировки магнитной линзы, при которых были выполнены измерения.

### Расчет характеристик пучка

Для быстрой диагностики формы и размеров пучка, а также определения тока фокусировки, достаточно получить распределение тока на зонд и воспользоваться выражением (1). Однако, распределение тока на зонд и величина радиуса пучка, оцененного по выражению (1) не дает полной картины о качестве электронного пучка.

Для более точного анализа необходимо использовать распределение плотности тока по радиусу пучка, а не распределение тока на зонд. Связано это с тем, что величина тока на зонд обусловлена двумя факторами: площадью поверхности проволочек, на которую попадают электроны, и величиной плотности тока в той области пучка, где находится проволочка. При движении проволочек в пучке оба фактора изменяются одновременно.

Распределение тока на зонд  $I(x)$  может быть представлено выражением [6] вида

$$I(x) = \frac{J_0 \pi r_{ef}^2}{2} \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{x + \frac{\delta}{2}}{r_{ef}} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{x - \frac{\delta}{2}}{r_{ef}} \right) \right], \quad (2)$$

где  $J_0$  – плотность тока на оси электронного пучка,  $r_{ef}$  – эффективный радиус пучка,  $\operatorname{erf}(x)$  – интеграл вероятности (интеграл ошибки),  $\delta$  – диаметр проволочки.

Для определения эффективного радиуса электронного пучка воспользуемся уровнем  $k_x$  на распределении тока на зонд, на котором определяется радиус пучка.

$$k_x = \frac{I(x)}{I_0}, \quad (3)$$

где  $I(x)$  – ток на проволочку зонда в текущей координате  $x$  проволочки в пучке,  $I_0$  – ток на зонд в координате  $x = 0$ .

Учитывая уравнение (2) уровень  $k_x$  может быть записан как

$$k_x = \frac{\left[ \operatorname{erf} \left( \frac{x + \frac{\delta}{2}}{r_{ef}} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{x - \frac{\delta}{2}}{r_{ef}} \right) \right]}{2 \operatorname{erf} \left( \frac{\delta}{2 r_{ef}} \right)}. \quad (4)$$

Решение интегрального уравнения (4) позволяет определить эффективный радиус электронного пучка.

Распределение плотности тока по радиусу пучка  $J(r)$  подчиняется закону распределения Гаусса и может быть найдено как

$$J(r) = J_0 \exp \left( - \frac{r^2}{r_{ef}^2} \right). \quad (5)$$

С использованием распределения плотности тока по радиусу пучка  $J(r)$  рассчитываются плотность мощности и яркость электронного пучка.

Для расчета плотности мощности в пучке  $w$  решается уравнение вида

$$w = J_{ef} \cdot U, \quad (6)$$

где  $J_{ef}$  – плотность тока, заключенная в пределах эффективного радиуса электронного пучка,  $U$  – ускоряющее напряжение электроны, приложенное между катодом и экстрактором электронной пушки.

Яркость электронного пучка может быть оценена из выражения [7] вида

$$B = \frac{J_{ef}}{\Omega}, \quad (7)$$

где  $\Omega$  – телесный угол, в котором распространяется пучок.

При малых значениях угла сходимости телесный угол [7] определяется как

$$\Omega = \pi \cdot \theta^2. \quad (8)$$

Угол сходимости электронного пучка может быть определен из уравнения

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{r_{ef1} - r_{ef2}}{b_{12}} \right), \quad (9)$$

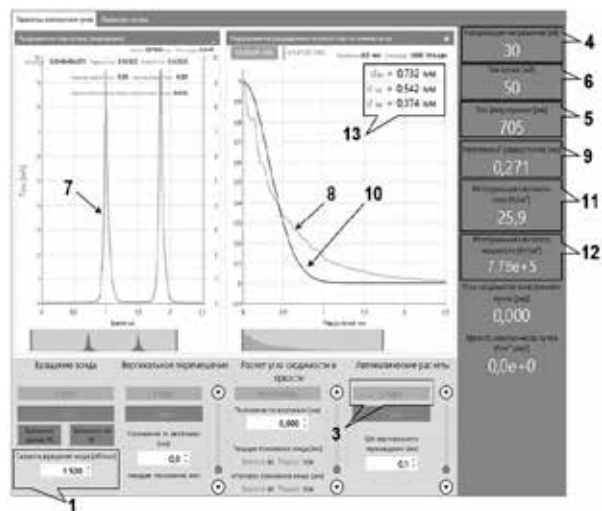
где  $r_{ef1}$  и  $r_{ef2}$  – эффективный радиус электронного пучка, измеренный в двух плоскостях, отстоящих друг от друга на расстоянии  $b_{12}$ .

На рис. 4 представлены скриншоты результатов автоматических измерений характеристик электронного пучка, иллюстрирующие результат работы зондового оборудования.

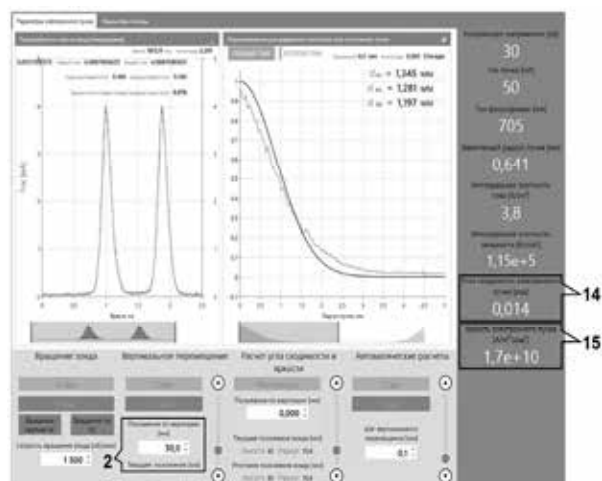
Для запуска автоматических измерений характеристик электронного пучка оператору достаточно установить скорость вращения токосъемника с проволочками 1, диапазон вертикального перемещения 2, толщину проволочек, расстояние между ними и номинал измерительного резистора. С использованием этих значений, по нажатию кнопки 3, зондовое оборудование выполнит автоматические расчеты характеристик электронного пучка.

При работающей аппаратуре электропитания и управления электронно-лучевой пушкой программно-аппаратный

комплекс автоматически, по интерфейсу RS232 и Ethernet, считывает ее показания (величину ускоряющего напряжения 4 и ток фокусирующей катушки 5), а также ток электронного пучка 6 с коллектора электронов.



a



b

**Рис.4.** Результат диагностики параметров электронного пучка с током 50 mA и энергией 30 keV: 1–установка скорости вращения зонда; 2–установка положения зонда по вертикали; 3–кнопка запуска для автоматических вычислений; 4–значение ускоряющего напряжения; 5–значение тока фокусировки пучка; 6–значение тока электронного пучка с коллектора; 7–зондограмма  $U(t)$ ; 8–распределение тока на зонд  $I(x)$ ; 9–значение эффективного радиуса электронного пучка; 10–распределение плотности тока вдоль радиуса пучка  $J(r)$ ; 11–значение интегральной плотности тока; 12–значение интегральной плотности мощности; 13–значение диаметра пучка на трех выбранных уровнях распределения; 14–значение угла сходимости пучка; 15–значение яркости электронного пучка.

Поступающий в программно-аппаратный комплекс сигнал вида  $U(t)$  7 автоматически транслируется в распределение тока на зонд  $I(x)$  8.

Заложенный в программно-аппаратный комплекс алгоритм решения уравнений (2)–(6) позволяет определить эффективный радиус электронного пучка 9, построить распределение плотности тока по радиусу пучка 10 и оценить интегральную плотность тока в пучке 11 и интегральную плотность мощности 12. По полученному распределению плотности также определяется диаметр электронного пучка на трех выбранных уровнях распределения 13.

Время автоматического измерения и расчета характеристик электронного пучка в одной плоскости составляет 150–200 ms.

Для расчета угла сходимости и яркости электронного пучка, измерительная часть зонда перемещается в плоскость, положение которой соответствует вертикальной координате, заданной ранее. Во второй плоскости выполняется измерение и расчет эффективного радиуса электронного пучка, построение распределения плотности тока по радиусу пучка, оценка интегральной плотности тока, интегральной плотности мощности и собственно расчет угла сходимости 14 и яркости 15 электронного пучка по выражениям (7)–(9).

В возможности зондового оборудования, заложена функция проведения экспериментальных исследований, Она заключается в выполнении автоматических измерений с накоплением данных. Результатом работы этой функции выступают таблицы с данными зависимостей выбранных характеристик электронного пучка и электронно-лучевой пушки.

### **Заключение**

Разработанное зондовое оборудование имеет широкие возможности по использованию, как в научно-исследовательских, так и в конкретных прикладных технологических задачах применения электронных пучков и позволяет:

- выполнять автоматически расчеты основных характеристик электронного пучка;
- считывать показания аппаратуры электропитания и управления электронно-лучевой пушкой;

- работать в режиме экспериментальных исследований.

Время диагностики характеристик электронного пучка зондовым оборудованием в одной плоскости составляет не более 200 ms.

Качество проведения диагностики характеристик электронного пучка с использованием разработанного зондового оборудования подтверждается полученными результатами. Так, например, яркость электронного пучка, генерируемого пушкой с плазменным эмиттером, составляет величину порядка  $10^{10} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rad}^{-2}$ . Аналогичные данные [7] получены с использованием зонда с щелевыми датчиками [4], разработанного фирмой TWI ltd.

### **Литература**

- [1] С.Ю. Корнилов, И.В. Осипов, Н.Г. Ремпе // Приборы и техника эксперимента. 2009. №3. С. 104–109.
- [2] U. Reisgen, M. Schleser, A. Abdurakhmanov, and A. Gumenyuk // Physics of Plasmas. 2012. V.19. No.1. 013106.
- [3] J.W. Elmer, A.T. Teruya, and D.W. O'Brien // Welding Journal. 1993. V.72. 493/s.
- [4] A. Kaur, C. Ribton, W. Balachandaran, Journal of Materials Processing Technology. 2015. Vol.221. P. 225-232.
- [5] Y.-X. Wei, M.-G. Huang, S.-Q. Liu, J.-Y. Liu, B.-L. Hao, C.-H. Du, P.-K. Liu, Measurement Science and Technology. 2013. Vol.24. No.2. 025901.
- [6] J. W. Elmer and A. T. Teruya, Welding Journal. 2001. Vol.80. 288/s.
- [7] С.Ю. Корнилов, Н.Г. Ремпе, А. Бениш, Н. Мюррей, Т. Хассел, С. Рибтон // Письма в ЖТФ. 2013. Т.39. Вып.19. С. 1–8.

# Возмущение плазмы отражательного разряда с полым катодом при извлечении из нее электронов

*В.Я. Мартенс*

Северо-Кавказский федеральный университет  
355009, Ставрополь, Россия  
e-mail: vmartens@yandex.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-45-49

Экспериментально исследовано возмущения плазмы отражательного разряда с полым катодом при извлечении из нее электронов через канал малой протяженности. Наряду с повышением потенциала плазмы на оси разряда и увеличением напряжения горения разряда наблюдалось расширение спектра извлекаемых электронов. Последнее связывается с возникновением осевого электрического поля в плазме межкатодного пространства разряда по мере повышения внешнего ускоряющего электрического поля.

## Введение

В работах [1-3] исследованы общие закономерности процесса отбора электронов из газоразрядной плазмы. Вместе с тем, эмиссионные свойства конкретных плазменных эмиттеров во многом зависят от типа используемого в них газового разряда [4-6]. В плазменных источниках электронов [7,8], генерирующих сфокусированные пучки, широкое применение находит отражательный разряд с полым катодом (ОРПК). Эта же разрядная система является составной частью плазменных эмиттеров большой площади для формирования непрерывных электронных пучков большого сечения [7, 9, 10].

Специфика использования ОРПК в источниках сфокусированных электронных пучков с высоко яркостью состоит в том, что извлечение электронов из приосевой плазмы осуществляется через цилиндрический эмиссионный канал в катод-отражателе диаметром 2-3 мм и примерно такой же длины. Использование эмиссионного канала определенной формы и размера обеспечивает требуемые параметры сфокусированного пучка, т. к. катод-отражатель с эмиссионным каналом является элементом электронно-оптической системы источника электронов. Результаты теоретического и экспериментального исследования плазмы ОРПК в этих условиях и влияние на нее извлечения электронов представлены в работе [11]. Извлечение электронов приводит к снижению кон-

центрации плазмы и повышению ее потенциала на оси в межкатодном пространстве ОРПК. В плазме эмиссионного канала при этом наблюдается уменьшение осевого электрического поля, препятствующего выходу электронов из разрядного промежутка. Однако, как показывают расчеты, даже при самой высокой эффективности извлечения тормозящая для электронов разность потенциалов порядка нескольких десятых долей  $V$  в плазме эмиссионного канала сохраняется.

При использовании ОРПК в качестве составной части плазменных эмиттеров электронов большой площади [7, 9, 10] осевой канал в катод-отражателе уже не является элементом электронно-оптической системы источника. Через этот канал осуществляется инжекция электронов из ОРПК в полый электрод (формирователь) для создания в нем объемной плазмы при низких давлениях газа. С точки зрения однородности объемной плазмы высокая расходимость инжектируемого электронного пучка является положительным фактором. С учетом этого, а также для повышения эффективности извлечения электронов из ОРПК в эмиттерах такого типа протяженность канала в катод-отражателе необходимо сократить до минимума. Этим действием мы фактически устраняем область с тормозящим для электронов электрическим полем между плазмой межкатодного пространства и ускоряющим промежутком. При этом, по-видимому, должно усилиться возмущение плазмы ОРПК при извлечении из



нее электронов.

Целью данной работы является исследование возмущения плазмы ОРПК при извлечении из нее электронов через канал малой протяженности.

### Техника и методика эксперимента

Схема экспериментального макета представлена на рис. 1. Плазма генерируется в разрядной камере, образованной полым катодом 1, цилиндрическим анодом 2 с внутренним диаметром 10 мм и катодом-отражателем 3 с осевым каналом диаметром 2,8 мм и протяженностью  $\sim 0,2$  мм. Магнитное поле  $\sim 80$  мТ в разрядной камере создается постоянными кольцевым магнитом 4. Извлечение электронов из ОРПК осуществляется электрическим полем при подаче ускоряющего напряжения  $U_2$  между катодом-отражателем 3 и ускоряющим электродом 5. Длина ускоряющего промежутка 3 мм, диаметр отверстия в ускоряющем электроде 5 мм. Ускоряющий электрод крепится на заземленном полом цилиндре 6 диаметром 110 мм. На расстоянии 130 мм от катода-отражателя и 20 мм от торца цилиндра 6 устанавливался плоский электрод 7 с осевым отверстием диаметром 5 мм. С внешней стороны к нему крепился пятиэлектродный зонда-анализатор 8, который использовался для измерения энергетического спектра электронов, извлекаемых из ОРПК при различных ускоряющих напряжениях. С учетом расходимости потока электронов, извлекаемых из ОРПК, такое расположение зонда-анализатора позволяет снизить его тепловую нагрузку. Вместе с тем, как показывают оценки [12, 13], удаление зонда-анализатора на указанное расстояние от ускоряющего электрода не может внести существенных искажений в исследуемые энергетические спектры, поскольку потери электронного пучка вследствие упругих и неупругих столкновений электронов с нейтральными частицами пренебрежимо малы. Кроме того, оценки и экспериментальные результаты [13] показывают, что взаимодействия пучка с плазмой в пространстве дрейфа в рассматриваемых экспериментальных условиях нет.

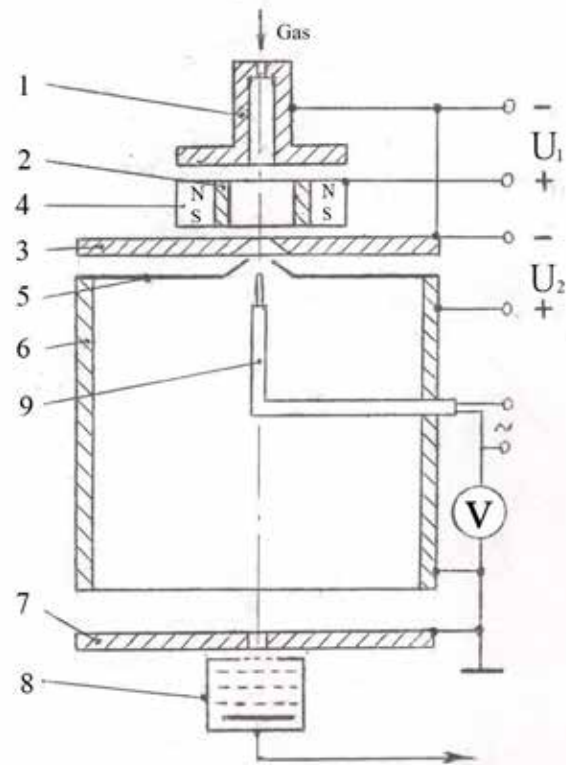


Рис. 1. Схема экспериментального макета: 1 – полый катод; 2 – анод; 3 – катод-отражатель; 4 – кольцевой магнит; 5 – ускоряющий электрод; 6 – полый цилиндр; 7 – плоский электрод; 8 – зонда-анализатор; 9 – термозонд

Предельный вакуум в рабочей камере вакуумной установки  $\sim 9,3 \cdot 10^{-3}$  Па. Рабочий газ – гелий подается в полый катод и откачивается через кольцевые щели между катодом-отражателем 3 и ускоряющим электродом 5 и между цилиндром 6 и плоским электродом 7. При потоке гелия  $Q = 5-7$  м<sup>3</sup>·мПа/с парциальное давление гелия в разрядной камере составляет 0,6–0,7 Па, а в пространстве дрейфа –  $2,4 \cdot 10^{-2}$  Па. Электрическое питание разрядной камеры осуществляется от управляемого стабилизатора тока. Ускоряющее напряжение  $U_2$  с нестабильностью  $< \pm 1\%$  задается от отдельного источника напряжения, включенного между катодами разрядной камеры и ускоряющим электродом. Разрядный (катодный) ток  $I_d$  в большинстве экспериментов составлял 0,8 А.

Первый электрод зонда-анализатора представляет собой медный диск толщиной 1 мм с осевым отверстием диаметром 1,5 мм, затянутым молибденовой сеткой с шагом 0,15 мм. Второй, третий и четвертый электроды зонда выполнялись из такой же сетки, расстояние между электродами составляло 2

мм. Электроды зонда размещались в цилиндрическом водоохлаждаемом корпусе диаметром 30 мм. В дне корпуса имелись отверстия для дополнительной откачки. На электроды зонда-анализатора подавались постоянные напряжения, с нестабильностью не более  $\pm 0,5\%$ . Уход электронов на боковые стенки зонда незначителен, т.к. энергия, приобретаемая электронами в промежутке сетка 1 – сетка 2 ( $U_{g1-g2} = 200$  В), существенно больше средней энергии плазменных электронов. В этом случае ток на коллектор зонда можно записать как

$$I_{col} = en_e S_o \int_{(2eU/m_e)^{1/2}}^{\infty} f(v_z) \cdot v_z dv_z, \quad (1)$$

где  $S_o$  – площадь отверстия в первом электроде зонда;  $f(v_z)$  – функция распределения электронов по продольным скоростям  $v_z$ ;  $U$  – задерживающий потенциал.

Выражение для функции распределения электронов по продольным скоростям  $f(v_z)$  можно получить из (1) в виде

$$f(v_z) = -\frac{m_e}{e^2 n_e S_o} \frac{dI_{col}}{dU}. \quad (2)$$

При анализе кривых задержки электронов, извлекаемых из ОРПК, функция распределения электронов по продольным скоростям определялась методом численного дифференцирования тока на коллектор зонда по задерживающему потенциалу.

Известно [14], что потенциал плазмы в отверстии катода-отражателя составляет 300 – 350 В (здесь и ниже потенциал отсчитывался относительно катодов разрядной камеры). Протяженность катодной ионной оболочки в отверстии катода-отражателя определялась с помощью соотношения, представленного в [15], и в условиях эксперимента не превышала 0,5 мм. Поэтому в отсутствие ускоряющего поля плазма должна свободно проникать в ускоряющий промежуток и пространство дрейфа пучка, а при подаче ускоряющего напряжения, превышающего потенциал плазмы в отверстии катода-отражателя, отбор электронов из плазмы должен происходить с открытой плазменной поверхности. Для экспериментального подтверждения указанных процессов, а также для

определения реальной ускоряющей разности потенциалов между плазмой и ускоряющим электродом проводилось измерение осевого распределения потенциала пространства в ускоряющем промежутке и пространстве дрейфа с помощью «плавающего» термозонда 9 (рис. 1). Он позволяет с достаточно высокой точностью измерять потенциал пространства при наличии магнитного поля и потоков заряженных частиц. Термозонд вводился в исследуемую область через щели в боковой поверхности полого цилиндра 6 или в плоском электроде 7 и мог перемещаться в осевом и радиальном направлениях. Термозонд представлял собой полувиток диаметром 1 мм вольфрамовой проволоки диаметром 0,1 мм. Накал зонда осуществлялся переменным током напряжением до 4 В. Потенциал «плавающего» термозонда измерялся цифровым вольтметром В7-27 с внутренним сопротивлением 10 МОм. Необходимым условием при измерении потенциала плазмы «плавающим» термозондом является  $I_t \geq I_p$ , где  $I_t$  – величина тока термоэмиссии с зонда,  $I_p$  – величина тока электронов, поступающих из плазмы на зонд. Для определения мощности накала, необходимой для выполнения этого условия, снималась зависимость потенциала зонда от мощности накала в области с наибольшей величиной  $I_p$ . При мощности накала, соответствующей началу насыщения этой зависимости, выполняется указанное выше условие.

## Результаты измерений и их обсуждение

На рис.2 представлена зависимость тока извлекаемых из ОРПК электронов от ускоряющего напряжения  $U_2$ . (кривая 1). Этот ток равен сумме токов электронов, оседающих на ускоряющем электроде 5 и боковой поверхности цилиндра 6 (кривая 2), и на плоском электроде 7 (кривая 3). Увеличение тока извлекаемых электронов сопровождалось эквивалентным уменьшением анодного тока при постоянстве разрядного (катодного) тока  $I_d$ . Для кривых рис 2 характерно наличие двух участков АВ и ВС, отличающихся крутизной указанных зависимостей. Объяснить эти зависимости позволяют результаты измерения осевого распределения потенциала пространства при различных  $U_2$  (рис. 3).

Участок АВ соответствует процессам в

ускоряющем промежутке и пространстве дрейфа при потенциалах ускоряющего

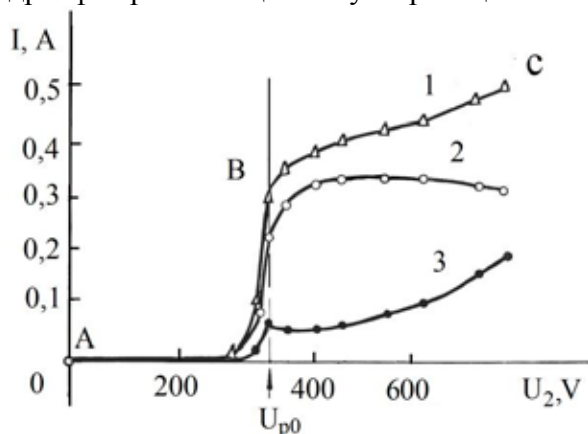


Рис. 2. Зависимости суммарного тока извлекаемых электронов (1), тока на ускоряющий электрод и боковую поверхность цилиндра 6 (2) и тока на плоский электрод 7 (3) от ускоряющего напряжения  $U_2$ .  $I_d = 0,8$  А

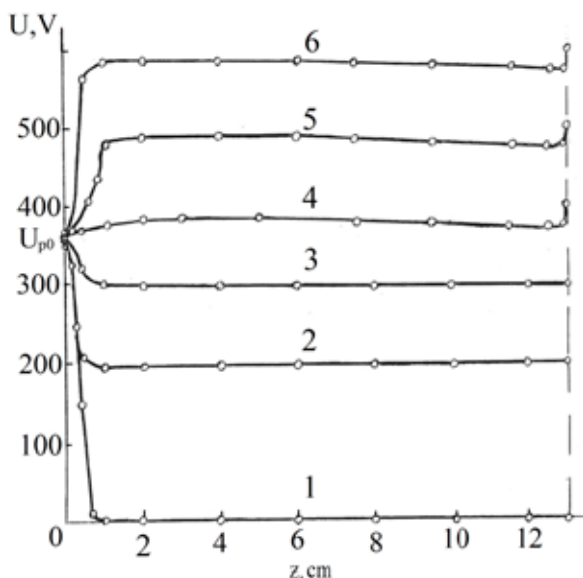


Рис. 3. Осевое распределение потенциала пространства.  $I_d = 0,8$  А.  $U_2$ , В: 1 – 0; 2 – 200; 3 – 300; 4 – 400; 5 – 500; 6 – 600

электрода, не превышающих потенциала плазмы в отверстии катода отражателя  $U_{p0}$  (кривые 1 – 3 на рис. 3). Измерения [14] энергетического спектра электронов, свободно выходящих через отверстие в катода-отражателя ОРПК, показали наличие двух групп электронов. Основная доля электронов имеет распределение по продольным скоростям близкое к максвелловскому с температурой 14 – 20 эВ. Вторую группу составляют высокоэнергетичные электроны. Их максимальная энергия может превышать энергию, соответствующую

ую катодному падению потенциала [14].

При катодном потенциале ускоряющего электрода (кривая 1 на рис. 3) из ОРПК извлекаются ионы. Кроме того, в ускоряющий промежуток и пространство дрейфа из ОРПК проникают высокоэнергетичные электроны. Рост тока извлекаемых электронов по мере повышения потенциала ускоряющего электрода (участок АВ на рис.2) связан с уменьшением потенциального барьера для электронов вблизи катода-отражателя (кривые 1 – 3 на рис. 3).

Повышение потенциала ускоряющего электрода при  $U_2 > U_{p0}$  (участок ВС на кривых рис. 2; кривые 5 и 6 на рис. 3) приводит к уменьшению тока электронов оседающих на ускоряющем электроде 5 и боковой поверхности цилиндра 6 (кривая 2) и увеличению тока электронов, попадающих на плоском электроде 7 (кривая 3). Такое перераспределение токов связано с уменьшением расходимости потока электронов, извлекаемых из ОРПК, при перемещении границы эмитирующей плазмы в сторону отверстия в катода-отражателя. Интересно отметить, что при этом наблюдается рост тока извлекаемых электронов (участок ВС на кривой 1 рис. 2). Рост тока связан с возмущением плазмы в межкатодном пространстве ОРПК внешним электрическим полем ускоряющего промежутка. В этом случае, также как и в работах [11, 16], наблюдалось повышение потенциала плазмы на оси ОРПК и напряжения горения разряда. Помимо этого, наблюдалось увеличение ширины энергетического спектра электронов, извлекаемых и ОРПК, по мере повышения ускоряющего напряжения (рис. 4). Энергетический спектр 1, измеренный при  $U_2 = 400$  В на расстоянии 130 мм от катода отражателя, в пределах погрешности измерений совпадает со спектром, измеренным в [14] в отверстии катода-отражателя при свободном выходе электронов. Это объясняется тем, что при  $U_2 = 400$  В в рассматриваемом случае изменения потенциала в ускоряющем промежутке и в пространстве дрейфа несущественны (кривая 4 на рис. 3) и плазма свободно проникает из ОРПК в ускоряющий промежуток и пространство дрейфа. Расширение энергетического спектра электронов (кривые 1 – 3 на рис. 4) можно объяснить, по-видимому, возникновением осевого электри-

ческого поля в плазме межкатодного пространства ОРПК по мере повышения ускоряющего напряжения. Именно это электрическое поле обеспечивает рост тока извлекаемых электронов при  $U_2 > U_{p0}$ .

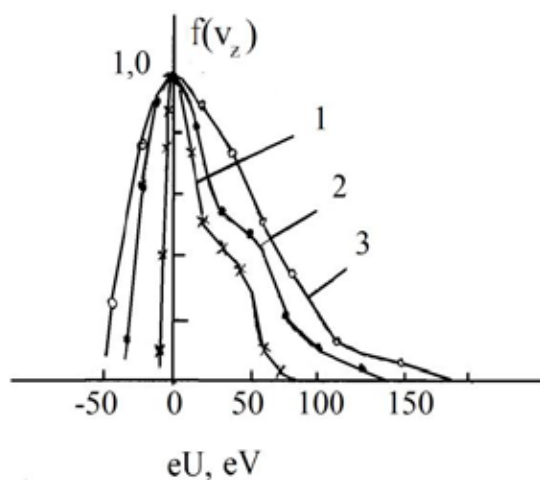


Рис. 4. Нормированные энергетические спектры электронов, извлекаемых из ОРПК при различных ускоряющих напряжениях  $U_2$ .  $I_d = 0,8$  А.  $U_2, В$ : 1 – 400; 2 – 500; 3 – 600

### Заключение

Таким образом, возмущение плазмы ОРПК при извлечении из нее электронов через канал малой протяженности может проявляться не только в снижении концентрации плазмы и повышении ее потенциала на оси разряда [11, 16], но и в расширении энергетического спектра извлекаемых электронов. Возможной причиной расширения спектра электронов является возникающее в плазме межкатодного пространства разряда осевое электрическое поле.

### Литература

[1]. Жаринов А.В., Коваленко Ю.А. // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 4. С. 681-686.  
 [2]. Жаринов А.В., Коваленко Ю.А., Роганов И.С., Тюрюканов П.М. // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 1. С. 66-71.  
 [3]. Жаринов А.В., Коваленко Ю.А., Роганов И.С., Тюрюканов П.М. // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 4. С. 687-693.  
 [4]. Окс Е.М. Источники электронов с плазменным катодом: физика, техника, применения. Томск: Изд-во НТЛ, 2005. С. 8-79.  
 [5]. Эмиссионная электроника. / Н.Н. Коваль, Е.М. Окс, Ю.С. Протасов, Н.Н. Семашко. Под ред. Ю.С. Протасова. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. С. 319-514.  
 [6]. Бурдовицин В.А., Климов А.С., Медовник А.В., Окс Е.М., Юшков Ю.Г. Форваку-

умные плазменные источники электронов. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2014. 288 с.

[7]. Завьялов М.А., Крейнделъ Ю.Е., Новиков А.А., Шантурин Л.П. Плазменные процессы в технологических электронных пушках. М.: Энергоатомиздат, 1989. 256 с.  
 [8]. Osipov I., Rempe N. Review of Scientific Instruments. 2000. V. 71. No. 4. P. 1638-1641.  
 [9]. Крейнделъ Ю.Е., Мартенс В.Я., Съедин В.Я., С.В. Гавринцев С.В. Приборы и техника эксперимента. 1982. № 4. С. 178-180.  
 [10]. Мартенс В.Я., Шевченко Е.Ф. Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 8. С. 71-78.  
 [11]. Источники заряженных частиц с плазменным эмиттером / под ред. П.М. Щанина. Екатеринбург: УИФ «Наука», 1993. С. 12-41.  
 [12]. Крейнделъ Ю.Е., Мартенс В.Я. // Тез. докл. 5 Всесоюз. симп. по сильноточной электронике. Томск, 1984. Ч. 2. С. 201-203.  
 [13]. Мартенс В.Я. Дис. докт. техн. наук. Ставрополь, 2002. 228 с.  
 [14]. Мартенс В.Я. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 11. С. 44-51.  
 [15]. Груздев В.А., Крейнделъ Ю.Е., Мартенс В.Я. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. № 9. С. 1883-1886.  
 [16]. Груздев В.А., Осипов И.В., Ремпе Н.Г. // Тез. докл. 7 Всесоюз. симп. по сильноточной электронике. Томск, 1988. Ч. 1 С. 95-97.

# Реакция параметров дугового разряда на отбор электронов из эмиссионной плазмы в ускорителе электронов с сетчатым плазменным катодом

*М.С. Воробьев, В.Н. Девятков, С.Ю. Дорошкевич, Н.Н. Коваль, С.А. Сулакшин*

ФГБУН Институт сильноточной электроники СО РАН

634055 Томск, Россия

e-mail: vorobyovms@yandex.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-50-57

В электродной системе источника электронов с сетчатым плазменным катодом, позволяющего выводить импульсно-периодический электронный пучок большого сечения из вакуума в атмосферу через выпускное фольговое окно, проведены исследования влияния отбора электронов из эмиссионной плазмы на параметры дугового разряда низкого давления, в котором осуществляется генерация этой плазмы. Проведено сравнение работы плазменного катода в различных режимах генерации электронного пучка, а именно, при использовании как широкоапертурной двухэлектродной электронно-оптической системы (ЭОС), отличающейся высокими потерями тока пучка на ребрах опорной решетки выпускного фольгового окна, так и многоапертурной двухэлектродной ЭОС, когда на эмиссионную сетку устанавливается металлическая маска с конфигурацией отверстий, повторяющей конфигурацию отверстий в опорной решетке, а электронный пучок представляет собой суперпозицию элементарных пучков, сформированных отдельными эмиссионными структурами, плазменная граница которых также стабилизирована мелкоструктурной металлической сеткой. В условиях эксперимента при отборе электронов из эмиссионной плазмы наблюдалось повышение напряжения в межэлектродном промежутке между катодом и анодом (эмиссионным электродом) плазменного эмиттера, «вольтдобавка» которого зависит от условий генерации эмиссионной плазмы (давления и рода рабочего газа, отношения площади анода разряда к площади эмиссии), используемой ЭОС, площади эмиссионных структур и размера ячейки используемой эмиссионной сетки.

## Введение

Среди различных применений высокоэнергетических электронных пучков существенное место занимает их использование для облучения электронами больших поверхностей твердых тел и значительных газовых объемов. Эти электронные потоки, выведенные в газ высокого давления, используются для возбуждения электроионизационных лазеров [1-3], отверждения некоторых органических соединений [4,5], стерилизации пищевых продуктов [6] и др. При этом интерес к данной тематике продолжает расти, а для решения таких задач, по-прежнему, требуются надежные и долговечные ускорители электронов со стабильными параметрами. Одним из

важнейших элементов любого источника заряженных частиц, определяющим, во многом, его конструктивные особенности, функциональные возможности и эксплуатационные характеристики, является тип применяемого катода. Плазменные катоды, в которых эмиссия частиц происходит из плазмы различных видов газового и вакуумного разрядов, могут быть альтернативой термо- [7,8] и взрывоэмиссионным катодам [9,10]. По сравнению с термокатадами плазменные эмиттеры обеспечивают более высокие значения плотности эмиссионного тока, а при импульсном режиме работы из-за низкого напряжения горения дуги, генерирующей эмиссионную плазму,

обладают более высокой энергетической эффективностью и малым временем готовности. По сравнению с ускорителями электронов на основе взрывоэмиссионных катодов обеспечивают лучшую равномерность распределения плотности тока в пучке и большую длительность импульса, а также более высокую стабильность при работе в частотно-импульсном режиме. При этом вне зависимости от типа катода, значительное внимание уделяется рационализации затрачиваемой мощности и минимизации потерь ускоренных электронов на ребрах опорной решетки выпускного фольгового окна. Энергетическая эффективность ускорителей в этом случае в основном определяется отношением тока, выведенного в атмосферу через выпускное фольговое окно, к току в вакуумном промежутке. В работах [11–12] было показано, что использование в ускорителях электронов с сетчатым плазменным катодом многоапертурной двух-электродной электронно-оптической системы даже при ускоряющем напряжении 200 кВ позволяет достичь эффективности вывода пучка около 80% и вывести в атмосферу электронный пучок средней мощностью около 4 кВт. Кроме этого, важно отметить, что за счет разделения системы электропитания разряда и ускорения электронов управлять основными параметрами пучка в ускорителях на основе сетчатого плазменного катода можно независимо друг от друга в широких пределах, что сложно реализуемо или невозможно в ускорителях электронов на основе других типов эмиттеров. Однако, увеличение средней мощности пучка за счет увеличения любого из параметров пучка на практике ограничено возникновением электрического пробоя высоковольтного ускоряющего промежутка. В этом случае природа электрического пробоя

ускоряющего промежутка при росте величины ускоряющего напряжения может быть существенно отличной от природы электрического пробоя, например, при росте эмиссионного тока или длительности импульса тока пучка.

Однако, как и в любых других источниках электронов, проблемы электрической прочности высоковольтного ускоряющего промежутка и эмиссионной способности сетчатого плазменного катода на основе любой формы горения разряда являются крайне актуальными. Теоретическая модель такого катода и анализ его эмиссионных свойств представлены в работах [13–14]. Эффективность извлечения электронов из плазмы разряда, которая определяется отношением тока электронной эмиссии к току разряда, в высоковольтных электронных источниках с плазменным катодом обычно ограничена на уровне 70% во избежание дестабилизации работы плазменного катода [15]. Рабочее давление источников электронов с плазменным катодом также ограничено сверху, что связано не только с пашеновским пробоем ускоряющего промежутка, но и, согласно [16], с нарушением стабилизирующей функции эмиссионной сетки, в результате выхода границы эмитирующей плазмы за сетку в ускоряющий промежуток и переключением разряда с анода на извлекающий электрод. В этом случае происходит неконтролируемая интенсивная ионизация газа в ускоряющем промежутке, рост обратного ионного потока в эмитирующую плазму, повышение концентрации плазмы, а, соответственно, дальнейшее увеличение электронной эмиссии. Поскольку все эти процессы носят лавинообразный характер, завершаются они так называемым «плазменным» пробоем промежутка. Также эти процессы



накладывают жесткие требования к выбору размера ячейки эмиссионной сетки. При этом авторы работы [16] отмечают, что существуют и другие механизмы возникновения электрического пробоя ускоряющего промежутка, например, электрический пробой, связанный с зажиганием низковольтного разряда между электродами ускоряющей системы. Такой механизм пробоя отмечен также и в работах [17, 18]. Такой пробой, чаще всего связан с тем, что значительная геометрическая прозрачность эмиссионных электродов приводит к равенству давлений в ускоряющем промежутке и плазменном эмиттере, поэтому работоспособность источников электронов обеспечивается благодаря тому, что ускоряющий промежуток делают достаточно длинным для предотвращения вакуумного пробоя и в то же время достаточно коротким, чтобы избежать в нем самостоятельного газового разряда [17]. Основным же механизмом электрического пробоя высоковольтного ускоряющего промежутка в источниках электронов такого типа считается зарядка обратным ионным потоком диэлектрических пленок на поверхности эмиссионной сетки, обращенной в сторону ускоряющего промежутка. Накопление электрического заряда в этом случае приводит к росту напряженности электрического поля в пленке, при достижении определенного значения которого происходит пробой пленки. Ток пробоя приводит к иницированию на поверхности эмиссионной сетки катодного пятна с неограниченной эмиссионной способностью и, как следствие, к электрическому пробоям ускоряющего промежутка. Естественно, что единственным «спасением» от таких пробоев является высокая чистота высоковольтных электродов, а также сухие средства вакуумной откачки.

Необходимо отметить, что наличие нескольких механизмов электрических пробоев не означает, что электронные пушки с плазменным катодом не способны стабильно генерировать пучки, а только показывает необходимость исследования эмиссионной способности таких катодов и механизмов электрических пробоев ускоряющего промежутка для дальнейшего развития ускорительной техники, где за основу берется отбор электронов из плазмы дугового разряда низкого давления.

### **Экспериментальная установка**

Исследования проводились на модернизированном импульсном широкоапертурном источнике электронов «ДУЭТ» с сетчатым плазменным катодом (рис.1), более подробное описание которого приведено в [11]. Плазменный катод ускорителя представляет собой полый полуцилиндр из нержавеющей стали, на торцах которого закреплены два катодных узла на основе дугового разряда низкого давления [19]. Иницирование катодного пятна в данном случае происходит в результате «прямого» электрического пробоя в газе, что исключает промежуточные электроды и изоляторы, необходимые для иницирования катодного пятна и подверженные запылению материалом катода. При подаче высоковольтного импульса напряжения амплитудой  $\approx 3$  кВ от трансформатора TV (рис. 1) между полым катодом 3, выполненным из магния, и поджигающим электродом 4, играющим роль полого анода для данной разрядной системы, в газе, напускаемом через отверстие в поджигающем электроде, зажигается тлеющий разряд. Поскольку схема электропитания данной ячейки выполнена без стабилизации тока разряда, это приводит к росту плотности тока на катоде и

инициированию на его внутренней поверхности катодного пятна. При этом наблюдается резкое уменьшение напряжения горения разряда, и

тлеющий разряд переходит в другую стадию горения – дуговую с катодным пятном.

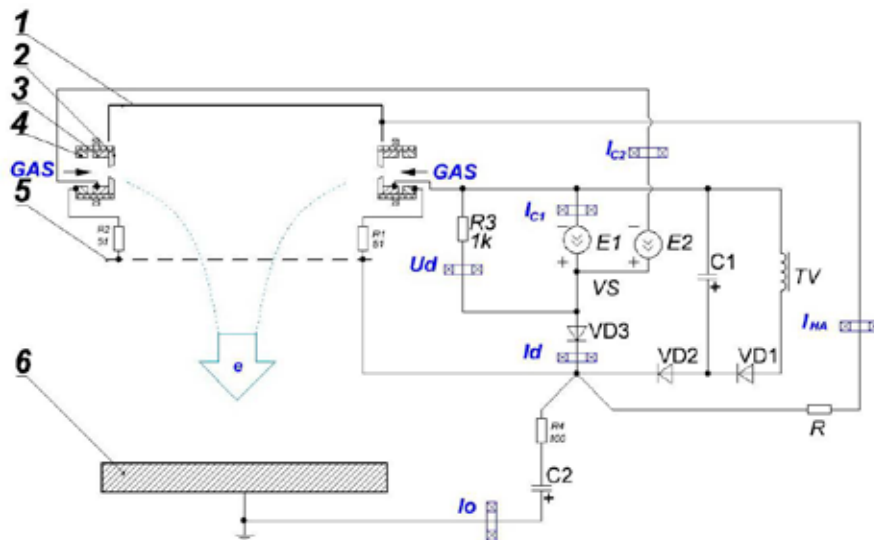


Рис. 1. Схема работы ускорителя электронов «ДУЭТ»: 1 – полый анод основного разряда; 2 – ферромагнитная вставка плазменного источника; 3 – полый катод плазменного источника; 4 – поджигающий электрод плазменного источника; 5 – эмиссионная сетка; 6 – ускоряющий электрод (металлическая заглушка)

После инициирования катодного пятна, используя источники электропитания основного разряда  $E_1$  и  $E_2$ , имеющие индуктивный выход и по сути являющиеся источниками тока, разряд зажигается между полым катодом 3 и полым анодом 1 и эмиссионной сеткой 5, необходимой для стабилизации границы эмиссионной плазмы, генерируемой этим разрядом. Для переключения тока разряда в область эмиссионной сетки 5 в цепь полого анода 1 устанавливалось сопротивление  $R_{HA}$ , что, прежде всего, необходимо для повышения эффективности извлечения электронов из эмиссионной плазмы в ускоряющий промежуток. Величина сопротивления в модернизированном ускорителе электронов изменялась без разгерметизации вакуумной камеры.

Под действием постоянного ускоряющего напряжения величиной до  $U_0=200$  кВ, обеспечиваемого конденсаторной батареей  $C_2=0,26$  мкФ,

приложенного между плазменным катодом и ускоряющим электродом 6, расстояние между которыми равно  $d=200$  мм, через ячейки эмиссионной сетки, размер которых изменялся в диапазоне  $h=(0,4\div 1)$  мм, осуществляется отбор электронов и их ускорение до энергии, соответствующей приложенному ускоряющему напряжению. Для исследования эмиссионной способности сетчатого плазменного катода при работе в двухэлектродной многоапертурной электронно-оптической системе (ЭОС) [11], в конструкцию плазменного катода может входить металлическая маска (на рис. 1 не обозначена), перфорированная круглыми отверстиями различного диаметра, которая приваривается к эмиссионной сетке точечной сваркой. Конфигурация отверстий в маске повторяет конфигурацию отверстий в опорной решетке выпускного фольгового окна (устанавливается вместо электрода 6, на

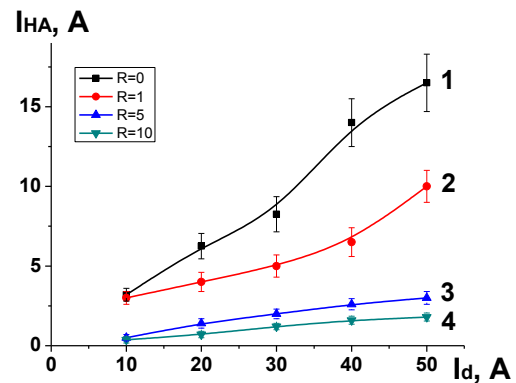
рис. 1 не обозначена). В опорной решетке, используемой в [11], общей геометрической прозрачностью 56% имеется такое же количество соосных отверстий, как и в маске, но несколько большего диаметра, равного 15 мм. На опорную решетку укладывается фольга 8 из алюминий-магниевого сплава АМг-2н толщиной 30 мкм. При использовании многоапертурной ЭОС широкий электронный пучок представляет суперпозицию элементарных пучков, сформированных отдельными эмиссионными структурами, плазменная граница которых стабилизирована мелкоструктурной металлической сеткой.

Путем установки в схему электропитания разряда дополнительных петель, имеющих высоковольтную развязку от потенциала «земли», и используя пояса Роговского, осуществлена возможность измерения следующих токов: токов в цепи катодов  $I_{c1}$  и  $I_{c2}$ , общего тока в цепи полого анода  $I_{HA}$ , общего тока разряда  $I_d = (I_{c1} + I_{c2})$ , напряжения  $U_d$ , и тока в ускоряющем промежутке  $I_0$ . Важно отметить, что данное решение позволяет проводить измерения указанных токов и напряжений как в отсутствие ускоряющего напряжения, так и при его наличии.

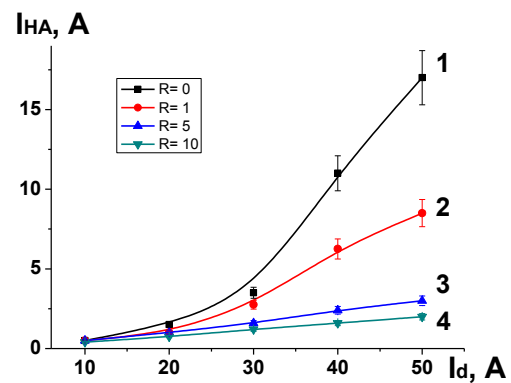
### Результаты экспериментов и их обсуждение

В отсутствие ускоряющего напряжения при увеличении сопротивления  $R$  величина тока на полый анод  $I_{HA}$  снижается (рис. 2а), что позволяет переключать ток разряда в область эмиссионной сетки и увеличивать, тем самым, коэффициент извлечения  $\alpha$  электронов из плазменного катода в ускоряющий промежуток. Однако, как это видно из рис. 3а, введение сопротивления  $R$  приводит к увеличению напряжения  $U_d$ , что, вероятнее всего связано, со снижением эффективной площади анода основного разряда. При этом из рис. 2б видно, что при увеличении

площади анода (путем установки маски) величина тока  $I_{HA}$  близка к значениям, полученным в экспериментах без маски, а напряжение  $U_d$  в этом случае увеличивается (рис. 3б).



а

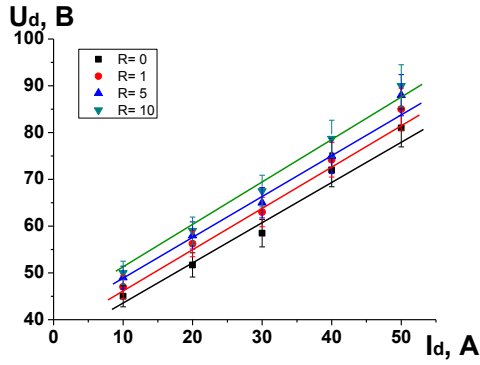


б

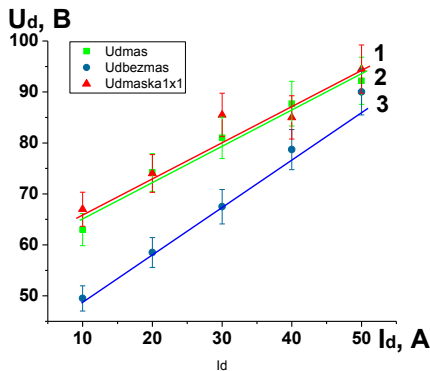
Рис. 2. Зависимости тока на полый анод  $I_{HA}$  от тока разряда  $I_d$  при различных сопротивлениях в цепи полого анода  $R$ : 1 –  $R=0$  Ом; 2 – 1 Ом; 3 – 5 Ом; 4 – 10 Ом. Условия эксперимента  $p=40$  мПа (Ag),  $U_0=0$  кВ,  $h=0,4$  мм: а – без маски, б – с маской.

При появлении ускоряющего напряжения  $U_0$ , приводящего к отбору электронов из эмиссионной плазмы, коэффициент извлечения электронов  $\alpha=I_0/I_d$  растет по мере увеличения  $U_0$  (рис. 4), что сопровождается ростом напряжения  $U_d$ . Увеличение коэффициента  $\alpha$  может происходить в результате роста концентрации эмиссионной плазмы, приводящего к уменьшению притока слоя и снижению потенциального барьера для термализованных электронов

плазмы [15]. Рост напряжения  $U_d$  в этом



а



б

Рис. 3. Зависимости напряжения разряда  $U_d$  от тока разряда  $I_d$  при различных сопротивлениях в цепи полого анода в экспериментах с  $h=0,4$  мм и маской (а) и при разных электронно-оптических системах (б): 1 –  $h=1$  мм с маской; 2 –  $h=0,4$  мм с маской; 3 –  $h=0,4$  мм без маски. Условия эксперимента  $p=40$  мПа,  $U_0=0$ кВ,  $R=10$  Ом.

случае может быть объяснен снижением концентрации эмиссионной плазмы в результате отбора из нее электронов [21].

При увеличении давления рабочего газа (рис. 5) наблюдается снижение коэффициента извлечения  $\alpha$  (кривые 1, 2), что связано с переключением тока разряда в область полого анода разряда, т.е. ростом тока  $I_{HA}$  (кривые 3, 4). Также из рис. 5 видно, что при увеличении давления происходит увеличение напряжения  $U_d$  (кривые 5, 6), что может быть связано с дополнительными энергетическими потерями на ионизацию рабочего газа.

Как было отмечено ранее, вне зависимости от типа используемой

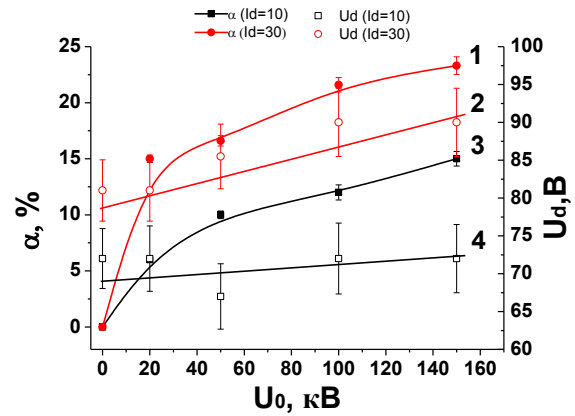


Рис. 4. Зависимости коэффициента извлечения  $\alpha$  (1, 3) и напряжения  $U_d$  (2, 4) от ускоряющего напряжения  $U_0$ . Условия эксперимента  $R=5$  Ом,  $h=0,4$  мм с маской:  $p=40$  мПа. 1, 2 –  $I_d=30$  А; 3, 4 –  $I_d=10$  А.

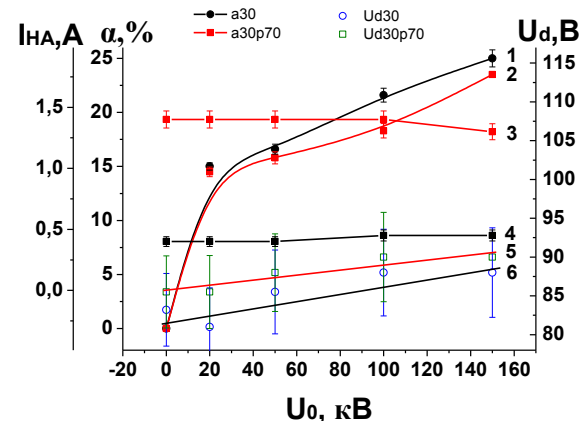


Рис. 5. Зависимости коэффициента извлечения  $\alpha$  (1, 2), тока на полый анод  $I_{HA}$  (3, 4) и напряжения  $U_d$  (5, 6) от ускоряющего напряжения  $U_0$  при различных давлениях рабочего газа. Условия эксперимента  $R=10$  Ом,  $I_d=50$  А,  $h=0,4$  мм с маской: 1, 4, 6 –  $p=40$  мПа; 2, 3, 5 –  $p=70$  мПа.

электронно-оптической системы в экспериментах при наличии ускоряющего напряжения происходит увеличение напряжения  $U_d$ . Однако, при переключении тока разряда с полого анода в область эмиссионного электрода наблюдалось снижение напряжения  $U_d$ . Например, в экспериментах без маски с сеткой  $h=0,4$  мм при  $U_0>0$  напряжение  $U_d$  возрастало с 63 В до  $\approx 130$  В, а при введении в цепь полого анода

сопротивления  $R=10$  Ом наблюдалось некоторое снижение межэлектродного напряжения до  $U_d=120$  В. Снижение напряжения  $U_d$  может быть связано с возрастанием концентрации эмиссионной плазмы около сетки, изменением положения границы этой плазмы и, соответственно, с изменением формы электрического поля в ячейках сетки, то есть определяться вкладом последовательного соединения двух источников электропитания: разрядного и ускоряющего.

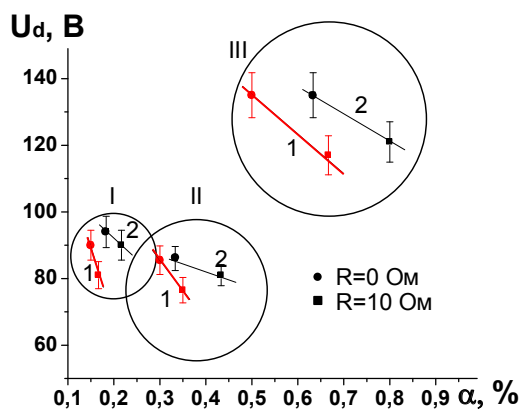


Рис. 6. Зависимость напряжения  $U_d$  от коэффициента извлечения  $\alpha$ . Условия эксперимента  $I_d=30$  А,  $p=40$  мПа,  $U_0=20$  кВ (1) 100 кВ (2)  $R=0, 10$  Ом: I –  $h=0,4$  мм маска ( $Ud_0=81$ В); II –  $h=1$  мм маска ( $Ud_0=83$ В); III –  $h=0,4$  мм без маски ( $Ud_0=63$ В)

## Заключение

Проведенные исследования подтверждают полученные ранее результаты о влиянии процессов, происходящих в ускоряющем зазоре на работу сетчатого плазменного катода. Так, при отборе электронов из эмиссионной плазмы может наблюдаться резкое повышение межэлектродного напряжения  $U_d$ , предположительно обусловленное снижением концентрации этой плазмы. При этом при переключении разряда с полого анода в область эмиссионного электрода может наблюдаться некоторое снижение напряжения  $U_d$ , однако, в данном режиме работы может нарушаться

сеточная (слоевая) стабилизация эмиссионной плазмы, что может приводить к электрическому пробое высоковольтного ускоряющего зазора. Для снижения такого влияния лучше всего использовать эмиссионные сетки с меньшим размером ячейки эмиссионной сетки, что, однако, приводит к снижению коэффициента извлечения  $\alpha$ , а, соответственно, к дополнительной токовой нагрузке на катодные узлы, снижающей их ресурс.

*Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-29-00091).*

## Литература

- [1]. Е.П. Велихов, В.Д. Письменный, А.Т. Рахимов, Успехи физ. Наук, 1977, 122, вып.3, 419.
- [2]. Ю.И. Бычков, Ю.Е. Крейндел, Г.А. Месяц, А.Г. Филонов. Ж.прикл. мех. и техн. физ., 1974, №2, 162.
- [3]. Alan C. Kolb, Uses of intense electron beams. IEEE Transactions on Nuclear Science, vol.NS-22, №3, June 1975.
- [4]. Э.Н. Абдуллин, Д.И. Вайсбурд, Н.Н. Коваль, Ю.Е. Крейндел, Г.А. Месяц, В.Н. Чмух, П.М. Щанин. Письма в ЖТФ, том 4, вып. 4. 1978 г.
- [5]. K.B. Richter, A.V. McCormick, L.E. Scriven and D.E. Weiss. 13th International coatings science and technology symposium, September 10-13, 2006, Denver, Colorado.
- [6]. S.A. Golblith, Proc. Symp. Radioster. Med. Prod.3, Budapest, 1967.
- [7]. М.А. Аброян, В.В. Акулов, П.М. Богомазов, С.Л. Косоголов, Г.Ш. Манукян, С.А. Мотовилов, В.Я. Шведюк, В.Б. Шапиро. Квантовая электроника, 1996, т.23, №8, с.751
- [8]. В.И. Федоров, Л.П. Шантурин. ПТЭ, 1976, №1, 153.
- [9]. Г.А. Месяц, Д.И. Проскуровский. Письма в ЖТФ, 1971, 13, вып. 1, 7.
- [10]. С.П. Бугаев, А.В. Кочкарев, В.И. Маньилов, В.М. Пайгин. ПТЭ, 1976, №2, 160.
- [11]. М.С. Воробьев, Н.Н. Коваль, С.А. Сулакшин. ПТЭ, 2015, №5, С.112–120.
- [12]. M.S. Vorobyov, N.N. Koval, S.A. Sulakshin, V.V. Shugurov. IOP Journal of Physics: Conference Series Vol. 652 (2015) 012048(1-5).

[13]. А.В. Жаринов, Ю.А. Коваленко, И.С. Роганов, П.М. Терюканов. Плазменный катод электронов с сеточной стабилизацией. I // ЖТФ, 1986. – Т.56. – Вып.1. – С. 66–71.

[14]. А.В. Жаринов, Ю.А. Коваленко, И.С. Роганов, П.М. Терюканов. Плазменный катод электронов с сеточной стабилизацией. II // ЖТФ, 1986. – Т.56. – Вып.4. – С. 687–693

[15]. Н.Н. Коваль, Е.М. Окс, Ю.С. Протасов, Н.Н. Семашко. Эмиссионная электроника // М: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. – 596 с.

[16]. В.А. Бурдовицин, М.Н. Куземченко, Е.М. Окс. Об электрической прочности ускоряющего промежутка плазменного источника электронов в форвакуумном диапазоне давлений // ЖТФ, 2002 – Т.72 – В.7 – С.134–136.

[17]. С.П. Бугаев, Ю.Е. Крейндел, П.М. Щанин. Электронные пучки большого сечения. // М.: Энергоатомиздат. 1984. 112 с.

[18]. Н.В. Гаврилов, Б.М. Ковальчук, Ю.Е. Крейндел, В.С. Толкачев, П.М. Щанин.

Высоковольтный электронный источник с плазменным эмиттером для формирования пучков большого сечения // ПТЭ, 1981. – №3. – С. 152–154.

[19]. M.S. Vorobyov, V.N. Devyatkov, N.N. Koval, V.V. Shugurov. Modernization of cathode assemblies of electron sources based on low pressure arc discharge. // J. Phys.: Conf. Ser., 2015. – V.652 – 012066(1-6).

[20]. М.С. Воробьев, Н.Н. Коваль, С.А. Сулакшин, В.В. Шугуров. Исследование стабильности работы плазменного эмиттера для широкоапертурного источника электронов. // Труды V Международного Крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника», Улан –Удэ, 2015, С.61–67

[21]. Е.М. Окс. Условия образования и эмиссионные свойства объемной плазмы дугового разряда низкого давления. // Диссертация на соискание к.ф.-м.н. С. 127.



# Моделирование транспортировки высокоинтенсивного ионного пучка с баллистической фокусировкой

Чан Ми Ким Ан, Т.В. Коваль, Яньюшкин Н.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050 Томск, Россия

e-mail: tranmykiman@gmail.com, tvkoval@mail.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-58-64

Теоретически с применением численного моделирования проводится исследование плазменно-иммерсионного формирования высокоинтенсивных пучков ионов в системе с баллистической фокусировкой. Получены оценки ширины слоя разделения и времени стабилизации слоя от параметров плазмы. Исследованы основные закономерности формирования пучков ионов алюминия (с током 1 А и плотностью тока до 0.5 А/см<sup>2</sup>), в зависимости от напряжения смещения ( $U = -1.2$  и  $-3$  кВ) и его от длительности (от  $\tau = 2$  до 8  $\mu\text{s}$  при частоте повторения импульсов  $f = 10^5$  Hz). Показано, что устойчивое формирование и транспортировка ионных пучков алюминия может осуществляться при длительностях импульса смещения не превышающих  $\tau = 6 \mu\text{s}$ . Неполная компенсация быстрых ионов в канале транспортировки пучка приводит к провисанию потенциала, а при определенных условиях к формированию виртуального анода.

## Введение

Система формирования ионных пучков, сочетающая в себе особенности традиционных сеточных ионных экстракторов и плазменно-иммерсионный метод извлечения ионов с их последующей баллистической фокусировкой [1, 2], является перспективным источником высокоинтенсивных пучков ионов металлов, газов и смешанных пучков ионов металла и газа для высокоинтенсивной имплантации ионов низкой энергии. Экспериментально показана возможность формирования пучков ионов алюминия и титана с плотностью ионного тока свыше 1 А/см<sup>2</sup> и импульсной плотностью мощности 2.6 кВ/см<sup>2</sup> [1, 2] и зависимость процессов от параметров плазмы, амплитудно-частотных характеристик потенциала смещения, геометрической формы и размеров системы экстракции и баллистической фокусировки ионного пучка. В этой связи для более детального понимания всех процессов и построения целостной модели плазменно-иммерсионного формирования высокоинтенсивных пучков ионов проведено численное моделирование.

В работе теоретически с применением численного моделирования проводится исследование формирования

слоя разделения пространственного заряда и транспортировки высокоинтенсивного ионного пучка с баллистической фокусировкой. Исследуется влияние параметров металлической плазмы и амплитудно – частотных характеристик отрицательного потенциала смещения на формирование ионного пучка и его характеристики на коллекторе.

Компьютерное моделирование проводится методом крупных частиц. Математическая модель состоит из уравнения Пуассона, включает модель крупных частиц (PIC) для ионов пучка и для плазмы, содержащей электроны и ионы, принимает во внимание уравнения движения и законы сохранения, включая самосогласованные электрические поля, связанные с плазмой и ионным пучком макрочастиц. Решение этой системы уравнений выполнено по PIC коду KARAT, описанному в публикациях [3, 4]. Плазма и ионный пучок моделировались количеством частиц порядка  $10^5$  в аксиально-симметричной r-z геометрии.

## Формирование слоя разделения заряда

В экспериментальной системе ионы извлекаются из плазмы и ускоряются в высоковольтном слое пространственного разделения зарядов, формирующемся перед отрицательным полусферическим сеточным

электродом. Ионы, проходя через ячейки сетки, транспортируются к мишени в пространстве дрейфа, заполненном разрядной плазмой. Концентрация плазмы и ее распределение зависят от промежутка времени (скважности) между импульсами смещения, в течение которого она проникает через сеточный электрод в пространстве дрейфа и определяет условия нейтрализации ионов пучка плазменными электронами [1].

Формирование слоя  $s(t)$  разделения пространственного заряда связано с выходом из него плазменных электронов [5]. Стабилизация слоя разделения заряда происходит при выполнении условия ограничения тока эмиссия ионов с плазменной границы пространственным зарядом, а ширина слоя  $s$  соответствует закону Чайлда-Ленгмюра. В стационарном режиме ширина слоя определяется выражением

$$s_c = s_0 \frac{\sqrt{2}}{3} \left( \frac{u_0}{v_{dr} + v_B} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

время формирования слоя разделения зарядов:

$$t_c \sim \frac{\sqrt{2}}{9} \frac{1}{\omega_{pl}} \left( \frac{e|U|}{\varepsilon_{dr}} \right)^{3/4}, \quad (2)$$

где  $\omega_{pl}$  – ионная плазменная частота,  $s_0 = (2\varepsilon_0 \varphi / Zen_i)^{1/2}$  – толщина ионного матричного слоя,  $u_B = (eZkT_e / M)^{1/2}$  – скорость Бома,  $u_0 = (2eZ|U| / M)^{1/2}$  – скорость иона,  $Z$  – зарядовое число иона,  $n_e = Zn_i = n$  – концентрация равновесной плазмы,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость свободного пространства,  $e$  – заряд электрона,  $m$  и  $M$  – масса электрона и иона. При концентрации вакуумно-дуговой плазмы  $n = 4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$  и амплитуде потенциала смещения (1 ÷ 3) kV,  $t_c = (0.26 \div 0.6) 10^{-3} Z^{-1/2} (M/m)^{1/2}$ . Для ионов алюминия  $(M/m)^{1/2} = 214$  и  $Z=1$ :  $t_c \sim 56 \div 128 \text{ ns}$ , для ионов титана  $(M/m)^{1/2} = 295$  и  $Z=2$  (75% двухзарядных ионов):  $t_c \sim 50 \div 125 \text{ ns}$ , ширина слоя  $s_c = 0.22 \div 0.52 \text{ см}$ .

Методом крупных частиц проведены расчеты по формированию слоя

разделения заряда в системе с плоскими электродами. Для потенциала смещения на электроде -2.6 kV ширина слоя положительного заряда при отсутствии дрейфовой скорости составляет  $s_c \sim 0.8 \text{ см}$ . Если плазма имеет дрейфовую скорость (соответствующая энергии 30 eV) в направлении электрода, то  $s_c \sim 0.6 \text{ см}$ . Численные расчеты согласуются с аналитическими оценками.

Заполнение плазмой пространства дрейфа происходит в условиях сеточной стабилизации границы плазмы, поэтому средняя плотность плазмы, проникающей через ячейки сетки в промежутки между импульсами напряжения смещения, зависит от прозрачности сеточного электрода. Ток ионов пучка на входе пространства дрейфа определяется прозрачностью сеточного электрода и не зависит от потенциала смещения, так как является током насыщения, и зависит от концентрации плазмы и ее дрейфовой скорости.

### Формирование ионного пучка

В системе с полусферическим эмиттером (с радиусом кривизны  $R_0$ ) движение ионов компенсированных по заряду в собственных полях можно описать в сферической системе координат  $(r, \theta)$

$$\begin{aligned} r'' - r\theta'^2 &= 0, \\ r\theta'' + 2\theta'r' &= \frac{e}{M} E_\theta \end{aligned} \quad (3)$$

Собственное магнитное поле ( $B_\varphi$ ) для низкоэнергетических ионов является пренебрежимо малым. Собственное электрическое поле  $E_\theta = 4\pi r j_r / v_r (\cos-1) / \sin\theta$ ,  $j_r$  – плотность тока пучка обратно пропорциональна квадрату радиуса и зависит от коэффициента нейтрализации пространственного заряда  $\gamma_i$ :

$$j_r(r) = j_0 (R_0/r)^2 (1 - \gamma_i),$$

где  $j_0$  – плотность тока инжекции. На рис. 1 показаны траектории некоторых ионов пучка, полученные из решения системы (3) для  $j_0 = 5$  и  $1.6 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\gamma_i = 0.95$ , энергия ионов 1.2 kV. Система уравнений позволяет определить влияние параметров системы и пучка на траектории частиц пучка в

приближении ламинарного движения. Для более детального исследования следует рассматривать самосогласованное движение заряженных частиц пучка и плазмы, что позволяет метод крупных частиц.

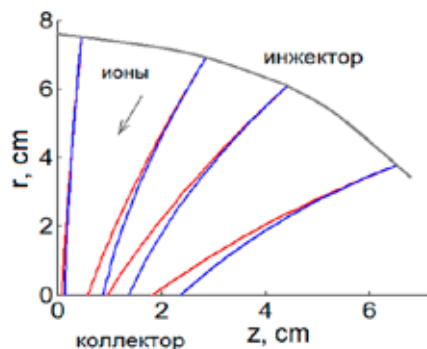


Рис. 1. Траектории ионов пучка  $j_0 = 5 \text{ mA/cm}^2$  (синяя линия),  $j_0 = 1.6 \text{ mA/cm}^2$  (красная линия)

Вычислительный процесс транспортировки ионного пучка требует больших временных затрат из-за большой массы ионов металла. Вычисления, проведенные при различных модельных значениях массы  $M/m = 900, 1980, 13500$  (при соблюдении соответствующих эмиссионного тока пучка и масштаба времени), позволяют сделать заключение о несущественном влиянии массы иона на закономерности транспортировки пучка.

В численной модели предполагалось, что ионы пучка с энергией, соответствующей напряжению смещения  $U = -1.2 \dots -3 \text{ kV}$ , инжектируются с электрода (E) (рис. 2), выполненного в форме полусферы радиусом  $R_0$ , с плотностью тока  $j_0 = 5 \text{ mA/cm}^2$  и транспортируются в условиях баллистической фокусировки к коллектору (C). Начальные параметры плазмы: функция распределения энергии электронов максвелловская, плотность плазмы  $n = 10^9 \dots 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , температура плазменных электронов  $T_e = 10 \text{ eV}$  и ионов  $T_i = 1 \text{ eV}$ , направленная скорость плазмы вдоль оси симметрии  $v_{pl} \sim 2.73 \cdot 10^6 \text{ cm/s}$ . Пространство транспортировки пучка эквипотенциально и ограничено поглощающими заряд стенками. На рис. 2 показан конфигурационный портрет пучка при полном заполнении плазмой области

транспортировки (частицы плазмы не показаны), стрелки – вектора скорости.

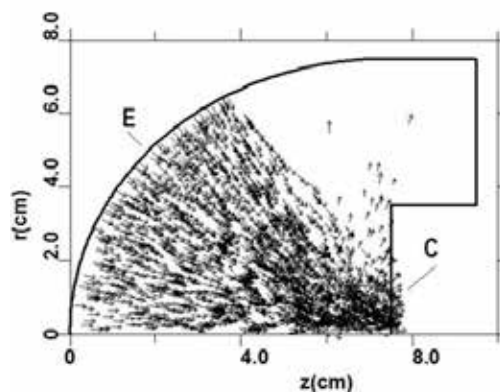


Рис. 2. Геометрия расчетной области и конфигурационный портрет ионного пучка;  $\tau = 4 \text{ }\mu\text{s}$ ,  $n = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , E – сеточный электрод, C – коллектор

При длительности импульса потенциала смещения  $\tau = 4 \text{ }\mu\text{s}$  и частоте повторения импульсов  $f = 10^5 \text{ Hz}$  время предварительной инжекции плазмы достигает  $6 \text{ }\mu\text{s}$ . Этого времени достаточно для полного заполнения пространства дрейфа предварительно инжектируемой разрядной плазмой. Рис. 3 демонстрирует изменение количества заряженных частиц в пространстве дрейфа во времени при средней по пространству дрейфа пучка плотности плазмы  $n = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  и длительности импульса смещения  $\tau = 4 \text{ }\mu\text{s}$ .

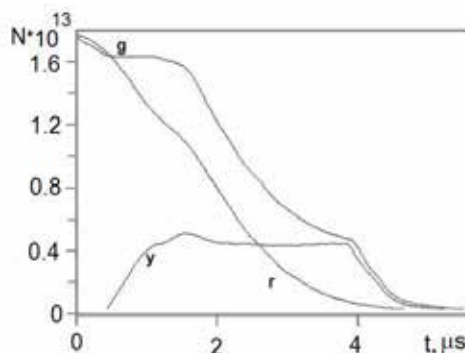


Рис. 3. Динамика числа заряженных частиц в пространстве дрейфа пучка: g и r – плазменные электроны и ионы, y – ионы пучка;  $\tau = 4 \text{ }\mu\text{s}$ ,  $n = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$

На рис. 4 показано соответствующее этим условиям распределение продольной компоненты плотности ионного тока  $j_z$  вдоль оси симметрии и по радиусу на разных

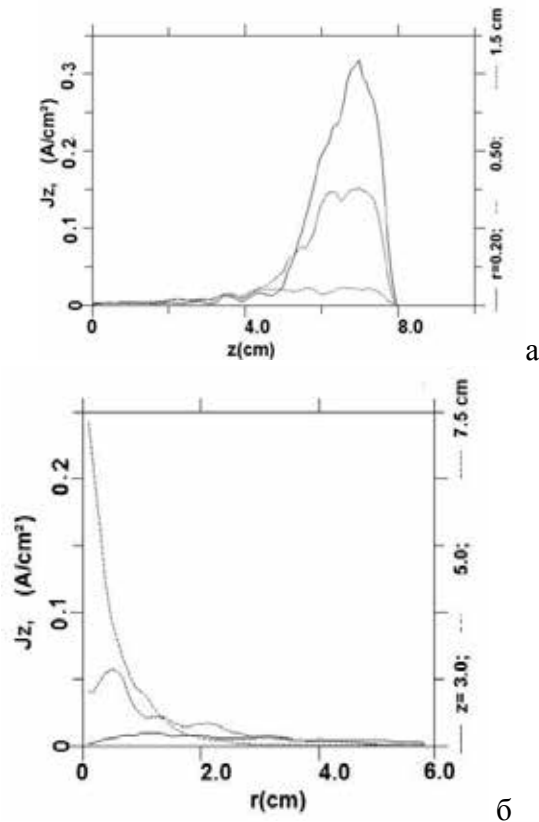


Рис. 4. Распределение плотности ионного тока пучка вдоль оси симметрии (а) и по радиусу на различных расстояниях от сеточного электрода (б);  $n = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ,  $U = -3 \text{ kV}$ ,  $L = 7.5 \text{ cm}$

расстояниях  $L$  от сеточного электрода. Как видно из рис. 2, радиус пучка на коллекторе не превышает 2 см.

При увеличении длительности импульса потенциала смещения до  $\tau = 8 \mu\text{s}$ , время предварительной инжекции плазмы уменьшается до  $2 \mu\text{s}$ , что оказывается недостаточным для полного заполнения плазмой пространства дрейфа пучка. Рис. 5 демонстрирует конфигурационный портрет ионов пучка и распределение их энергии в условиях существенного дефицита плазменных электронов, в момент времени  $t = 4 \mu\text{s}$  (средняя плотность плазмы  $n = 4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ).

Видно, что условия транспортировки и фокусировки ионного пучка алюминия нарушаются. Большинство ионов тормозятся в пространстве дрейфа и на коллектор доходит лишь малая часть ионов с энергией, соответствующей ускоряющему напряжению. Результаты численного моделирования указывают на возникновение избыточного

положительного заряда в лишь частично нейтрализованном пучке, что приводит к существенному провисанию потенциала, вплоть до образования виртуального анода.

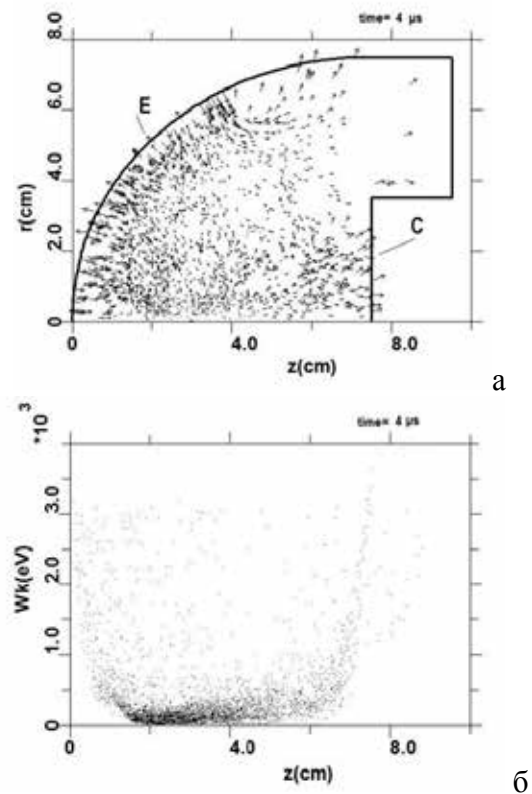


Рис. 5. Конфигурационный портрет ионного пучка (а) и распределение энергии (б);  $\tau = 8 \mu\text{s}$ ,  $n = 4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ , E – сеточный электрод, C – коллектор

На рис. 6 показаны токи заряженных

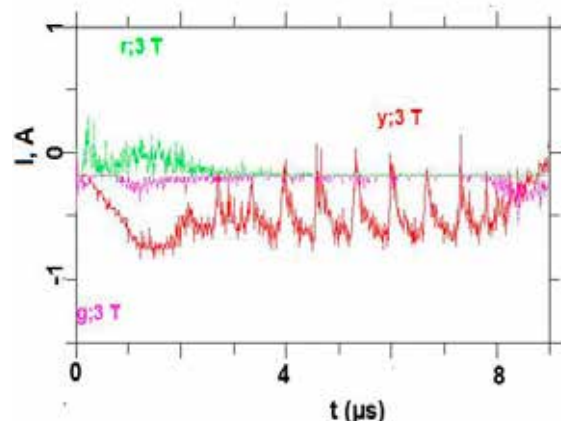


Рис. 6. Токи заряженных частиц на сеточный электрод: g и r – плазменные электроны и ионы, y – ионы пучка;  $\tau = 8 \mu\text{s}$

частиц (пучка и плазмы) на сеточном электроде при этой же длительности

потенциала смещения. Колебательный характер тока на электроде, так же указывает на формирование виртуального анода, отражение ионов пучка от него и их осцилляцию вблизи сеточного электрода. На рис. 7 показаны импульсы тока на коллектор при разной длительности импульса смещения ( $\tau = 2, 4, 6$  и  $8 \mu\text{s}$ ) и амплитуде отрицательного потенциала смещения  $U = -3 \text{ kV}$ . Первый максимум на кривых полного тока связан с формированием сфокусированного пучка ионов, его амплитуда определяется плотностью плазменных частиц и крутизной фронта импульса смещения.

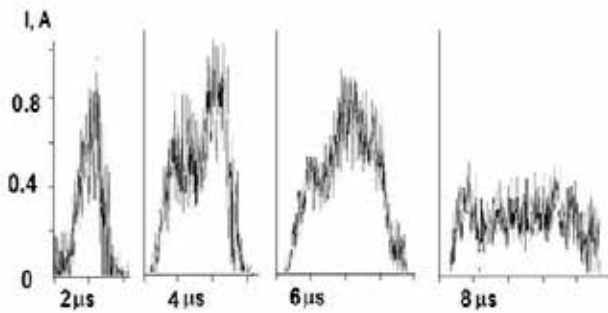


Рис. 7. Полный ток на коллектор при различных длительностях импульсах смещения,  $U = -3 \text{ kV}$

При длительности импульса смещения  $\tau = 8 \mu\text{s}$ , как отмечалось ранее, количества плазменных электронов в пространстве дрейфа недостаточно для нейтрализации заряда пучка, что приводит к формированию виртуального анода (рис. 6), ограничивающего ионный ток на коллектор; при  $\tau = 8 \mu\text{s}$  ток ионов на коллектор в 2 раза меньше, чем при  $\tau = 2 \mu\text{s}$ . Частота колебания местоположения виртуального анода зависит от плотности тока пучка, аналогично колебаниям виртуального катода в виркаторах. Задний фронт импульса тока коллектора (рис. 7) обусловлен направленным движением ионов пучка и частиц плазмы, получивших ускорение в электрическом поле пучка.

Плотность ионов в пучке на коллекторе зависит не только от изменяющейся в условиях фокусировки плотности тока ионного пучка, но и от амплитуды ускоряющего напряжения  $U$ .

Так как плотность ионов в пучке  $n_b \sim 1/|U|^{1/2}$ , то с уменьшением напряжения  $U$  возрастает плотность ионов, меняется соотношение плотностей  $n/n_b$  и, соответственно, изменяются условия формирования пучка из-за ухудшения условий нейтрализации его объемного заряда. Расчеты показали, что при напряжении смещения до  $-1.2 \text{ kV}$  плотность тока ионного пучка уменьшается в 4 раза по сравнению с  $U = -3 \text{ kV}$ .

Кривизна поверхности сеточного электрода и длина пространства дрейфа  $L$  во многом определяет распределение плотности тока пучка на мишени. При радиусе кривизны  $7.5 \text{ cm}$  фокусное расстояние находится в центре окружности радиуса  $L = 7.5 \text{ cm}$ . Однако изменение кривизны поверхности электрода (особенно у края пучка) может изменить фокусное расстояние пространства дрейфа. Изменению условий транспортировки могут способствовать процессы на поверхности мишени (ионизация адсорбированного газа с поверхности мишени, ионно-электронная эмиссия, перезарядка ионов) при высокоэнергетическом воздействии ионного пучка, а также ионизация остаточного газа плазменными и вторичными электронами, захваченными в потенциальную яму. Поэтому более детальное исследование предполагает исследование влияния приповерхностных эффектов на формирование пучка, а также рассмотрение самосогласованных процессов формирования ускоряющего слоя и ионного пучка.

В целом результаты численного моделирования качественно согласуются с экспериментальными данными [1] и позволяют интерпретировать основные закономерности формирования и транспортировки ионного пучка с плазменно-иммерсионной экстракцией и баллистической фокусировкой в пространстве дрейфа.

## Заключение

Теоретически с применением численного моделирования показана принципиальная возможность плазменно-иммерсионного формирования

потенциала смещения. Колебательный характер тока на электроде, так же указывает на формирование виртуального анода, отражение ионов пучка от него и их осцилляцию вблизи сеточного электрода. На рис. 7 показаны импульсы тока на коллектор при разной длительности импульса смещения ( $\tau = 2, 4, 6$  и  $8 \mu\text{s}$ ) и амплитуде отрицательного потенциала смещения  $U = -3 \text{ kV}$ . Первый максимум на кривых полного тока связан с формированием сфокусированного пучка ионов, его амплитуда определяется плотностью плазменных частиц и крутизной фронта импульса смещения.

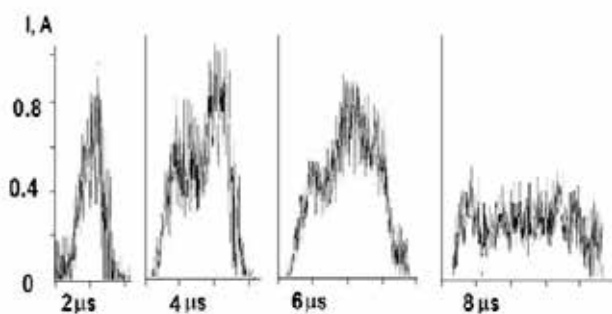


Рис. 7. Полный ток на коллектор при различных длительностях импульсах смещения,  $U = -3 \text{ kV}$

При длительности импульса смещения  $\tau = 8 \mu\text{s}$ , как отмечалось ранее, количества плазменных электронов в пространстве дрейфа недостаточно для нейтрализации заряда пучка, что приводит к формированию виртуального анода (рис. 6), ограничивающего ионный ток на коллектор; при  $\tau = 8 \mu\text{s}$  ток ионов на коллектор в 2 раза меньше, чем при  $\tau = 2 \mu\text{s}$ . Частота колебания местоположения виртуального анода зависит от плотности тока пучка, аналогично колебаниям виртуального катода в виркаторах. Задний фронт импульса тока коллектора (рис. 7) обусловлен направленным движением ионов пучка и частиц плазмы, получивших ускорение в электрическом поле пучка.

Плотность ионов в пучке на коллекторе зависит не только от изменяющейся в условиях фокусировки плотности тока ионного пучка, но и от амплитуды ускоряющего напряжения  $U$ .

Так как плотность ионов в пучке  $n_b \sim 1/|U|^{1/2}$ , то с уменьшением напряжения  $U$  возрастает плотность ионов, меняется соотношение плотностей  $n/n_b$  и, соответственно, изменяются условия формирования пучка из-за ухудшения условий нейтрализации его объемного заряда. Расчеты показали, что при напряжении смещения до  $-1.2 \text{ kV}$  плотность тока ионного пучка уменьшается в 4 раза по сравнению с  $U = -3 \text{ kV}$ .

Кривизна поверхности сеточного электрода и длина пространства дрейфа  $L$  во многом определяет распределение плотности тока пучка на мишени. При радиусе кривизны  $7.5 \text{ cm}$  фокусное расстояние находится в центре окружности радиуса  $L = 7.5 \text{ cm}$ . Однако изменение кривизны поверхности электрода (особенно у края пучка) может изменить фокусное расстояние пространства дрейфа. Изменению условий транспортировки могут способствовать процессы на поверхности мишени (ионизация адсорбированного газа с поверхности мишени, ионно-электронная эмиссия, перезарядка ионов) при высокоэнергетическом воздействии ионного пучка, а также ионизация остаточного газа плазменными и вторичными электронами, захваченными в потенциальную яму. Поэтому более детальное исследование предполагает исследование влияния приповерхностных эффектов на формирование пучка, а также рассмотрение самосогласованных процессов формирования ускоряющего слоя и ионного пучка.

В целом результаты численного моделирования качественно согласуются с экспериментальными данными [1] и позволяют интерпретировать основные закономерности формирования и транспортировки ионного пучка с плазменно-иммерсионной экстракцией и баллистической фокусировкой в пространстве дрейфа.

## Заключение

Теоретически с применением численного моделирования показана принципиальная возможность плазменно-иммерсионного формирования



высокоинтенсивных пучков ионов в системе с баллистической фокусировкой. Получены зависимости ширины слоя разделения и время стабилизации слоя от параметров плазмы. Методами численного моделирования исследованы основные закономерности формирования пучков ионов алюминия (с током 1 А и плотностью тока до 0.5 А/см<sup>2</sup>) в зависимости от напряжения смещения (в диапазоне  $U = -1.2 \dots -3$  кВ) и от его длительности (от  $\tau = 2 \mu\text{s}$  до  $\tau = 8 \mu\text{s}$  при частоте повторения импульсов  $f = 10^5$  Hz). Показано, что при  $f = 10^5$  Hz устойчивое формирование и транспортировка ионных пучков алюминия может осуществляться при длительностях импульса смещения не превышающих  $\tau = 6 \mu\text{s}$ . Максимальная длительность ионного тока ограничивается процессами нейтрализации пространственного заряда пучка. Неполная компенсация быстрых ионов в канале транспортировки пучка приводит к провисанию потенциала, а при определенных условиях (определяемых геометрией пространства дрейфа, параметрами плазмы, амплитудной и частотой отрицательного потенциала смещения) к формированию виртуального анода.

Численное моделирование находится в хорошем согласии с экспериментальными исследованиями и позволит определить оптимальные условия формирования сфокусированных ионных пучков и необходимых режимов для высокоскоростного глубинного ионного легирования материалов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российским научным фондом, грант 17-19-01169.*

## Список литературы

[1] Ryabchikov A.I., Ananin P.S., Dektyarev S.V., Sivin D.O., Shevelev A.E. // Vacuum. 2017. V. 143. P. 447–453.

[2] Ryabchikov A.I., Ryabchikov I.A., Stepanov I.B., Sivin D.O. // Vacuum. 2005. V. 78 (2-4). P. 445 – 449.

[3] V.P. Tarakanov, User's Manual for Code KARAT, Berkeley, Research Associates

Inc, Springfield, Va, 1992.

[4] Тараканов В.П. Универсальный электромагнитный код KARAT// Математическое моделирование. Сборник/ Под ред. О.М. Белоцерковского. М.: «Наука», 2003. С. 456.

[5] Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition, Edited by Andre Anders ISBN 0-471-24698-0 © 2000 John Wiley & Sons, Inc. 737 p.

## II. ГЕНЕРАТОРЫ ПЛАЗМЫ, ЭЛЕКТРОННЫХ И ИОННЫХ ПУЧКОВ И ОБОРУДОВАНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ

### Генерация плазмы в несамостоятельном тлеющем разряде с полым катодом для химико-термической обработки внутренней поверхности полостей протяжённой и сложной формы

*Д.Ю. Игнатов\*, И.В. Лопатин, В.В. Денисов, О.В. Крысина, Ю.Х. Ахмадеев, Н.Н. Коваль*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук  
Россия, г.Томск, пр.Академический 2/3

\* e-mail: danilabay29@ya.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-65-69

Разработан метод обработки внутренних полостей протяжённых изделий криволинейной формы. Для генерации плазмы при низком давлении (0.5-1 Па) использовалась двухступенчатая система, где основной несамостоятельный тлеющий разряд с полым катодом генерировал рабочую плазму в обрабатываемой полости, а плазма вспомогательного разряда, создаваемая плазмогенератором «ПИНК», являлась источником электронов для стабильного зажигания и горения основного разряда. В данной системе были исследованы основные характеристики несамостоятельного тлеющего разряда, найдены режимы горения разряда с наилучшей однородностью распределения температуры по длине протяжённого трубопровода. Проведён процесс азотирования и получен модифицированный слой толщиной до 64 мкм с увеличенной более чем в 2 раза твёрдостью на поверхности. Показана принципиальная возможность генерации плазмы несамостоятельного тлеющего разряда в полости протяжённых изделий криволинейной формы, с достижением хорошего распределения однородности температуры по длине полости.

#### Введение

Модификация поверхности ионно-плазменными методами активно развивается и изучается в последнее время в науке и технике [1, 2]. Для этой цели создаются газоразрядные системы для генерации низкотемпературной плазмы. Задача модификации поверхности металлических изделий ионно-плазменными методами успешно решается при давлениях (0.6-1) Па [3]. Однако, обработка внутренних поверхностей полостей диаметром до ~30 мм в таких разрядных системах остается технологически сложно реализуемой, вследствие образования катодного слоя (достигающего 10 мм и более), и препятствующего распространению плазмы внутри протяжённой полости. Существуют газоразрядные системы [4, 5], которые позволяют проводить обработку внутренней поверхности протяжённых изделий в плазме аномального тлеющего

разряда. Недостаток данных систем в том, что обрабатываемые изделия должны иметь только прямолинейную форму из-за коаксиально расположенного нитевидного анода, который закрепляется на торцах цилиндрических полостей. Также существуют методы [6] генерации плазмы внутри полости при наружном расположении анода. В данных системах цилиндрическая полость является полым катодом тлеющего либо дугового разряда, горящего при давлениях (10-100) Па, а анодом является электрод, расположенный вблизи торца полости. В такой разрядной системе всегда наблюдается локализация разряда, преимущественно, на небольшом расстоянии от торца полости, приближенного к аноду. Такое горение разряда создаёт температурный градиент, что приводит к ограничению длины изделия, которая составляет, в среднем, не более 10 внутренних диаметров полого катода.

Учитывая все особенности горения разряда в протяжённой полости, которая является полым катодом и имеющихся способов обработки, была предложена двухступенчатая система генерации плазмы с внешней инъекцией электронов из плазмы вспомогательного разряда. Предложенная система позволяет производить ионно-плазменную обработку внутренней поверхности протяжённых изделий криволинейной формы, характерная длина которых составляет 10 внутренних диаметров и более.

### Описание экспериментальной установки

Экспериментальные исследования основных характеристик несамостоятельного тлеющего разряда и процессы азотирования внутренней полости трубопровода проводились на вакуумной установке ННВ-6.6-И1. Откачка камеры производилась турбомолекулярным насосом со скоростью откачки 500 л/с и форвакуумным насосом со скоростью 20 л/с. Данная система откачки позволяла получать предельный вакуум в камере до  $3.5 \cdot 10^{-3}$  Па.

Для проведения экспериментов по генерации плазмы в протяжённых прямолинейных и криволинейных полостях в камере на специальном столике устанавливался цилиндрический полый электрод 1 (рис. 1) с внутренним диаметром 28 мм и длиной 335 мм. Внутренняя поверхность электрода являлась полым катодом несамостоятельного тлеющего разряда, а анодом являлся вольфрамовый стержень 2, введённый через торец трубопровода на глубину 50 мм и закреплённый на держателе через который подавался рабочий газ азот. На противоположном торце трубопровода располагалась вольфрамовая сетка 3 с оптической прозрачностью около 0.7, которая вместе с внешней поверхностью электрода являлась анодом для вспомогательного разряда плазмодгенератора с комбинированным накалённым и полым катодом «ПИНК» [7, 8]. Инжекция электронов осуществлялась

из плазмы вспомогательного разряда через вольфрамовую сетку 3. Электроны, пролетая сквозь сетку, попадают под действие электрического поля основного разряда и ускоряются до энергии, соответствующей напряжению горения тлеющего разряда. Так как внутренняя поверхность электрода 1 является катодом основного разряда образуя электростатическую ловушку, то ускоренные электроны начинают осциллировать в полости до потери своей энергии на неупругих столкновениях с молекулами и атомами рабочего газа либо уходят на анод.

Использование плазмодгенератора «ПИНК» обусловлено возможностью горения такого разряда и генерации плазмы в широком диапазоне давлений (0.05-2 Па), а также возможностью плавной регулировки разрядного тока от 1 до 100 А. В экспериментах по исследованию основных характеристик тлеющего разряда и проведению процессов по ионно-плазменной обработке в полый электрод 1 производилась подача азота, а для более стабильного горения вспомогательного разряда в плазмодгенератор «ПИНК» производился напуск аргона.

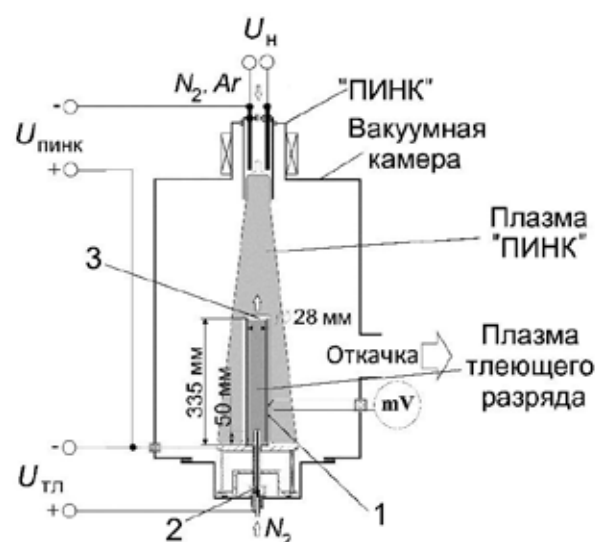


Рис. 1. Схема двухступенчатой разрядной системы.

Электрическое питание несамостоятельного тлеющего разряда осуществлялось от источника с

напряжением до 1000 В и током до 10 А с функцией стабилизации тока и напряжения. Электрическое питание плазмогенератора «ПИНК» осуществлялось от блока питания разряда, обеспечивающего ток разряда до 200 А при напряжении холостого хода 75 В, накал вольфрамового термокатада осуществлялся блоком питания накала, обеспечивающего переменный ток до 150 А при напряжении до 12 В.

В данной двухразрядной системе были исследованы основные характеристики несамостоятельного тлеющего разряда, для выявления основных факторов, оказывающих влияние на однородность горения разряда внутри протяжённой прямолинейной и криволинейной полости.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

На графике ВАХ (рис. 2) при увеличении напряжения происходит рост тока, который объясняется увеличением количества ионизаций, производимых электронами, которые ускоряются под воздействием электрического поля в катодном слое тлеющего разряда.

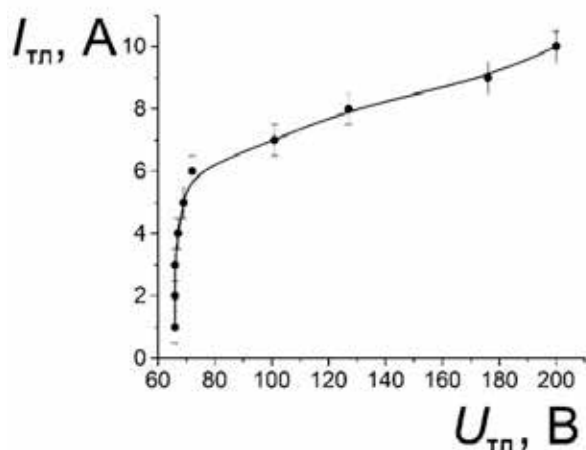


Рис. 2. Зависимость тока тлеющего разряда  $I_{тл}$  от напряжения его горения  $U_{тл}$ , при давлении  $p_{(смесь: Ar, N_2)} = 0.6$  Па и токе вспомогательного разряда  $I_{пник} = 6.5$  А.

Рост тока в области напряжений до  $\sim 70$  В может быть связан с расширением анодного слоя и, соответственно,

перемещения границы анодного слоя в область более плотной вспомогательной плазмы, проникающей внутрь полости через сетку с ячейками  $\sim 5 \times 5$  мм. Параллельно с этим идёт образование анодной плазмы вблизи анода. Перегиб ВАХ свидетельствует о том, что граница вспомогательной плазмы вышла за пределы полости в объём вакуумной камеры, где градиент концентрации вспомогательной плазмы гораздо меньше и рост тока эмиссии связан с увеличением радиуса слоя. При повышении напряжения до  $\sim 150$  В визуально наблюдался разогрев полого электрода только вблизи анода, что может быть связано с образованием анодной плазмы и разогревом анода. При дальнейшем увеличении напряжения до 200 В разогрев полого электрода начинался и со стороны вольфрамовой сетки, где происходит инжекция электронов. Это позволяет предположить, что при более высоком напряжении инжектированные из плазмы вспомогательного разряда электроны создают достаточную для разогрева стенок концентрацию плазмы преимущественно на торце полости, через которую производится инжекция.

На графике зависимости тока тлеющего разряда от давления газовой смеси (Ar+N<sub>2</sub>) (рис. 3) наблюдался максимум в области  $\approx 0.6$  Па, что, вероятно, соответствует максимальной эффективности работы полого катода [6].

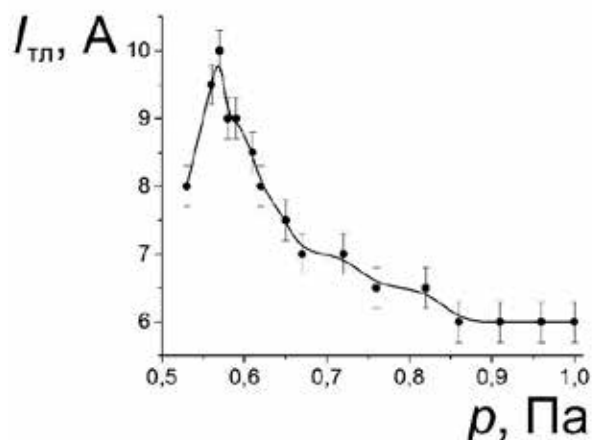


Рис. 3. Зависимость тока тлеющего разряда  $I_{тл}$  от давления  $p_{(смесь: Ar, N_2)}$ , при постоянном напряжении тлеющего разряда  $U_{тл} = 200$  В, и постоянном токе вспомогательного разряда  $I_{пник} = 6$  А.

При этом давлении наблюдалась максимальная однородность свечения разогретых стенок полого электрода по его длине, что также может свидетельствовать о максимальной эффективности работы полого катода при данном соотношении геометрических размеров полого катода, давления в полости и энергии электронов.

График зависимости тока тлеющего разряда от тока вспомогательного разряда плазмодгенератора «ПИНК» (рис.4) имеет линейный характер. Такое поведение зависимости объясняется тем, что ток электронов в основном разряде пропорционален сумме тока электронов из вспомогательного разряда и тока электронов, образованных при вторичной ионно-электронной эмиссии.

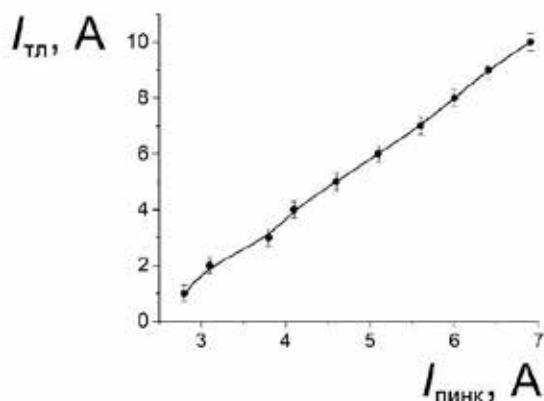


Рис. 4. Зависимость тока тлеющего разряда  $I_{тл}$  от тока вспомогательного разряда  $I_{пнк}$ , при постоянном напряжении тлеющего разряда  $U_{тл}=200$  В и давлении  $p_{(смесь:Ar, N_2)} = 0.6$  Па.

Следующая серия экспериментов была посвящена азотированию в данной разрядной системе. Давление при проведении азотирования было выбрано исходя из полученного при исследовании газовых характеристик максимума и составило 0.6 Па, напряжение тлеющего разряда выставлялось такое, при котором достигалась максимальная однородность теплового свечения по всей длине трубопровода и составило 230 В, при токе 7 А, а ток вспомогательного разряда подбирался таким, который позволил визуально оценивать по тепловому излучению равномерность нагрева трубопровода и составил 5.1 А. Средняя плотность ионного тока на внутреннюю

поверхность трубопровода по оценкам составила  $j_{ион} = 20$  мА/см<sup>2</sup>.

Для оценки эффективности азотирования по длине полого электрода были установлены три образца в виде колец с внутренним диаметром равным диаметру обрабатываемой трубы и высотой 5 мм. Толщина образцов равнялась толщине стенки полого электрода и составляла 1 мм. Образцы располагались на торцах полого электрода и в середине. Процесс азотирования проходил в течение 1.5 часов. В результате эксперимента на образце, расположенном возле сетки был получен модифицированный слой толщиной 34 мкм, в середине - 43 мкм, а возле анода - 63 мкм. Твёрдость на поверхности всех образцов увеличилась в среднем в 2.6 раза (с 2.6 ГПа до 6.9 ГПа).

Также был проведён эксперимент по генерации плазмы в полом электроде криволинейной формы (рис. 5).



Рис. 5. Фотография криволинейного полого электрода.

По полученной фотографии можно сделать предварительные оценки по достаточно равномерному распределению температуры, а, следовательно, и равномерной генерации плазмы внутри полости криволинейной формы. Параметры горения разряда составили:  $p_{(N_2)} = 0.6$  Па,  $U_{тл} = 250$  В,  $I_{тл} = 2$  А,  $I_{пнк} = 3.1$  А.

## Закключение

Разработана и создана система для генерации плазмы на основе несамостоятельного тлеющего разряда с полым катодом и внешней инжекцией электронов из плазмы вспомогательного разряда с целью модификации внутренней поверхности протяжённых изделий прямолинейной и криволинейной формы при давлениях горения разрядов (0.5-1) Па.

Изучены основные параметры несамостоятельного тлеющего разряда. Изучены ВАХ основного разряда, изучено влияние изменения газовых параметров на ток разряда, исследованы эмиссионные характеристики плазмы вспомогательного разряда «ПИНК». На основе полученных результатов, были выявлены факторы, оказывающие влияния на однородность горения разряда по всей длине прямолинейной и криволинейной протяжённой полости.

Получены результаты исследования характеристик модифицированного слоя образцов, обработанных в плазме несамостоятельного тлеющего разряда.

Полученные результаты позволяют продолжить дальнейшее изучение параметров разряда и плазмы, а также совершенствование уже полученных результатов. К моменту написания статьи запланировано использование пирометра для точного измерения температуры обрабатываемых изделий, а также планируется провести зондовые исследования распределения параметров плазмы по всей длине обрабатываемых изделий.

*Работа поддержана грантом Российского научного фонда (проект №14-29-00091).*

## **Литература**

[1]. Арзамасов Б.Н. Ионная химико-термическая обработка сплавов: Монография / Б.Н. Арзамасов, А.Г. Братухин, Ю.С. Елисеев, Т.А. Панайоти. - М.: Изд. МГТУ им Баумана, 1999. - 400 с.

[2]. Берлин Е.В. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей: Монография / Е.В. Берлин, Н.Н.

Коваль, Л.А. Сейдман. – М: Техносфера, 2012. – 464 с.

[3]. Винтизенко, Л.Г., Григорьев С.В., Коваль Н.Н., Толкачев В.С., Лопатин И.В., Щанин П.М. Дуговые разряды низкого давления с полым катодом и их применение в генераторах плазмы и источниках заряженных частиц // Изв. Вузов. Физика. - 2001. - Т. 44. - № 9. - С. 28-35.

[4]. Быстрик В. А., Каталов Р. В., Прозоров А. Г., Черников Ю. П., Подшивалов А. В., Быстрик Е. А., Бычков Н. А. Устройство для обработки внутренней поверхности трубы // Патент России № 2102524. 1998.

[5]. Гончаренко И.М., Окс Е.М., Чагин А.А. Способ вакуумной обработки внутренней поверхности труб // Патент России № 2039845, 1995.

[6]. Москалев Б.И. Разряд с полым катодом: М: Энергия, 1969 – 184 с.

[7]. Борисов Д.П., Коваль Н.Н., Щанин П.М. Устройство для создания низкотемпературной газоразрядной плазмы // Патент России 2116707, 1998.

[8]. Борисов Д.П., Коваль Н.Н., Щанин П.М. Генерация объемной плазмы дуговым разрядом с накаливаемым катодом // Изв. Вузов. Физика. - 1994. - Т.37. - № 3. - С.115-120.



# Численное моделирование и сравнение двух типов источников электронных пучков с плазменным катодом

*В.Т. Астрелин<sup>1</sup>, И.В. Кандауров<sup>1</sup>, В.В. Куркучеков<sup>1</sup>, М.С. Воробьев<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ФГБУН Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, 630090 Россия, Новосибирск <sup>2</sup>ФГБУН Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055 Россия, Томск  
e-mail: [astrelin@inp.nsk.su](mailto:astrelin@inp.nsk.su), [vorobyovmc@yandex.ru](mailto:vorobyovmc@yandex.ru)  
DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-70-75

Для экспериментов, выполненных в ИЯФ СО РАН по сравнению источников электронных пучков с металлическим и плазменным анодом, проведено численное моделирование формирования пучков и их транспортировки в нарастающем магнитном поле. Определены предельные токи пучка, при превышении которых появляются отраженные электроны. Получено объяснение экспериментальных осциллограмм для источника с плазменным анодом. Рассмотрены гипотезы причин пробоя диодов, ограничивающих длительность пучка.

## Введение

В ИЯФ СО РАН ведутся эксперименты по формированию и транспортировке мощного электронного пучка большой длительности в нарастающем магнитном поле. Этот пучок используется [1] при испытаниях разных модификаций вольфрама, как материала, перспективного для применения в термоядерных реакторах.

Для ослабления влияния на источник пучка вольфрамовая мишень удалена от источника на расстояние порядка одного-двух метров, а пучок транспортируется до неё в ведущем магнитном поле. Магнитное поле нарастает от источника до мишени, что позволяет за счет сжатия пучка повысить удельную мощность энергии, которую он выделяет на мишени.

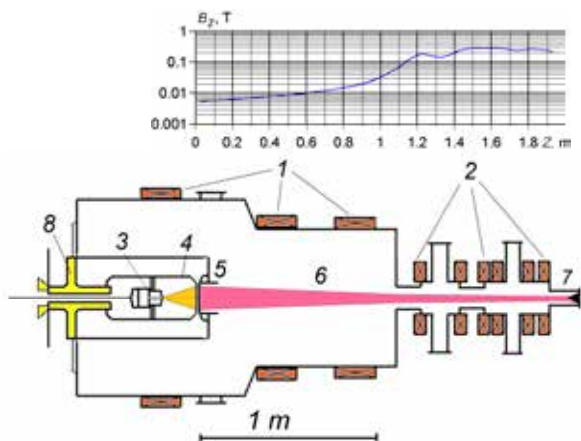
В проводимых ранее экспериментах [2] с мультиапертурным источником пучка диодного типа на основе плазменного эмиттера его параметры ограничивались пробоями между электродами. Для увеличения параметров пучка наши коллеги из ИСЭ СО РАН предложили использовать метод генерации пучка, применяемый на установке SOLO [3]. В нем плазменный эмиттер ограничен мелкоструктурной сеткой, а вместо анодного электрода используется анодная плазма. Такой источник был применен в ИЯФ для генерации электронного пучка [4]. Основным отличием от экспериментов [3] была большая энергия электронов и

транспортировка пучка до мишени в нарастающем магнитном поле с большим пробочным отношением.

Была проведена экспериментальная проверка работы рассматриваемых источников и сравнение параметров полученных на них пучков. Оно показало большую временную стабильность характеристик пучка, получаемого в мультиапертурном диоде и в  $\sim 1.8$  раз большее энергосодержание пучка, сформированного в диоде с плазменным анодом [4]. Для сравнительного анализа условий формирования и транспортировки пучков в обеих системах было проведено их численное двумерное моделирование, представленное в настоящей работе.

## Описание эксперимента

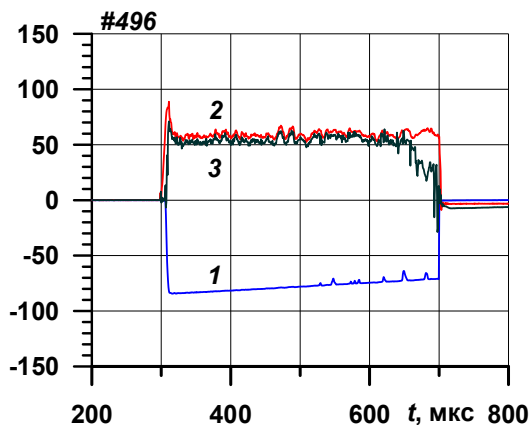
Приведем основные характеристики эксперимента, важные для моделирования. Общая схема эксперимента показана на Рис.1. Пучок генерируется в источнике в баке в почти однородном магнитном поле  $B \sim 0.0063$  Тл и далее транспортируется в нарастающем поле через канал диаметром 10.6 см. Пучок принимается на заземленный коллектор в области расходящегося магнитного поля (аналог цилиндра Фарадея, далее ЦФ). На пути транспортировки пучка могут устанавливаться мишени: диагностическая на расстоянии  $Z = 85$  см в поле  $\sim 0.0166$  Тл и испытательная вольфрамовая на расстоянии 173.5 см от катода источника ( $B \sim 0.179$  Тл).



**Рис.1.** Схема эксперимента по транспортировке электронного пучка для диода с мультиапертурной системой электродов: Вверху: распределение магнитного поля по длине ( $Z=0$  – катод). Внизу: геометрия эксперимента: 1–катушки магнитного поля бака, 2–соленоид, 3–генератор плазмы, 4–катод, 5–анод диода; 6–электронный пучок, 7–приемник пучка (ЦФ), 8–проходной изолятор

Эмитирующая плазма создавалась дуговым разрядом в аргоне с импульсным напуском. Сравнимые источники различаются диодными узлами.

В мультиапертурном источнике плоский диодный зазор  $\sim 10$  мм образован дисковыми молибденовыми электродами. Каждый электрод представляет собой решетку, содержащую по 241 отверстию, которые расположены в гексагональном порядке внутри окружности диаметром 83 мм. Отверстия в электродах размещены соосно напротив друг друга с точностью лучше 0.1 мм, образуя элементарные ускорительные ячейки. Диаметры отверстий в катодном и анодном электродах равны 3 мм и 4.4 мм, а



**Рис.2.** Осциллограммы для мультиапертурного диода: 1 – потенциал катода [кВ]; 2 – эмиссионный ток [А]; 3 – ток ЦФ [А]

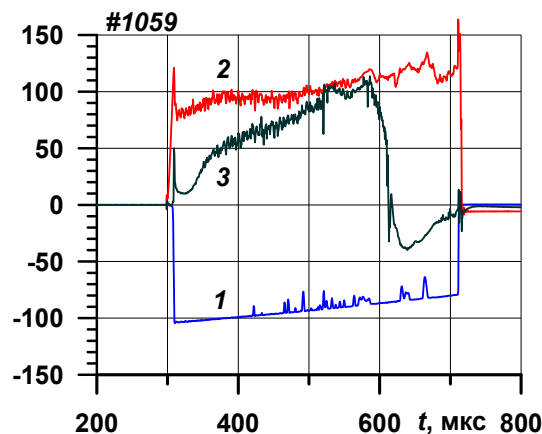
толщины этих электродов составляют 1.6 и 3 мм, соответственно.

В источнике пучка с сеточным катодом отверстие в катоде диаметром 83 мм закрыто плетеной сеткой с прозрачностью  $\sim 50\%$  с ячейкой  $0.4 \times 0.4$  мм. Анодная плазма создается электронным пучком в остаточном газе (аргоне) при прохождении внутри лайнера – заземленного анодного электрода. Лайнер представляет собой трубу длиной 350 мм и диаметром 90 мм, а минимальное расстояние между катодным и анодным электродами – 40 мм. Более детально условия экспериментов приведены в работах [4, 5].

### Результаты эксперимента

Типичные осциллограммы для импульса мультиапертурного диода приведены на Рис.2. Осциллограммы для диода с сеточным эмиттером и такой же длительностью импульса пучка показаны на Рис.3. Зависимость токов от времени может объясняться следующим образом.

В начале импульса в обеих системах существует вакуумное распределение электрического поля. В системе с мультиапертурным диодом оно длится 2-3 мкс, проявляясь в задержке роста тока ЦФ на уровне 20-40 А. Далее ток эмиссии и ток на ЦФ практически постоянны во времени и совпадают на протяжении почти всего импульса. Максимально достижимые одновременно ток эмиссии и напряжение на диоде при длительности импульса  $\sim 0.4$  мс имеют величину около 60 А и



**Рис.3.** Осциллограммы для диода с плазменным анодом. Обозначения, как на Рис.3

80 кВ, соответственно.

В системе с сеточным катодом в начале импульса ( $t \leq 320$  мкс) ток ЦФ близок к  $\sim 10$  А, а  $\sim 90\%$  эмитированного тока оседает на лайнер. Возникающее далее нарастание тока пучка, приходящего на ЦФ, указывает на появление так называемого «плазменного анода» внутри лайнера. Его появление должно приводить к ослаблению электрического поля между катодом и лайнером и приближению геометрии эффективного ускоряющего зазора к плоской – аналогично тому, как это происходит в источниках типа SOLO. Плазма в анодной трубе образуется как при ионизации остаточного газа, так и газа, десорбированного электронами пучка с поверхности анодной трубы.

При сопоставимой длительности импульсов около 0.4 мс максимальное значение тока пучка в диоде с сеточным катодом достигало величины 100 А при ускоряющем напряжении около 80 кВ.

### Численное моделирование формирования пучка в диодах

Различие в поведении токов на ЦФ (Рис.3, 4) анализировалось с применением численного моделирования формирования пучков в обеих системах.

Моделирование проводилось пакетом POISSON-2 [6], использующим метод интегральных уравнений для решения

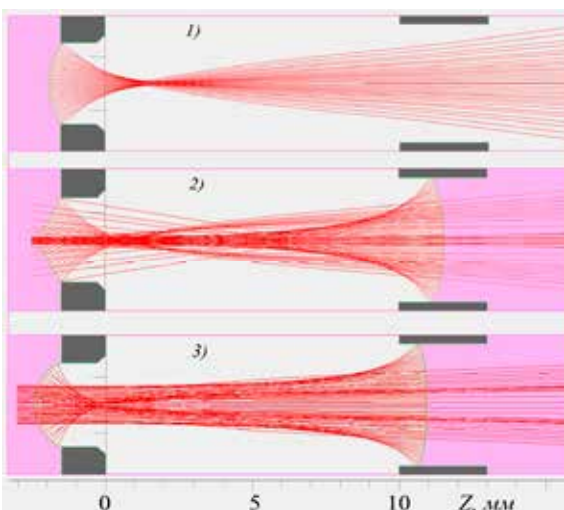


Рис.4. Траектории частиц в ячейке мультиапертурной ЭОС: режим 1) – без анодной плазмы; 2) и 3) – с анодной плазмой ( $j_i = 0.3$  и  $0.7$  А/см<sup>2</sup>); черным выделены: катодный (слева) и анодный (справа) электроды

уравнения Пуассона, метод токовых трубок для вычисления зарядов и магнитных полей пучка на сетках и итерационный процесс для самосогласования стационарного решения. Полученные характеристики пучков используются далее при моделировании их транспортировки до мишени.

### Мультиапертурный диод

Расчет элементарной ячейки мультиапертурного диода для режима Рис.2 приведен на Рис.4. Для диодного зазора 10 мм и напряжении на диоде 80 кВ заданы следующие параметры катодной плазмы:  $n_c \sim 4.2 \cdot 10^{11}$  см<sup>-3</sup>,  $T_{ec} \sim 10$  эВ,  $T_{ic} \sim 1$  эВ, при которых основной параметр – эмиссионная способность поверхности плазмы – равна  $j_e \sim 3.5$  А/см<sup>2</sup>. Для нее ток в каждой ячейке составит  $\sim 0.25$  А при полном токе пучка  $I_0 \sim 60$  А. Без анодной плазмы (Рис.4, 1) среднеквадратичный угловой разброс пучка  $\langle \theta \rangle \sim 0.16$  рад, очевидно, определяется перефокусировкой потока электронов в диодном зазоре, которая определяется вычисленной формой поверхности плазмы.

Влияние потоков из анодной плазмы проверялось для двух значений плотности тока ионов:  $j_i \sim 0.3$  и  $0.7$  А/см<sup>2</sup>. Угловой разброс электронов составил  $\langle \theta \rangle \sim 0.09$  и  $0.06$  рад, уменьшаясь с ростом ионного тока (Рис.4, режимы 2 и 3). Эти углы находятся в согласии с результатами измерений в эксперименте [7].

### Диод с сеточным катодом

Задача формирования электронного пучка в системе с плазменным анодом для установки SOLO была численно решена ранее [8]. Было показано, что при плотности эмиссионного тока  $j_e \sim 4$  А/см<sup>2</sup> электроны приобретают поперечные энергии до 0.4-0.5 кэВ в неоднородных электрических полях, такой же как здесь, катодной сетки. При их ускорении до 80 кэВ угловой разброс в пучке будет составлять величину масштаба  $\langle \theta \rangle \sim 0.08$ . Основным отличием условий генерации пучка от наших является давление аргона  $P \sim (2 \div 3) \cdot 10^{-2}$  Па в дрейфовой камере SOLO, значительно превышающее

давление остаточного газа  $P \sim 4 \cdot 10^{-4}$  Па на стенде ИЯФ, и меньшая энергия пучка в SOLO, масштаба  $\sim 10 - 20$  кэВ.

Поскольку в описываемых выше экспериментах параметры анодной плазмы и динамика заполнения ею лайнера и транспортного пространства определялась слабо контролируруемыми предполагаемыми факторами, моделирование процесса заполнения системы плазмой не проводилось. Моделировалось только начальное состояние системы без анодной плазмы и конечное, при котором анодная плазма заполняет лайнер и транспортный канал, нейтрализуя пространственный заряд пучка. При этом подразумевается, что ускорение электронов происходит в плоском ленгмюровском слое между катодной сеткой и поверхностью анодной плазмы.

Результат численного моделирования генерации пучка в диоде с сеточным катодом для начального состояния показан на Рис.5. При напряжении 80 кВ и токе эмиссии 95 А большая часть пучка поглощается лайнером, а выходной ток диода равен  $I_0 \sim 5.4$  А. Этот результат хорошо согласуется с экспериментом Рис.4, если учесть, что в численном коде отражение электронов от поверхности лайнера не учитывается. Было проверено, что выходной ток диода практически не зависит от поперечной энергии электронов на выходе из сетки при ее изменении от 10 до 400 эВ, то есть потери, в основном, определяются электрическими полями в диодном зазоре и лайнере.

### Моделирование транспортировки пучка через магнитную пробку

В таблице приведены результаты

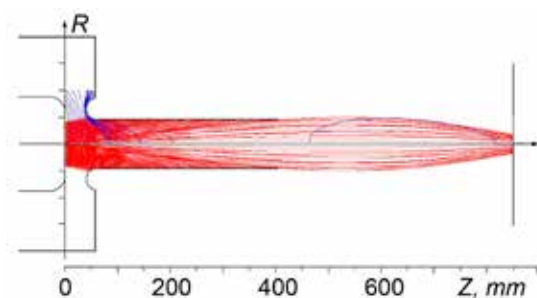


Рис.5. Траектории электронов и эквипотенциали (-1, -2, ..., -9, -10, -20, ..., -70 кВ) в диоде с сеточным катодом в отсутствие анодной плазмы

численного моделирования для обеих схем генерации пучка. Коэффициент компрессии по магнитному полю  $R \sim 30$ , такой же, как для Рис.2 и 3. Для них моделировались два варианта: 1) – начальное состояние без плазмы в канале транспортировки и 2) – конечное, в предположении заполнения канала плазмой с полной компенсацией заряда пучка. Магнитное поле пучка учитывается всегда.

Распределение плотности тока эмиссии по поверхности эмиттера задается близким к однородному, которое было получено в эксперименте по измерению распределения мягкого рентгеновского излучения пучка на мишени [9]. Напряжение на диоде задавалось равным 80 кВ.

Во всех случаях распределение скоростей по углам моделировалось пятью группами траекторий (всего  $5 \times 20 = 100$  траекторий) с углами, определяемыми на выходе из диода как  $\theta_s = 0, \pm 0.03, \pm 0.06$  рад и равными для всех углов тока.

При моделировании ток эмиссии поднимался до появления первых отраженных траекторий. По результатам предыдущих экспериментов и моделирования их появление ассоциируется с предпробойным состоянием диода.

Результаты моделирования транспортировки пучка. Выделены отраженные траектории.				
	а) мультиапертурный диод		б) диод с сеточным катодом	
Вариант 1) – учет всех полей пучка	<p><math>I_0 \sim 25</math> А, проходит <math>\sim 24</math> А.</p>		<p><math>I_0 \sim 62</math> А, проходит <math>\sim 5.4</math> А.</p>	
Вариант 2) – без объемного заряда пучка	<p><math>I_0 \sim 190</math> А, проходит <math>\sim 186</math> А.</p>		<p><math>I_0 \sim 304</math> А, проходит <math>\sim 292</math> А.</p>	



## Результаты и их обсуждение

В мультиапертурном диоде при отсутствии плазмы в канале (таблица, Вар. 1а) отражение электронов начинается с тока пучка  $\sim 25$  А. Очевидно, причиной отражения является комбинированное ограничение тока потенциалом объемного заряда пучка при наличии питч-углов, возрастающих с ростом магнитного поля. При полной компенсации заряда мог бы проходить ток до  $\sim 190$  А (Вар. 2а). Он ограничивается влиянием собственного магнитного поля пучка в диоде, приводящего с ростом тока пучка к нарастанию начального питч-угла электронов между вектором их скорости и полным магнитным полем и, в результате, их отражению магнитной пробкой. В эксперименте до пробоя диода проходит  $\sim 60$  А (Рис.4). Это означает, что в пучке происходит частичная (до  $\sim 50\%$ ) компенсация объемного заряда плазмой.

В диоде с сеточным катодом без компенсации заряда пучка отражение электронов магнитной пробкой начинается как раз при достижении выходного тока из лайнера значения 5.4 А (Вар. 1б таблицы). Поскольку питч-углы электронов под действием расходящегося электрического поля в лайнере нарастают по радиусу, а предпробойный ток в эксперименте близок

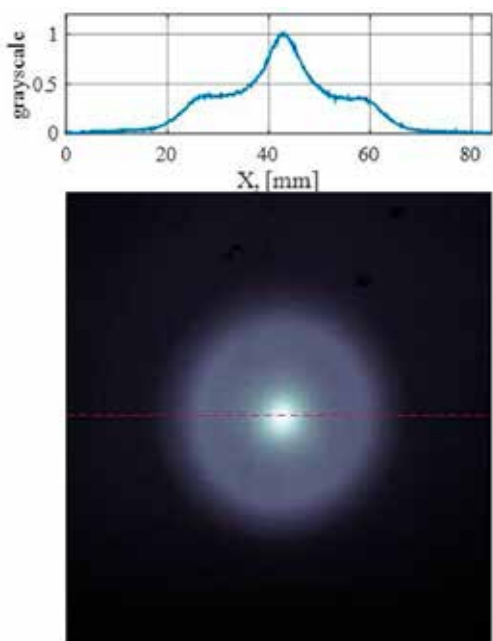


Рис. 6. Измеренный профиль пучка

к расчетному, то это означает, что лайнер поглощает именно те электроны пучка, питч-углы которых лежат вне конуса прохождения через пробку. При появлении анодной плазмы и полной компенсации заряда пучок проходит через пробку без отражения с током до  $\sim 300$  А. При этом из тока, эмитированного через катодную сетку,  $I_0 \sim 304$  А, через лайнер проходит 292 А и потери электронов на лайнере малы. Это соответствует осциллограммам Рис.4 при  $t \sim 500-600$  мкс.

Проводилось также сравнение экспериментально измеренного профиля тока пучка, полученного из источника с сеточным катодом, на диагностической мишени ( $Z = 85$  см) с вычисленным при моделировании. Рентгенографический отпечаток пучка, соответствующий ему радиальный профиль распределения плотности тока по сечению и расчетный профиль приведены на Рис. 6 и 7. Наблюдается качественное соответствие профилей. В обоих случаях в центре пучка присутствует резкий максимум тока. Измеренная ширина профиля на полувысоте составляет  $\sim 13$  мм, а расчетная ширина — 4–5 мм. Форма профилей совпадает с точностью до статистических ошибок модельной дискретизации. Различие в поперечном размере профилей может объясняться тем, что в эксперименте измеряется усредненный по времени профиль, поскольку время высвечивания рентгенографической пленки больше длительности импульса пучка.

Из графиков таблицы видно, что синхронность циклотронного вращения

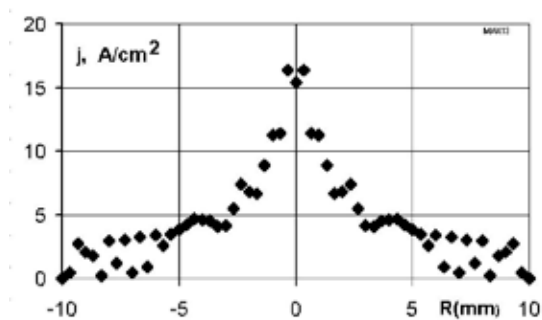


Рис.7. Расчетный профиль пучка

электронов приводит к периодическим пульсациям сечения по длине, причем распределение пульсаций по длине сдвигается при нейтрализации плазмой заряда пучка. При этом сжатии пучка плотность тока в центре резко возрастает, что проявляется в центральном пике измеренного профиля.

### **Заключение**

Для двух схем генерации электронных пучков в диодах с плазменными катодами проведено численное моделирование формирования и транспортировки пучков в магнитном поле. Оно, в основном, подтверждает предварительные выводы, полученные при анализе экспериментов.

### **Благодарности**

Работа частично поддерживалась Комплексной программой фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН «Междисциплинарные интеграционные проекты 2018-2020г» (Проект СО РАН № 10).

### **Литература**

[1] L.N. Vyacheslavov, A.S. Arakcheev, A.V. Burdakov, et al. Observation of dust particles ejected from the tungsten surface by transient heat flux with small-angle scattering of cw laser light // Nuclear Materials and Energy Volume 12, 2017, Pages 494-498

[2] L. Vyacheslavov, A. Arakcheev, A. Burdakov, et al. Novel electron beam based test facility for observation of dynamics of tungsten erosion under intense ELM-like heat loads. // AIP Conf. Proc. 1771, 060004 (2016)

[3] V.N. Devyatkov, N.N. Koval', P.M. Shchanin. Generation and transport of highcurrent, low-energy electron beams in a system with a gas-filled diode, Tech. Phys. 43 (1998) 39.

[4] V. Astrelin, I. Kandaurov, N. Koval, et al. Generation and transport of submillisecond intense electron beams in plasma cathode vacuum diodes // Vacuum, 2017, 143, p.495-500

[5] В.Т. Астрелин, М.С. Воробьёв, И.В. Кандауров, Н.Н. Коваль, В.В. Куркучекоев, С.А. Сулакшин, Ю.А. Трунёв.

Генерация и транспортировка интенсивных субмиллисекундных электронных пучков в вакуумных диодах с плазменным катодом. *Настоящий сборник.*

[6] В.Т. Астрелин. Особенности решения задач плазменной эмиссионной электроники в пакете прикладных программ POISSON-2 // Успехи прикладной физики, том 1, 2013, №5, с.571-573.

[7] V Kurkuchekov, V Astrelin, I Kandaurov et al. Angular distribution of beam electrons in a source with arc plasma emitter // (Proc. of 5th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects 2016, Tomsk), Journal of Physics: Conference Series, 830 (2017), 012031

[8] V.T. Astrelin, A.V. Burdakov, S.V. Grigoriev, et al. An Influence of Grid Fields on Beam Characteristics in a Diode with Grid Stabilization of Plasma Emitting Surface // Proceedings of 16<sup>th</sup> International Symposium on High Current Electronics: Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 2010, p.15-18.

[9] I.V. Kandaurov, V.V. Kurkuchekov and Yu.A. Trunев, Study of electron beam uniformity in large-area multiaperture diode with arc plasma cathode // (Proc. of 5th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects 2016, Tomsk), Journal of Physics: Conf. Series 830 (2017) 0012032 doi :10.1088/1742-6596/830/1/012032



# Экспериментальное и численное исследование импульсного воздействия электронного пучка на металлические мишени

Т.В. Коваль<sup>1</sup>, А.Д. Тересов<sup>2</sup>, Чан Ми Ким Ан<sup>1</sup>, П.В. Москвин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050 Томск, Россия

<sup>2</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055, Томск, Россия  
634055 Томск, Россия

e-mail: tad514@sibmail.com

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-76-81

С помощью высокоскоростного инфракрасного пирометра проведены измерения температуры поверхности образцов из алюминиевого сплава А7 и титанового сплава ВТ1-0 в процессе импульсного электронно-пучкового воздействия с разной плотностью энергии в импульсе. Численное моделирование тепловых полей для тех же условий показало хорошее сходство с экспериментальными данными и подтвердило, что скорость нагрева поверхности определенным образом зависит от основных характеристик электронного пучка, а кристаллизация поверхности титанового сплава ВТ1-0 происходит при температуре ниже температуры плавления на  $\cong 280$  °С.

## Введение

Механические и эксплуатационные свойства материалов во многом определяются режимом электронно-пучкового воздействия, а также такими характеристиками материала, как величина максимальной температуры нагрева, термический цикл, скорости плавления и кристаллизации [1]. Поэтому измерение температуры поверхности при высокоскоростном воздействии электронного пучка открывает возможности, как изучение процессов нагрева, плавления, испарения материалов, так и управления технологическими параметрами модификации с целью получения заранее заданных свойств материалов после электронно-пучковой модификации.

Импульсная электронно-пучковая установка «СОЛО», разработанная и изготовленная в Институте сильноточной электроники СО РАН, используется для модификации поверхности различных материалов и изделий [2]. В её основе лежит электронный источник с плазменным катодом на основе импульсного дугового разряда низкого давления [3], способный генерировать импульсный электронный пучок с длительностью импульса 20 – 200  $\mu$ s, током 20 – 300 А, энергией электронов 5 – 25 keV, плотностью энергии в импульсе до 100 J/cm<sup>2</sup>, частотой следования

импульсов 0.3 – 20 s<sup>-1</sup>. Диапазон рабочих давлений электронного источника 0.01 – 0.05 Pa, который поддерживается путём постоянного напуска рабочего газа (аргон) через источник. Воздействие импульсного электронного пучка на поверхность металлического материала позволяет достигать скоростей нагрева поверхностного слоя – 10<sup>8</sup> K/s, охлаждения – 10<sup>6</sup> – 10<sup>7</sup> K/s, что ведет к выглаживанию поверхности, импульсной закалке из расплавленного состояния и, как следствие, к существенному улучшению физико-химических и эксплуатационных свойств материалов и изделий в целом.

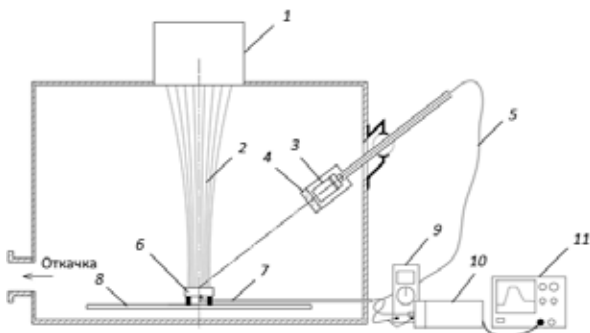
Математическое моделирование тепловых процессов включает в себя построение физико-математической модели, адекватной условиям эксперимента. Совместная работа экспериментаторов и теоретиков позволяет осуществить предварительный анализ технологического процесса и исследовать отдельные его стадии. Численное моделирование позволяет провести детальный анализ процессов теплового воздействия, использующего энергию электронного пучка, определить температуру фазового перехода.

В работе приводятся результаты измерений температуры поверхности алюминия и титана в импульсе высокоскоростного воздействия электронного пучка и численного моделирования этого процесса.

## Методика эксперимента

В качестве материала для импульсных температурных измерений использовались образцы из технической чистого титана ВТ1-0 и алюминия А7 размерами  $12 \times 12 \times 4$  мм с температурой плавления  $1668$  °С и  $650$  °С соответственно. Образцы фиксировались на поверхности стола-манипулятора с помощью тонких полосок из нержавеющей фольги для уменьшения тепловых потерь в процессе измерений и помещались в вакуумную камеру импульсной электронно-пучковой установки «СОЛЮ». Для перемещения образцов внутри камеры и позиционирования под пучком использовался двухкоординатный программируемый манипулятор.

Для импульсного измерения температуры на поверхности титановых образцов применялся высокоскоростной инфракрасный пирометр Kleiber KGA 740-LO, соединённый гибким волноводом с объективом LVO 25 с возможностью настройки фокусировки и расстояния до поверхности излучения. На рис. 1 показана схема измерения: 1 – электронный источник; 2 – импульсный электронный пучок; 3 – объектив LVO 25; 4 – кварцевое стекло марки КВ; 5 – оптический волновод; 6 – облучаемый образец; 7 – хромель-алюмелевая термопара; 8 – стол двухкоординатного манипулятора; 9 – мультиметр; 10 – высокоскоростной инфракрасный пирометр Kleiber KGA 740-LO; 11 – осциллограф Tektronix TDS 1001B. Диапазон измерения температур пирометром составлял  $300 - 2300$  °С в спектральном диапазоне  $2 - 2.2$   $\mu\text{m}$ .



**Рис. 1.** Схема импульсного измерения температуры поверхности образца после электронно-пучкового воздействия.

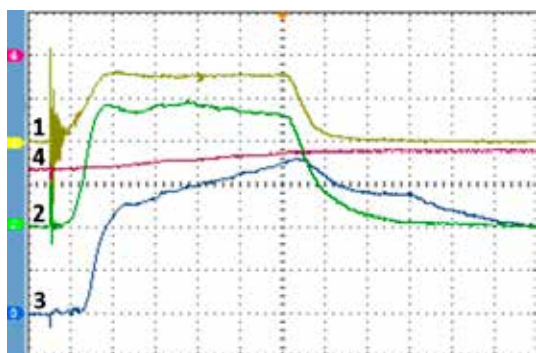
Объектив пирометра с помощью специально изготовленного манипулятора помещался внутрь вакуумной камеры, но при этом находился под атмосферным давлением. Для герметизации объектива и обеспечения возможности регистрации температуры внутри вакуумной камеры использовалось кварцевое стекло марки КВ толщиной  $1.5$  см, прозрачное для заданного спектрального диапазона. Пирометр имеет аналоговый выход  $0 - 10$  V, сигнал с которого регистрировался с помощью осциллографа Tektronix TDS 1001B. Для калибровки показаний пирометра использовалась хромель-алюмелевая термопара, закреплённая с помощью точечной сварки на обратной поверхности тонкого ( $100$   $\mu\text{m}$ ) образца, чтобы не допустить прямого попадания электронного пучка на термопару. Показания напряжения с термопары снимались с помощью мультиметра Fluke 175. Точность наведения объектива и площадь излучаемой поверхности контролировалась с помощью обратного светового луча. Так как объектив располагался под углом к поверхности образца, то излучаемая поверхность представляла собой эллипс  $4 \times 8$  мм, размер образца соответственно выбирался больше  $8$  мм (в нашем случае  $12 \times 12 \times 4$  мм). У пирометра есть возможность задавать коэффициент излучения  $\epsilon$  путём установки на потенциометре требуемого значения. Калибровка показаний пирометра и определение коэффициента излучения поверхности материала осуществлялась следующим образом: с помощью импульсного электронного пучка в частотно-импульсном режиме (частота импульсов  $8$   $\text{s}^{-1}$ , плотность энергии в импульсе  $0.5$   $\text{J/cm}^2$ , длительность импульсов  $50$   $\mu\text{s}$ , энергия электронов  $10$  keV) теплоизолированный образец с приваренной к нему термопарой равномерно разогревался до температуры  $500$  °С. Путём изменения значения потенциометра на пирометре добивались соответствия значения  $500$  °С по термопаре –  $1$  V на осциллографе. По этому значению потенциометра определяли коэффициент излучения для данного материала, а именно титана, и состояния его поверхности. По

мере остывания образца после импульса электронного воздействия снималось ещё несколько точек «температура-напряжение» и строилась калибровочная прямая, из которой определялись значения показаний пирометра в °С.

Кроме значений импульсной температуры с помощью поясов Роговского одновременно фиксировались осциллограммы токов в разрядной ячейке и ускоряющем промежутке, а также ускоряющее напряжение с помощью высоковольтного щупа Актаком АСА-6039 (1:1000).

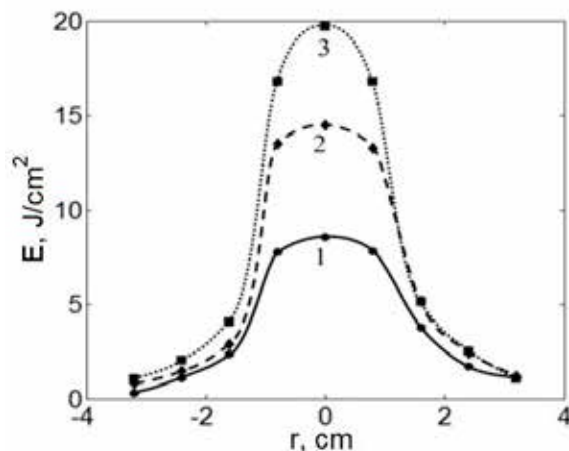
Для измерения распределения плотности энергии электронного пучка по сечению у поверхности образца для разных режимов облучения использовался секционированный калориметр, состоящий из 9 линейно расположенных медных датчиков – цилиндров Фарадея, закрытых плоской диафрагмой с диаметром отверстий 3 мм и расстоянием между центрами соседних датчиков 8 мм, соединенных с терморезисторами и системой автоматического считывания показаний с них непосредственно после импульса электронного воздействия.

Характерные импульсы тока имеют форму трапеции с фронтами 25 мс, длительностью 100 мс на полувысоте, при ускоряющем напряжении 13 кВ. На рис. 2 показаны типичные осциллограммы токов разряда и электронного пучка и температуры поверхности образца, которая после калибровки для титанового сплава ВТ1-0 вычисляется, как  $298+199 \cdot U$ , где  $U$  – величина напряжения (2 В/дел.).



**Рис. 2.** Осциллограммы токов разряда (1) и электронного пучка (2) (40 А/дел.), ускоряющего напряжения (4) (5 кВ/дел.) и температуры поверхности образца (3) (2 В/дел.).

Распределение плотности энергии на коллекторе, снятое с помощью секционированного калориметра для тока пучка 40, 75 и 105 А, показано на рис. 3.



**Рис. 3.** Распределение плотности энергии электронного пучка по сечению у поверхности образца; 1 –  $E=8 \text{ J/cm}^2$ ; 2 –  $E=15 \text{ J/cm}^2$ ; 3 –  $E=20 \text{ J/cm}^2$ .

### Численные расчеты

Тепловые процессы в металле, обрабатываемом интенсивным низкоэнергетическим электронным пучком, описываются уравнением теплопроводности, с учетом фазового перехода, температурной зависимости теплофизических коэффициентов и граничных условий на поверхности образца  $\Gamma$ :

$$\rho(T)c(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda(T)\text{grad}(T)),$$

$$-\lambda(\nabla T)_{\Gamma} + [\alpha_c(T - T_c) + \sigma\varepsilon_0(T^4 - T_w^4)]_{\Gamma} =$$

$$= p(r, z, t)|_{\Gamma},$$

где  $c(T)$ ,  $\rho(T)$  и  $\lambda(T)$  – теплоемкость, плотность и теплопроводность, зависящие в общем случае от температуры и координат,  $K(T)=\{c(T), \rho(T), \lambda(T)\}$ ;  $\alpha_c$  – коэффициент внешнего теплообмена;  $T_c$  – температура окружающей среды;  $T_w$  – температура стенок камеры (для вакуума);  $\sigma$  – постоянные Стефана-Больцмана;  $\varepsilon_0$  – коэффициент черноты;  $p(r, z, t)$  – функция, характеризующая внешний источник нагрева, которая определяется в соответствии с экспериментальной мощностью  $U(t)I(t)$  (рис. 2) в ускоряющем промежутке (на расстоянии 40 см от мишени) и суммарного радиального

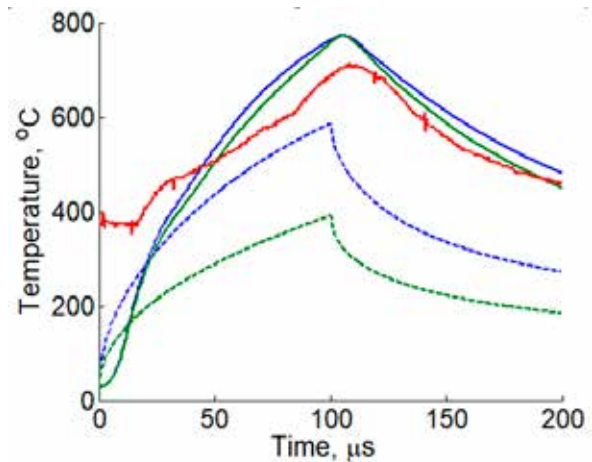
распределения плотности энергии пучка на мишени (рис. 3):  $p(r,z,t) = U(t)I(t)/(\pi r_0^2)$ ,  $r_0$  – средний радиус пучка. При энергии электронов 13 keV, длительности импульса 100  $\mu\text{s}$  и радиусе пучка 2 см можно считать источник энергетического воздействия поверхностным, а тепловые процессы рассматривать в одномерном приближении.

Эксперименты и расчеты проведены для четырех случаев плотности энергии и длительности импульса пучка: 8, 15, 20  $\text{J}/\text{cm}^2$  ( $\tau = 100 \mu\text{s}$ ) и 20  $\text{J}/\text{cm}^2$  ( $\tau = 200 \mu\text{s}$ ). Анализ экспериментов для алюминиевой мишени показал (в отличие от титана) существенную нелинейность температуры поверхности в конце переднего фронта тока пучка от мощности пучка  $T(P)$  при  $P < 1.5 \text{ kW}$ , что в первую очередь, связано с большой теплопроводностью  $\lambda(T)$  для алюминия, влияющей на энерговклад пучка на границе мишени.

Численное решение уравнения теплопроводности проведены с учетом зависимостей теплофизических коэффициентов  $K(T)$  от температуры, экстраполированных в соответствии с данными [4]. Расчеты показали, что в рассматриваемом диапазоне плотности энергий 8 – 20  $\text{J}/\text{cm}^2$  расчетные плотности энергии пучка на мишени превышают экспериментальные (при соответствии максимальных значений температуры): для алюминия на 16 – 36  $\text{J}/\text{cm}^2$  ( $r_0 = 1.33 - 1.35 \text{ cm}$ ), а для титана на 9 – 18  $\text{J}/\text{cm}^2$  ( $r_0 = 1.6 - 1.75 \text{ cm}$ ).

При решении уравнения теплопроводности при электронно-пучковом воздействии на мишень авторами [5, 6] используются постоянные теплофизические коэффициенты и прямоугольные импульсы мощности пучка. Вычисления, проведенные при постоянных теплофизических коэффициентах  $K = \text{const}$  [ $c = 1000 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ,  $\rho = 2600 \text{ kg}/\text{m}^3$ ,  $\lambda = 93 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ] показали, что соответствие экспериментальной и расчетной температуры алюминия для плотности энергии (8, 15, 20  $\text{J}/\text{cm}^2$  ( $\tau = 100 \mu\text{s}$ ) и 20  $\text{J}/\text{cm}^2$  ( $\tau = 200 \mu\text{s}$ )) имеет место при

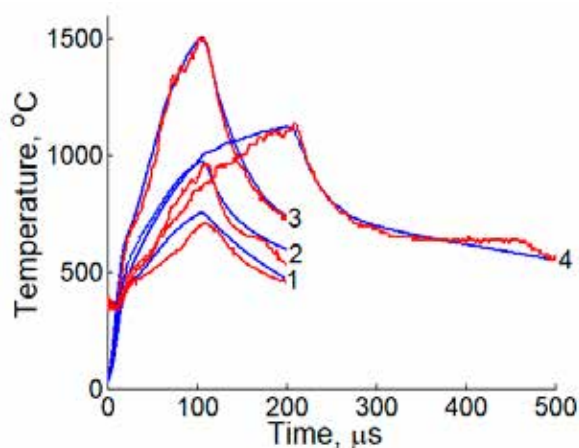
средних радиусах  $r_0 = 1.7, 1.65, 1.47$  и  $1.5 \text{ cm}$ , соответственно. На рис. 4 для случая плотности энергии  $E = 8 \text{ J}/\text{cm}^2$  показана экспериментальная и расчетная температура на поверхности в точке  $r = 0$  для модельного прямоугольного ( $p = E/t_{\text{имп}}$ ,  $\tau = 100 \mu\text{s}$ ) и экспериментального импульса мощности пучка  $U(t)I(t)/(\pi r_0^2)$ ; вычисления температуры проведены при постоянных теплофизических коэффициентах  $K = \text{const}$  (сплошные линии) и с учетом их зависимости от температуры  $K = K(T)$  (пунктирные линии). Из рис. 4 видно, что температура для прямоугольных импульсов при  $E = 8 \text{ J}/\text{cm}^2$  и  $\tau = 100 \mu\text{s}$  значительно отличается от экспериментальной. Расчетная температура для экспериментального импульса мощности пучка получена для средних радиусов пучка 1.65 см ( $K = \text{const}$ ) и 1.35 см ( $K = K(T)$ ). Как видно из рис. 4, расчетная скорость роста температуры на фронте тока пучка ниже экспериментальной, как для прямоугольного импульса плотности мощности ( $p = E/t_{\text{имп}}$ ), так и для импульса с плотностью мощности  $p(t) = U(t)I(t)/(\pi r_0^2)$ .



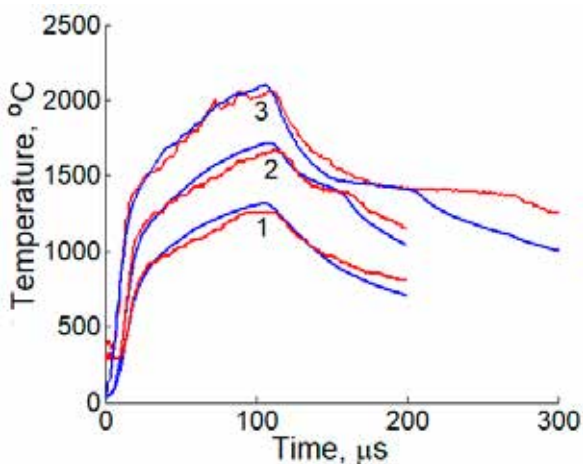
**Рис. 4.** Расчетные и экспериментальная (красная линия) температура поверхности алюминия при  $E = 8 \text{ J}/\text{cm}^2$ ;  $p = E/t_{\text{имп}}$  ( $\tau = 100 \mu\text{s}$ ) (---);  $p(t) = U(t)I(t)/(\pi r_0^2)$  (—);  $r_0 = 1.65 \text{ cm}$ ,  $K = \text{const}$  (синие линии);  $r_0 = 1.35 \text{ cm}$ ,  $K = K(T)$  (зеленые линии).

Более высокая скорость роста температуры поверхности  $(4 - 6) \cdot 10^7 \text{ deg}/\text{s}$  в эксперименте, чем в расчетах может быть связана с изменением во время импульса распределения плотности пучка (среднего радиуса пучка  $r_0 = r_0(t)$ ), что обусловлено процессами формирования плазменного канала и транспортировки пучка в

неоднородном магнитном поле. Экспериментальные и расчетные зависимости температуры поверхности ( $r=0$ ) с учетом изменения среднего радиуса пучка  $r_0(t)$  приведены на рис. 5 для алюминия и на рис. 6 для титана, теплофизические параметры титана  $K$ :  $c = 680 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$ ,  $\rho = 4505 \text{ kg/m}^3$  и  $\lambda = 22.3 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ . Здесь зависимость  $r_0(t)$  включает в себя как ошибки измерения, так и некорректность решения при  $K = \text{const}$  и динамику радиального распределения плотности мощности пучка.



**Рис. 5.** Расчетная (---) и экспериментальная (—) температура поверхности алюминия; 1 –  $E = 8 \text{ J/cm}^2$ ; 2 –  $E = 15 \text{ J/cm}^2$ ; 3, 4 –  $E = 20 \text{ J/cm}^2$ ;  $\tau = 100 \text{ μs}$  (1, 2, 3),  $\tau = 200 \text{ μs}$  (4).

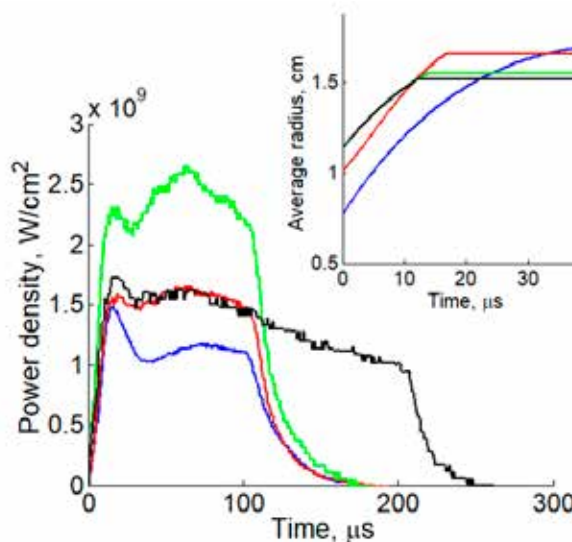


**Рис. 6.** Расчетная (---) и экспериментальная (—) температура поверхности титана; 1 –  $E = 8 \text{ J/cm}^2$ ; 2 –  $E = 15 \text{ J/cm}^2$ ; 3 –  $E = 20 \text{ J/cm}^2$ ,  $\tau = 100 \text{ μs}$ .

На рис. 7 показаны зависимости среднего радиуса  $r_0(t)$  и плотности

мощности  $p(t)$  электронного пучка от времени в центре мишени.

Из рис. 5 и рис. 6 видно удовлетворительное согласие экспериментальной и расчетной температуры при соответствии расчетной и экспериментальной плотности мощности пучка на мишени. Расчетная температура алюминия несколько выше экспериментальной даже при расплаве поверхности, когда температурная зависимость  $K = K(T)$  практически отсутствует. Это может быть связано с влиянием процессов рассеяния и эрозии поверхности алюминиевой мишени на радиальное распределение плотности тока и энергию электронов.



**Рис. 7.** Динамика среднего радиуса  $r_0(t)$  и плотности мощности электронного пучка на алюминиевой мишени ( $r=0$ ):  $E = 8 \text{ J/cm}^2$  (синяя);  $E = 15 \text{ J/cm}^2$  (красная);  $E = 20 \text{ J/cm}^2$  (зеленая),  $\tau = 100 \text{ μs}$ ;  $E = 20 \text{ J/cm}^2$  (черная),  $\tau = 200 \text{ μs}$ .

Плавление и кристаллизация приводят к появлению особенностей в характере температурных кривых, связанных с фазовым переходом первого рода и наличием теплоты перехода. Чем выше скорость охлаждения, тем длиннее полочка на зависимости  $T(t)$ . Расхождение расчета и эксперимента (рис. 5 и рис. 6) связано с тем, что в расчетах не учитывалась низкоэнергетическая составляющая на заднем фронте тока пучка, обусловленная плазменными ионами. Как видно из рис. 5, в условиях эксперимента температура

кристаллизации алюминия составляет  $\approx 639$  °С, а титана  $\approx 1387$  °С. При обработке титана интенсивным импульсным низкоэнергетическим электронным пучком высокая степень переохлаждения и процесс кристаллизации может протекать при температурах значительно ниже температуры плавления. Это связано с переходом одной кристаллической модификации в другую, температурный порог этого процесса зависит от длительности нагрева, степени предварительной деформации, величины зерна до деформации и т. д. [7].

### **Заключение**

Измерение температуры поверхности алюминия и титана в импульсе высокоскоростного воздействия на него энергии электронного пучка и сравнение с результатами численных расчетов показало, что скорость нагрева поверхности зависит от основных характеристик электронного пучка, а также от динамики распределения плотности мощности пучка на мишени.

Температура кристаллизации поверхности алюминия совпадает с температурой плавления, а кристаллизация поверхности титанового сплава ВТ1-0 протекает при температуре на  $\approx 280$  °С ниже температуры его плавления.

Методика измерения импульсной температуры и использование численного моделирования тепловых полей в образце открывает возможность управления основными технологическими параметрами электронно-пучкового воздействия с целью получения заранее заданных свойств поверхности материалов.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-29-00091).*

### **Список литературы**

- [1] Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. Materials surface processing by directed energy techniques. Paris: Elsevier. 2006. 763 p.
- [2] Григорьев С.В., Девятков В.Н., Коваль Н.Н., Тересов А.Д. // Письма ЖТФ. 2010. Т. 36. № 4. С. 23–31.
- [3] Koval N.N., Grigoryev S.V., Devyatkov V.N., Teresov A.D., Schanin P.M. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2009. V. 37. № 10. P. 1890–1896.
- [4] Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справ. изд. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
- [5] Иванов Ю.Ф., Петрикова Е.А., Иванова О.В., Иконникова И.А., Ткаченко А.В. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2015. Т. 58. № 4. С. 46-51.
- [6] Ivanov Y.F., Kry'sina O.V., Petrikova E.A., Ikonnikova I.A. // Key Engineering Materials. 2016. Vol. 683. P. 569-575.
- [7] Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. М.: Машиностроение. 1990. 528 с.



# Генерация узкофокусированных электронных пучков в форвакууме при эмиссии из одиночного отверстия

И.Ю. Бакеев, А.С. Климов, Е.М. Окс

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

Россия, 634050, Томск

e-mail: bakeeviyu@mail.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-82-85

Представлено исследование влияния размеров эмиссионного канала форвакуумного источника на параметры электронного пучка. Показано, что зависимость плотности тока пучка от отношения диаметра эмиссионного канала к его длине  $D_{em}/H_{em}$  имеет максимум, значение которого растет и смещается в сторону больших значений  $D_{em}/H_{em}$  по мере уменьшения протяженности канала. Также, продемонстрировано повышение плотности мощности пучка при одновременном повышении ускоряющего напряжения и разрядного тока и оптимизации соотношения  $D_{em}/H_{em}$ .

## Введение

В настоящее время электронные пучки [1] находят широкое применение для локального теплового воздействия на различные металлические материалы в таких операциях как резка, сварка, испарение, наплавка. Причем выгодно среди электронных источников выделяются источники с плазменным катодом [2] ввиду отсутствия в них накаливаемых частей и способностью генерировать пучки с плотностью мощности вплоть до  $10^7$  W/cm<sup>2</sup>.

Форвакуумные плазменные источники электронов [3, 4], работающие в диапазоне давлений от единиц до сотни паскалей, в отличие от источников, работающих в традиционном диапазоне давлений до  $10^{-1}$  Pa, способны эффективно обрабатывать электрически непроводящие материалы, такие как высокотемпературные марки керамики, стекла. Способность таких источников к эффективной обработке диэлектриков без применения дополнительных средств компенсации отрицательного заряда на обрабатываемой поверхности связана с образованием потока ионов из плазмы, генерируемой за счет ионизацией рабочего газа электронами пучка, а также плазмы разряда между обрабатываемой поверхностью и стенками вакуумной камеры. Поток ионов из этих плазм, устремляющийся на обрабатываемую поверхность, частично нейтрализует накопленный отрицательный заряд, благодаря чему потенциал диэлектрической мишени становится

значительно меньше ускоряющего напряжения.

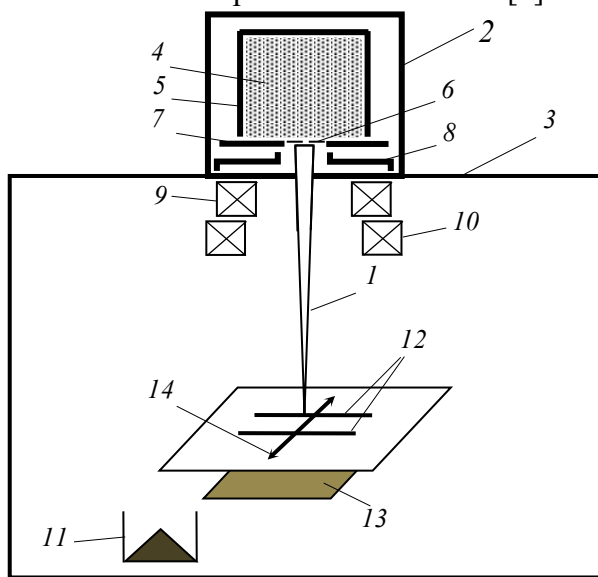
Повышение качества прецизионной обработки и расширение возможных применений форвакуумного источника требует повышения ранее достигнутого такими источниками уровня плотности мощности  $10^5$  W/cm<sup>2</sup> [5]. Так как при фокусировке электронного пучка на его параметры в первую очередь оказывают влияние процессы, происходящие в области отбора и ускорения электронов, целью данной работы являлось более детальное изучение влияния на параметры электронного пучка геометрии эмиссионного канала при эмиссии из одиночного эмиссионного канала в форвакуумном диапазоне давлений.

## Техника и методика эксперимента

Эксперименты проводились на вакуумной установке, оборудованной одной ступенью механической откачки, обеспечивающей давление в рабочей камере вплоть до 1 Pa. Схематично расположение функциональных элементов форвакуумного источника электронов, систем отклонения и фокусировки, а также схема осуществления измерения параметров электронного пучка представлены на рис. 1.

Генерация электронного пучка 1 производилась форвакуумным электронным источником 2, расположенным на верхнем фланце вакуумной камеры 3. Принцип работы

источника основан на эмиссии электронов из плазмы 4 полого катода 5 через одиночный эмиссионный канал 6 в аноде 7. Ускорение электронов производилось электрическим полем ускоряющего промежутка, образованного анодом 7 и экстрактором 8. Фокусировка электронного пучка обеспечивалась одиночной магнитной линзой 9. Сфокусированный электронный пучок отклонялся при помощи отклоняющей магнитной системы 10. Подробно конструкция форвакуумного источника и особенности его работы изложены в [6]

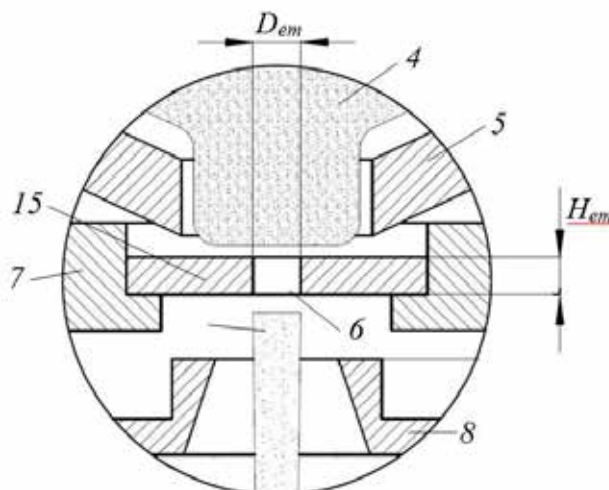


**Рис.1.** Схема экспериментальной установки и методики эксперимента: 1 – электронный пучок; 2 – форвакуумный источник электронов; 3 – вакуумная камера; 4 – эмиссионная плазма; 5 – полый катод; 6 – эмиссионный канал; 7 – анод; 8 – экстрактор; 9 – фокусирующая линза; 10 – отклоняющая магнитная система; 11 – цилиндр Фарадея; 12 – измерительные щели; 13 – токоприемный коллектор; 14 – направление распространения пучка при измерении его диаметра

Ток электронного пучка  $I_b$  измерялся при его отклонении на отдельно стоящий цилиндр Фарадея 11. Измерение диаметра пучка  $d_b$  производилось в фокальной плоскости двухщелевым анализатором, состоящим из плоской заземленной пластины с двумя измерительными щелями 12 шириной 0,1 мм и токоприемной пластины 13. При измерении диаметра  $d_b$  пучок непрерывно перемещался по линии 14

перпендикулярно измерительным щелям 12. При пересечении пучком одной из измерительных щелей часть электронов попадала на токоприемную пластину и фиксировалась при помощи осциллографа. Полученный токовый сигнал пересчитывался в радиальное распределение плотности тока пучка, где за диаметр пучка принималась ширина на полувысоте радиального распределения.

Исследование процесса эмиссии электронного пучка производилось при различных диаметрах  $D_{em}$  и протяженностях  $H_{em}$  эмиссионного канала (рис. 2). Эксперименты проводились при давлении рабочего газа (гелия)  $p = 30$  Па. Ток разряда в экспериментах составлял  $I_d = 1,5$  и  $2,4$  А. Ускоряющее напряжение –  $U_a = 20-30$  кВ.



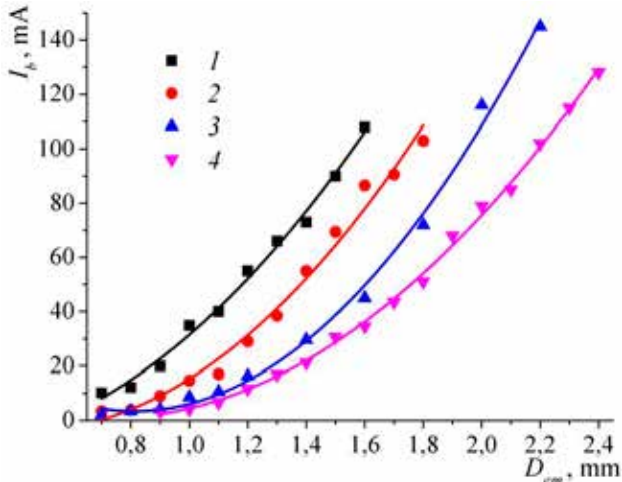
**Рис.2.** Схема области извлечения и ускорения электронов форвакуумного источника в увеличенном масштабе: 4 – эмиссионная плазма; 5 – полый катод; 6 – эмиссионный канал; 7 – анод; 8 – экстрактор; 15 – пластина с одиночным каналом

## Результаты эксперимента

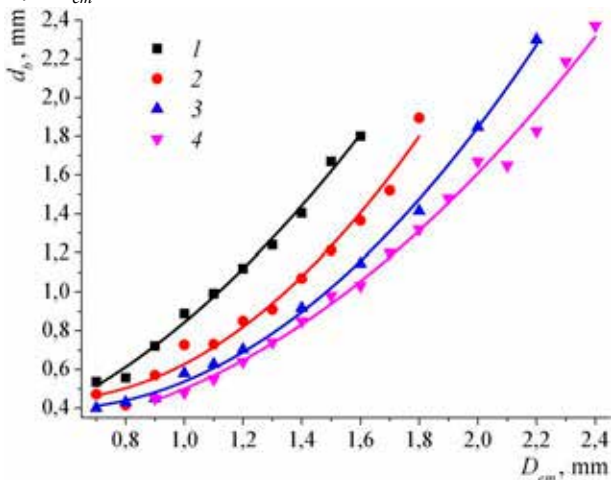
Характерные зависимости тока пучка  $I_b$  и диаметра пучка  $d_b$  от диаметра эмиссионного канала  $D_{em}$  представлены на рис. 3 и рис. 4. Эти зависимости имеют растущий вид, причем степень роста повышается при больших значениях диаметра канала. Увеличение протяженности эмиссионного канала  $H_{em}$  приводит к смещению кривых зависимостей  $I_b(D_{em})$  и  $d_b(D_{em})$  в сторону больших значений диаметра канала.

Как видно на рис. 5 плотность

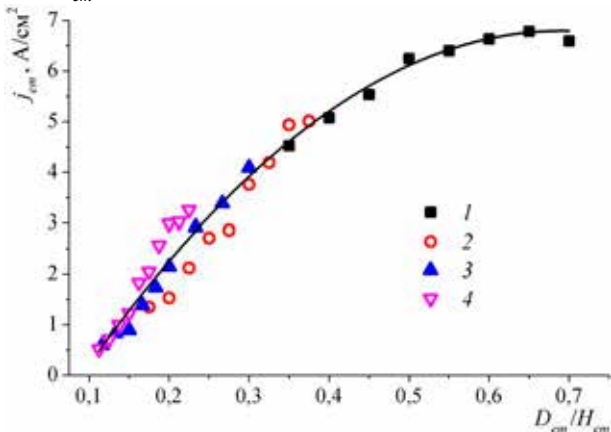
эмиссионного тока  $j_{em}$  (отношение тока пучка к площади эмиссионного канала) монотонно зависит от отношения диаметра эмиссионного канала к его протяженности  $D_{em}/H_{em}$ .



**Рис.3.** Зависимости  $I_b(D_{em})$  при различных  $H_{em}$ : 1 -  $H_{em} = 1$  mm; 2 -  $H_{em} = 2$  mm; 3 -  $H_{em} = 3$  mm; 4 -  $H_{em} = 4$  mm



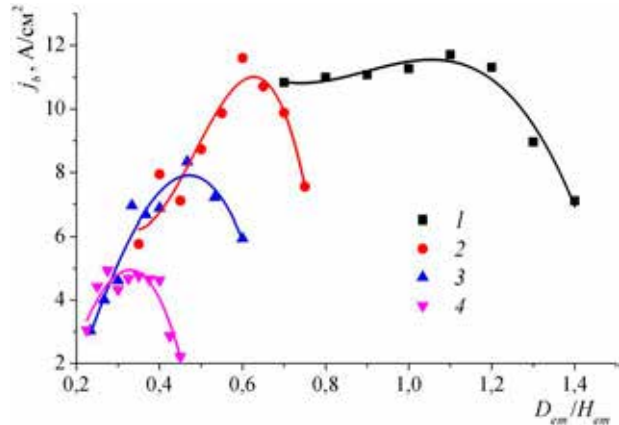
**Рис.4.** Зависимости  $d_b(D_{em})$  при различных  $H_{em}$ : 1 -  $H_{em} = 1$  mm; 2 -  $H_{em} = 2$  mm; 3 -  $H_{em} = 3$  mm; 4 -  $H_{em} = 4$  mm



**Рис.5.** Зависимости  $j_{em}(D_{em}/H_{em})$  при различных  $H_{em}$ : 1 -  $H_{em} = 1$  mm; 2 -  $H_{em} = 2$  mm; 3 -  $H_{em} = 3$  mm; 4 -  $H_{em} = 4$  mm

Подобный вид зависимостей согласуется с теоретическими зависимостями эффективности извлечения от отношения диаметра канала к его длине, представленными в [7].

Однако, при увеличении соотношения  $D_{em}/H_{em}$ , несмотря на рост плотности эмиссионного тока, плотность тока пучка  $j_b$  в кроссовере начинает спадать при превышении определенного значения  $D_{em}$  (рис. 6) ввиду существенного роста диаметра пучка (рис. 4). По мере уменьшения протяженности эмиссионного канала максимальное значение плотности тока пучка  $j_b$  растет и смещается в сторону больших значений  $D_{em}/H_{em}$ .

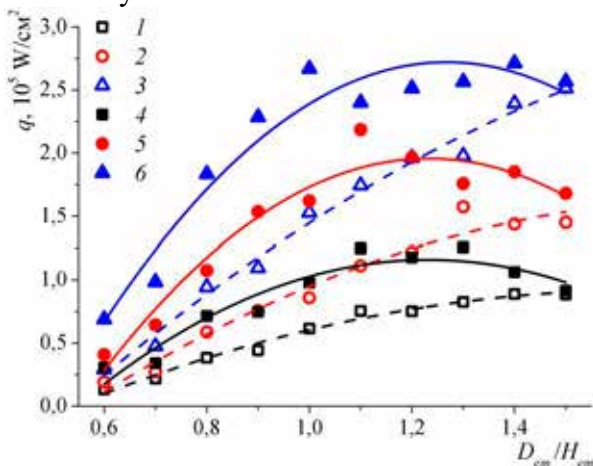


**Рис.6.** Зависимости  $j_b(D_{em}/H_{em})$  при различных  $H_{em}$ : 1 -  $H_{em} = 1$  mm; 2 -  $H_{em} = 2$  mm; 3 -  $H_{em} = 3$  mm; 4 -  $H_{em} = 4$  mm

На рис. 7 представлены зависимости плотности мощности  $q$  электронного пучка от отношения размеров эмиссионного канала  $D_{em}/H_{em}$  при повышении ускоряющего напряжения  $U_a$  с 20 до 30 kV, что стало возможным благодаря модернизации геометрии разрядного промежутка для снижения тока «паразитного» высоковольтного тлеющего разряда и, тем самым, повышении электрической прочности ускоряющего промежутка, и тока разряда  $I_d$  с 1,5 до 2,4 А.

Данные зависимости свидетельствуют о том, что при повышении ускоряющего напряжения с 20 до 30 kV (на 33%) плотность мощности пучка повышается в 3 раза (рис. 7 кривые 1-3), что свидетельствует о сопровождаемом при этом повышении

плотности тока пучка, и для  $U_a = 30$  kV составляет  $2,5 \cdot 10^5$  W/cm<sup>2</sup>. Зависимости плотности тока пучка при токе разряда  $I_d = 1,5$  А монотонно растут при исследуемом диапазоне диаметров эмиссионного канала (рис. 7 кривые 1-3). При повышении разрядного тока до  $I_d = 2,4$  А (кривые 4-6) значения плотности мощности повышаются и на кривых появляются максимумы.



**Рис.7.** Зависимости  $q(D_{em})$  при различных  $U_a$  и  $I_d$ : 1 –  $U_a = 20$  kV,  $I_d = 1,5$  А; 2 –  $U_a = 25$  kV,  $I_d = 1,5$  А; 3 –  $U_a = 30$  kV,  $I_d = 1,5$  А; 4 –  $U_a = 20$  kV,  $I_d = 2,4$  А; 5 –  $U_a = 25$  kV,  $I_d = 2,4$  А; 6 –  $U_a = 30$  kV,  $I_d = 2,4$  А

### Заключение

В статье представлены основные закономерности влияния размеров эмиссионного канала форвакуумного источника на параметры электронного пучка. Показано, что на зависимости плотности тока пучка от отношения диаметра эмиссионного канала к его длине  $D_{em}/H_{em}$  имеется максимум, значение которого растет и смещается в сторону больших значения  $D_{em}/H_{em}$  по мере уменьшения протяженности канала. Также, продемонстрировано повышение плотности мощности пучка при одновременном повышении ускоряющего напряжения и разрядного тока и оптимизации соотношения  $D_{em}/H_{em}$ .

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-38-00305. Оптимизация геометрии разрядного промежутка, применительно к задачам исследований поддерживается Министерством образования и науки в рамках базовой части проекта*

### Литература

- [1] Электронно-лучевая обработка материалов / В.Н. Алехнович, А.В. Алифанов, А.И. Гордиенко, И.Л. Поболь. – Минск: Белорусская наука, 2006. – 319 с.
- [2] Получение остросфокусированных пучков в электронных пушках с плазменным катодом / С.Ю. Корнилов, И.В. Осипов, Н.Г. Ремпе // Приборы и техника эксперимента. – 2009. – № 3. – С. 104–109.
- [3] Опыт разработки и применения форвакуумных плазменных электронных источников / В.А. Бурдовицин, И.Ю. Бакеев, А.А. Зенин и др. // Доклады ТУСУРа. – 2016. – № 2. – С. 5–10.
- [4] Бурдовицин В.А, Бакеев И.Ю., Зенин А.А. и др. Опыт разработки и применения форвакуумных плазменных электронных источников. Доклады ТУСУРа. – 2016. – № 2. – С. 5–10.
- [5] О возможности прецизионной электронно-лучевой обработки протяженных диэлектрических изделий плазменным источником электронов в форвакууме/ И.Ю. Бакеев, А.А. Зенин, А.С. Климов, Е.М. Окс // Прикладная физика. – 2017. – № 3. – С. 26–30.
- [6] Особенности формирования сфокусированного пучка электронов форвакуумным плазменным источником при повышенных давлениях / Е.М. Окс, Ю.А. Бурачевский, В.А. Бурдовицин, А.А. Гришков, А.А. Зенин, А.С. Климов // Успехи прикладной физики. – 2013. – Т. 1. № 1. – С. 60–64.
- [7] Груздев В.А., Залесский В.Г. Формирование эмиссионного тока в плазменных эмиттерах электронов // Прикладная физика. – 2009. – Vol. 5. – Р. 82-90.

# Сравнительный анализ характеристик диодов с электронно-ионными потоками

М.А. Завьялов, Т.М. Сапронова, В.А. Сыровой

ВЭИ – филиал ФГУП «РФЯЦ – ВНИИТФ» им. академика Е.И. Забабахина  
111250 Москва, Россия  
E-mail: sapron0109@mail.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-86-91

Проведено подробное исследование характеристик плоских униполярного и биполярного диодов в режиме "ионного фонтана". Показано, что понятие "частичной компенсации" пространственно-го заряда электронов ионами неприменимо для этих ситуаций, а переход к релятивистским энергиям всегда приводит к уменьшению коэффициента усиления электронного тока.

## Введение

В работе [1], посвященной теории плоского биполярного диода с релятивистскими электронами, рассчитан коэффициент усиления  $K_e$  электронного тока во всем диапазоне энергий от его нерелятивистского значения  $K_e = 1.86$  до ультрарелятивистской величины  $K_e = (\pi/2)^2 \approx 2.47$  [2-4] и показано исключительно медленное стремление к последнему значению. По этой причине при необходимости учета релятивистских эффектов необходимо использовать точное значение  $K_e$ , а не ультрарелятивистский предел.

В работе [5] исследован режим "ионного фонтана" в униполярном и биполярном диодах с инъекцией ионов из-за пронизываемого катода, от энергии которых, не превышающей энергии электронов на аноде, зависит величина  $K_e$  и положение плоскости отражения – виртуального эмиттера для ионов. В униполярном диоде в этом режиме в области между катодом  $C$  и плоскостью отражения  $B$  существует поток ионов в прямом и обратном направлениях и ускоряемых электронов и чисто электронный поток между  $B$  и анодом  $A$ . В биполярном диоде эта картина дополняется ионами, эмитированными с анода и с ускорением покрывающими диапазон  $AC$ .

Оказалось, что для энергии инъекции ионов фонтана существует оптимальное значение, соответствующее потенциалу  $\phi_B$  и обеспечивающее максимальную величину

коэффициента усиления  $K_e$ . Отражение ионов при этом происходит в плоскости  $z = z_B$ .

Ускоряющее напряжение до 1 МВ является, по-видимому, предельным значением для реализованных и перспективных сильноточных инжекторов релятивистских электронных пучков квазистационарного и стационарного режимов [6, 7] с диодными электронно-оптическими системами.

В униполярном нерелятивистском диоде в режиме ионного фонтана для максимального значения  $K_e$ ,  $\bar{\phi}_B = \phi_B / \phi_A$ ,  $\bar{z}_B = z_B / z_A$  имеем

$$K_e = 4.58, \quad \bar{\phi}_B = 0.611, \quad \bar{z}_B = 0.44. \quad (1)$$

Для релятивистских электронов здесь и ниже приведем данные, соответствующие значению  $\phi_A = 2$  в единицах релятивистской нормировки на 511 кВ:

$$K_e = 3.81, \quad \bar{\phi}_B = 0.6, \quad \bar{z}_B = 0.5. \quad (2)$$

В биполярном диоде, исследованном также в [8] при эмиссии ионов с промежуточной плоскости  $B$ , для нерелятивистских скоростей электронов имеем

$$K_e = 7.83, \quad \bar{\phi}_B = 0.55, \quad \bar{z}_B = 0.324. \quad (3)$$

В релятивистском случае соответствующие величины принимают следующие значения:

$$K_e = 6.62, \quad \bar{\phi}_B = 0.48, \quad \bar{z}_B = 0.346. \quad (4)$$

Таким образом, релятивистский режим в биполярном диоде привел к увеличению  $K_e$  от 1.86 до 1.983 (при  $\phi_A = 2$ ,



[1]), в то время как в режиме ионного фонтана коэффициент усиления  $K_e$  снижается по сравнению с нерелятивистскими значениями (1), (4).

Цель работы – подробно исследовать распределения потенциала, электрического поля и плотности пространственного заряда компонент для объяснения указанного эффекта, а также найти количественное определение термину "частичная компенсация пространственного заряда электронов", который обычно используется для объяснения коэффициента усиления  $K_e$ .

Последующие соотношения записаны в безразмерных переменных, устраняющих все физические постоянные системы СИ из уравнений пучка. В релятивистском случае имеем

$$\bar{z} = \frac{z}{L_*}, \quad \bar{v} = \frac{v}{c}, \quad \bar{\varphi} = \frac{\varphi}{c^2/\eta_e},$$

$$\bar{\rho} = \frac{\rho}{\varepsilon_0 c^2/\eta_e L_*^2}, \quad \bar{J} = \frac{J}{\varepsilon_0 c^3/\eta_e L_*^2} \quad (5)$$

Здесь  $z, v, \varphi, \rho, J$  – декартова координата, скорость, потенциал электрического поля  $\vec{E}$ , плотность пространственного заряда и плотность тока эмиссии соответственно;  $L_*, c$  – характерный линейный размер (расстояние  $CA$ ) и скорость света;  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;  $\eta_e = e/m$  – удельный заряд электрона; для относящихся к ионам величин примем индекс  $i$ . Символ безразмерной величины (черту) в дальнейшем будем опускать, используя ее для новых удобных перенормировок (например,  $\bar{\varphi} = \varphi/\varphi_A, \bar{\varphi}_A = 1$ ).

### Обсуждение результатов

Заметим, прежде всего, что сравнивать различные диоды, характеризуемые нормированными зависимостями ( $0 \leq z \leq 1, 0 \leq \varphi \leq 1$ ), имеет смысл только для нерелятивистских и релятивистских течений в отдельности. Ненормированные релятивистские кривые поначалу совпадают с нерелятивистскими распределениями, а отклоняются от них уже там, где приближение малых скоростей приводит к заметной и все увеличивающейся ошибке.

На рис. 1 (а, б) приведены функции

$\varphi(z), E(z)$  для униполярного и биполярного диодов в случае нерелятивистских скоростей (кривые 1, 2 соответственно), а на рис. 2 (а, б, в) представлены зависимости  $\rho_e(z), \rho_i(z)$  и  $\rho_e(z) - \rho_i(z)$ .

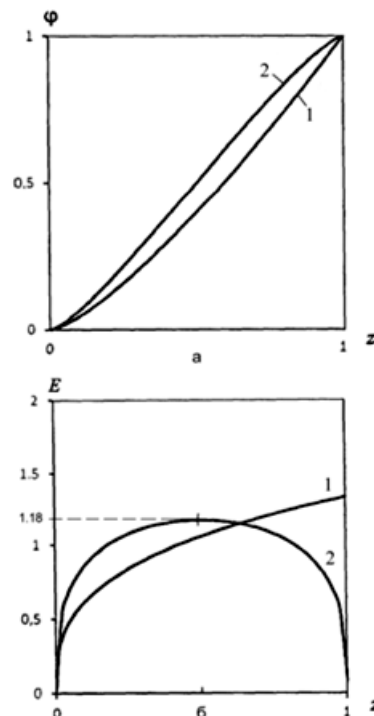


Рис. 1. Параметры униполярного и биполярного диодов в нерелятивистском случае (кривые 1, 2 соответственно): а – потенциал  $\varphi$ , б – электрическое поле  $E$

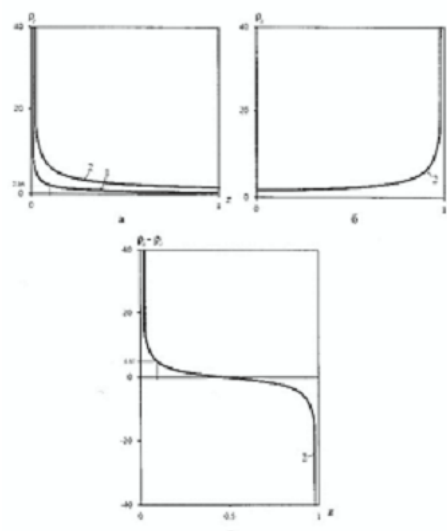


Рис. 2. Распределения плотностей электронов и ионов в нерелятивистских униполярном и биполярном диодах: а – плотность электронов  $\rho_e$ , б – плотность ионов  $\rho_i$ , в – суммарная плотность  $\rho_e - \rho_i$



Аналогичные кривые для тех же диодов при релятивистском потенциале  $\varphi_A = 2$  демонстрируют рис. 3 (а, б) и 4 (а, б, в).

Сравнение характеристик униполярного и биполярного диодов с ионным фонтаном при нерелятивистских скоростях представлено на рис. 5 (а, б) и рис. 6 (а, б, в), в релятивистском режиме при  $\varphi_A = 2$  — на рис. 7 (а, б) и рис. 8 (а, б, в).

Параметры униполярного диода, используемые при подсчете коэффициента усиления  $K_e$ , изменяются в соответствии с кривыми 1 на рис. 1 — 4.

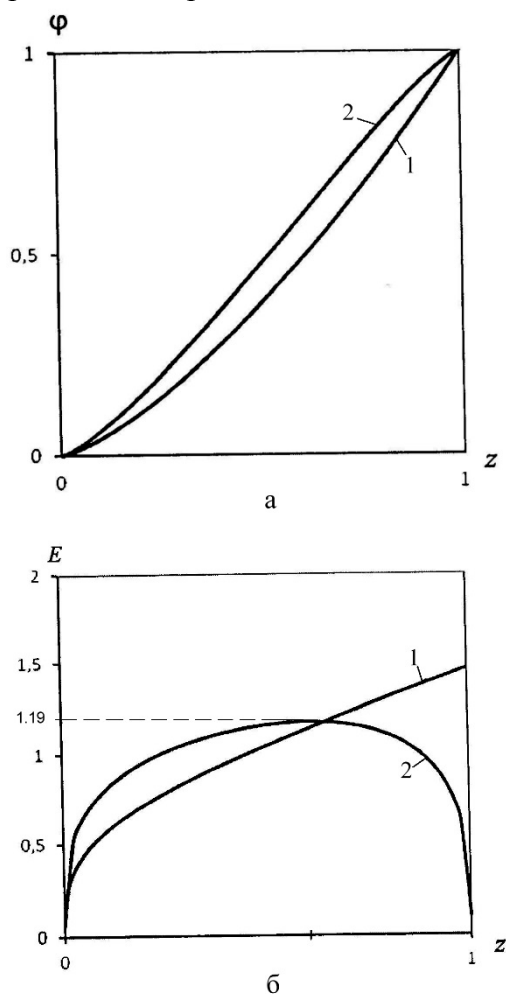


Рис. 3. Параметры униполярного и биполярного диодов в релятивистском случае: а — потенциал  $\varphi$ , б — электрическое поле  $E$ ;  $\varphi_A = 2$

Обратим внимание на заметное возрастание напряженности и неоднородности электрического поля в ускоряющем промежутке: в два раза на рис. 5 (б) и в 1.6 раза на рис. 7 (б) по отношению к плоско-

му конденсатору. Поле на аноде в униполярном диоде равно  $4/3$ . Отмеченное обстоятельство может стать проблемой при обеспечении электрической прочности в реальных ускорителях электронов.

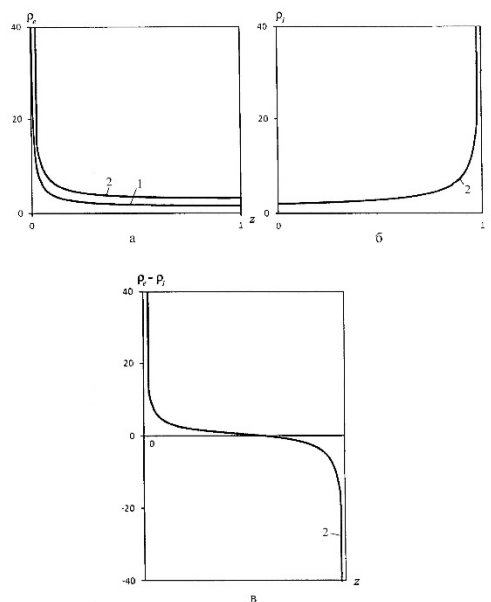


Рис. 4. Распределения плотностей электронов и ионов в релятивистских униполярном и биполярном диодах: а — плотность электронов  $\rho_e$ , б — плотность ионов  $\rho_i$ , в — суммарная плотность  $\rho_e - \rho_i$

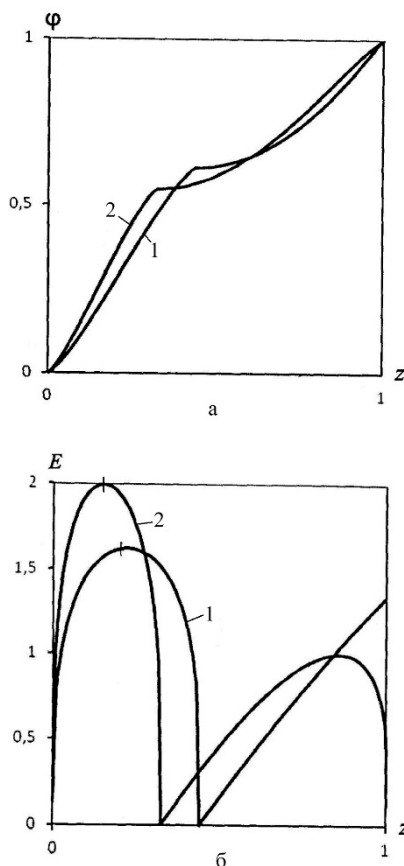


Рис. 5. Параметры униполярного и биполярного диодов с ионным фонтаном в нерелятивистском случае: а – потенциал  $\phi$ , б – электрическое поле  $E$

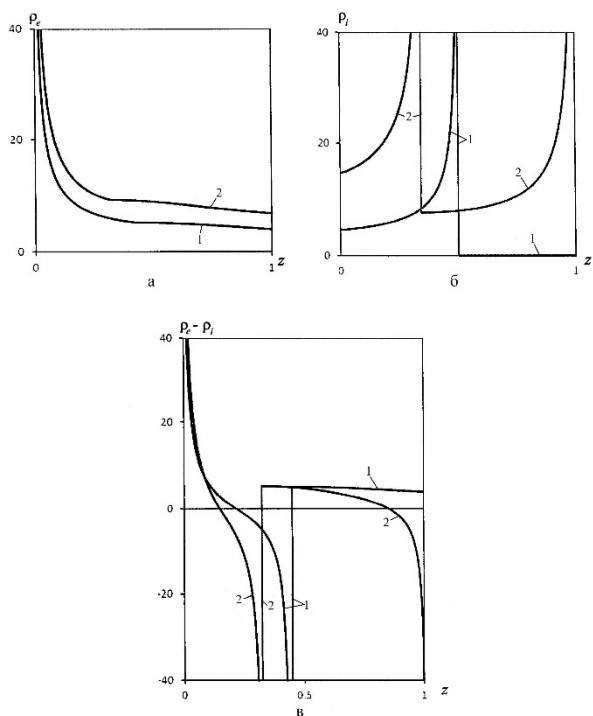


Рис. 6. Распределения плотностей электронов и ионов в нерелятивистских униполярном и биполярном диодах с ионным фонтаном: а – плотность электронов  $\rho_e$ , б – плотность ионов  $\rho_i$ , в – суммарная плотность  $\rho_e - \rho_i$

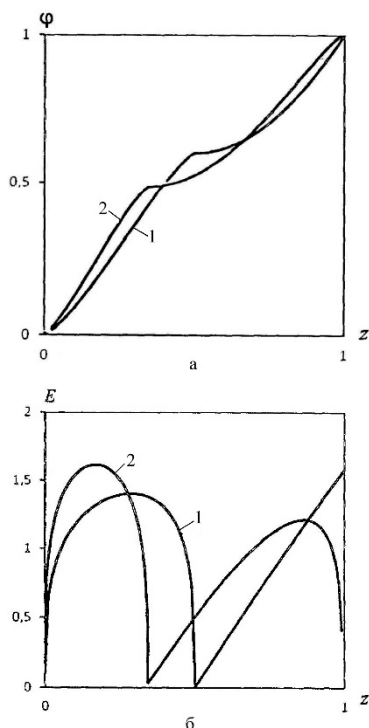


Рис. 7. Параметры униполярного и биполярного диодов с ионным фонтаном в релятивистском случае: а – потенциал  $\phi$ , б – электрическое поле  $E$

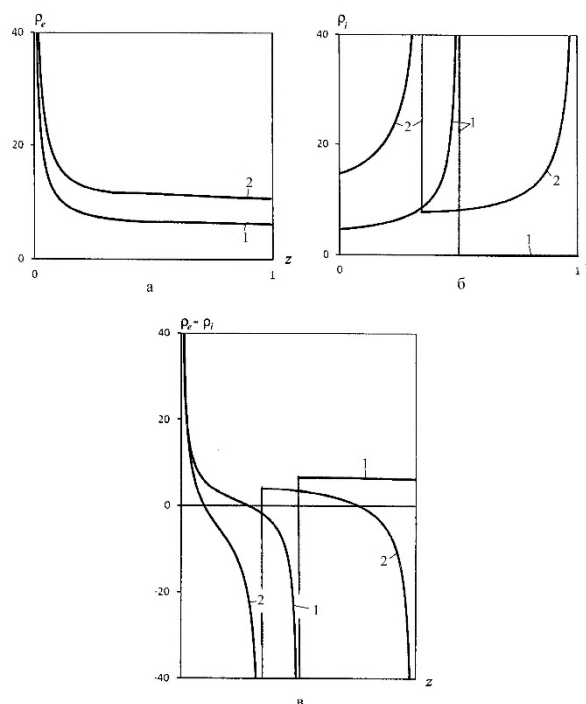


Рис. 8. Распределения плотностей электронов и ионов в релятивистских униполярном и биполярном диодах с ионным фонтаном: а – плотность электронов  $\rho_e$ , б – плотность ионов  $\rho_i$ , в – суммарная плотность  $\rho_e - \rho_i$

Усиление электронного тока при появлении ионов обычно объясняют частичной компенсацией заряда. Действительно, в уравнении Пуассона возникает член с  $\rho_i$  того или иного вида.

Однако, как следует из рис. 2 (а) и последующих аналогичных зависимостей, плотность пространственного заряда электронов при этом возрастает, а члены, описывающие вклад ионов, имеют достаточно сложную структуру, не позволяющую по их виду говорить о том, что в количественном смысле мог бы означать этот термин.

Можно предположить, что количественной характеристикой компенсации является полный заряд частиц между катодом и анодом в различных случаях. Эта величина получается при однократном интегрировании уравнения Пуассона и равна разности значений электрического поля на

аноде и катоде  $E_A - E_C$  при отсутствии поверхности отражения. Если на эмитирующих поверхностях выполнены условия  $\rho$ -режима, то переход от униполярного к биполярному диоду действительно уменьшает эту величину с  $4/3$  в нерелятивистском случае до нуля. Однако во всех прочих вариантах при появлении ионов суммарный заряд не изменяется и остается равным нулю.

Отвлекаясь от понятия частичной компенсации, заметим, что для исследованных выше диодов на интервале, простирающемся для униполярного диода от точки перегиба  $z_*$  кривой потенциала ( $\varphi'' = 0$ ,  $\rho_e - \rho_i = 0$ ), в которой электрическое поле  $E$  достигает максимума  $E_*$ , до плоскости отражения ионов имеет место перекомпенсация заряда электронов ионами. Мерой перекомпенсации является суммарный заряд в этой области (рис. 6в, 8в) с численным значением  $(-E_*)$ . Для биполярного диода при наличии двух точек перегиба при  $z_*$ ,  $z_{**}$  и двух максимумов  $E_*$ ,  $E_{**}$  вместо  $(-E_*)$  имеем  $-(E_* + E_{**})$ . Полный заряд в части интервала, где преобладают электроны, численно равен  $E_*$  или  $E_* + E_{**}$ . Таким образом, коэффициент усиления достигает наибольшей величины в тех случаях, когда максимальны значения двух этих параметров.

Слова И. Лэнгмюра [2] о частичной нейтрализации заряда электронов ионами ("partial neutralization of the electron space charge") и возрастании вследствие этого тока электронов, принятые в последующие годы в качестве объяснения коэффициента усиления  $K_e > 1$ , относятся к описанию процесса установления стационарного режима, а не к его результату, так как компенсация (т.е. уменьшение заряда) находится в противоречии с увеличением заряда электронов на значительной части интервала катод-анод и возрастании его интегрального значения при наличии в биполярном диоде ионной компоненты.

Небольшая область вблизи точки перегиба потенциала, где можно говорить об

эффекте частичной компенсации по сравнению с униполярным диодом, не дает возможности интерпретировать полученные результаты и вообще, по-видимому, слабо на них влияет (в ней можно считать  $\rho_e - \rho_i \approx 0$ ).

Таким образом, понятие частичной компенсации, имеющее четкий физический смысл для однородных потоков, распространяющихся в отсутствие внешних полей в области транспортировки и представляющее собой в этом случае количественную характеристику, непригодно при рассмотрении диодных конфигураций с электрическими полями.

В работе [1], посвященной биполярному диоду с релятивистскими электронами, и в работе [2] для ультрарелятивистского случая показано, что коэффициент усиления  $K_e$  возрастает по сравнению с классическим значением 1.86 [2], в пределе стремясь к  $(\pi/2)^2 \approx 2.47$ . Вместе с тем расчеты обнаружили снижение  $K_e$  при переходе к релятивистским скоростям в режиме ионного фонтана. Кажущееся противоречие объясняется тем, что коэффициент усиления в случае малых и больших скоростей рассчитывается по отношению к разным униполярным диодам: нерелятивистскому и релятивистскому. Если коэффициент усиления  $K_e$  в биполярном диоде с релятивистскими электронами при  $\varphi_A = 2$  (1 МВ) при сравнении с униполярным релятивистским диодом равен 1.983 [1], то по отношению к нерелятивистскому диоду с тем же анодным напряжением получаем поправочный коэффициент 0.848:

$K_e = 0.848 \cdot 1.983 = 1.682$ . В общем случае этот множитель равен

$$\frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{I_e^2}{\sqrt{\varphi_A}}, \quad I_e = \int_0^1 \frac{dt}{\sqrt[4]{t(2/\varphi_A + t)}}$$

При пересчете на исходный нерелятивистский вариант коэффициенты усиления и в режиме с ионным фонтаном также уменьшатся.

## Заключение

Приведенные зависимости парамет-

ров пучка в различных диодах позволяют получить ясное представление о структуре электронно-ионного потока.

Понятие частичной компенсации электронов ионами, естественное для однородных пучков в канале транспортировки, не имеет смысла в диодных конфигурациях, где следует говорить о явлении перекомпенсации на части интервала катод-анод. Мерой перекомпенсации является величина полного заряда в указанных областях, численное значение которой может быть выражено через один или два максимума электрического поля (униполярный и биполярный диоды с ионным фонтаном соответственно). Коэффициент усиления электронного тока находится в прямой связи с этими параметрами и во всех случаях уменьшается при переходе к большим скоростям.

## Литература

- [1]. Белкин В.М., Завьялов М.А., Сыровой В.А. // Радиотехника и электроника. - 2011. - Т. 56. - № 2. - С. 212 – 226.
- [2]. Langmuir I. // Phys. Rev. - 1929. - V. 33. - N.6. - P. 954 – 989.
- [3]. Бобров Ю.К., Быстров В.П., Рухадзе А.А. // Краткие сообщения ФИАН по физике. - 2005. - № 7. - С. 23 – 27.
- [4]. Завьялов М.А., Сыровой В.А. // Плазменная эмиссионная электроника. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2015. - С. 21 – 29.
- [5]. Завьялов М.А., Стальков П.М., Сыровой В.А. // Радиотехника и электроника. - 2017. - Т. 62. - № 8. - С.799 – 811.
- [6]. Азарова О.Н., Завьялов М.А., Неганова Л.А., Цхай В.Н. // Радиотехника и электроника. - 1987. - Т. 32. - № 10. - С. 2200 – 2207.
- [7]. Zavjalov M.A., Perevodchikov V.I. // 16 ISDEIV. Moscow – S.Peterburg: - 1994. - P. 386 –389.
- [8]. Акимов П.И., Богославская А.Б. // Прикладная физика. - 2002. - № 4. - С. 90 – 101.

# Источник объемной плазменной струи на основе слаботочного нестационарного разряда

Б. Б. Балданов, А.П. Семенов, Ц.В. Ранжуров

Институт физического материаловедения СО РАН  
670047, Улан-Удэ, Россия  
e-mail: baibat@mail.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-92-97

Экспериментально реализована и исследована особая форма диффузного разряда – тлеющего разряда, на который накладываются слаботочные искровые разряды. Данный тип разряда формируется в потоке газа в виде плазменных струй атмосферного давления. Характер протекания тока в разрядном промежутке представляет собой установившийся режим периодичных импульсов тока. На основе особой формы разряда – типа тлеющего, на который накладываются слаботочные искровые разряды, создан высокоэффективный портативный источник низкотемпературной неравновесной аргоновой плазмы PortPlaSter.

## Введение

В последние годы интенсивно развиваются исследования направленные на развитие физических принципов создания и путей технической реализации принципиально новых типов источников низкотемпературной неравновесной плазмы на основе плазменных струй атмосферного давления atmosphere pressure plasma jets (APPJ) [1-5]. Область применения плазменных струй быстро расширяется, открываются новые перспективные направления: использование плазменных струй в системах плазменного поддержания горения и конверсии (риформинга) углеводородов, модификация поверхностей (особенно для диэлектриков с низкой температурой плавления) [1,6]. Широкие возможности применения плазменных струй открываются в новом направлении – плазменной медицине [7-11]. В настоящее время применение низкотемпературной неравновесной аргоновой плазмы является одним из наиболее перспективных подходов, обеспечивающих активацию иммунного ответа и процессов заживления, уменьшение микробного обсеменения инфицированных ран и язв без инициации новых полирезистентных штаммов [12,13].

Традиционно плазменная струя формируется в разряде (тлеющем, дуговом, высокочастотном, барьерном) и выносится через узкое сопло за счет

создания в зоне разряда избыточного давления, превышающего атмосферное. Конструкции современных отечественных и зарубежных плазменных деструкторов-коагуляторов с небольшими размерами плазменной области и температурой плазмы на выходе от  $(3-4) \cdot 10^3$  °С в основном предназначены для рассечения, удаления, деструкции и испарения мягких и плотных тканей и коагуляции. Это значительно сужает возможность их использования для эффективной обработки обширных термочувствительных поверхностей, в том числе раневых, так как приводит к повреждению поверхности, разрушению тканей животных и человека.

В связи с вышесказанным требования к плазменным источникам, генерирующим низкотемпературную аргоновую плазму для обеззараживания и стерилизации обширных поверхностей, в том числе инфицированных ран и незаживающих язв, существенно отличаются от требований к плазменным источникам типа плазменного «скальпеля-коагулятора-стимулятора». Параметры низкотемпературной аргоновой плазмы и характеристики действующего генератора плазмы должны обеспечивать уничтожение высокорезистентной патогенной микрофлоры на обширной поверхности, в том числе и раневой, исключать дополнительное поражение тканей раны и обеспечивать активацию процесса заживления инфицированных ран.

На современном этапе исследований получение объемной неравновесной плазмы на обширной поверхности решается с использованием различных конструкций, состоящих из системы плазменных струй при специальной организации управления процессом [14-16].

Известен стационарный генератор низкотемпературной аргоновой плазмы для лечения обширных инфицированных ран и язв [17-21]. Для создания плазменного потока предложено использовать многоэлектродный СВЧ-генератор, в котором в качестве плазмообразующего газа используется аргон (чистота 99,999%) с контролируемым введением добавок других газов, таких как CO<sub>2</sub>, N или воздух [22].

Принципиально новый подход к организации плазменной струи атмосферного давления предложен в работах [1,6,23], на основе обнаруженной особой формы нестационарного разряда формируемого в вихревом потоке газа. Разряд представляет собой слаботочный разряд типа тлеющего, на который (в результате спонтанных переходов тлеющего разряда в искровой) накладываются кратковременные сильноточные импульсы искрового разряда с типичной длительностью около 10<sup>-7</sup> с.

Пространственная структура разряда представляет собой столб тлеющего разряда и фоновую область слабо ионизированного газа, заполняющую сопло плазматрона. Разряд горит в форме тлеющего разряда со случайными переходами к искровому разряду. Искровые разряды являются слаботочными с вводом энергии на уровне 10<sup>-3</sup> Дж [1].

Как известно, искровой разряд является одной из форм нестационарного электрического разряда в плотных газовых средах (~ 10<sup>5</sup> Па) и возникает на финальной стадии процесса, называемого электрическим пробоем газового промежутка [24-26]. Интенсивность искрового разряда связывается с

энерговыведением, приведенным к единице длины, и искры с погонным энерговыведением меньше нескольких Дж/см характеризуются как умеренные и слабые искры [27,28].

В связи с вышесказанным, благодаря технической простоте в сочетании с такими привлекательными свойствами, как сильная неравновесность плазмы [27], низкая температура газа и возможность получения однородной объемной плазмы, плазменные струи на основе слаботочного искрового разряда можно рассматривать как эффективный и простой способ генерации низкотемпературной (холодной) неравновесной аргоновой плазмы [29,30].

## 1. Методика эксперимента

Для генерации низкотемпературной (холодной) аргоновой плазмы разработан

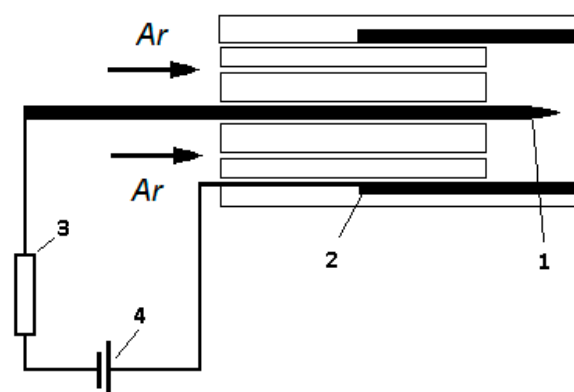


Рис. 1. Схема газоразрядного устройства: 1 – острый катод; 2 – цилиндрический анод; 3 – балластное сопротивление; 4 – источник питания

источник низкотемпературной неравновесной плазмы на основе плазменных струй слаботочного искрового разряда.

На рис. 1 представлена схема газоразрядного устройства. Разрядная камера содержит острый катод 1 с радиусом закругления острия 30 мкм. Катод установлен на оси изолятора в диэлектрическом корпусе, имеющем форму цилиндра диаметром 2 см. Анод 2 представляет собой металлический цилиндр длиной 1,5 см и внутренним диаметром 2,5 см, коаксиально охватывающий острый катод. Для стабилизации разряда



острый катод нагружался регулируемым балластным сопротивлением 3. Изолятор снабжен продольными проходными отверстиями для подачи аргона. От регулируемого высоковольтного источника 4 подается постоянное напряжение до 10 кВ. Величина балластного сопротивления 3 во внешней цепи варьировалась от 10 до 63 МОм. Расход аргона  $G < 28 \cdot 10^{-3}$  кг/с.

## 2. Результаты эксперимента

При достижении критического напряжения  $U$ , подаваемого на острый катод через балластное сопротивление  $> 1$  МОм, возбуждается особая форма разряда типа тлеющего, на который накладываются слаботочные искровые разряды, рис. 2 (а) [29,30]. Особенностью данного типа разряда является то что, он реализуется в потоке газа.

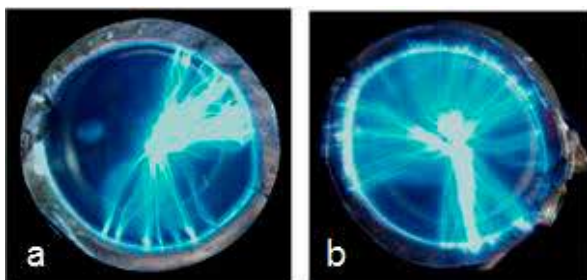


Рис. 2. Фотография особой формы тлеющего разряда, на который накладываются слаботочные искровые разряды: а – в момент зажигания разряда; б – при увеличении напряжения. Расход аргона  $G = 15 \cdot 10^{-3}$  кг/с

Пространственная структура разряда представляет собой слабосветящуюся область тлеющего разряда, перекрывающую всю площадь сопла источника, на фоне которой спонтанно формируются слаботочные искры. Визуально слаботочные искры проявляются, как тонкие белые токовые нити, перекрывающие разрядный промежуток. При увеличении напряжения  $U$  на разрядном промежутке наблюдается более плотное заполнение разрядного промежутка искровыми разрядами, рис. 2 (б).

Сформированная таким образом низкотемпературная неравновесная плазма потоком аргона в виде плазменной струи выносится из разрядного промежутка.

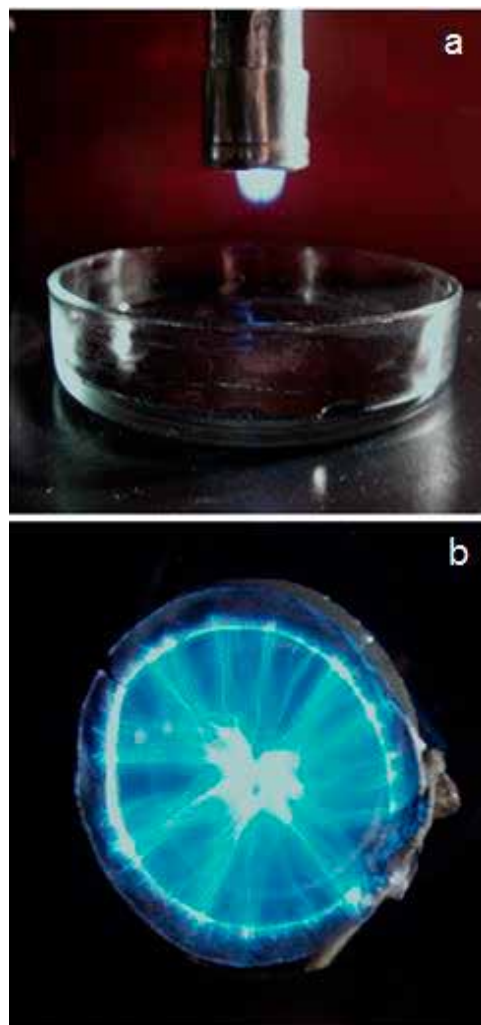


Рис. 3. Источник холодной аргоновой плазмы на основе плазменных струй слаботочной искры: а – инактивация микроорганизмов в чашке Петри; б – вид разряда с торца

На рис. 3 представлена фотография источника холодной аргоновой плазмы на основе плазменных струй слаботочного искрового разряда.

Диаметр сформированной плазменной струи составляет 2,5 см, длина струи 1-2 см, при небольших расходах газа  $G < 15 \cdot 10^{-3}$  кг/с). Температура аргонового факела на расстоянии 0,5 см от сопла генератора равна комнатной температуре 18-20° С.

Характер протекания тока в разрядном промежутке представляет собой последовательность регулярных импульсов тока, рис. 4. Амплитуда импульсов тока

слаботочной искры возрастет при увеличении расхода газа  $G$ , что связано с увеличением длины плазменной струи.

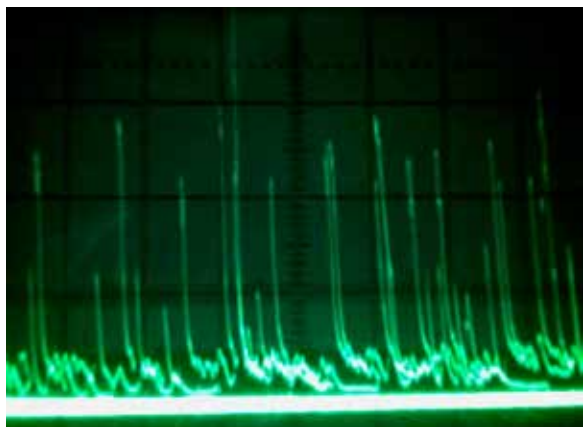


Рис. 4. Токвые импульсы слаботочного искрового разряда. Межэлектродное расстояние 1,25 см, сила тока 500 мкА, балластное сопротивление 21 МОм

Величина тока разряда регулируется при изменении напряжения источника питания и балластного сопротивления. При уменьшении величины балластного сопротивления токовая область существования разряда значительно сужается, происходит срыв объемной формы горения разряда и реализуется режим контрагированного тлеющего разряда. Токвая область существования и однородность горения, и устойчивость разряда увеличиваются с повышением расхода газа  $G$ .

На рис. 5 показано изменение потенциала сеточного зонда в плазменной струе на выходе из сопла генератора. Зонд выполнен из металлической сетки диаметром 2,5 см, размер ячейки составляет 0,5 мм. Как видно, потенциал резко уменьшается с увеличением расстояния от сопла генератора. Необходимо отметить, что на расстояниях  $\geq 3$  см от сопла потенциал не равен нулю, что свидетельствует о существовании заряженных частиц.

С увеличением скорости прокачки газа через разрядный промежуток генератора, величина потенциала увеличивается.

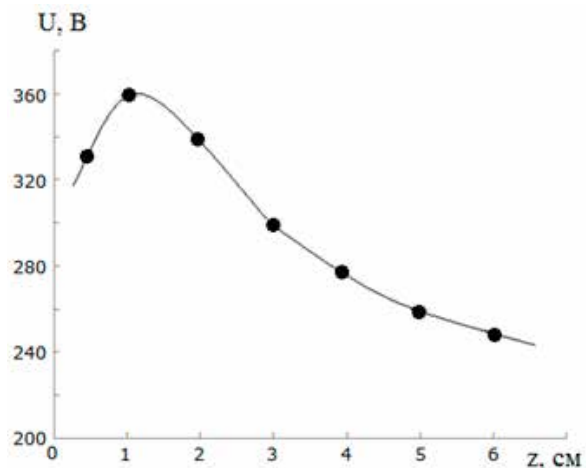


Рис. 5. Изменение потенциала сеточного зонда в плазменной струе. Диаметр сопла 2,5 см; ток 1 мА

На основе проведенных исследований



Рис. 6. Портативный плазменный комплекс.

разработан и создан портативный плазменный комплекс, рис. 6, включающий в себя источник постоянного тока, систему подачи и контроля газа и источник низкотемпературной (холодной) аргонной плазмы PortPlaSter на основе плазменных струй слаботочного искрового разряда.

Плазменный источник содержит металлический острый электрод диаметром 1,5 мм и радиусом закругления 18 мкм, расположенный внутри заземленного металлического цилиндра с внутренним диаметром 0,8 см.

## Заключение

Экспериментально реализована и исследована особая форма диффузного разряда – тлеющего разряда, на который накладываются слаботочные искровые разряды. Данный тип разряда формируется в потоке газа в виде плазменных струй атмосферного давления. Характер протекания тока в разрядном промежутке представляет собой установившийся режим периодических импульсов тока.

На основе особой формы разряда – типа тлеющего, на который накладываются слаботочные искровые разряды, создан высокоэффективный портативный источник низкотемпературной неравновесной аргоновой плазмы PortPlaSter.

## Литература

- [1]. Korolev Yu.D. // Russian Journal of General Chemistry. 2015. Vol. 85. № 5. P. 1311-1325.
- [2]. Schutze A., Jeong J.Y., Babayan S.E., Park J., Selwyn G.S., Hicks R.F. // IEEE Trans. Plasma Sci. 1998. Vol. 26. № 6. P. 1685-1694.
- [3]. Кириллов А.А., Павлова А.В., Сафронов Е.А., Симончик Л.В., Дудчик Н.В. // Прикладная физика. 2013. № 5. С. 52-55.
- [4]. Соснин Э.А., Панарин В.А., Скакун В.С., Тарасенко В.Ф., Печеницин Д.С., Кузнецов В.С. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 5. № 4. С. 151-153.
- [5]. Савкин К.П., Николаев А.Г., Окс Е.М., Юшков Г.Ю., Шандриков М.В. // Успехи прикладной физики. 2017. Т. 5. № 6. С. 549-559.
- [6]. Королев Ю.Д., Франц О.Б., Нехорошев В.О., Суслов А.И., Касьянов В.С., Шемякин И.А., Болотов А.В. // Физика плазмы. 2016. Т. 42. № 6. С. 606-615.
- [7]. Montie T.C., Kelly-Wintenberg K., Roth J.R. // IEEE Transactions on Plasma Science. 2000. Vol. 28. P. 41-50.
- [8]. Daeschlein G., Daeschlein G., von Woedtke T., Kindel E., Brandenburg R., Weltmann K.-D., Jünger M. // Plasma Process. Polym. 2010. Vol. 7. № 3-4. P. 224-230.
- [9]. Lee H.W., Nam S.H., Mohamed A.H., Kim G.C., Lee J.K. // Plasma Process. Polym. 2010. Vol. 7. P. 274-280.
- [10]. Jeong J.Y., Babayan S.E., Tu V.J., Park J., Henins I., Hicks R.F., Selwyn G.S. // Plasma Sources Sci. Technol. 1998. Vol. 7. № 4. P. 282-285.
- [11]. Fricke K., Steffen H., Woedtke T., Schröder K., Weltmann K.-D. // Plasma Process. Polym. 2011. Vol. 8. № 1. P. 51-58.
- [12]. Ермаков А.М., Ермакова О.Н., Маевский Е.И., Васильев М.М., Петров О.Ф., Фортов В.Е. // Интернет издание www.medline.ru. 2010. Т. 11. С. 160-167.
- [13]. Ермаков А.М., Маевский Е.И., Васильев М.М., Петров О.Ф., Фортов В.Е. // Интернет-издание www.medline.ru. 2011. Т. 12. С. 948-958.
- [14]. Foest R., Kindel E., Ohl A., Stieber M., Weltmann K.-D. // Plasma Phys. Control. Fusion. 2005. Vol. 47. № 12B. P. B525-536.
- [15]. Ehlbeck J., Ohl A., Maaß M., Krohmann U., Neumann T. // Surf. Coat. Technol. 2003. Vol. 174-175. P. 493-497.
- [16]. Weltmann K.D., Brandenburg R., von Woedtke T., Ehlbeck J., Foest R., Stieber M., Kindel E. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. Vol. 41. P. 194008.
- [17]. Shimizu T., Nosenko T., Morfill G.E., Sato T., Schmidt H.-U., Urayama T. // Plasma Processes and Polymers. 2010. Vol. 7. P. 288-293.
- [18]. Shimizu T., Steffes B., Pompl R., Jamitzky F., Bunk W., Ramrath K., Georgi M., Stolz W., Schmidt H.-U., Urayama T., Fujii S., Morfill G.E. // Plasma Processes and Polymers. 2008. Vol. 5. P. 577-582.
- [19]. Isbary G.A., Morfill G., Schmidt H.U., Georgi M., Ramrath K., Heinlin J., Karrer S., Landthaler M., Shimizu T., Steffes B., Bunk W., Monetti R., Zimmermann J.L., Pompl R., Stolz W. // British Journal of Dermatology. 2010. Vol. 163. P. 78-82.
- [20]. Isbary G., Zimmermann J.L., Shimizu T., Li Y.F., Morfill G., Thomas H.M., Steffes B., Heinlin J., Karrer S., Stolz W. // Clinical Plasma Medicine. 2013. Vol. 1. P. 19-23.
- [21]. Isbary G., Heinlin J., Shimizu T., Zimmermann J.L., Morfill G., Schmidt H.U., Monetti R., Steffes B., Bunk W., Li Y., Klaempfl T., Karrer S., Landthaler M., Stolz W. // British Journal of Dermatology. 2012. Vol. 167. P. 404-410.
- [22]. Маевский Е.И., Богданова Л.А., Селезнева И.И., Давыдова Г.А., Мурашев А.Н., Ермолаева С.А., Варфоломеев А.Ф., Юров Д.С., Петров О.Ф., Васильев М.М., Фортов В.Е., Дидковский Н.А., Малашенкова И.К., Владимиров И.В., Малашенков Д.К. // Биомедицинский Журнал. 2009. Т. 10. С. 198-409.
- [23]. Korolev Y.D., Mesyats G.A. Physics of Pulsed Breakdown in Gases / Yekaterinburg: Ural Division of Russian Academy of Science, 1998.
- [24]. Базелян Э.М., Райзер Ю.П. Искровой

разряд / М.: Изд-во МФТИ. 1997. 320 с.

[25]. Мик Дж., Крэгс Дж. Электрический пробой в газах / М.: Иностранная литература, 1960. 605 с.

[26]. Райзер Ю.П. Физика газового разряда / М. Наука, 1992. 536 с.

[27]. Акишев Ю.С., Апонин Г.И., Грушин М.Е., Каральник В.Б., Мониц А.Е., Панькин М.В., Трушкин Н.И. // Физика плазмы. 2007. Т. 33. № 7. С. 642-660.

[28]. Репьев А.Г., Репин П.Б., Данченко Н.Г. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 23. С. 51-58.

[29]. Балданов Б.Б., Семенов А.П., Ранжуров Ц.В., Николаев Э.О., Гомбоева С.В. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 11. С. 156-158.

[30]. Семенов А.П., Балданов Б.Б., Ранжуров Ц.В., Норбоев Ч.Н., Намсараев Б.Б., Дамбаев В.Б., Гомбоева С.В., Абидуева Л.Р. // Прикладная физика. 2014. №3. С. 47-49.

# Система с выводом электронного пучка в атмосферу на основе пушки с плазменным эмиттером

С. Корнилов, Н. Ремпе

<sup>2</sup>Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

634050 Россия, Томск

e-mail: kornilovsky@gmail.com, remnik77@gmail.com

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-98-105

Представлены результаты исследований, направленных на создание устройства вывода электронного пучка в атмосферу для пушки с плазменным эмиттером. Показано, что перепад давления до атмосферного в устройстве вывода электронного пучка может быть обеспечен двумя газодинамическими ступенями. Приведено описание конструкции устройства, представлены основные характеристики. Показано, что пушки с плазменным эмиттером могут эффективно использоваться для получения нанопорошков оксида цинка в атмосфере. Размер наночастиц в полученных порошках не превышает 100 nm. Представлены результаты вневакуумного электронно-лучевого нанесения карбидных покрытий с хорошими показателями жаростойкости, износостойкости и коррозионной стойкости. Особенность способа создания покрытий заключается в использовании СВС-процесса с последующей электронно-лучевой наплавкой. Показана возможность применения оборудования для электронно-лучевой сварки соединений различной сложности. Представлены результаты образцов сварки деталей из алюминия и меди. Продемонстрирована возможность электронно-лучевой сварки в атмосфере электродов промышленных аккумуляторных батарей.

## Введение

Одно из научных направлений Томского университета систем управления и радиоэлектроники – плазменная эмиссионная электроника. В рамках этого направления многие годы проводятся исследования по созданию электронных источников (электронных пушек) с плазменным эмиттером.

В настоящее время изучены и нашли практическое применение пушки с плазменным эмиттером для получения непрерывных и импульсных, узких и широких электронных пучков с различными параметрами, с разной формой поперечного сечения, с заданным распределением плотности тока по сечению. Такое многообразие генерируемых плазменными пушками электронных пучков позволяет применять пушки практически во всех современных электронно-лучевых технологиях, таких как сварка, наплавка, модификация материалов и др. [1]. Пушки постоянно совершенствуются, появляются новые сведения об особенностях и возможностях их практического применения.

Использование плазмы как источника электронов позволяет во многом снизить требования к остаточной атмосфере в

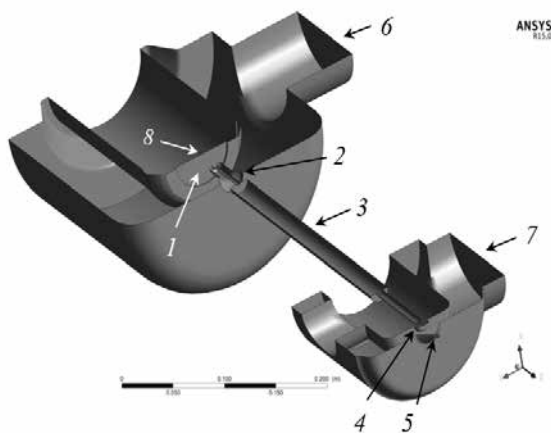
области первичного формирования и ускорения электронного пучка. Генерация электронного пучка пушкой с плазменным эмиттером может осуществляться при давлениях, на 2–3 порядка превышающих рабочее давление пушек с термокатодом. Как показано в работе [2], наличие более высокого давления в ускоряющем промежутке пушки не является негативным фактором для формирования электронного пучка, а в большинстве случаев способствует достижению его высокого качества. Кроме того, в пушках с плазменным эмиттером при изменении тока пучка сохраняется стабильное положение области с минимальным диаметром сфокусированного пучка (положение кроссовера). Указанные особенности позволяют утверждать, что при использовании пушек с плазменным эмиттером в составе вневакуумной электронно-лучевой системы возможно существенное упрощение устройства вывода, предназначенного для транспортировки сфокусированного электронного пучка в атмосферу. Одним из этапов дальнейшего совершенствования пушек с плазменным эмиттером и стали исследования [3] особенностей построения

устройства вывода сфокусированного электронного пучка в газ повышенного давления, до атмосферного.

### Вневакуумная электронно-лучевая система на основе пушки с плазменным эмиттером

Исследования устройства вывода проводились методом компьютерного моделирования в программе Ansys. Модель включала систему газодинамических окон (ГДО), позволяющих ступенчато повышать давление газа при транспортировке пучка до атмосферного.

На рис. 1 показана геометрическая схема рассматриваемого в задаче устройства вывода электронного пучка в атмосферу, состоящего из двух ГДО. Схема была построена с помощью пакета твердотельного параметрического моделирования SolidWorks. ГДО содержит по две диафрагмы, объем между которыми откачивается вакуумными насосами. Устройство вывода построено таким образом, что ускоряющий промежуток пушки (область между поверхностью эмиттерного катода 1 и экстрактором 2) и лучепровод 3 образуют вторую ступень (второе ГДО) устройства вывода. Отсчет ступеней ведется от атмосферы.



**Рис.1.** Геометрическая схема устройства вывода электронного пучка в атмосферу: 1 – эмиттерный катод; 2 – экстрактор; 3 – лучепровод; 4 – выходная диафрагма второй ступени; 5 – выходная диафрагма первой ступени; 6 – патрубок откачки второй ступени; 7 – патрубок откачки первой ступени; 8 – канал в эмиттерном катоде

Первая ступень имеет осевой канал 5 диаметром 2 mm, через который электронный пучок выводится

непосредственно в область с атмосферным давлением. На входе в первую ступень для расчетов задавалось давление в одну атмосферу, и температура газа 25 °С. Первая ступень откачивалась со скоростью 500 l/s через патрубок 7 (граница, на которой задавались условия откачки) бустерным насосом Рутса, работающим в паре с безмасляным винтовым насосом. Лучепровод, входящий в состав элементов второй ступени, представляет собой канал транспортировки электронного пучка. В канале создается магнитное поле для фокусировки пучка. Откачка второй ступени происходит через патрубок 6 (граница, на которой задавались условия откачки) турбомолекулярным насосом со скоростью 800 l/s. Ускоряющий промежуток и лучепровод разделены экстрактором с каналом длиной 40 mm и диаметром 3 mm. На выходе лучепровод имеет сужение в виде конуса, меньшее основание которого обращено к первой ступени и переходящий в протяженный цилиндрический канал 4 длиной 10 mm и диаметром 2 mm.

В канале 8 (рис. 1) задавались условия для потока газа, напускаемого в разрядную камеру пушки. Величина напуска задавалась 10 sm<sup>3</sup>atm/h.

С помощью модуля CFX Mesh программы Ansys на расчетную область накладывалась неоднородная сетка конечных элементов. Характерные размеры ячеек сетки варьировались в пределах 10<sup>-5</sup>–10<sup>-2</sup> m. Неоднородное задание размеров ячеек сетки позволяет регулировать точность и время выполнения модельных расчетов.

В условиях рассматриваемой задачи моделирование устройства вывода в целом достаточно времяемкий процесс. Для снижения времени счета использовался следующий подход:

- выполнялся расчет некоторой начальной, базовой конструкции двухступенчатого устройства вывода;
- выделялась одна из ступеней системы дифференциальной откачки;
- из результатов, полученных в базовой геометрической схеме, определялись условия на границах выбранной ступени;

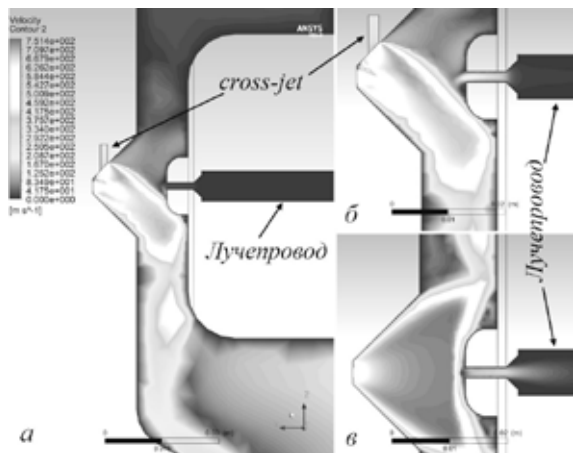


– выполнялись модельные расчеты выбранной ступени;

– выполнялся уточненный расчет полной схемы устройства вывода с учетом принятых решений по геометрической схеме каждой ступени.

Такой подход позволил существенно, снизить затраты машинного времени на проведение вычислительных экспериментов. Результаты расчетов по описанному подходу совпали с результатами, полученными при моделировании всей расчетной области.

На рис. 2 представлены поля скоростей газовых потоков в первой ступени (левая часть рисунков) и части второй ступени, в лучепроводе пушки, полученные в результате модельных расчетов. Для этих же областей на рис. 3 представлены распределения давления на оси.

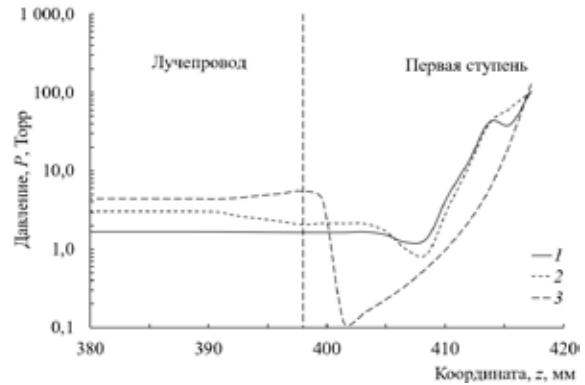


**Рис.2.** Поля скоростей потоков газа в первой ступени и части второй ступени (лучепровод) устройства вывода: *а* – с cross-jet, 1 atm.; *б* – с cross-jet, 1,5 atm.; *в* – без cross-jet

Представленные на рис. 2 и 3 результаты демонстрируют влияние поперечной струи, направленной перпендикулярно осевому газовому потоку (cross-jet).

Рисунки 2, *а* и 2, *б* и соответствующие им распределения 1 и 2 на рис. 3 получены для двух давлений на входе в cross-jet. Для сравнения на рис. 2, *в* и 3 (кривая 3) показаны поле скоростей газового потока и осевое распределение давления в устройстве без поперечной струи. Повышение давления на входе cross-jet до 1.5 атмосфер приводит к тому, что

значительная часть поперечного потока поступает во вторую ступень. В случае, когда cross-jet отсутствует, поступающая из атмосферы струя газа равномерно расширяется в объеме первой ступени, повышая давление на оси ступени и в лучепроводе.



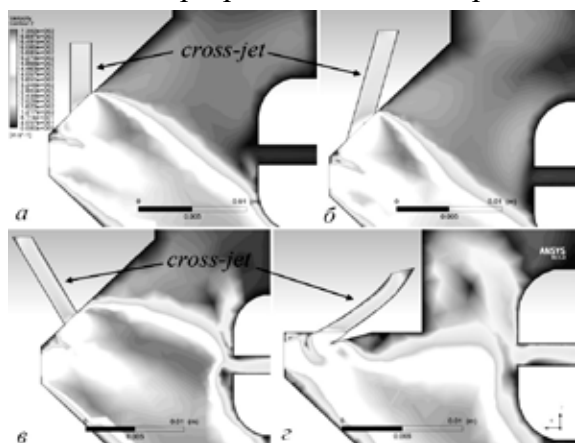
**Рис.3.** Распределение давления на оси лучепровода пушки и первой ступени устройства вывода: 1 – соответствует рис. 2, *а*; 2 – рис. 2, *б*; 3 – рис. 2, *в*

При этом наблюдается область уплотнения вблизи входа во вторую ступень.

Из представленных на рис. 3 распределений давления видно, что наиболее предпочтительным вариантом является использование поперечной струи, образованной при давлении на входе cross-jet в одну атмосферу. Удастся понизить давление по всей длине лучепровода примерно в три раза относительно давления в отсутствие cross-jet. При этом существенно уменьшаются неоднородности в распределении давления на оси первой ступени. Отсутствует слой уплотнения вблизи входа во вторую ступень. Давление снижается плавно от атмосферного до давления в лучепроводе. Связано это с уменьшением скорости осевого потока и как следствие снижением вероятности возникновения ударных волн, образующихся при встрече сверхзвуковой струи с конструктивом входной диафрагмы второй ступени.

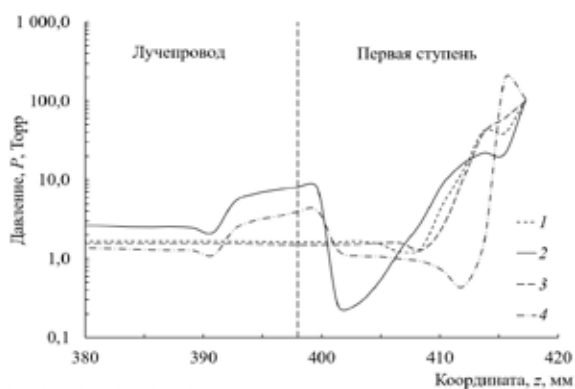
На рис. 4 и 5 представлены результаты, демонстрирующие влияние ориентации поперечной струи относительно оси системы на скорость потока на входе во вторую ступень и распределение давления, соответствующее разным углам входа поперечной струи.

Если ввод поперечной струи происходит под углом, меньшим  $90^\circ$  к оси системы, наблюдается увеличение осевого потока, поступающего во вторую ступень. Связано это с тем, что область обдува осевого потока смещается ко входу во вторую ступень. Создаются условия для проникновения рассеянной поперечной струи в лучепровод. Кроме того, распределение давления на оси первой ступени имеет ярко выраженные переходные области с локальными скачками уплотнения и разрежения газовой среды.



**Рис.4.** Поля скоростей потоков газа в первой ступени и части второй ступени (лучепровод) устройства вывода при давлении на входе патрубка cross-jet одна атмосфера и угле между осью поперечной струи и осью системы: *a* –  $90^\circ$ ; *б* –  $105^\circ$ ; *в* –  $60^\circ$ ; *г* –  $135^\circ$

По-видимому, это связано с отражением потока от входной диафрагмы ГДО. Поперечный поток в этих условиях негативным образом влияет на работу системы.



**Рис.5.** Распределение давления на оси лучепровода пушки и первой ступени устройства вывода при давлении на входе патрубка cross-jet одна атмосфера и угле между осью патрубка и осью системы: *1* – соответствует рис. 4, *a*; *2* – рис. 4, *б*; *3* – рис. 4, *в*; *4* – рис. 4, *г*

Иные распределения наблюдаются, если угол между осью поперечного потока и осью системы составляет  $90^\circ$  и более. Сдувание осевого потока происходит уже вблизи входной диафрагмы первой ступени.

Направления движения рассеянной части поперечного потока вместе с осевым потоком образуют струю, обтекающую диафрагму второй ступени на достаточном удалении от ее осевой части. Тем самым обеспечивается существенное снижение величины потока газа, входящего во вторую ступень устройства вывода пучка в атмосферу.

Из результатов моделирования также следует, что нежелательно использовать встречный поток газа, направленный под углом  $135$  и более градусов. Давление в лучепроводе несколько снижается, однако наблюдается неоднородность в распределении давления в первой ступени с ярко выраженными скачками уплотнения газовой среды.

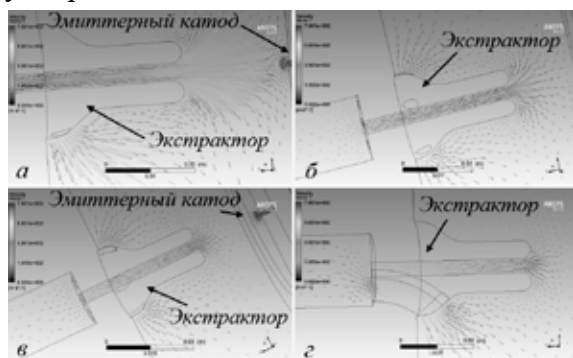
Таким образом, ориентация поперечного потока в диапазоне  $90-105^\circ$  к оси системы обеспечивает наилучшее распределение давления между атмосферой и входом во вторую ступень устройства вывода.

На рис. 6 и 7 представлены распределения давления и скорости потоков в ускоряющем промежутке пушки при различных вариантах откачки осевого потока.

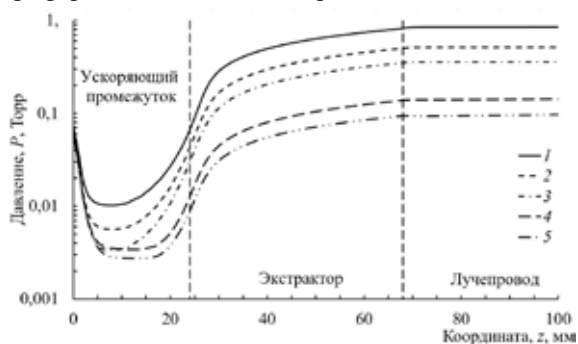
Как было отмечено выше, пушки с плазменным эмиттером работают при непрерывном напуске газа в разрядную камеру с откачкой через ускоряющий промежуток. Наличие двух встречных потоков в ускоряющем промежутке создает область разрежения с давлением на два порядка ниже, чем давление в ускоряющем промежутке и в канале ускоряющего электрода. Длина области разрежения практически совпадает с длиной ускоряющего промежутка.

Как видно из рис. 7, откачка газа из второй ступени устройства вывода лишь через осевой канал в экстракторе не обеспечивает нужное для работы пушки давление в ускоряющем промежутке. Для снижения давления необходимо отводить

часть потока непосредственно из лучепровода.



**Рис.6.** Распределение скорости потока газа во второй ступени устройства вывода: *а* – откачка через осевой канал в экстракторе и два периферийных канала диаметром 3 mm; *б* – откачка через осевой канал в экстракторе и шесть периферийных каналов диаметром 3 mm; *в* – откачка через осевой канал в экстракторе и шесть периферийных каналов диаметром 5 mm; *г* – откачка через осевой канал в экстракторе и один периферийный канал диаметром 10 mm

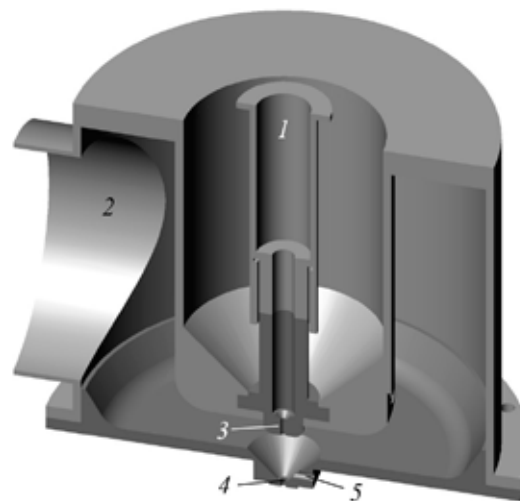


**Рис.7.** Распределение давления во второй ступени устройства вывода: 1 – откачка через осевой канал в экстракторе; 2 – соответствует рис. 6, *а*; 3 – рис. 6, *б*; 4 – рис. 6, *в*; 5 – рис 6, *г*

В связи с этим были выполнены расчеты течения газа через различное количество дополнительных откачных каналов в лучепроводе. Расчеты показали, что важным является не количество каналов, а общая площадь их поперечных сечений и ориентация. Приемлемый результат получен при использовании каналов, ориентированных в сторону откачного патрубка, с площадью поперечного сечения примерно в 6 раз превосходящей площадь осевого отверстия в ускоряющем электроде.

На рис. 8 показан внешний вид разработанного устройства вывода электронного пучка в атмосферу с двумя ступенями откачки. Устройство вывода построено таким образом, что ускоряющий

промежуток пушки (область между поверхностью эмиттерного катода и экстрактором) и лучепровод, разделенные экстрактором, образуют вторую ступень. Отсчет ступеней ведется от атмосферы.



**Рис.8.** 3D-модель устройства вывода электронного пучка в атмосферу: 1 – лучепровод; 2 – откачной патрубок первой ступени; 3 – диафрагма второй ступени; 4 – диафрагма первой ступени, 5 – cross-jet

Канал транспортировки электронного пучка 1 (лучепровод) входит в состав элементов второй ступени откачки. На выходе лучепровод имеет сужение в виде конуса, меньшее основание которого обращено к первой ступени, переходящее в протяженный цилиндрический канал 3 длиной 10 mm и диаметром 2.5 mm.

В канале транспортировки магнитным полем фокусирующей линзы создаются условия для фокусировки электронного пучка в плоскости выходной диафрагмы 4 первой ступени. Фокусирующая линза имеет скользящую посадку, которая позволяет настраивать коэффициент увеличения, от которого зависит минимальный диаметр электронного пучка в плоскости фокусировки. Вторая ступень откачивается турбомолекулярным насосом, скорость которого составляет 800 l/s по азоту.

Первая ступень имеет выходную диафрагму диаметром 2 mm, через которую электронный пучок выводится непосредственно в область с атмосферным давлением. Ступень откачивается со скоростью 500 l/s через патрубок 2 насосом Рутса, работающим в паре с безмасляным винтовым насосом. В первой ступени

выполнен канал 5 для создания поперечной струи (cross-jet), расположенный перпендикулярно оси выходной диафрагмы.

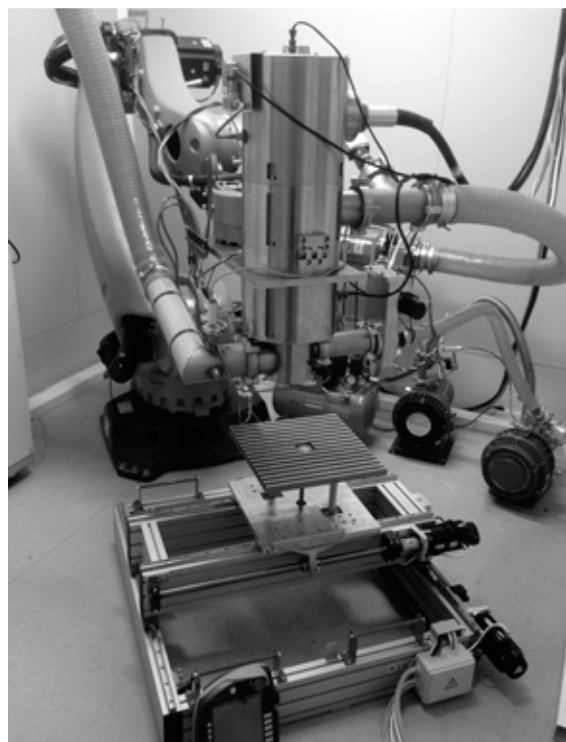
Таким образом, результаты экспериментальных исследований формирования и фокусировки электронного пучка в электронно-оптической системе с плазменным эмиттером, а также модельные расчеты устройства вывода электронного пучка в атмосферу позволили создать вневакуумную электронно-лучевую систему на основе пушки с плазменным эмиттером (рис. 9) [4], обеспечивающую генерацию сфокусированного электронного пучка, и его последующую транспортировку в область с атмосферным давлением. Пушка с устройством вывода располагается на роботе-манипуляторе, позволяющем легко перемещать их по заданной траектории и тем самым обеспечивать реализацию таких технологических процессов в атмосфере, как сварка, резка, наплавка, в том числе, послойная.

Характеристики оборудования, отражены в табл. 1. Особенностью разработанного оборудования является то, что перепад давления между областью генерации электронного пучка и атмосферой обеспечивается двумя ступенями откачки. Устройство вывода обеспечивает транспортировку электронного пучка в область с атмосферным давлением без существенной потери мощности электронного пучка на выводных диафрагмах. Кроме того, решения, заложенные в конструкцию, позволяют использовать высоковольтную пушку отдельно от устройства вывода. Например, для выполнения прикладных исследований и технологических операций в вакуумной камере.

Таблица 1

**Характеристики вневакуумной электронно-лучевой системы**

Параметр	Значение
Ускоряющее напряжение, кV	120
Ток электронного пучка, mA	1–200
Количество ступеней откачки	2
Перепад давления, Torr	от $5 \cdot 10^{-4}$ до 760
Коэффициент токопрохождения, не менее, %	86
Рабочее расстояние в атмосфере, mm	5–15



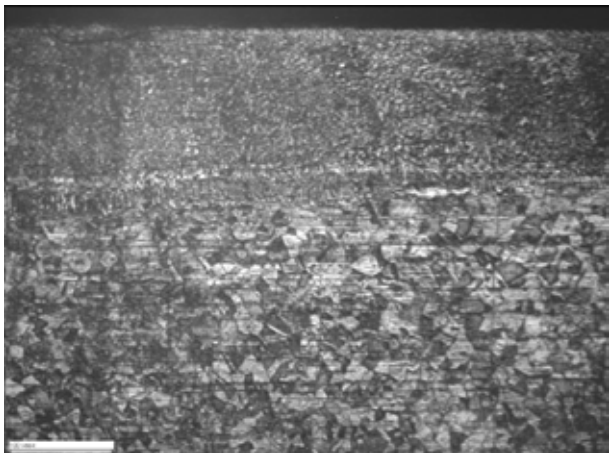
**Рис.9.** Внешний вид пушки и устройства вывода, установленных на роботе

**Некоторые вневакуумные применения оборудования.**

С использованием разработанного устройства вывода электронного пучка в атмосферу был проведен ряд технологических экспериментов по получению защитных покрытий на конструкционной стали, нанопорошков оксидов металлов методом электронно-лучевого испарения, а также сварки алюминиевых и медных деталей.

В экспериментах по вневакуумной электронно-лучевой наплавке использовали реакционные обмазки, в состав которых входили стехиометрические смеси оксида  $TiO_2$ , оксида  $Cr_2O_3$ , углерод и органическое связующее. Состав реакционных обмазок получен в результате термодинамического моделирования в программе TERRA [5]. Наплавка производилась на подложки из нержавеющей стали в среде гелия. Для вывода электронного пучка в атмосферу использовалась вневакуумная электронно-лучевая система на основе пушки с плазменным эмиттером, представленная на рис. 9. Электронным пучком запускалась реакция самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Затем сканирующим пучком производилась наплавка. В итоге на поверхности подложки

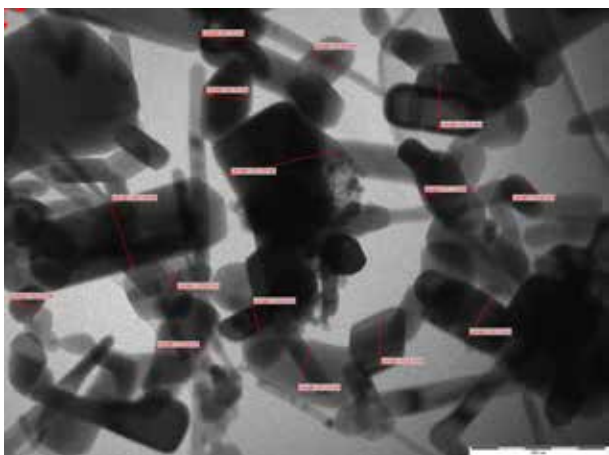
формировался слой карбида титана или (и) хрома толщиной 120–200  $\mu\text{m}$ . Строение слоя TiC на 12X18H10T из реакционной обматки  $\text{TiO}_2+2.1\text{C}$  показано на рис. 10.



**Рис.10.** Строение слоя карбида титана (масштаб 100  $\mu\text{m}$ )

Полученные в результате вневакуумной электронно-лучевой наплавки покрытия обладают высокой микротвердостью (в среднем величина микротвердости составила 12 GPa) и хорошей жаростойкостью до температуры 900 °C включительно.

На рис. 11. представлен образец нанопорошка оксида цинка (ZnO).



**Рис.11.** Фотография образца нанопорошка ZnO, полученная на просвечивающем электронном микроскопе Philips CM 12

Полученные методом электронно-лучевого испарения в атмосфере образцы нанопорошка ZnO представляют собой порошки с широким распределением частиц как по размеру, так и по морфологии. В образце присутствуют частицы в виде наностержней, нанодисков, частицы неправильной формы, а также

сферические наночастицы. Характерный размер наночастиц по микроскопии составил 82.2 nm по результатам 40 измерений.

На рис. 12. представлены фотографии, иллюстрирующие результат вневакуумной электронно-лучевой сварки алюминиевых и медных выводов аккумуляторных батарей.

Сварное соединение представляет собой две пластины (медные или алюминиевые) толщиной 6 mm, между которыми расположены 80 фольг толщиной в среднем по 15  $\mu\text{m}$  каждая.

Сварка одного такого соединения электронным пучком с энергией 120 keV и мощностью 4 kW для медного вывода и 2 kW для алюминиевого осуществлялась за время порядка 30 секунд. Длина сварного шва порядка 280 mm.



*a*



*б*

**Рис.12.** Фотографии алюминиевого (*a*) и медного (*б*) шинных выводов аккумуляторных батарей с пакетным набором электродов, сваренных электронным пучком в атмосфере

## Заключение

На базе электронной пушки с плазменным эмиттером создано устройство с выводом электронного пучка в атмосферу, которое содержит лишь два газодинамических окна. Технологические эксперименты показали возможность использования пушки для получения наноразмерных порошков, покрытий с заданными свойствами на металлы, а также осуществлять сварку сложных соединений.

## Литература

[1] Osipov I.V. A plasma-cathode electron source designed for industrial use / I.V. Osipov, N.G. Rempe // *Review of Scientific Instruments*. – 2000. – Vol. 71, № 4. – P. 1638–1641.

[2] Simulation of electron beam formation and transport in a gas-filled electron-optical system with a plasma emitter / A.A. Grishkov, S.Yu. Kornilov, N.G. Rempe,

S.V. Shidlovskiy и др. // *Plasma Physics Reports*. – 2016. – Vol. 42, № 7. – P. 713–717.

[3] Корнилов С.Ю. Система транспортировки электронного пучка в атмосферу для пушки с плазменным эмиттером / С.Ю. Корнилов, Н.Г. Ремпе, С.В. Шидловский // *Журнал технической физики*. – 2016. – Т. 86, вып. 6. – С. 42–49.

[4] Устройство вывода электронного пучка в атмосферу на основе плазменного эмиттера / А.И. Аксенов, С.Ю. Корнилов, М.П. Моторин, Н.Г. Ремпе // *Приборы и техника эксперимента*. – 2017. – № 2. – С. 84–88.

[5] Thermodynamic Modelling of High-temperature Synthesis of the Titan and Chrome Carbides on an Alloyed Steel for Electron-Beam Melting of Modifying Coatings / S. Kornilov, N. Rempe, N. Smirnyagina, V. Khaltanova et al. // *MATEC Web of Conferences*. – 2016. – Vol. 79. – Article number 01033.



# Энергетический спектр электронного пучка большого сечения, генерируемый в ускорителе электронов с сетчатым плазменным катодом

*М.С. Воробьев, Е.Х. Бакшт, Н.Н. Коваль, В.Ф. Тарасенко, С.Ю. Дорошкевич*

ФГБУН Институт сильноточной электроники СО РАН

634055 Россия, Томск

e-mail: vorobyovms@yandex.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-106-113

Используя преимущество большинства источников электронов с сеточной (слоевой) стабилизацией границы эмиссионной (катодной) плазмы, связанного с возможностью слабо зависимого изменения параметров генерируемого электронного пучка друг от друга (энергии электронов, амплитуды тока пучка, длительности и частоты следования импульсов) в ускорителе электронов с таким широкоапертурным ( $750 \times 150$  мм) катодом продемонстрирована принципиальная возможность прогнозирования энергетического спектра электронного пучка, выведенного в атмосферу через тонкую металлическую фольгу. Энергетические спектры, полученные при разных ускоряющих напряжениях (110–160 кэВ), восстанавливались методом регуляризации Тихонова при минимальных априорных предположениях с использованием экспериментально полученных кривых ослабления электронного пучка при его прохождении через тонкие металлические фольги. Показано, что в условиях эксперимента форма энергетического спектра слабо зависит от рабочего давления газа в ускоряющем зазоре ускорителя, а расширение спектра, прежде всего, связано с рассеянием пучка в выводной фольге и воздухе атмосферного давления. Показано, что контролируемое изменение ускоряющего напряжения в течение импульса тока пучка, выведенного в атмосферу, приводит к прогнозируемому расширению его энергетического спектра и смещению его максимума в область меньших энергий, что, прежде всего, может быть полезно для конкретных применений таких ускорителей как в научных, так и технологических целях.

## Введение

Перспективность использования ускорителей электронов с выводом генерируемого пучка в атмосферу уже неоднократно продемонстрирована [1–3], что позволяет смело утверждать о перспективности дальнейшего развития этого направления.

Особые научную и технологическую ниши занимают ускорители, энергии пучка в которых не превышают 500 кэВ. Для вывода пучка в атмосферу в таких ускорителях чаще всего используется тонкая металлическая фольга. В ряде работ показано [4, 5], что при прохождении пучка через фольгу и слой воздуха атмосферного давления происходит расширение энергетического спектра электронного пучка. При этом широкий энергетический спектр пучка в

атмосфере может быть полезен в ряде применений, например, таких как полимеризация лаковых покрытий [6, 7]. В работе [7] было показано, что в этом направлении большую технологическую эффективность имеют ускорители электронов, способные обеспечивать импульсно-периодический характер воздействия пучка на объект, что приводит к снижению ингибирующего эффекта кислорода воздуха в отличие от ускорителей непрерывного действия, а широкий спектр электронного пучка в этом случае позволяет проводить более эффективную модификацию (полимеризацию) поверхностного слоя за счет различной глубины проникновения ускоренных электронов пучка вглубь лакового покрытия. При этом в работах [6, 7] использовался ускоритель электронов с взрывоэмиссионным

катодом [8], принцип действия которого обеспечивает наиболее широкий спектр генерируемого электронного пучка в отличие от ускорителей с другими типами катодов, поскольку форма импульса ускоряющего напряжения в таких ускорителях чаще всего имеет сложную форму (иногда даже с отсутствием плоской вершины у импульса ускоряющего напряжения), сильно зависящую от паразитных параметров электрического контура, что, кроме этого, приводит к появлению в ускоряющем зазоре электронов, энергии которых недостаточно для преодоления выводной фольги, и, соответственно, к нагреву последней [9, 10]. Кроме этого, поскольку форма импульса ускоряющего напряжения в таких ускорителях зависит от нагрузки, являющейся в данном случае очень нестабильной, данное явление сопровождается соответствующим изменением энергетического спектра пучка от импульса к импульсу.

Контролируемое изменение ускоряющего напряжения в течение импульса тока пучка может осуществляться при использовании импульсно-периодических ускорителей электронов с сетчатым плазменным катодом [11–14], генерация пучка в которых осуществляется путем зажигания и горения в электродной системе плазменного катода какого-либо разряда, в котором осуществляется генерация объемной эмиссионной плазмы, граница которой стабилизирована мелкоструктурной металлической сеткой, через ячейки которой осуществляется отбор электронов из эмиссионной плазмы. Форма импульса тока пучка в таких ускорителях определяется импульсом тока разряда, форма которого чаще всего имеет квазипрямоугольную форму. Для поддержания постоянного ускоряющего напряжения в таких ускорителях используются высоко-

вольтные конденсаторные батареи, емкость которых стараются выбрать такой, чтобы при максимальном произведении тока пучка на длительность его импульса ( $I_0 \cdot t$ ) снижение напряжения на конденсаторной батарее не превышало (5–10)%, что прежде всего позволяет снизить тепловую нагрузку на выводную фольгу, а широкий энергетический спектр электронного пучка получается в результате взаимодействия электронного пучка с выводной фольгой и слоем воздуха атмосферного давления. Однако, поскольку изменение ускоряющего напряжения  $\Delta U$  в течение импульса  $t$  зависит только от емкости высоковольтной конденсаторной батареи и суммарного заряда, который был из нее забран:

$$\Delta U = \frac{I_0 \cdot t}{C} = \frac{q}{C}, \quad (1.1)$$

это позволяет осуществлять контролируемое изменение величины  $\Delta U$  в течение импульса путем подбора соответствующей емкости конденсаторной батареи при известном произведении ( $I_0 \cdot t$ ).

Именно поэтому целью настоящей работы являлось измерение суммарного энергетического спектра электронного пучка, выведенного в атмосферу, используя широкоапертурный ускоритель электронов с сетчатым плазменным катодом на основе дугового разряда низкого давления, с учетом изменения ускоряющего напряжения на высоковольтной конденсаторной батарее в течение импульса тока пучка.

### **Экспериментальная установка и методика эксперимента**

Эксперименты проводились на экспериментальном стенде [15], упрощенная схема которого представлена на рис. 1. Данный ускоритель электронов позволяет

формировать электронный пучок сечением  $750 \times 150 \text{ мм}^2$  в импульсно-

периодическом режиме с параметрами, представленными в таблице 1.

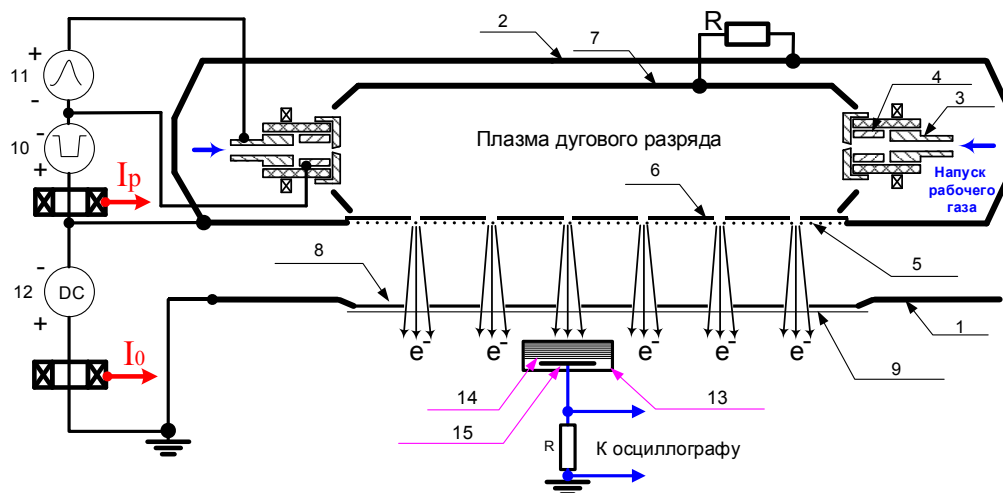


Рис. 1. Схема источника электронов с сеточным плазменным эмиттером: 1 – вакуумная камера; 2 – плазменный катод; 3 – поджигающий электрод; 4 – катод; 5 – эмиссионная сетка; 6 – маска; 7 – полый анод; 8 – опорная решетка выпускного фольгового окна; 9 – выпускная фольга; 10 – источник питания разряда; 11 – источник питания поджига; 12 – источник высокого напряжения (конденсаторная батарея); 13 – фольговый фильтр; 14 – набор алюминиевых фольг; 15 – коллектор

Таблица 1.

Энергия электронов, кэВ	(100÷200)
Амплитуда тока пучка (в атмосфере), А	(5÷30)
Длительность импульсов тока пучка, мкс	(10÷100)
Частота следования импульсов, $\text{с}^{-1}$	(1÷50)
Размеры пучка, мм	$750 \times 150$
Неоднородность плотности тока по сечению пучка,	$\pm 10$
Максимальная мощность пучка (в атмосфере), кВт	4

Плазменный катод 2 (рис. 1) в таком ускорителе представляет собой полый полуцилиндр из нержавеющей стали, на торцах которого закреплены два катодных узла на основе дуги низкого давления с инициированием катодного пятна электрическим пробоем в газе между полым катодом 4 и поджигающим электродом 3 [16]. Внутренняя поверхность полуцилиндра играет роль общего полого анода 7 для двух катодных узлов. На эмиссионную сетку с габаритными размерами ( $750 \times 150$ ) мм уложена маска 6 из нержавеющей стали толщиной 200 мкм. Маска разделяет эмиссионную

поверхность на 344 ячейки  $\text{Ø}12 \text{ мм}$ , которые являются отдельными эмиссионными структурами плазменного катода. Полый анод электрически соединен с эмиссионной сеткой через сопротивление  $R=10 \text{ Ом}$ , что необходимо для переключения тока разряда в область эмиссионной сетки. Под действием постоянного ускоряющего напряжения  $U_0$  величиной до 200 кВ, приложенного между катодом и выпускным фольговым окном ускорителя, с плазменной поверхности этих эмиссионных структур осуществляется отбор электронов. Выпускное фольговое окно

состоит из медной опорной решетки 8 толщиной 20 мм и выводной фольги 9 из алюминий-магниевого сплава АМг-2н толщиной 30 мкм, использование которой позволяет выводить через нее электроны при  $U_0 \geq 80$  кВ [17]. В опорной решетке с общей геометрической прозрачностью 56% имеется такое же количество отверстий, как и в маске б, но несколько большего диаметра, равного  $\varnothing 15$  мм. Так, широкий электронный пучок представляет собой суперпозицию элементарных пучков, сформированных отдельными эмиссионными структурами, плазменная граница которых стабилизирована мелко-структурной металлической сеткой.

Измерение энергетического спектра электронного пучка, выведенного в атмосферу, осуществлялось, так называемым, методом фольг [4], позволяющего в том числе определить среднюю энергию электронов. Суть метода заключается в следующем. На расстоянии 15 мм от выводной фольги 9 располагался экранированный коллектор 15 диаметром 65 мм, фиксирующий часть тока пучка, выведенного в атмосферу. Конструкция такого коллектора, представленная на рис. 2, позволяет изменять толщину фольги-фильтра 14, через которую ускоренные электроны попадают на коллектор 15, либо набором тонких фольг, либо заменой одной фольги на другую более толстую. В данных экспериментах толщина фольги-фильтра обеспечивалась путем набора алюминиевых фольг, толщина каждой из которых была около 9 мкм.

Как было отмечено ранее, данный ускоритель был выбран в качестве основного объекта исследований, благодаря одному из своих технических преимуществ перед ускорителями на основе других типов катодов, а именно возможности независимого управления параметрами электронного пучка

(энергией электронов, амплитудой тока пучка, длительностью и частотой следования импульсов) за счет использования сеточной (слоевой) стабилизации границы эмиссионной плазмы, которая незначительно изменяет свое пространственное положение в широком диапазоне параметров генерируемого электронного пучка. На рис. 3 приведены характерные осциллограммы токов в ускоряющем промежутке  $I_0$  и соответствующие им изменения напряжения на высоковольтной конденсаторной батарее в течение импульса тока пучка. Согласно выражению (1.1), квазипрямоугольная форма тока  $I_0$  приводит к линейному уменьшению ускоряющего напряжения, а, следовательно, к уменьшению начальной энергии электронного пучка, также изменяющейся по линейному закону.

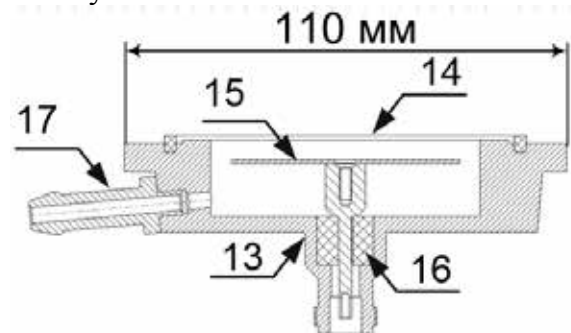


Рис. 2. Схема фольгового фильтра: 13 – фольговый фильтр; 14 – набор алюминиевых фольг; 15 – коллектор; 16 – изолятор; 17 – патрубок для вакуумной откачки (в экспериментах не использовался)

Нужно отметить, что поскольку произведение  $(I_0 \cdot t)$  в широкоапертурных ускорителях электронов импульсно-периодического действия с выводом генерируемого пучка в атмосферу может достигать больших значений в том числе за счет роста площади электронного пучка, это может приводить к еще большему снижению ускоряющего напряжения  $\Delta U$ , либо к

сохранению или даже уменьшению величины  $\Delta U$  путем увеличения емкости высоковольтной конденсаторной батареи, компенсирующей спад напряжения  $\Delta U$ .

Из рис. 3 также видно, что в отличие от ускорителей с взрывоэмиссионными катодами, в ускорителе электронов с сетчатым плазменным катодом форма ускоряющего напряжения легко прогнозируется, используя выражение 1.1, особенно, если учесть, что амплитуда импульса тока пучка постоянна во времени. Известная величина ускоряющего напряжения в каждый момент времени позволяет определить суммарный энергетический спектр за весь импульс по кривым ослабления тока пучка в тонких металлических фольгах, полученным при соответствующих ускоряющих напряжениях. Подобная задача была решена в работе [4] с помощью метода регуляризации Тихонова [18], используя формулы из работы [19].

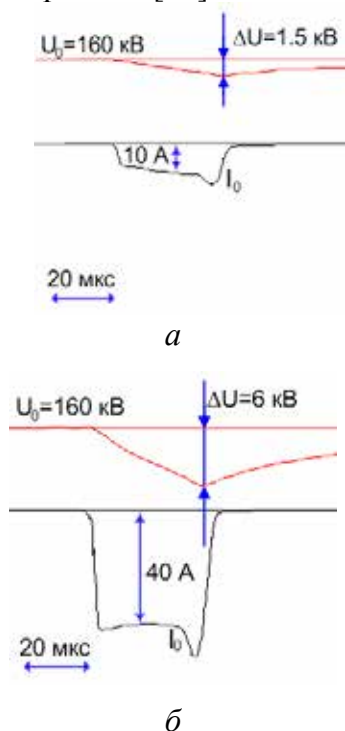


Рис. 3. Характерные осциллограммы тока в ускоряющем промежутке  $I_0$  и просадки напряжения на высоковольтной

конденсаторной батарее  $\Delta U$ :  $I_0=10$  А (а);  $I_0=40$  А (б)

Самая большая ценность изложенного в [4] метода генерации решения «некорректной задачи» состоит в том, что он дает устойчивое приближение к формально точному решению уравнения при стремлении заданной невязки к нулю. Степень доверия к точности исходных данных, то есть величина ожидаемой невязки, определяет и степень достоверности полученного решения.

Так, на рис. 4 приведены кривые ослабления тока пучка при различных ускоряющих напряжениях. Нужно отметить, что при замене нескольких фольг-фильтров на одну с эквивалентной толщиной величина тока на коллектор  $I_{col}$  несколько возрастает. Вероятнее всего, в случае использования набора фольг-фильтров меньшее значение тока  $I_{col}$  связано с отклонением пучка на границе раздела фольга-воздух и ростом, таким образом, эквивалентной толщины каждой следующей фольги-фильтра. Таким образом, погрешность измерений с ростом количества фольг-фильтров возрастает.

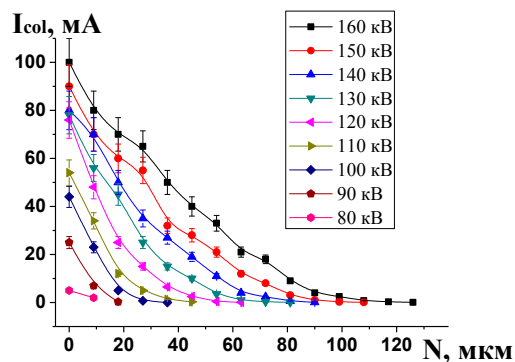


Рис. 4. Кривые ослабления тока пучка на коллектор  $I_{col}$  в зависимости от толщины фольги фильтра  $N$  при разных ускоряющих напряжениях

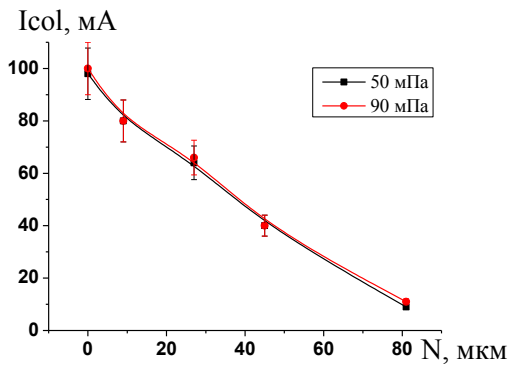


Рис. 5. Кривые ослабления тока пучка на коллектор  $I_{col}$  при  $U_0=160$  кВ и разных давлениях рабочего газа

Нужно отметить, что величина тока  $I_{col}$  не зависит от давления газа в ускоряющем промежутке, что видно из зависимостей, представленных на рис. 5, из чего также можно сделать вывод, что электронный пучок до взаимодействия с выводной фольгой имеет узкий спектр, а его расширение происходит в результате его взаимодействия с выводной фольгой и воздухом.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

Для каждой экспериментальной кривой ослабления тока пучка, приведенных на рис. 4, строились соответствующие спектры и расчетные кривые ослабления тока пучка, пример которых представлен на рис. 6. Восстановленные энергетические спектры пучка, полученные при различных ускоряющих напряжениях, представлены на рис. 7. Видно, что при снижении ускоряющего напряжения происходит смещение максимума спектра в область более низких энергий.

Предположение о том, что средняя энергия электронного пучка соответствует максимуму энергетического спектра, было проверено экспериментально, путем измерения энергосодержания электронного пучка стандартным

калориметром ТПИ-2М.1 с чувствительностью  $100 \text{ мкВ/Дж}$ , имеющего приемную площадь  $(6 \times 6) \text{ см}^2$ . Так, зная среднюю плотность тока электронного пучка в атмосфере (также экспериментально измеренную), среднюю энергию электронного пучка можно оценить, используя выражение:

$$E_0 = \frac{E}{j \cdot t} \quad (1.2)$$

где  $E$ ,  $j$ ,  $t$  – измеренная плотность энергии, плотность тока и длительность импульса электронного пучка. Расчеты показывают, что при  $U_0=160$  кВ средняя энергия электронного пучка составляет около  $E_0=110$  кэВ, что совпадает с результатами, приведенными на рис. 7.

Суммарный энергетический спектр электронного пучка, представленный на рис. 8, был получен путем сложения спектров, полученных для различных ускоряющих напряжений в диапазоне от 110 до 160 кВ. Видно, что в результате снижения ускоряющего напряжения в течение импульса тока пучка происходит расширение его энергетического спектра и смещение максимума спектра в область меньших энергий.

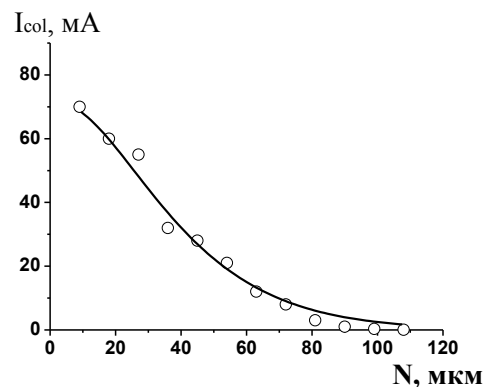


Рис. 6. Экспериментальная (точки) кривая ослабления электронного пучка в тонких металлических фольгах и расчетная кривая ослабления (линия), полученная на основе рассчитанного энергетического спектра пучка при ускоряющем напряжении  $U_0=150$  кВ



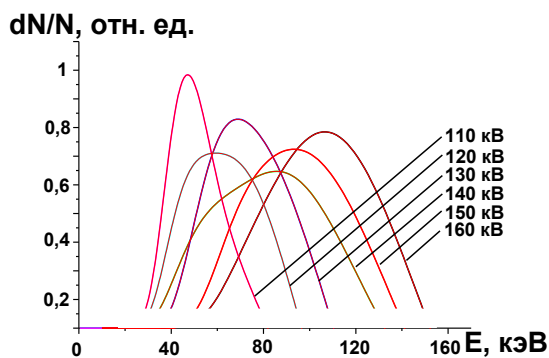


Рис. 7. Энергетические спектры электронного пучка, выведенного в атмосферу, снятые при различных ускоряющих напряжениях. Условия эксперимента: выводная фольга АМг-2н толщиной 30 мкм, расстояние от фольги до коллектора 15 мм

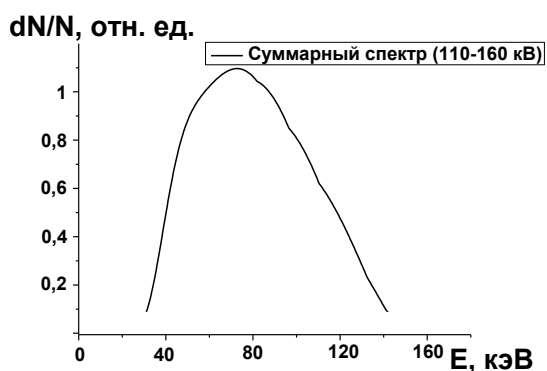


Рис. 8. Суммарный энергетический спектр электронного пучка, выведенного в атмосферу, при изменении ускоряющего напряжения за длительность импульса тока пучка со 160 кВ до 110 кВ

### Заключение

Поскольку при выводе электронного пучка в атмосферу происходит существенное расширение его энергетического спектра, это позволяет использовать метод регуляризации Тихонова, наиболее подходящий при восстановлении достаточно гладких спектров. В результате, при использовании такого метода была решена задача восстановления энергетического спектра импульсно-периодического электронного пучка, выведенного в атмосферу через тонкую металлическую

фольгу, используя ускоритель электронов с сетчатым плазменным катодом. Показано, что за счет изменения ускоряющего напряжения в течение импульса тока пучка происходит расширение его энергетического спектра и смещение максимума спектра в область меньших энергий электронного пучка. Поскольку в таких ускорителях электронов форма импульса тока пучка имеет квазипрямоугольную форму и определяется формой импульса тока разряда, а также слабо зависит от величины ускоряющего напряжения, это позволяет легко рассчитывать величину ускоряющего напряжения в каждый момент импульса тока пучка, и, соответственно, определять его суммарный энергетический спектр, информация о форме которого необходима для конкретных применений этих ускорителей как в научных, так и технологических целях.

Авторы выражают благодарность А.В. Козыреву за полезные дискуссии, связанные с анализом полученных экспериментальных данных.

*Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-29-00091).*

### Литература

1. С.П. Бугаев, Ю.Е. Крейндель, П.М. Щанин. Электронные пучки большого сечения. // М.: Энергоатомиздат. 1984. 112 с.
2. С.Ю. Соковнин // Наносекундные ускорители электронов и радиационные технологии на их основе. – Екатеринбург: УрО РАН. 2007. 224 с.
3. В.В. Ростов, П.И. Алексеенко, П.В. Выходцев, А.В. Штейнле, В.И. Мазин, Е.П. Красноженов, Л.С. Муштоватова, Т.В. Солодкова, П.С. Постников, К.В. Кутонова, Л.А. Штейнле. // Сибирский медицинский журнал. 2012. Т. 27. № 1. С.141-146.

4. A.V. Kozyrev, V.Yu.Kozhevnikov, M.S. Vorobyov, E.Kh. Baksht, A.G. Burachenko, N.N. Koval, V.F. Tarasenko // *Laser and Particle Beams*, 2015. P.1–10. Cambridge University Press. – 0263-0346/15.
5. Ю.В. Григорьев, Л.П. Шантурин // *ПТЭ*. 1979. №4, С. 194-196.
6. Э.Н. Абдуллин, В.Н. Чмух // *ХВЭ*. 1979. Т.13. В.2. – С. 181–182.
7. В.Н. Чмух. Радиационное отверждение ненасыщенных олигоэфиров наносекундными сильноточными пучками электронов // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Томск, 1983. – 175 с.
8. Г.А. Месяц. Взрывная электронная эмиссия. // М.: Издательство физико-математической литературы, 2011. – 280 с.
9. Г.Е. Ремнев, Э.Г. Фурман, А.И. Пушкарев, С.Б. Карпузов, Н.А. Кондратьев, Д.В. Гончаров // *ПТЭ*. 2004. №3. С. 130–134.
10. Ю.А. Котов, С.Ю. Соковнин // *ПТЭ*. 1997. №4. С. 84–86.
11. S.W.A. Gielkens, P.J.M. Peters, W.J. Witteman, P.V. Borovikov, A.V. Stepanov, V.M. Tskhai, M.A. Zaivjalov, V.I. Guschenets, N.N. Koval. // *Rev. Sci. Instr.* 1996. Vol.67, №7. P.2449-2452.
12. Н.Н. Коваль, Е.М. Окс, Ю.С. Протасов, Н.Н. Семашко // *Эмиссионная электроника*. М: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. – 596 с.
13. V.A. Burdovitsin, E.M.Oks // *Laser and Particle Beams*. 2008. Т. 26. № 4. С.619-635.
14. Н.В. Гаврилов, В.В. Осипов, О.А. Буреев, Д.Р. Емлин, А.С. Каменецких, В.А. Шитов // *Письма в ЖТФ*. 2005. Т. 31. Вып.3. С. 72–78.
15. М.С. Воробьёв, Н.Н. Коваль, С.А. Сулакшин // *ПТЭ*. 2015. №5. С.112–120.
16. M.S. Vorobyov, V.N. Devyatkov, N.N. Koval, V.V.Shugurov // *IOP Journal of Physics: Conference Series* Vol. 652 (2015) 012066(1-6).
17. S.M. Seltser, M.J. Berger.// *Nucl. Instrum. and Methods*. 1974. V.119. P. 157-179.
18. А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин. Методы решения некорректных задач // – М.: Наука. Главная редакция физ.-мат. литературы, 1979. – 288 с.
19. T. Tabata, R. Ito // *Nucl.Instr. and Methods*. 1975. V.127. P. 429–434.

### III. НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ, ОСНОВАННЫЕ НА ПРИМЕНЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ И ИОННЫХ ПУЧКОВ И ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ

#### Плазмонные фотоннокристаллические наноструктуры SiO<sub>2</sub>-Ag: синтез осаждением на микросферы SiO<sub>2</sub> кластеров Ag распылением ионным пучком

А.А. Семенова<sup>2</sup>, А.П. Семенов<sup>1</sup>, Е.А. Гудилин<sup>2,3</sup>, И.А. Семенова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физического материаловедения СО РАН  
670047 Улан-Удэ, Россия

e-mail: semenov@pres.bscnet.ru; alexandersemenov@mail.ru

<sup>2</sup>Факультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова  
119991 Москва, Россия

<sup>3</sup>Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова  
119991 Москва, Россия

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-114-121

Рассмотрен синтез плазмонных фотоннокристаллических мультислоев SiO<sub>2</sub>-Ag осаждением наночастиц серебра в вакууме на фотоннокристаллической структуре (микросферах) диоксида кремния, синтезированных по методу Штёбера (Stöber). Поток осаждаемых частиц создавался физическим распылением в вакууме мишени серебра пучком ионов аргона килоэлектронвольтных энергий. На основе уравнений каскадной теории и особенностей рассмотренной физической модели распыления рассчитывается коэффициент распыления серебра ускоренными ионами аргона. Показана взаимосвязь эффекта плазмонного резонанса с оптическими свойствами наноструктурированных подложек и морфологией агрегатных структур наночастиц (кластеров) серебра.

#### Введение

Комбинационное рассеяние (КР) света (эффект Рамана) - рассеяние оптического излучения на молекулах вещества, возникающее вследствие неупругого взаимодействия излучения с молекулами и сопровождающееся изменением частоты излучения.

Метод гигантского (поверхностно-усиленного) комбинационного рассеяния (ГКР) или surface enhanced Raman spectroscopy (SERS), обладая высокой чувствительностью, позволяет получать информацию о структуре молекул, в том числе в составе живых систем *in vivo* [1]. ГКР наблюдается для молекул, адсорбированных на поверхности наночастиц или наноструктурных поверхностях из благородных металлов *Ag* и *Au*.

На поверхности наноструктуры существуют плазмоны. Плазмон – квазичастица, представляющая собой

осцилляции поверхностных электронов относительно положительно заряженных ядер металла.

Поверхностные плазмоны (плазмоны, ограниченные поверхностями) сильно взаимодействуют со светом, приводя к образованию составных квазичастиц - поляритонов.

Плазмонную частоту  $\omega_p$  можно оценить по формуле (1)

$$\omega_p = e \sqrt{\frac{n}{m\epsilon_0}}, \quad (1)$$

где  $e$  - элементарный заряд,  $n$  - плотность поверхностных электронов,  $m$  - масса электрона,  $\epsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость.

Когда частота падающего света совпадает с плазмонной частотой (1), наблюдается поверхностный плазмонный резонанс.

Актуальной задачей является создание наноструктурированных подложек,

содержащих наночастицы благородных металлов, которые, благодаря плазмонному резонансу, позволяют усиливать сигнал КР от ряда биологических молекул, входящих в состав клеточных структур и детектировать молекулы в субмикромольной концентрации, использовать лазеры малой мощности. Наноструктурные подложки могут служить сенсорами, чувствительными к ранним патологическим изменениям в клетках.

Для создания таких подложек во многих случаях используют композитные частицы на основе микросфер диоксида кремния или полистирола и наночастиц благородных металлов, к основным способам получения, которых относятся химические методы осаждения наночастиц на поверхность подложки [2–3], формирование пленок по методу Ленгмюра–Блоджетт [4], привитие отдельно полученных наночастиц к модифицированной амино- или тиольными группами поверхности микросфер [5–7], физические методы нанесения наночастиц на подложки [8–12]. При использовании последней группы методов, включая ионное распыление, термическое испарение и испарение электронным пучком в вакууме, важную роль могут играть те из экспериментальных параметров, которые определяют морфологию осаждаемых наночастиц (кластеров) [13], предопределяющую особенности эффекта плазмонного резонанса, от которых, в свою очередь, в немалой степени зависит дальнейшее практическое использование таких нанокompозитов.

Перспективными выглядят процессы физического распыления в высоком вакууме твердой мишени ускоренным ионным пучком. Такие процессы занимают заметное место в ряду приоритетных электронных, ионных и плазменных технологий, и являются при этом одним из развивающихся направлений использования, в частности, газоразрядных источников ионов [14].

В настоящей работе предлагается создание подложек на основе диоксида кремния и наночастиц серебра, включающее несколько этапов: синтез

микросфер диоксида кремния гидролизом тетраэтоксисилана в щелочной среде (метод Штёбера [15]); осаждение мультислоев полученных сфер на стеклянные подложки; нанесение кластеров серебра методом ионного распыления.

## 1. Методика эксперимента

Фотоннокристаллическую структуру на основе микросфер диоксида кремния и наночастиц серебра получали в три стадии, рис. 1.

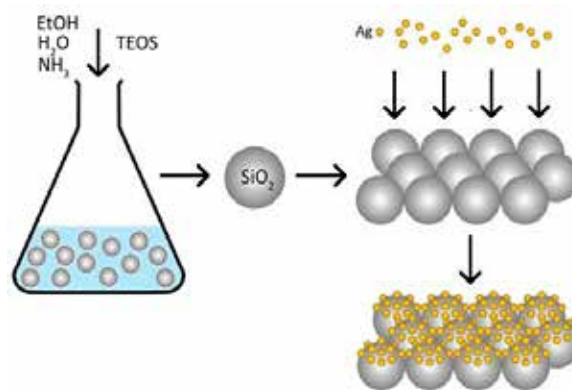


Рис. 1. Схема эксперимента [26]

На первой стадии проводили синтез микросфер диоксида кремния при щелочном гидролизе тетраэтоксисилана в среде этилового спирта и водного раствора аммиака. Для этого гомогенизировали смесь, содержащую этанол, концентрированный раствор аммиака и дистиллированную воду, при постоянном перемешивании в течение 45 мин при 313 К. Не прекращая перемешивание, в реакционную среду добавляли тетраэтоксисилан  $(C_2H_5O)_4Si$  и полученную смесь выдерживали 8–12 ч. Мольное соотношение реагентов составляло  $C_2H_5OH:NH_3:H_2O:(C_2H_5O)_4Si = 63,33:12,96:4,07:1$ .

На второй стадии получали мультислои микросфер  $SiO_2$  методом вертикального осаждения, для чего стеклянные пластины (подложки) с плоскопараллельными поверхностями роста погружали в полученную суспензию с микросферами диоксида кремния и оставляли при комнатной температуре до полного испарения жидкости.

Третья стадия включает осаждение кластеров серебра на микросферы диоксида кремния, физическим распылением пучком ускоренных ионов аргона мишени серебра.

На рис. 2 представлена структурная схема осаждения кластеров серебра распылением мишени серебра ионным пучком.

Подложка 4, стеклянная пластина с осажденными мультислоями микросфер  $\text{SiO}_2$ , удерживалась за боковые грани с возможностью поворота пошагово на  $45^\circ$  без разрыва вакуума на угол  $0, 45, 90, 135$  и  $180^\circ$ . Ось поворота 6 проходит и совпадает с осью симметрии подложки рис. 2. Исходя

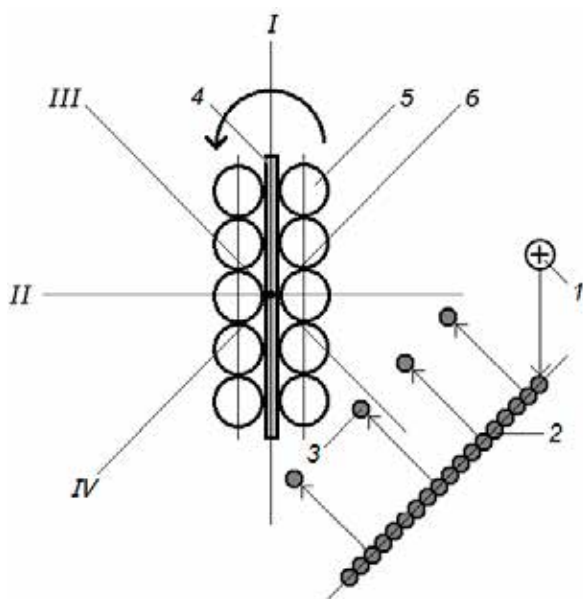


Рис. 2. Структурная схема осаждения кластеров серебра распылением ионным пучком [16]: 1-распыляющие мишень ионы  $\text{Ar}^+$ , 2-мишень  $\text{Ag}$ , 3-распыленные атомы (кластеры)  $\text{Ag}$ , 4-подложка, 5-микросферы  $\text{SiO}_2$ , 6-ось поворота подложки (направлена нормально плоскости рисунка). *I, II* – пространственная ориентация плоскости подложки относительно плоскости мишени  $45$  и  $135^\circ$  (серия образцов 1); *III* –  $90^\circ$  (серия – 2); *IV* –  $0$  и  $180^\circ$  (серия – 3)

из пространственной ориентации *I* плоскопараллельных поверхностей подложки 4 относительно плоскости мишени 2 под углом  $45^\circ$ , осаждается композитная наноструктура на одну из сторон подложки, обращенную к мишени 2 рис. 2. Затем подложка 4 поворачивается на угол  $135^\circ$ , (кратный шаг в  $45^\circ$ ) и пространственно ориентируется в позиции

*II* и на тыльную теневую плоскость подложки осаждаются наночастицы серебра на микросферы диоксида кремния, тем самым обеспечивая формирование композитной наноструктуры на двух сторонах подложки. В случае пространственной ориентации *III* подложка 4 устанавливается под углом  $90^\circ$ , при котором одновременно частицы серебра поступают на обе стороны подложки 4, на которых высажены микросферы диоксида кремния. В случае пространственной ориентации *IV* подложка устанавливается параллельно плоскости мишени под углом  $0$  и формируется композитная наноструктура, затем подложка поворачивается на угол  $180^\circ$  (кратный шаг в  $45^\circ$ ) и подобная композитная наноструктура формируется на обратной теневой стороне подложки 4. Кроме того, в представленных условиях пошаговый поворот подложки без разрыва вакуума, обеспечивает формирование различных модификаций композитных наноструктур: диоксид кремния – серебро на двух противоположных плоскостях подложки (на одной стороне под углом  $45^\circ$ , на обратной –  $180^\circ$ ). При этом изменяется размер, пространственное расположение и особенности агрегатной структуры наночастиц серебра, осаждаемых на микросферы диоксида кремния.

Учитываются временные и пространственные факторы процесса рис. 2 время осаждения, направленность распыления, взаимная пространственная ориентация плоскопараллельных сторон подложки и распыляемой поверхности под углом  $45^\circ$  и  $135^\circ, 90^\circ, 0$  и  $180^\circ$ . В таких условиях сформированы композитные наноструктуры с эффектом плазмонного резонанса.

Полученные образцы исследовали методом УФ-видимой спектроскопии (UV-vis спектрофотометр Lambda 950, Perkin-Elmer) с приставкой диффузного отражения, область длин волн  $175-3300$  нм. Анализ морфологии поверхности проводили с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) растровый электронный микроскоп ZeissNVision 40. Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на

электронном микроскопе LEO912 AVOMEGA.

Осаждение кластеров серебра проводили в вакуумной камере ионно-лучевой электровакуумной установки [14], рис.3.

Параметры процесса: предельное давление  $\sim 10^{-3}$  Па, рабочее давление  $\sim 10^{-2}$  Па, ускоряющее напряжение 8 кВ, ток ионного пучка 1 мА, угол падения ионов на мишень  $45^\circ$ . Отпечаток ионного пучка на мишени представляет эллипс с малой и большой



Рис. 3. Общий вид ионно-лучевой установки [14]

осями соответственно 5,5 и 7 мм. В качестве мишени серебра использовали пластину серебра мерного № СА 5842 ГОСТ Р 51784-2001, обозначение СШСр 50 с массовой долей серебра 99,99%, производитель ОАО «Новосибирский аффинажный завод».

## 2. Результаты и обсуждение

Считается [14], что направленный поток частиц  $Z$ , выбиваемых с мишени, состоит в основном из серебросодержащей плазмы (атомов серебра, включая возбужденные и ионизованные, кластеров и электронов).

Эффективность распыления мишени  $Ag$  ионами  $Ar^+$  характеризуется коэффициентом распыления  $Y_{Ag}$ . Число атомов  $Y_{Ag}(0)$  выбиваемых в режиме линейных каскадов, средних энергий и масс ионов одним нормально падающим на мишень ионом, описывается в

приближении переноса кинетической энергии в каскадах столкновений на основе решения линеаризованного уравнения Больцмана в его интегро-дифференциальной форме [17-21].

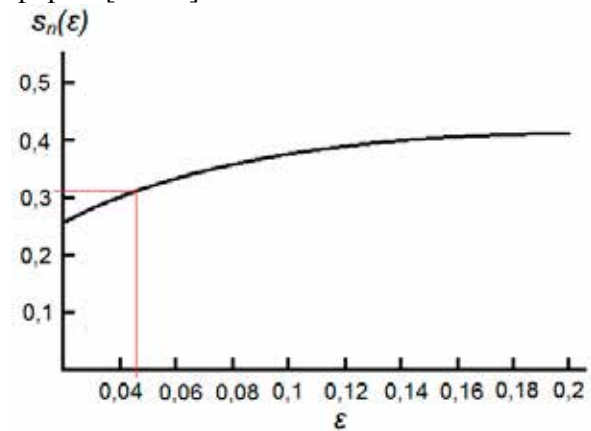


Рис. 4. Зависимость приведенного сечения ядерного торможения от приведенной энергии Линдхарда [19]

На основе решения уравнений каскадной теории [21] формулу расчета  $Y_{Ag}(0)$  можно привести к виду

$$Y_{Ag}(0) = \frac{0,467\alpha e^2 \alpha_o s_n(\epsilon)}{U_o} \cdot \frac{Z_{Ar} Z_{Ag}}{\left(Z_{Ar}^{\frac{1}{2}} + Z_{Ag}^{\frac{1}{2}}\right)^{\frac{2}{3}}} \cdot \frac{M_{Ar}}{(M_{Ar} + M_{Ag})}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  - безразмерная функция отношения  $M/M_i$  массы распыляемого атома к массе распыляющего иона;  $\alpha_o$  - борковский радиус;  $Z_{Ar}$ ,  $Z_{Ag}$  - атомные номера;  $e^2$  - квадрат заряда электрона;  $s_n(\epsilon)$  - приведенное сечение ядерного торможения для взаимодействия Томаса-Ферми;  $U_o$  - энергия сублимации  $Ag$ .

$$\epsilon = \frac{0,885 M_{Ag} E_{Ar} \alpha_o}{Z_{Ar} Z_{Ag} e^2 (M_{Ar} + M_{Ag})} \cdot \frac{1}{\left(Z_{Ar}^{\frac{1}{2}} + Z_{Ag}^{\frac{1}{2}}\right)^{\frac{2}{3}}}, \quad (3)$$

где  $E_{Ar}$  - энергия распыляющих ионов  $Ar^+$ .

Приведенное сечение ядерного торможения для взаимодействия Томаса-



Ферми находим из зависимости рис. 4 [19] где  $\varepsilon$  – приведенная энергия Линдхарда вычисляется по формуле (3) [19].

Подставляя в (3)  $E_{Ar} = 8 \cdot 10^3$  эВ;  $\alpha_o = 0,529$  Å;  $M_{Ag} = 107,868$ ;  $M_{Ar} = 39,94$ ;  $Z_{Ar} = 18$ ;  $Z_{Ag} = 47$ ;  $e^2 = 14,395$  эВ·Å находим  $\varepsilon = 0,045$ . Из зависимости рис. 4 имеем  $s_n(\varepsilon) = 0,315$ .

Безразмерную функцию  $\alpha$  отношения  $M_{Ag}/M_{Ar}$  массы атома Ag к массе иона  $Ar^+$  находим из зависимости рис. 5 [18].

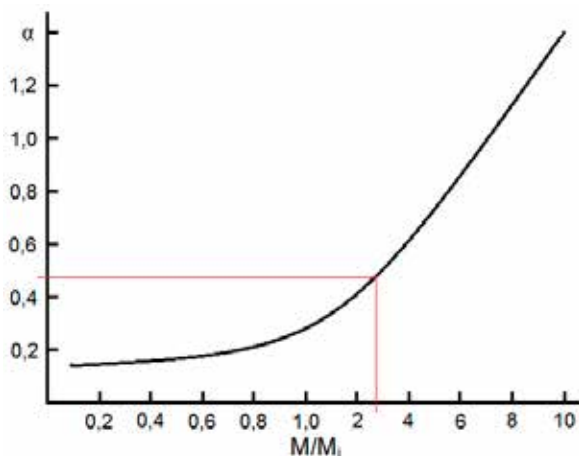


Рис. 5. Зависимость безразмерной функции от отношения массы распыляемого атома к массе распыляющего иона [18]

Подставляя в (2)  $\alpha = 0,48$  для  $M_{Ag}/M_{Ar} = 2,701$ ;  $\alpha_o = 0,529$  Å;  $Z_{Ar} = 18$ ;  $Z_{Ag} = 47$ ;  $e^2 = 14,395$  эВ·Å;  $s_n(\varepsilon) = 0,315$ ;  $U_o = 2,94$  эВ [19];  $M_{Ag} = 107,868$ ;  $M_{Ar} = 39,94$ . Находим численно коэффициент распыления при  $\theta = 0$ ,  $Y_{Ag}(0) = 8,4$ .

В условиях эксперимента угол падения ионов на мишень  $\theta = 45^\circ$ . В случае наклонного падения ионов, отклонение от нормального падения на угол  $\theta$ , приводит к сокращению глубины проникновения ионов на величину  $\cos\theta$  и как следствие концентрированию каскада столкновений в области поверхности мишени. В этом случае коэффициент распыления выражается соотношением [22]

$$Y(\theta) \sim \frac{Y(0)}{(\cos \theta)^k}, \quad (4)$$

где  $k \sim 1,7$  при  $M_i \geq M$  и  $k \sim 1$  при  $M_i \ll M$ . Из неоднозначного характера зависимости (4)  $Y(\theta)$  [23] следует, - при  $\theta = 45^\circ$  значение  $Y_{Ag}(\theta) > Y_{Ag}(0)$  и составляет 11,8.

Коэффициент распыления, определяющий число атомов Ag, выбитых из мишени одним ионом  $Ar^+$ , сравнительно высокий. В связи с этим, необходимо малые скорости осаждения на микросферы диоксида кремния кластеров серебра со средним размером 3-25 нм обеспечивались кратковременным 0,5, 1, 3, 5 или 10 мин воздействием пучка ионов на мишень [23-25].

Средний диаметр микросфер диоксида кремния, по данным ПЭМ, составил

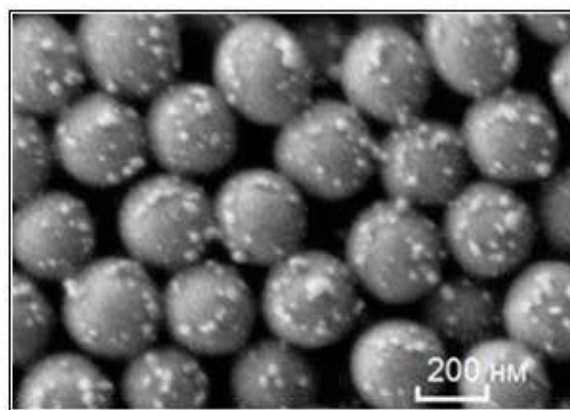


Рис. 6. РЭМ-изображение (угол между подложкой и мишенью –  $45^\circ$ , время напыления – 10 мин) [13]

235 – 250 нм, средний размер кластеров серебра – 3 – 25 нм.

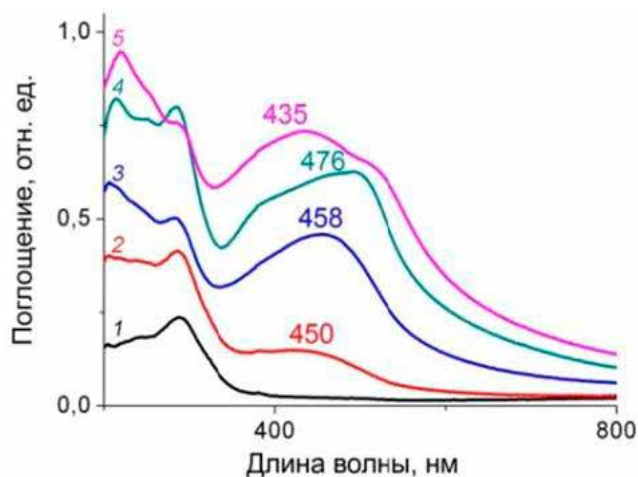


Рис. 7. Характерные спектры поглощения подложек без серебра (1) и с серебром (2 – 5) [27]. Время напыления: 1 (2), 3 (3), 5 (4) и 10 мин (5); угол между подложкой и мишенью –  $45^\circ$  [27]

На рис. 6 приведено изображение микросфер  $SiO_2$ , покрытых кластерами

металлического серебра [13]. При достаточно малых размерах (диаметр кластера < длины волны входящего электромагнитного излучения), кластер  $Ag$  может быть рассмотрен как колеблющийся диполь.

Во всех спектрах поглощения наноструктурированных подложек наблюдалось наличие плазмонного пика в области 450 – 500 нм [13,26-28].

На рис. 7 приведены характерные спектры поглощения (серия образцов 1), угол между подложкой и мишенью при осаждении  $45^\circ$ . Положение максимума в спектрах поглощения наноструктурированной поверхности соответствует длине волны, на которой наблюдается поверхностный плазмонный резонанс.

Временные и пространственные факторы осаждения серебра позволяют получить нанокompозитные структуры  $SiO_2-Ag$  с различными морфологическими особенностями и закономерно изменяющимися оптическими свойствами (спектрами поглощения, демонстрирующими полосы плазмонного резонанса) обстоятельно рассмотренными в [13].

Данный эффект достигается как за счет сочетания высоких пересыщений относительно осаждаемых компонентов (в данном случае, металлического серебра), типичных для физических методов осаждения металлов и других веществ в вакууме при использовании высокоэнергетических физических воздействий. Так и благодаря наличию существенного градиента концентрации осаждаемого компонента (серебра), максимальной вблизи поверхности микроструктурированного слоя диоксида кремния и резко спадающей на протяжении двух верхних слоев микросфер. Высокое пересыщение приводит к вынужденному формированию множественных кластеров серебра диаметром 1–3 нм, сопоставимых с размером зародышевых кристаллов и осаждающихся на любой доступной поверхности, имеющей температуру, достаточно низкую для конденсации распыленного потока серебра (плазмы, содержащей ионы и кластеры серебра).

Градиент достигается, во-первых, асимметрией потока атомов (кластеров) выбиваемых ионами аргона из серебряной мишени, с достаточно высокой кинетической энергией  $\sim 10$  эВ, переносимых с поверхности распыляемой мишени. Во-вторых, действием эффекта "тени" - угол между подложкой и мишенью –  $90^\circ$  (серия образцов 2), возникающего вследствие такой асимметрии и выражающегося в недоступности третьего–четвертого слоя микросфер для осаждения на них серебра, "экранируемого" первым и вторым слоем.

Своя особенность есть и у образцов серии 3 (угол между подложкой и мишенью –  $0$  и  $180^\circ$ ), характеризующихся сплошным слоем серебра [13,23], формирующегося на поверхности верхнего слоя микросфер диоксида кремния во время осаждения металлического серебра. В них невысока доля аномально выросших наночастиц серебра, напротив, основная фракция – это мелкие кластеры серебра, которые, однако, образуют на последних стадиях осаждения плотный и сплошной слой [29]. Это приводит к формированию асимметричных диэлектрических микрочастиц - "янусов", покрытых с одной стороны (по одной полусфере) проводящим слоем серебра, контактирующим с соседними микрочастицами в слое.

У спектров поглощения на поздних стадиях осаждения четко возникают два пика рис. 7, один из которых  $\sim 435$  нм вполне соответствует мелкой фракции слабо агрегированных наночастиц серебра, в то время как второй пик  $\sim 476$  нм возможно связан с наличием наночастиц большего размера. Данный вывод вполне согласуется с наблюдаемой морфологией РЭМ-изображений микросфер [29], содержащих "рыхлое" покрытие микросфер наночастицами диаметром 3–5 нм с одновременным присутствием многократно больших по размеру наночастиц серебра. Качественный анализ спектров поглощения образцов показывает, что увеличение времени осаждения приводит к плавному увеличению интенсивности пика плазмонного резонанса. Смещению его в область больших длин волн 470–485 нм, что согласуется с простой моделью увеличения

степени покрытия микросфер наночастицами серебра и постепенным увеличением их среднего размера. При этом микрочастицы диоксида кремния ведут себя как изолированные образования и "перетекания" плазмон-поляритонов между ними не должно происходить, поскольку отсутствует прямой физический контакт между микрочастицами, а для туннелирования слишком велики расстояния между микросферами.

Картина существенно изменяется для образцов в которой возникает физический проводящий контакт между микрочастицами, асимметрично покрытыми достаточно плотным слоем металлического серебра [13,23,29]. В спектре поглощения образцов данной серии видны, как минимум, 4 пика 400, 470, 515, 565 нм, часть из которых смещена в область больших длин волн. Такую сложную структуру спектра, по всей видимости, нельзя объяснить наличием нескольких "фракций" наночастиц серебра. Согласно [30], плазмонный резонанс для концентрической (симметричной) металлической "наносферы" возникает в силу гибридизации простых плазмонных мод с одним и тем же угловым моментом, причем как от внутренних, так и от внешних поверхностей такой "наносферы". Для металлической "сферы" с неоднородной смещенной оболочкой понижение симметрии системы снимает ряд запретов на правила отбора плазмонных мод, что позволяет проявлять себя дипольным компонентам и поэтому в спектре могут возникать множественные пики. Кроме того, если в образцах основным элементом структуры были именно отдельные микросферы, поверхностно модифицированные серебром, то в случае серии образцов 3 возникают более благоприятные условия для распространения в самой пленке поверхностных плазмон-поляритонов на границе раздела металл – диэлектрик в слое физически контактирующих друг с другом микросфер.

## Заключение

Предложенный подход формирования композитных наноструктур характеризуется возможностью синтеза плазмонных фотоннокристаллических мультислоев SiO<sub>2</sub>-Ag в широкой области свойств, посредством управления параметрами и характеристиками распыления ионным пучком. Даже незначительное изменение предыстории получения наноструктурированных подложек в существенной степени изменяет их оптические свойства, что связано, в основном, с особенностями (закономерной эволюцией) агрегатной структуры осажденных на поверхность упорядоченных микросфер диоксида кремния кластеров и наночастиц серебра.

Подложки подобного типа в перспективе могут служить элементами так называемых lab-on-chip [16], которые позволят проводить исследование живых клеток в интактном состоянии (например, эритроцитов), в связи с чем могут найти применение непосредственно для диагностики заболеваний в медицине или для проведения экспертизы в криминалистике.

## Список литературы

- [1]. Brazhe N.A., Abdali S., Brazhe A.R., Luneva O.G., Bryzgalova N.Y., Parshina E.Y., Sosnovtseva O.V., Maksimov G.V. // *Biophysical Journal*. 2009. V. 97. No. 12. P. 3206–3210.
- [2]. Flores J.C., Torres V., Popa M., Crespo D., Calderon-Moreno J.M. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008. V. 354. P. 5435–5439.
- [3]. Kim Y.H., Lee D.K., Kang Y.S. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2005. V. 257–258. P. 273–276.
- [4]. Chen Z., Gang T., Wang Y., Chen X., Guan C., Zhang J., Sun Z., Zhang K., Zhao B., Yang B. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2006. V. 277. P. 37–43.
- [5]. Bardosova M., Pemble M.E., Povey I.M., Tredgold R.H. // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 3104–3124.
- [6]. Huang C.-K., Chen C.-Y., Han J.-L., Chen C.-C., Jiang M.-D., Hsu J.-S., Chan C.-H., Hsieh K.-H. // *J. Nanopart. Res.* 2010. V. 12. P. 199–207.
- [7]. Lupitsky R., Motornov M., Minko S. // *Langmuir*. 2008. V. 24. P. 8976–8980.
- [8]. Kim T.-H., Kim D.-W., Lee J.-M., Lee Y.-G., Oh S.-G. // *Materials Research Bulletin*. 2008. V. 43. P. 1126–1134.
- [9]. Pawar A.B., Kretzschmar I. // *Langmuir*. 2008. V. 24. P. 355–358.

- [10]. Zhang G., Wang D., Mohwald H. // *Nano Lett.* 2005. Vol. 5. No. 1. 143–146.
- [11]. Singh D.P., Nagar R., Singh J.P. // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 107. 074306-1 – 074306-4.
- [12]. Suzuki D., Kawaguchi H. // *Colloid Polym. Sci.* 2006. V. 284. P. 1471–1476.
- [13]. Семенова А.А., Гудилин Е.А., Семенова И.А., Семенов А.П., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. // Доклады Академии наук. 2011. Т. 438. № 4. С.490-493.
- [14]. Семенов А.П. Пучки распыляющих ионов: получение и применение. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского научного центра СО РАН, 1999. 207 с.
- [15]. Stöber W., Fink A., Bohn E. // *Colloid Interface Sci.* 1968. V. 26. P. 62–69.
- [16]. Патент № 2643697 RU, МПК В81В 3/00 // Способ получения композитных наноструктур: диоксид кремния – серебро / А.П.Семенов, А.А.Семенова, И.А.Семенова, Е.А.Гудилин. - № 2017117147; заявл. 11.05.2017; опубл. 05.02.2018. - Бюл. № 4. - 16 с.
- [17]. Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел / Под ред. Е. С. Машковой. М.: Мир, 1989. 349 с.
- [18]. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / Под ред. Р. Бериша. М.: Мир, 1984. 336 с.
- [19]. Габолич М. Д., Плешивцев Н. В., Семашко Н. Н. Пучки ионов и атомов для управляемого термоядерного синтеза и технологических целей. М.: Энергоатомиздат, 1986. 248 с.
- [20]. Плетнев В. В. Современное состояние теории физического распыления неупорядоченных материалов // *Итоги науки и техники. Сер. Пучки заряженных частиц и твердое тело.* М., 1991. Т. 5. С. 4-62.
- [21]. Sigmund P. Theory of sputtering. 1. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets // *Phys. Rev.* 1969. Vol.184. N2. P.383-416.
- [22]. Yamamura Y., Shimizu R., Shimizu H., Itoh N. Ion-induced sputtering // *Ион оё токусю (Japan).* 1983. Vol.26. N.2.P.69-87.
- [23]. Семенова А.А., Гудилин Е.А., Семенов А.П., Семенова И.А., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. // Труды IV Международного Крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника». Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2012. С. 124-129.
- [24]. Semenova A.A., Goodilin E.A., Semenov A.P., Semenova I.A., Ivanov V.K., Tretyakov Yu.D. // *Russian Physics Journal.* 2012. Vol. 55. N. 12/3. P. 92-97.
- [25]. Semenova A.A., Goodilin E.A., Semenov A.P., Semenova I.A., Ivanov V.K., Tretyakov Yu.D. // Abstracts 3rd International Congress on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter, High Current Electronics and Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Tomsk: 2012. P. 477-478.
- [26]. Семенова А.А., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д., Семенов А.П. // Тезисы докладов II Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь – Россия – Украина». Киев: 2010. С. 716.
- [27]. Семенова А.А., Гудилин Е.А., Семенов А.П., Третьяков Ю.Д. // Тезисы докладов IV Всероссийской конференции по наноматериалам. М.: ИМЕТ РАН, 2011. С.512.
- [28]. Семенова А.А., Гудилин Е.А., Семенов А.П., Третьяков Ю.Д. // Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. «Химия и технология материалов, включая наноматериалы». Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. Т. 2. С.100-101.
- [29]. Семенова А.А. Наноструктурированные материалы на основе серебра для биомедицинской диагностики методом гигантского комбинационного рассеяния: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21, 02.00.01 / Семенова Анна Александровна. – Москва, 2012. – 26 с.
- [30]. Wang H., Wu Y., Lassiter B., Nehl C.L., Hafner J.H., Nordlander P. // *PNAS.* 2006. V. 103. No. 29. P. 10856–10860.

# Азотирование стали 40Х в плазме несамостоятельного дугового разряда с накалимым катодом при импульсном ионном воздействии

Н.Н. Коваль<sup>1</sup>, И.В. Лопатин<sup>1</sup>, О.В. Крысина<sup>1</sup>, Ю.Х. Ахмадеев<sup>1</sup>, Д.Ю. Игнатов<sup>1</sup>, А.И. Рябчиков<sup>2</sup>, Д.О. Сивин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Россия, 634055, Томск, e-mail: ahmadeev@opee.hcei.tsc.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-122-125

Представлены результаты азотирования стали 40Х. Генерация плазмы осуществлялась с помощью источника плазмы на основе несамостоятельного дугового разряда с накалимым и полым катодами. Исследовано влияние температуры образцов на характеристики ионно-модифицированного слоя. Температура образцов выбиралась в пределах от 450 °С до 650 °С путем изменения коэффициента заполнения импульса смещения и средней плотности ионного тока. Показано, что микротвердость стали после азотирования увеличивается практически в 2 раза (с 3.6 ГПа до 7.1 ГПа) с формированием модифицированного слоя глубиной до 200 мкм за 1 час.

## Введение

Модификация поверхности является широко распространенным подходом к решению проблем повышения твердости, износо- и коррозионной стойкости материалов и изделий [1-4]. Такая модификация принципиально возможна двумя методами: нанесением покрытия на обрабатываемые поверхности, либо формированием в приповерхностной области изделия слоев с требуемыми характеристиками. Возможна также комбинация этих методов. Первый метод подразумевает наличие границы раздела между нанесенным покрытием и обрабатываемой поверхностью, что предполагает решение проблемы адгезии покрытия к подложке [5-6]. При использовании второго метода проблема адгезии как правило не стоит. Модифицирование приповерхностных слоев может проходить как без изменения элементного состава, например, за счет термического либо кинетического воздействия, так и с изменением такового. В этом случае реализуются механизмы диффузии либо имплантации модифицирующих ионов и атомов. Классическая ионная имплантация, ввиду малости проективного пробега ионов, применима в случаях, когда не стоит задача получить модифицированный слой толщиной более единиц микрометров [7].

Диффузионное насыщение, в свою очередь, позволяет получать слои толщиной сотни микрометров [8].

В настоящее время широкое распространение получили системы импульсного электропитания разрядов вследствие возможности независимого изменения основных выходных параметров источников питания в широком диапазоне. Применение импульсно-периодических потенциалов смещения расширяет возможности азотирования для получения модифицированных слоев с увеличенной концентрацией азота и развитой диффузионной зоной [9].

Данная статья посвящена исследованию закономерностей азотирования с использованием плазмы несамостоятельного дугового разряда с накалимым и полым катодами.

## Описание экспериментальной установки и методов исследования

Эксперименты по исследованию влияния температуры образцов на характеристики ионно-модифицированного слоя проводились на автоматизированной вакуумной установке «КОМПЛЕКС» (рис. 1) [10].



Рис. 1. Автоматизированная вакуумная установка «КОМПЛЕКС»

При проведении экспериментов для формирования плазмы азота был использован генератор плазмы на основе комбинированного накаливаемого и полого катодов «ПИНК» [11]. Электрическое питание генератора плазмы осуществляется от блока питания накала, обеспечивающего переменный ток до 200 А с частотой 2 кГц при напряжении до 12 В, а также блока питания разряда обеспечивающего ток до 200 А при напряжении холостого хода 75 В.

Обрабатываемые образцы в виде шайб из стали 40Х с размерами  $\varnothing 20 \times 5$  мм закреплялись в вакуумной камере на специальном держателе (рис. 2) с возможностью закрепления хромель-алюмелевой термопары. После зажигания разряда на держатель подавалось импульсное отрицательное напряжение электрического смещения амплитудой 990 В с частотой 50 кГц. Коэффициент заполнения прямоугольного импульса и, соответственно, ток источника смещения устанавливались такими, чтобы нагрев образца от комнатной до заданной температуры осуществлялся за 15 минут. За это время помимо нагрева производилась очистка и активация поверхности образца. Особенностью используемого в экспериментах источника питания является формирование заднего фронта импульса напряжения, что позволяет получать импульсы ионного тока с длительностью заднего фронта тока практически не зависящей от его амплитудного значения. При достижении образцом заданной температуры, в зависимости от требуемой температуры процесса, устанавливался коэффициент

заполнения импульса в диапазоне от 14 % до 85 %. Далее образцы подвергались азотированию при заданных параметрах в течение 1 часа.

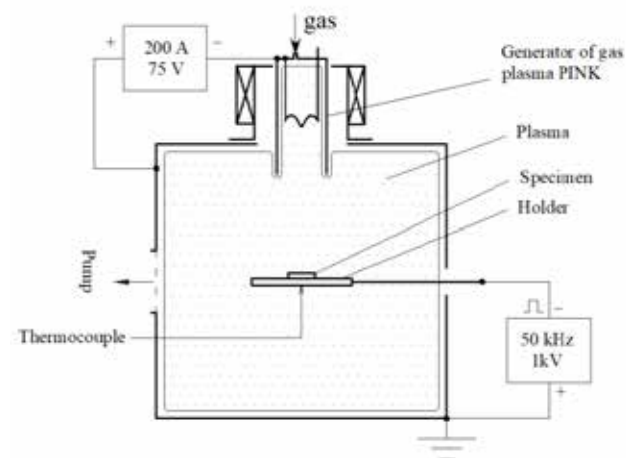


Рис. 2. Схема эксперимента

Измерение твердости на поверхности образцов и на поперечных шлифах производилось на приборе РМТ-3М и на нанотвердомере «CSM NanoHardness Tester NHT-S-AX-000X». Трибологические исследования проводились на трибометре «TRIBOtechnic Pin on disk and oscillating TRIBOtester», а также оптическом бесконтактном трехмерном профилометре «STIL Micromeasure 3D Station». Исследование морфологии поверхности, структуры и элементного состава по глубине производился с помощью растрового электронного микроскопа «Hitachi S-3400 N» с энергодисперсионной приставкой «Bruker XFlash 4010».

## Результаты экспериментов

Температура обрабатываемых образцов, при использовании данной схемы азотирования устанавливалась исключительно изменением электрических параметров напряжения отрицательного смещения, а именно амплитудой напряжения  $U_b$ , и средним током  $I_{av}$ . При постоянном напряжении электрического смещения средний ток определяется плотностью ионного тока насыщения, для изменения которого необходимо варьировать ток разряда. Однако при использовании импульсного напряжения электрического смещения с регулируемым коэффициентом

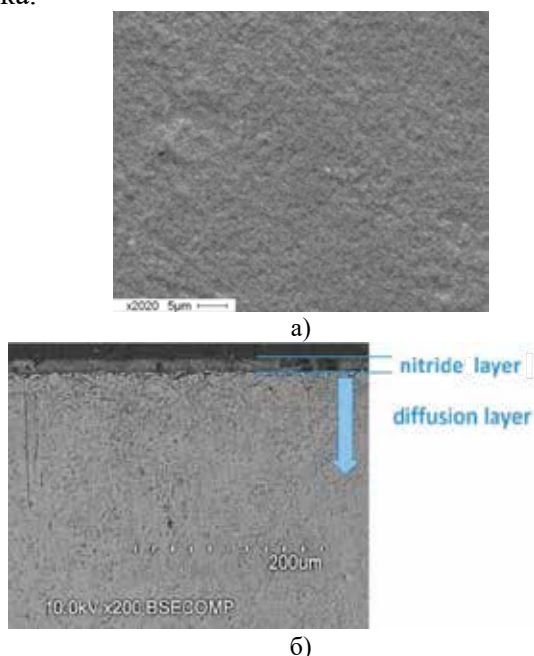


заполнения появляется возможность изменять  $I_{av}$  изменяя длительность импульса. Исходя из этого образцы были обработаны при четырех различных температурах (таблица 1).

**Табл. 1.** -Режимы обработки образцов.

Номер образца	Температура, °C	Коэффициент заполнения, %	Средняя плотность ионного тока $j_{av}$ , mA/cm <sup>2</sup>
1	450	14	0.8
2	500	28	1.6
3	580	56	3.2
4	650	85	5.2

На рис. 3 приведены характерные SEM-изображения поверхности и поперечного шлифа стального образца после азотирования. Как видно из рисунка 3а, поверхность имеет характерный рельеф в результате ионного травления. Шероховатость поверхности приведена в таблице 2. Рост шероховатости хорошо коррелирует с ростом коэффициента заполнения импульса смещения и, соответственно, ростом среднего ионного тока.



**Рис. 3.** Характерные SEM-изображения поверхности – а) и поперечного шлифа стального образца (№2) после азотирования – б).

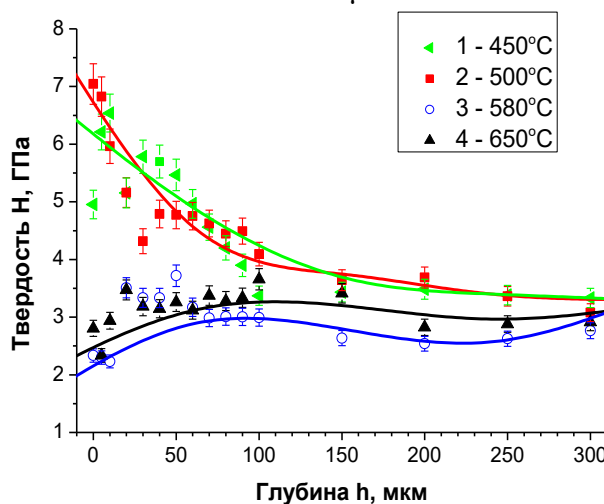
Анализ поперечных шлифов показывает, что во всех случаях характерный вид модифицированного слоя имеет одинаковую

структуру: вблизи поверхности тонкий (до 20 μm) слой нитрида железа Fe<sub>4</sub>N (рис. 3б), называемый γ' – фаза, а далее протяженный слой твердого раствора азота в железе, определяемый по изменению микротвердости и элементному составу.

**Табл. 2.** - Результаты измерения шероховатости и коэффициента трения.

Номер образца	Шероховатость Ra, мкм	Шероховатость Rz, мкм	Коэффициент трения μ
Исходный	0.04	0.2	0.45
1	0.14	1.0	0.53
2	0.15	1.2	0.39
3	0.25	1.9	0.42
4	0.2	1.6	0.40

Из распределений твердости по глубине, полученных методом наноиндентации (рис. 4) видно, что образцы, после азотирования при температурах 450 и 500°C, имеют протяженный модифицированный слой толщиной около 150 мкм. Для образцов, обработанных при температуре выше 500°C, наблюдаются колебания значений твердости по глубине, но они не превышают исходного значения твердости для стали 40X, т.е. 3.6 ГПа. Максимальной микротвердостью 7.1 ГПа на поверхности обладает образец, обработанный по режиму 2 (табл. 1). При этом коэффициент трения на данном образце минимальный и составил μ=0.39.



**Рис. 4.** Распределение твердости по глубине

Анализ распределения микротвердости по глубине образцов показал, что образцы № 3 и 4 имеют пониженную твердость относительно исходного не только вблизи поверхности, но и на глубине более (150 –

200)  $\mu\text{m}$ , что свидетельствует об отпуске стали.

## Заключение

Были проведены эксперименты по азотированию образцов из стали 40X с использованием плазмы несамостоятельного дугового разряда с накаливаемым катодом в атмосфере чистого азота. Показано, что температура образцов в процессе азотирования может задаваться изменением коэффициента заполнения импульсов напряжения смещения без изменения их амплитуды и тока разряда.

Исследование обработанных образцов показало, что основным фактором, определяющим эффективность насыщения азотом, является температура, при этом на форму профиля распределения микротвердости по глубине могут оказывать влияние энергия ионов, приходящих на поверхность и временные характеристики импульсного ионного воздействия, определяющие величину температурного градиента вблизи обрабатываемой поверхности.

Шероховатость обработанной поверхности удовлетворительно совпадает с интенсивностью ионного воздействия, при этом цвет получаемой поверхности определяется не только наличием нитридов железа и легирующих элементов, но и эффективностью ее ионной очистки от углерода, диффундирующего из материала образца.

*Работа поддержана грантом Российского научного фонда (проект №14-29-00091). Исследования триботехнических и прочностных характеристик образцов проводились за счет гранта Российского научного фонда №17-19-01169.*

## Литература

- [1] Y. Hoshiyama, R. Mizobata, H. Miyake // Surf. Coat. Technol. 307 (2016) 1041–1044.
- [2] R.I.M. Asri, W.S.W. Harun, M. Samykano, N.A.C. Lah, S.A.C. Ghani, et al. // Materials Science and Engineering C 77 (2017) 1261–1274.
- [3] G.-Y. Yang, H. Peng, H.-B. Guo, S.-K. Gong // Rare Met. 36(8) (2017) 651–658.
- [4] Y. Chi, G. Gu, H. Yu, C. Chen // Optics and Lasers in Engineering 100 (2018) 23–37.

- [5] Yu.F. Ivanov, N.N. Koval, O.V. Krygina, T. Baumbach, S. Doyle, T. Slobodsky, N.A. Timchenko, R.M. Galimov, A.N. Shmakov // Surf. Coat. Technol. 207 (2012) 430–434.

- [6] H. Kovacı, Ö. Baran, Ö. Bayrak, A.F. Yetim, A. Çelik // Journal of Adhesion Science and Technology, 31(18) 2017 2015–2027.

- [7] J. Zhang, S. Peng, A. Zhang, J. Wen, T. Zhang, Y. Xu, et al. // Surf. Coat. Technol. 305 (2016) 132–138.

- [8] L.G. Vintizenko, S.V. Grigoriev, N.N. Koval, V.S. Tolkachev, I.V. Lopatin, P.M. Schanin // Russian Physics Journal, 44(9) (2001) 927–936.

- [9] Yu.H. Akhmadeev, V.V. Denisov, N.N. Koval, S.S. Kovalsky, I.V. Lopatin, P.M. Schanin, V.V. Yakovlev // Plasma Physics Reports 43(1) (2017) 67–74.

- [10] V.N. Devyatkov, Yu. F. Ivanov, O.V. Krygina, N.N. Koval, E.A. Petrikova, V.V. Shugurov // Vacuum 143 (2017) 464–472.

- [11] I.V. Lopatin, Yu.H. Akhmadeev, N.N. Koval // Rev. Sci. Instrum. 86(10) (2015) 103301(1-8).

# Влияние параметров ионного потока на структуру и свойства покрытий из $\alpha$ -оксида алюминия, получаемых в дуговом разряде реактивным анодным испарением с ионным сопровождением

Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких, П.В. Третников, А.В. Чукин

Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук Россия, 620016, Екатеринбург  
e-mail: alx@ier.uran.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-126-133

Покрытия из оксида алюминия получены в дуговом разряде методом реактивного термического анодного испарения алюминия с интенсивным ионным сопровождением. Изучено влияние величины напряжения смещения и плотности ионного тока на структуру и свойства  $\alpha$ -фазы  $Al_2O_3$ , формирующейся на подложке из нержавеющей стали с изоструктурным  $Cr_2O_3$  подслоем при 600 °С.

## Введение

Существует несколько кристаллических модификаций оксида алюминия, среди которых единственной термодинамически стабильной является  $\alpha$ -фаза, твердость которой достигает 25 ГПа, а температура плавления - 2044 °С [1]. Благодаря сочетанию электрофизических и оптических свойств, высокой твердости, термостойкости, химической инертности, а также теплозащитных характеристик тонкие пленки  $Al_2O_3$  являются перспективным материалом для широкого спектра применений. Покрытия из  $\alpha$ - $Al_2O_3$  получают химическим осаждением из паровой фазы при температуре ~1000 °С [2]. Плазменная активация рабочей среды в процессе осаждения покрытия позволяет снизить температуру кристаллизации покрытия до 700 °С [3]. Более низкие температуры формирования  $\alpha$ - $Al_2O_3$  покрытий достигнуты методами физического осаждения с интенсивным ионным сопровождением и использованием изоструктурного подслоя из оксида хрома, который облегчает формирование зародышей  $\alpha$ -фазы на поверхности подложки [4].

Получение однофазных покрытий  $\alpha$ - $Al_2O_3$  затруднено тем, что  $\gamma$ -модификация  $Al_2O_3$  имеет более низкую поверхностную энергию, поэтому она стабильна при малом размере кристаллитов (до 12 nm) [5], что обуславливает преимущественный рост  $\gamma$ -фазы в условиях интенсивного ионного воздействия, способствующего увеличению числа центров кристаллизации и уменьшению размера кристаллитов.

Наиболее детально исследовано влияние параметров ионного потока на структуру и свойства  $\gamma$ - $Al_2O_3$  покрытий, получаемых методом реактивного магнетронного распыления (RMS) [6]. С использованием RMS при дополнительной генерации плазмы высокочастотным (RF) разрядом однофазные  $\gamma$ - $Al_2O_3$  покрытия формировались при температурах свыше 600 °С и энергии ионов 70 - 140 eV. В диапазоне температур 300 - 600 °С при энергии ионов ~70 eV формировались аморфно-кристаллические покрытия, микротвердость которого увеличивалась с повышением мощности RF разряда. Было установлено, что рост микротвердости связан с формированием и ростом концентрации в аморфной фазе 100 nm кластеров, состоящих из кристаллитов  $\gamma$ -фазы с размером около 5 nm.

В работе [7] для анализа результатов экспериментов по получению покрытий методом RMS при различной энергии ионов и отношения потока ионов к полному потоку частиц, формирующих покрытие,  $j_i/j_a$  использовали обобщенный параметр  $d_{pa}$  – число смещений на атом, который определяется произведением числа смещенных атомов на ион на  $j_i/j_a$ . При амплитуде напряжения смещения 50 - 300 V и температуре 500 °С покрытия были рентгеноаморфными вплоть до достижения значений  $d_{pa} > 0,8$ . С увеличением температуры до 550 °С  $\gamma$ - $Al_2O_3$  покрытия формировались при  $d_{pa} > 0,6$ , а при 600 °С все покрытия были кристаллическими. Минимальное значение отрицательного потенциала смещения, при которых

формировались кристаллические покрытия, составляло около 100 В.

Условия низкотемпературного формирования  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  исследованы менее детально. Метод, основанный на создании моноэнергетического потока ионов из фильтрованной плазмы дуги в  $\text{Ar-O}_2$  газовой смеси с катодным пятном на алюминии, применялся в [8]. В диапазоне энергий ионов 40 - 200 eV при температуре 720 °С на подложке из Si без изоструктурного подслоя было получено однофазное  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытие. В работе [9] также был использован дуговой разряд, но поток ионов  $\text{Al}^+$  из плазмы имел значительную ширину энергетического спектра ( $>100$  eV). При температуре образцов менее 500 °С и потенциале смещения -50 V были получены аморфные покрытия, при потенциале -100 V и температуре свыше 700 °С наблюдалась смесь  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз, а в диапазоне 700 - 200 °С в покрытиях доминировала  $\gamma$ -фаза.

Наиболее вероятной причиной различия полученных в [8, 9] результатов является влияние высокоэнергетических ионов, которые увеличивают число центров кристаллизации, что способствует формированию  $\gamma$ -фазы. Поэтому уменьшение разброса энергий ионов в потоке является необходимым условием при изучении влияния ионной обработки на кристаллизацию  $\alpha$ -фазы. Поскольку использованный в [7] параметр  $\text{dra}$  нелинейно зависит от энергии ионов, но прямо пропорционален  $j_i/j_a$ , представляет интерес раздельное исследование роли энергии и плотности тока ионов.

В настоящей работе для получения  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытий использован метод реактивного анодного термического испарения алюминия в дуге низкого давления с интенсивным ионным сопровождением [10]. Ток разряда распределялся между неохлаждаемым анодом-тиглем и полым анодом системы ионизации, через который в реакционный объем подавался кислород. Такой подход позволил управлять скоростью испарения Al и регулировать степень ионизации плазмы и диссоциации кислорода. Поскольку испаренные атомы алюминия

поступают в объем с тепловой энергией, ионизация газовой смеси происходит в разрядном промежутке, а слой пространственного заряда у подложки является бесстолкновительным, то энергия ионов на поверхности покрытия определялась, в основном, величиной потенциала смещения.

Плотность ионного тока на растущую поверхность покрытия регулировалась изменением величины анодного тока, а температура образцов задавалась радиационным нагревателем. Возможность независимой регулировки в широких пределах основных параметров процесса нанесения покрытия позволяет использовать этот метод для изучения условий кристаллизации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при пониженных температурах.

Целью данной работы было систематическое исследование влияния энергии ионов и плотности ионного тока на фазовый состав, структуру и свойства покрытий, осаждаемых на поверхность подложек из нержавеющей стали с изоструктурным  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  подслоем при постоянной скорости испарения Al, температуре подложек 600 °С и неизменных газовых условиях в реакционном объеме.

## Методика эксперимента

Ток разряда с самонакаливаемым полым катодом 1, изготовленным из нитрида титана, регулировался в пределах 2 - 32 А и распределялся между неохлаждаемым анодом-тиглем 2 (далее - тигель) с помещенной внутрь навеской алюминия и полым анодом (далее - анод) 3 системы ионизации (рис. 1). Самонакаливаемый катод стабильно при раздельной подаче  $\text{O}_2$  через внутреннюю полость анода непосредственно в реакционный объем. В малой входной апертуре анода ( $1 \text{ cm}^2$ ) оказываются совмещенными поток  $\text{O}_2$  и большая доля анодного тока разряда, следствием чего является увеличение плотности плазмы и доли атомарных частиц кислорода, что влияет на условия формирования покрытий.

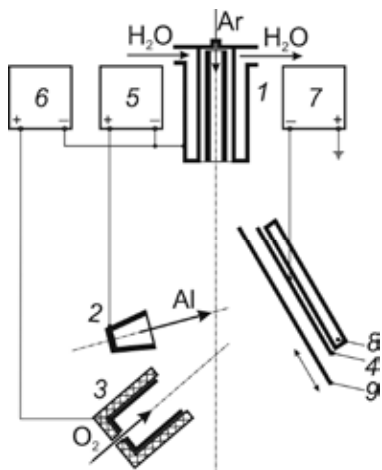


Рис. 1. Схема устройства для нанесения покрытий. 1 – самонакаливаемый полый катод, 2 – тигель, 3 – анод, 4 – держатель образцов, 5-7 – блоки питания, 8 – нагреватель, 9 – заслонка.

Тигель с характерным размером полости 8 mm был изготовлен из графита марки МГ-1. Анод из нержавеющей стали имел принудительное водяное охлаждение и помещался в керамический экран. Плоский держатель образцов 4 площадью 40x70 mm<sup>2</sup> был установлен на расстоянии 60 mm от тигля. Токи в цепях тигля  $I_c$  и анода  $I_a$  регулировались отдельно с помощью источников питания 5, 6. К держателю образцов прикладывалось импульсное напряжение смещения (50 кГц, 10 мкс). С тыльной стороны держателя образцов был установлен нагреватель 7, тепловое излучение которого обеспечивало регулируемый нагрев размещенных на держателе образцов до 800 °С. Температура тигля и держателя образцов измерялась хромель-алюмелевыми термопарами. Заслонка 8 устанавливалась между тиглем и держателем образцов на стадии разогрева тигля.

Образцы из нержавеющей стали AISI430 с размерами 15×15×1 mm механически полировались и очищались в ультразвуковой ванне в ацетоне. Затем на поверхность части образцов магнетронным распылением наносился подслой Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 200 nm.

После загрузки в тигель навески Al весом 0,1 g и установки на держателе образцов камера откачивалась турбомолекулярным насосом до давления  $1 \cdot 10^{-3}$  Pa и проводился нагрев образцов и тигля до рабочих температур. Для этого

через катодную полость подавался аргон и зажигался разряд между катодом и анодом с током 4 A. После нагрева катода и перехода разряда из режима тлеющего разряда в дуговой режим ток в цепи тигля повышали до 3,5 A, что обеспечивало его нагрев до ~950 °С, плавление и испарение Al. Устанавливалась величина тока через нагреватель, определяющая температуру образцов. После достижения требуемых температур тигля и образцов в камеру подавался кислород и задавались требуемые значения тока в цепи анода (2 - 32 A) и напряжения смещения (25 - 400 В). Затем открывалась заслонка и проводилось осаждение покрытия. Соотношение потоков Ar/O<sub>2</sub> составляло 40/30 (см<sup>3</sup>/мин), общее давление газовой смеси в камере в процессе нанесения покрытия составляло 0,3 Pa. Кристаллические покрытия толщиной 1,5 мкм наносились в течение 25 min, затем образцы остывали в вакууме до температуры 50 °С в течение 40 min.

Толщину покрытий измеряли методом абразивного износа с помощью прибора Calotest (CSM Instruments). Твердость и модуль упругости покрытий измеряли при нагрузке 10 мН с помощью динамического твердомера DUN-211/211S (Shimadzu). Структура покрытий в поперечном сечении образцов, полученном методом хрупкого скола, исследовалась на растровом электронном микроскопе LEO 982 (LEO).

Рентгенофазовый анализ покрытий проводился на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) в излучении Cu-K<sub>α</sub> с графитовым монохроматором на вторичном пучке.

### Результаты эксперимента

Плотные аморфные покрытия толщиной до 10 μm с гладкой поверхностью и твердостью 5-10 GPa были получены без ионного сопровождения при температуре образцов <300 °С, скорость осаждения достигала 10 μm/h.

На образцах без Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> подслоя, поверхность которых подвергалась предварительной очистке ионным распылением, в диапазоне температур 400 - 600 °С формировались аморфно-

кристаллические ( $\gamma$ -фаза) покрытия, степень кристаллизации которых возрастала с ростом интенсивности ионного сопровождения и температуры.

Было проведено несколько серий экспериментов по нанесению покрытий на образцы с изоструктурным подслоем при температуре образцов  $T = 600$  °С, в каждой из которых варьировался один из двух параметров: отрицательное напряжение смещения  $U$  и средняя плотность ионного тока  $j$ . При описании условий эксперимента приводятся значения измерявшегося непосредственно в эксперименте анодного тока  $I_a$ , величина  $j$  линейно зависит от  $I_a$  в диапазоне токов 8 - 32 А. При меньших токах линейность нарушается из-за сопоставимости величин тока в цепи тигля и анода. При токе  $I_a = 10$  А плотность составляла  $j = 3$  мА/см<sup>2</sup>.

На рис. 2 приведены зависимости микротвердости  $H$ , модуля упругости  $E$ , среднего размера областей когерентного рассеяния (CSR) и внутренних напряжений в покрытиях  $\sigma$  от  $U$  для покрытий, полученных при  $I_a = 10$  А. Величина внутренних напряжений определялась из

соотношения:  $\sigma = E/2\mu \Delta d/d$  (где  $\mu$  – коэффициент Пуассона) [11]. Результаты вычислений являются оценочными, поскольку не учитывают влияние таких факторов, как распределение полей локальных внутренних напряжений в окрестности границ зерен, и приводятся для сравнительного анализа образцов. Вклад напряжений, вызванных различием коэффициентов теплового расширения материала подложки и покрытия, незначителен -  $6 \cdot 10^{-3}$  ГПа.

При  $U$  менее 50 В величина  $H$  составляет  $\sim 10$  ГПа,  $E \sim 220$  ГПа, а размер ОКР 60 нм. С ростом  $U$  до 100 В величина  $H_\mu$  быстро увеличивается с до 24 ГПа, а размер CSR уменьшается до 20 нм. В диапазоне напряжений 100 - 200 В величины  $H$  и ОКР изменяются слабо. С ростом напряжения от 200 до 250 В величина  $H$  снижается до 23 ГПа, CSR уменьшается до 10 нм. Величина  $E$  достигает максимального значения  $\sim 350$  ГПа при  $U = 150$  В и снижается до 280 ГПа с увеличением  $U$  от 150 до 250 В. Уровень внутренних напряжений достигает 3,7 ГПа при  $U = 200$  В и снижается на порядок величины при увеличении  $U$  до 250 В.

На рис. 3 приведены дифрактограммы покрытий, которые содержат полный набор основных пиков, характеризующих  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF 01-088-0826). С ростом  $U$  меняется текстура покрытия: вначале доминирующим в спектре является рефлекс (012) при  $2\theta \sim 25,6^\circ$ , затем пик (104) при  $2\theta \sim 35,15^\circ$ . В покрытии, полученном при  $U = 250$  В, пики  $\alpha$ - фазы исчезают, появляется рефлекс (400)  $\gamma$ - фазы (PDF 01-070-9085).

На рис. 4 приведены зависимости  $H$ ,  $E$ , ОКР и  $\sigma$  от величины анодного тока для покрытий, полученных при напряжении смещения  $U = 100$  В и температуре образцов 600 °С. Резкие изменения  $H$  и  $E$  наблюдаются при малых (<4 А) и больших (>24 А) токах. Уровень внутренних напряжений резко увеличивается до  $\sim 3$  ГПа при росте анодного тока до 4 А, достигает 4,5 ГПа при токе 24 А и снижается на порядок величины при дальнейшем увеличении тока. Рост плотности ионного тока вследствие увеличения анодного тока

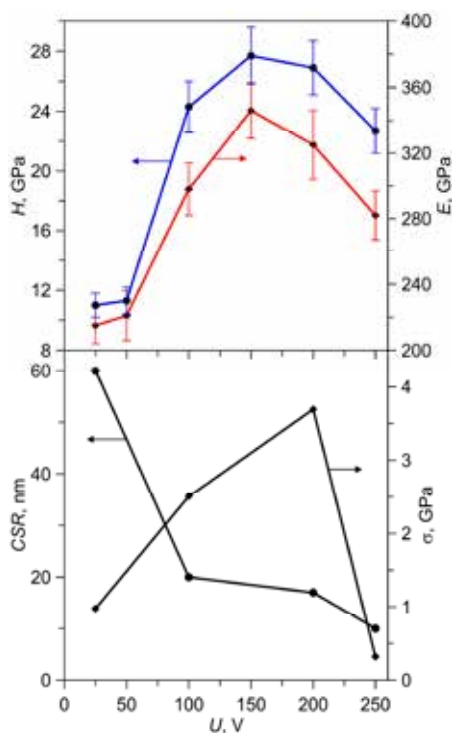


Рис. 2. Зависимости твердости, модуля упругости, среднего размера ОКР и внутренних напряжений покрытий от напряжения смещения. Ток на анод 10 А.



при неизменной энергии ионов приводит к немонотонному изменению среднего размера ОКР, который достигает минимального значения 15 nm при токе на анод 16 А.

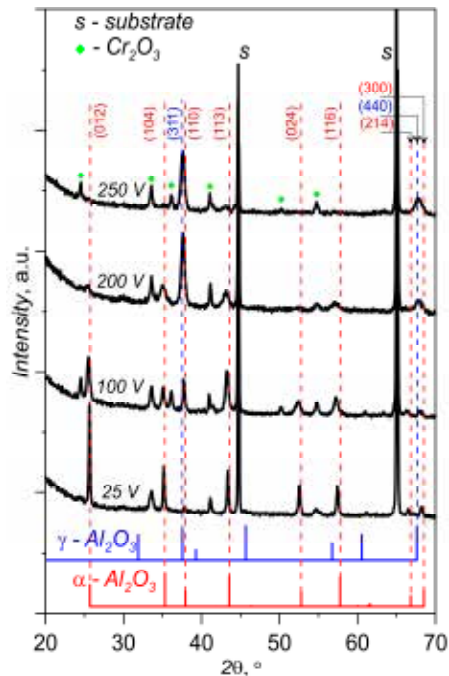


Рис. 3. Дифрактограммы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> покрытий, полученных при различных напряжениях смещения, токе на анод 10 А и температуре 600 °С.

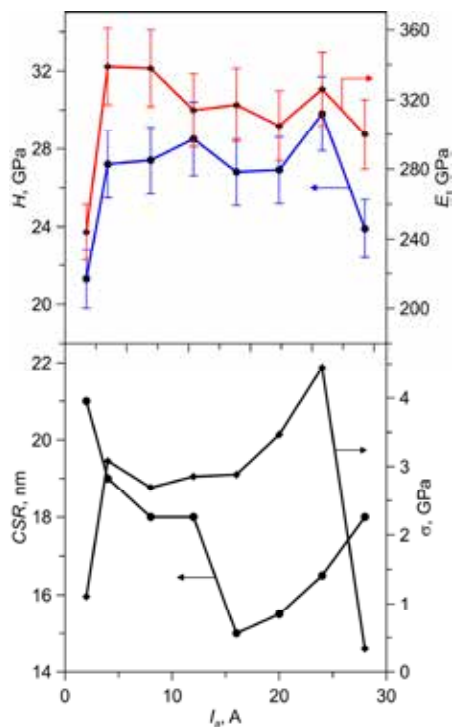


Рис. 4. Зависимости твердости, модуля упругости, среднего размера ОКР и внутренних напряжений покрытий от тока на анод. Напряжение смещения 100 V.

На рис. 5 приведены дифрактограммы этих покрытий, из которых видно, что фаза α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствует во всех образцах. В пределах данной серии интенсивности рефлексов фазы растут по мере увеличения тока. При этом наблюдаются изменения в текстуре кристаллитов. Покрытие, полученное при максимальном токе 28 А, имеет очень сильную текстуру (110).

На дифрактограмме образца, полученного при минимальном токе 2 А на углах дифракции 30-40° видно небольшое гало уровня фона, что указывает на присутствие в этом образце аморфной компоненты. В остальных образцах этой серии аморфной компоненты не обнаружено. Фаза γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обнаружена в образцах, полученных при токах 2 А и 4 А (основные линии дифракции на 37,5; 45,5 и 66°), причем содержание этой фазы в образце 2 А существенно выше, чем в образце 4 А, что говорит о подавлении формирования γ-фазы при увеличении тока.

На рис. 6 приведены зависимости H, ОКР и σ от величины анодного тока для покрытий, полученных при более низком напряжении смещения U = 50 V и температуре образцов 600 °С. Покрытия

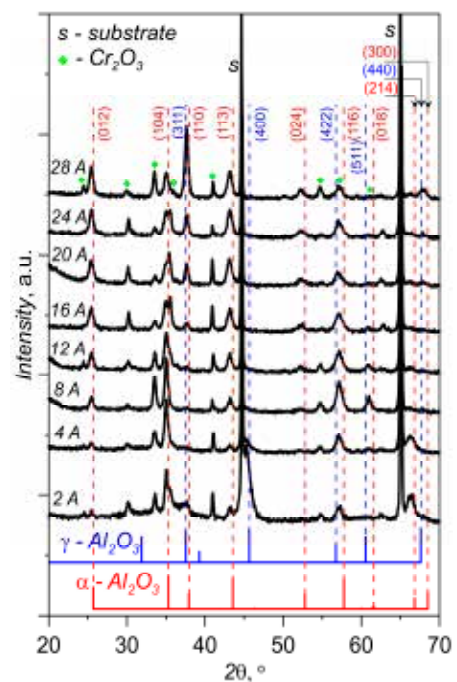


Рис. 5. Дифрактограммы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> покрытий, полученных при различных токах на анод, напряжении смещения 100 V и температуре 600 °С.

имеют низкую  $H$ , которая при токах свыше 16 А примерно постоянна и составляет, в среднем, около 13,5 GPa. Величина ОКР монотонно снижается от 79 до 22 nm с ростом тока от 8 до 28 А. В диапазоне токов 12-16 А  $\sigma$  возрастает с 2,4 до 2,8 GPa, затем практически не меняется.

В спектрах покрытий (рис. 7) доминируют линии  $\alpha$ -фазы и наблюдаются следы  $\gamma$ -фазы, содержание которой находится на уровне нескольких %. Получить серии образцов с покрытиями, в которых стабильной и единственной фазой в достаточно широком диапазоне изменения плотности ионного тока и энергии ионов является  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при температуре 500 °С оказалось невозможно из-за преимущественного формирования смесей  $\alpha$  и  $\gamma$ -фаз или отслоения покрытий. На дифрактограмме покрытия, полученного при температуре 500 °С, анодном токе 24 А, пики кристаллических фаз имеют низкую интенсивность. Средний размер ОКР составил 14 nm, а величина  $\sigma$  – 3,7 GPa.

### Обсуждение результатов.

Особенностью использованного метода термического испарения является невысокая тепловая энергия испаряемых атомов (менее 0,1 eV), тогда как при катодном распылении средние энергии распыляемых частиц составляют (1-10 eV), а энергия однозарядных ионов, образуемых в катодном пятне дугового разряда, составляет несколько десятков eV [12]. Столь значительное различие в энергии конденсирующихся частиц способно оказать влияние на структуру и плотность покрытий, формируемых различными методами. Важную роль в формировании покрытий может также играть массовый состав ионной компоненты плазмы. Так, высокое содержание ионов металла в плазме дуги обеспечивает преимущественное внедрение (субплантацию) ионов металла в кристаллическую решетку [8], тогда как при ускорении потенциалом смещения ионов инертного газа передача энергии атомам кристаллической решетки происходит опосредованно.

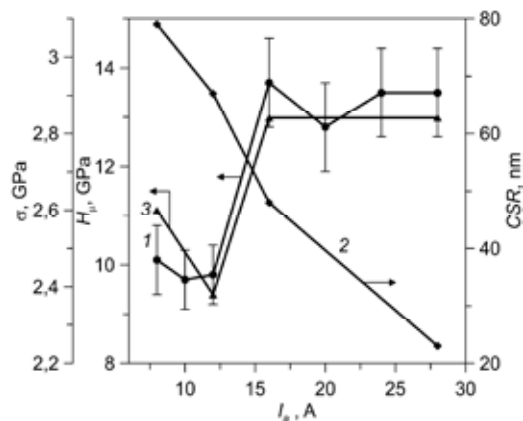


Рис. 6. Зависимости твердости (1), среднего размера ОКР (2) и внутренних напряжений покрытий (3) от тока на анод 10 А. Напряжение смещения 50 V.

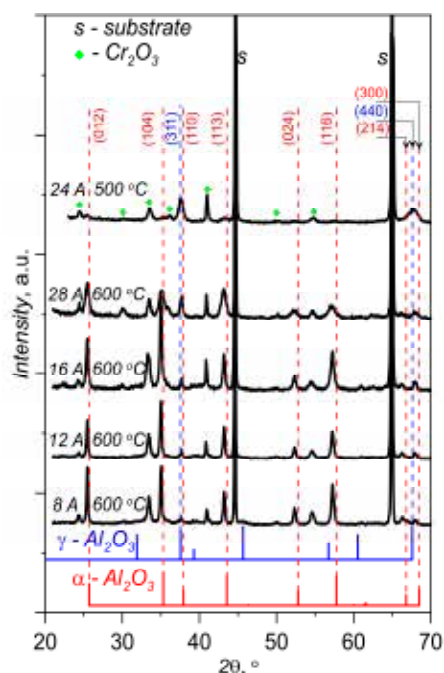


Рис. 7. Дифрактограммы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытий, полученных при различных токах на анод, напряжении смещения 50 V.

Из полученных в работе результатов следует, что влияние энергии ионов на формирование  $\alpha$ -фазы при наличии  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  подслоя заключается в уменьшении размера кристаллитов и росте внутренних напряжений в покрытиях с ростом  $U$  (рис. 2), что приводит к увеличению плотности структуры и повышению микротвердости покрытия. Существует некоторое максимальное значение энергии ионов, при достижении которого происходит переход от  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  к  $\gamma$ -фазе с меньшими значениями твердости, размера ОКР и на порядок меньшим уровнем внутренних

напряжений. При  $j = 3 \text{ mA/cm}^2$  этот переход наблюдался при напряжении смещения 250 V. Низкая интенсивность ионного воздействия ( $U < 100 \text{ V}$ ) приводит к формированию  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  покрытий с низкой микротвердостью (до 8 GPa) и микроструктурой, имеющей пониженную плотность.

При изучении  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  покрытий измерение микротвердости поверхности используется в качестве экспресс-метода оценки степени кристалличности покрытий [11]. Как известно, твердость аморфного оксида алюминия составляет порядка 5 GPa, тогда как твердость объемных образцов  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – 15-20 GPa [1]. В аморфно-кристаллическом состоянии  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  покрытий значения микротвердости находятся в интервале между приведенными значениями. При росте  $\alpha$ -фазы на подложке с изоструктурным подслоем в условиях слабого ионного воздействия также формируются покрытия с низкой микротвердостью, которая растет по мере увеличения интенсивности ионной обработки. Однако, если для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  рост микротвердости обусловлен увеличением числа и размеров кристаллитов в процессе кристаллизации, то для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  рост микротвердости связан с увеличением плотности покрытия вследствие изменение его кристаллической структуры, при этом, размер зерна, напротив, уменьшается.

Влияние  $j$  при постоянном  $U$  проявляется в существовании некоторой минимальной пороговой плотности тока, выше которой в покрытии на изоструктурном подслое формируется только  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 4). При  $U = 100 \text{ V}$  пороговый уровень  $j$  составил  $2,4 \text{ mA/cm}^2$ . С ростом плотности тока возрастает уровень внутренних напряжений в покрытиях, меняется текстура покрытия, но размер зерна сохраняется примерно постоянным. При плотности тока около  $8 \text{ mA/cm}^2$  наблюдается резкое снижение уровня внутренних напряжений и формирование преимущественной текстуры, однако структура  $\alpha$ -фазы при этом сохраняется. В таком режиме получены  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  покрытия толщиной до  $10 \text{ }\mu\text{m}$  с хорошей адгезией к подложке.

Оценочная величина отношения флюенса ионов к числу атомов в покрытии единичной площади толщиной  $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ , полученном за 25 min при плотности ионного тока  $3 \text{ mA/cm}^2$  и энергии ионов 100 eV, составила 1,4. Минимальная интенсивность ионной бомбардировки, при которой обеспечивается формирование  $\alpha$ -фазы, оцененная по числу смещений атомов кристаллической решетки с использованием полученной в [12] расчетной зависимости, оказывается примерно на порядок выше, чем при формировании  $\gamma$ -фазы при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  методом RMS [11].

Выбор постоянного параметра  $U$  и  $I_a$  в описанных выше двух сериях экспериментов был основан на предварительных результатах оптимизации режимов. Снижение напряжения смещения до 50 V привело к значительному уменьшению микротвердости покрытий во всем диапазоне токов. При монотонном снижении величины ОКР с ростом тока не было достигнуто характерное значение  $15 \text{ }\mu\text{m}$ , которое сохранялось постоянным в опытах при  $U = 100 \text{ V}$ . Если исходить из примерно четырехкратного снижения величины  $d_{\text{ра}}$  при уменьшении энергии ионов со 100 до 50 eV, то для достижения сопоставимого уровня  $d_{\text{ра}}$  рабочий диапазон значений токов должен начинаться не с 8 A, а с 32 A, что качественно объясняет низкую твердость покрытий, полученных при токах 8 - 28 A.

Наиболее вероятной причиной преимущественного отслоения покрытий, наносимых при низкой плотности ионного тока и повышенной энергии ионов, является высокий уровень внутренних напряжений в покрытиях. В соответствии с моделью формирования напряжений сжатия в тонких пленках при ионной бомбардировке [13] напряжения сжатия возрастают как при уменьшении нормализованного ионного потока, который в этих экспериментах составлял менее 1, так и пропорционально  $(eU)^{1/2}$ , где  $eU$  – энергия ионов.

Столбчатая микроструктура покрытий, полученных при гомологической температуре  $T/T_m \sim 0,38$ ,

определяющейся отношением температуры подложки  $T$  к температуре плавления  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $T_m = 2323 \text{ K}$ ), качественно соответствует зоне 2 модели структурных зон [14] с учетом ионного воздействия [15].

### Заключение

Методом реакционного термического испарения с ионным сопровождением получены покрытия из  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  на металлической подложке с изоструктурным  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  подслоем при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  и изучено влияние параметров ионного потока на структуру и свойства покрытий.

Установлено, что в условиях эксперимента  $\alpha$ -фаза формируется в диапазоне энергий ионов  $25 - 200 \text{ eV}$ , при этом увеличение энергии ионов приводит к снижению размера кристаллитов до  $10 \text{ }\mu\text{m}$ , росту микроискажений кристаллической решетки до  $0,6 \%$  и формированию  $\gamma$ -фазы.

Микротвердость  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытий возрастает при увеличении энергии ионов от  $25$  до  $100 \text{ eV}$  от  $\sim 10 \text{ GPa}$  до значений, характерных для объемного корунда ( $25 \text{ GPa}$ ). В отличие от  $\gamma$ -фазы рост микротвердости с увеличением энергии ионов обусловлен изменением структуры покрытий, а не степени кристаллизации покрытия.

Плотность ионного тока, при которой в покрытиях формируется только  $\alpha$ -фаза, ограничен снизу значением  $\sim 2 \text{ mA/cm}^2$  при энергии ионов  $100 \text{ eV}$ . При меньшей плотности тока в покрытии формируется смесь фаз и появляется аморфная составляющая. С увеличением плотности тока возрастает уровень микроискажений и меняется текстура покрытий. При плотности тока  $\sim 8 \text{ mA/cm}^2$  происходит резкий сброс внутренних напряжений и формируется  $\alpha$ -фаза с преимущественной текстурой (110).

При низкой энергии ионов ( $50 \text{ eV}$ ) не удается увеличить твердость  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытий свыше  $14 \text{ GPa}$  путем увеличения плотности ионного тока до  $8 \text{ mA/cm}^2$ , а при низкой плотности ионного тока ( $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$ ) и повышенной энергии ионов (до  $300 \text{ eV}$ ) в покрытиях возникают высокие сжимающие напряжения, приводящие к отслоению покрытий.

Значения нормализованного ионного потока, оцениваемого как отношение флюенса ионов к числу атомов в покрытии единичной площади, при которых обеспечивается формирование твердого  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытия с приемлемым уровнем внутренних напряжений, в экспериментах находились в диапазоне 1 – 3. Минимальная интенсивность ионной бомбардировки, при которой обеспечивается формирование  $\alpha$ -фазы, оцененная по числу смещений атомов кристаллической решетки, примерно на порядок выше, чем при формировании  $\gamma$ -фазы при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  реактивным магнетронным распылением.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 17-08-00942-а.*

### Литература

1. W.N. Gitzen, Alumina as a Ceramic Material, American Ceramic Society, Columbia, 1970.
2. B. Lux, C. Colombier, H. Altena, K. Stjernberg // Thin Solid Films 138 (1986) 49.
3. Ch. Taschner, B. Ljungberg, V. Alfredsson, I. Endler, A. Leonhardt // Surf. Coat. Technol. 108–109 (1998) 257–264.
4. P. Jin, G. Xu, M. Tazawa, K. Yoshimura, D. Music, J. Alami, U. Helmersson // J. Vac. Sci. Technol. A 20 (2002) 2134–2136.
5. J.M. McHale, A. Auroux, A.J. Perrotta, A. Navrotsky // Science 277 (1997) 788.
6. M. Sridharan, M. Sillassen, J. Bottiger, J. Chevallier, H. Birkedal // Surf. Coat. Technol. 202 (2007) 920–924.
7. M. Prenzel, A. Kortmann, A. Stein, A. Keudell, F. Nahif, J.M. Schneider // J. Appl. Phys. 114 (2013) 113301.
8. K. Sarakinos, D. Music, F. Nahif, K. Jiang, A. Braun, C. Zilkens, J.M. Schneider // Physica Status Solidi (RRL) 4 (2010) 154–156.
9. J. Rosen, S. Mra'z, U. Kreissig, D. Music, J.M. Schneider // Plasma Chem. Plasma Proces., 25 (2005) 303–317.
10. N.V. Gavrilov, A.S. Kamenetskikh, P.V. Tretnikov, A.V. Chukin // PJTF 20 (2017) 86–94
11. C. I. Noyan and B. J. Cohen, Residual Stress Measurement by Diffraction and Interpolation, Springer, New York, 1987.
12. Yu.P. Raizer. Gas Discharge Physics. Springer, New York, 1997.
13. C.A. Davis // Thin Solid Films. 226 (1993) 30–34.
14. J.A. Thornton, Deposition technologies for films and coatings. Development and applications, Noyes Publications, New Jersey, 1982.
15. P.J. Kelly, R.D. Arnell // J. Vac. Sci. Technol. A 16 (1998) 2858–2869.

# Синтез нанокристаллических покрытий TiN-Cu на принципе сопряжения процессов вакуумно-дугового испарения Ti и магнетронного распыления Cu в вакуумной установке ВУ-1Б

А.П. Семенов, Д.Б.-Д.Цыренов, И.А. Семенова, Н.Н.Смирнягина

Институт физического материаловедения СО РАН  
670047 Улан-Удэ, Россия  
e-mail: semenov@pres.bsnet.ru; alexandersemenov@mail.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-134-138

Разработан плазмохимический реактор на принципе сопряжения газоразрядных процессов в вакуумной установке ВУ-1Б, объединяющих дуговое испарение титана в азотсодержащей плазме и ионно-плазменное распыление меди с образованием паров меди. Проведен синтез покрытий TiN в парах Cu с образованием нанокристаллических композитных покрытий TiN-Cu.

## Введение

Нанесение специальных покрытий значительно улучшает физико-механические свойства поверхности режущего инструмента, деталей, узлов и агрегатов технологического оборудования [1-3]. В настоящее время широко применяются в машиностроении и металлообработке покрытия нитрида титана TiN. Покрытия характеризуются высокими значениями твердости 20-30 ГПа и низкими коэффициентами трения  $\leq 0,1$ . Основным недостатком является значительная хрупкость при ударе, которая резко сужает область их применения [4]. В [5-10] получены обещающие результаты по синтезу двухфазных нанокompозитов путем легирования покрытий TiN медью. Особый интерес вызывают исследования [11-14], связанные с разработкой новых технологий получения композитных слоев с высокой пластичностью и твердостью. Нанокристаллические защитные композитные нитридные покрытия, в частности TiN-Cu, получены при испарении в дуговом разряде композиционных катодов спеченных из порошков Ti и Cu и синтезом TiN в условиях влияния газоразрядной азотной плазмы вспомогательного дугового разряда на свойства покрытий [15]. Показано, добавление меди позволяет получать многокомпонентные нитридные покрытия состава TiN-Cu с нанокристаллической структурой. Причем атомы Cu, в условиях их локализации с образованием аморфного слоя [15] по

границам кристаллитов TiN, блокируют рост столбчатой структуры кристаллитов TiN и приводят к наноструктурированию сверхтвердых покрытий TiN-Cu со средним размером зерен  $\sim 20$  нм. Покрытия TiN-Cu [16] обладают сверхтвердостью до 45 ГПа; низким коэффициентом трения 0,2; высокой адгезионной прочностью к металлической и твердосплавной подложке  $> 30$  Н; повышенной степенью упругого восстановления  $< 50\%$ ; высокой износостойкостью  $< 2600$   $\text{мкм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$ ; высокой термической стабильностью до 1373 К; увеличенной стойкостью к окислению до 1073 К.

Применение композитных катодов затрудняет дозированное, контролируемое и управляемое добавление Cu в наращиваемое покрытие. В связи с этим предлагается новый подход создания композитных покрытий TiN-Cu путем инъекции паров меди в область синтеза TiN на основе сопряжения двух газоразрядных процессов, дугового испарения Ti и магнетронного распыления Cu, в конструкции плазмохимического реактора. Такое совмещение потенциально открывает возможность контролируемого управления размерами кристаллитов в наращиваемом покрытии, что является крайне важным, поскольку наноструктура и как следствие, микротвердость и трещиностойкость покрытий, в определенной мере зависят от концентрации примесной компоненты, меди.

## 1. Методика эксперимента



Для проведения процесса синтеза (осаждения) нанокристаллических композитных покрытий TiN-Cu разработан нового типа плазмо-химический реактор [17,18], на основе реконструкции стандартной вакуумной камеры серийной установки ВУ-1Б.

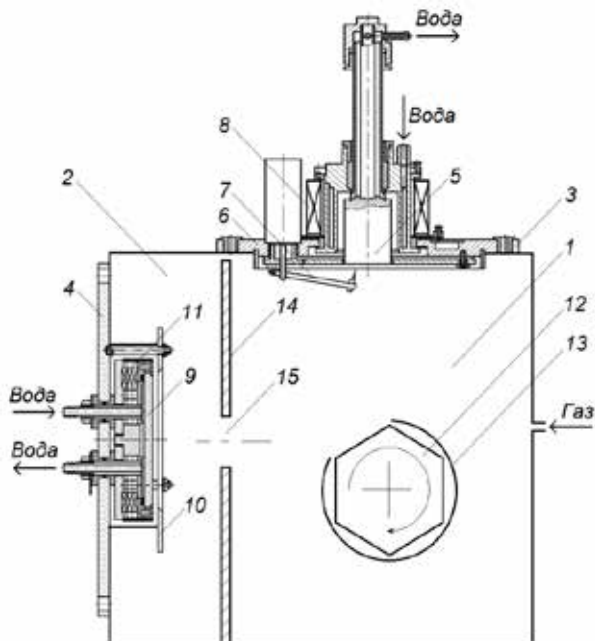


Рис. 1. Конструкция плазмохимического реактора: 1 - отсек химической реакции Ti и N, 2 - отсек парообразования Cu, 3-дуговой испаритель Ti, 4- планарный магнетрон с медным катодом, 5, 9 - катоды, 6, 10 - аноды, 7 - поджигающий электрод, 8 - магнитная катушка, 11 - магнитная система, 12 - подложкодержатель, 13 - экран, 14 - диафрагма, 15 - дозирующее отверстие



Рис. 2. Общий вид установки

Плазмохимический реактор нового типа на принципе сопряжения

газоразрядных процессов, объединяющих дуговое испарение титана в азотсодержащей плазме и ионно-плазменное распыление меди с образованием паров меди, представлен на рис.1. Общий вид установки ВУ-1Б представлен на рис. 2.

Планарный магнетрон 4 установлен вертикально на боковой стенке вакуумной камеры рис. 1. Мощность источника питания магнетрона  $\sim 3$  кВт, выходное напряжение источника питания до  $10^3$  В. Водяное охлаждение постоянных магнитов 11 обеспечивает стабильную работу магнетрона. С помощью блока управления магнетронным разрядом, производится регулировка мощности разряда рис. 3 и, как следствие, скорости распыления медной мишени 9 (катода). Магнетрон обеспечивал стабильную работу в диапазоне давлений газа азота от  $2,6 \cdot 10^{-1}$  до 12 Па при токах разряда 0,6-1 А. Напряжение горения разряда в экспериментах составляло 210-240 В и зависело от давления газа азота.



Рис. 3. Магнетронный разряд

Катод 5 вакуумно-дугового испарителя 3 выполнен из титана марки ВТ-1-0 и охлаждается проточной водой. Мощность источника питания испарителя  $\sim 2$  кВт. Характеристики дугового разряда: ток дугового разряда - от 60 до 90 А, давление рабочего газа азота - от  $2,6 \cdot 10^{-1}$  до 12 Па, напряжение горения 35-45 В.

Внутри вакуумной камеры расположен барабанного вида подложкодержатель 12.

Отсек 1 (синтеза TiN) и отсек 2 (парообразования Cu) разделены диафрагмой 14. Разделительная диафрагма 14 рис. 1, во-первых, не допускает взаимного влияния разных форм разрядов - вакуумно-дугового и магнетронного на их устойчивое стационарное горение, во-вторых, препятствует попаданию паров



титана на медный катод 9 магнетрона. Через дозирующее отверстие 15 в диафрагме 14 пары Cu проникают в отсек 1 на подложку, на которой протекает химическая реакция Ti и N в парах меди.



Рис. 4. Вакуумно-дуговой разряд с катодными пятнами

Плазмохимический реактор откачивается до остаточного давления  $6,6 \cdot 10^{-3}$  Па диффузионным насосом Н400. Предварительное разряжение обеспечивается форвакуумным насосом АВЗ-20Д.

Покрyтия TiN-Cu осаждали в парах меди в режиме испарения титана в азотсодержащей плазме, диссоциации молекулярного азота  $N_2 \leftrightarrow 2N$  и химической реакции Ti и N. Для исключения влияния материала подложки на структуру композитного слоя TiN-Cu, в качестве подложек использовались пластины плавного кварца (аморфный  $SiO_2$ ) толщиной 1 мм. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре Phaser 2D Bruker ( $Cu_{k\alpha}$  - излучение). Микроструктуру слоев исследовали на микроскопе МЕТАМ РВ-22. Микротвердость сформированных слоев, определяли на микротвердомере ПМТ-3. С помощью сканирующего атомно-силового микроскопа MultiMode8 изучали топологию и строение поверхности покрытия TiN-Cu.

## 2. Результаты и обсуждение

Сначала при отключенном источнике электрического питания планарного магнетрона, получены плотные поликристаллические покрытия TiN

толщиной 1-3 мкм со столбчатыми кристаллитами с гранцентрированной кубической решеткой ( $a = 0,4310 \pm 0,05$  нм), ориентированными по плоскости (111) перпендикулярно поверхности подложки и оптимизированы технологические параметры: ток вакуумно-дугового разряда 80 А, давление азота 0,27 Па. Затем подключали магнетрон и проводили осаждение TiN в парах меди, тем самым обеспечивая формирование композитного покрытия TiN-Cu при токе вакуумно-дугового разряда 80 А и токе магнетронного разряда 1 А. Покрyтия TiN-Cu частично текстурируется по плоскости (111), хотя можно выделить рефлексы отражений принадлежащие и другим плоскостям (200), (220) и (222) с несвойственными им интенсивностями [21]. Согласно РФА в слое композита присутствуют рефлексы отражений нитрида титана и меди.

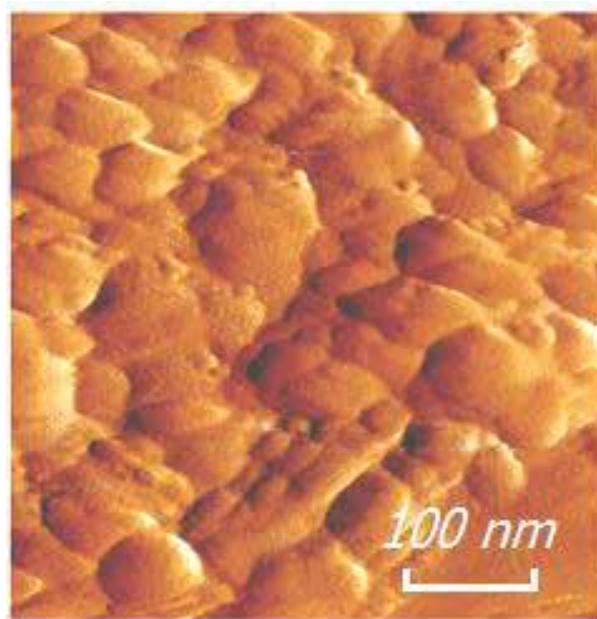


Рис. 5. Строение поверхности покрытия композита TiN-Cu

Следует отметить, что интенсивность рефлексов меди на рентгенограмме очень мала и находится на уровне фона. С уменьшением тока дугового разряда до 60 А и тока магнетронного разряда до 0,6 А, повышении давления до 12 Па устойчиво проявляется присутствие меди, наблюдаются рефлексы меди с интенсивностью 10%.

На рис. 5 представлено строение поверхности композитного покрытия TiN-Cu. Капельная фаза отсутствует, покрытие имеет однородную глобулярную структуру, с размерами кристаллитов в пределах 50-100 нм. Микротвердость покрытия TiN-Cu составляет 35-38 ГПа. Благодаря тому, что в условиях эксперимента, как и в [15] в процессе реакции Ti и N в парах Cu, Cu вытесняется на границу между зернами TiN. Медь блокирует рост столбчатой структуры кристаллитов TiN, способствуя наноструктурированию композитных покрытий TiN-Cu. Этому свидетельствует, с одной стороны, атомарный N не образует соединений с Cu (с азотом медь непосредственно не соединяется, невозможно получить нитрид азота Cu<sub>3</sub>N). С другой, фазовая диаграмма системы Ti-Cu [22] показывает, что при малых содержаниях atomic percent copper интерметаллиды стабильно не образуются, к тому же интерметаллиды TiCu, Ti<sub>2</sub>Cu, Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>, TiCu<sub>3</sub> образуются при высоких atomic percent copper и температурах ~ 1073-1173 К.

## Заключение

Разработан новый плазмохимический реактор на основе сочетания свойств дугового и магнетронного разрядов [23,24]. Получены нанокристаллические композитные покрытия TiN-Cu, путем сопряжения режимов работы вакуумного дугового испарителя и планарного магнетрона [25,26,27]. Сформированы композитные покрытия TiN-Cu. Широкие возможности упрощенной технологии изменения структуры и фазового состава располагают к созданию нанокристаллических композитных сверхтвердых и пластичных покрытий TiN-Cu [28,29].

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ФАНО России (проект № 0336-2016-0005) и при частичной поддержке РФФИ (проект № 15-48-04086-р\_сибир\_а).*

## Список литературы

- [1]. Волосова М.А. // Наука и технологии. Итоги диссертационных исследований. Т. I. М.: Российская академия наук, 2009. С. 75-81.
- [2]. Берлин Е.В., Коваль Н.Н., Сейдман Л.А. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей. М.: Техносфера, 2012. 464 с.
- [3]. Волосова М.А., Григорьев С.Н. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2010. № 6. С. 37-42.
- [4]. Myung H.S., Lee H.M., Shaginyan L.R., Han J.G. // Surface and Coatings Technology. 2003. Vol. 163-164. P. 591-596. doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00627-8
- [5]. He J.L., Setsuhara Y., Shimizu I., Miyake S. // Surface and Coatings Technology. 2001. Vol. 137. P. 38-42. doi.org/10.1016/S0257-8972(00)01089-6
- [6]. Pribytkov G.A., Korosteleva E.N., Psakhie S.G., Goncharenko I.M., Ivanov Yu.F., Koval N.N., Shanin P.M., Gurskih A.V., Korjova V.V., Mironov Yu.P. // Proceedings of 7 Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Tomsk: Publishing house of the IOA SB RAS, 2004. P. 163-166.
- [7]. Кортаев А.Д., Мошков В.Ю., Овчинников С.В., Пинжин Ю.П., Савостиков В.М., Тюменцев А.Н. // Физическая мезомеханика. 2005. Т. 8. № 5. С. 103-116.
- [8]. Дробышевская А.А., Сердюк Г.А., Фурсова Е.В., Береснев В.М. // ФП ФИП PSE. 2008. Т. 6. № 1-2. С. 81-88.
- [9]. Сергеев В.П., Федорищева М.В., Воронов А.В., Сергеев О.В., Попова Н.А., Козлов Э.В. // Вестник Новгородского государственного университета. 2005. № 34. С. 17-21.
- [10]. Musil J., Vlcek J., Zeman P., Setsunara Y., Miyake S., Konuma S., Kumagai M., Mitterer C. // Japanese Journal of Applied Physics. 2002. Vol. 41. № 11A. P. 6529-6533. doi.org/10.1143/JJAP.41.6529
- [11]. Peleg J., Zevin L.Z., Lungo S., Croitoru N. // Thin Solid Films. 1991. Vol.197. Issues 1-2. P.117-128. doi:10.1016/0040-6090(91)90225-M
- [12]. Сергеев В.П., Яновский В.П., Параев Ю.Н., Сергеев О.В., Козлов Д.В., Журавлев С.А. // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7. № Спец2. С. 333-337.
- [13]. Цыренов Д.Б.-Д., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н., Милонов А.С., Дашеев Д.Э., Семенова И.А. // Наука и технологии. Итоги диссертационных исследований. Т. II. М.: Российская академия наук, 2014. С. 5-12.
- [14]. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф., Крысина О.В., Лопатин И.В., Шугуров В.В. // Труды IV международного Крейнделевского семинара

«Плазменная эмиссионная электроника», Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2012. С. 150–156.

[15]. Крысина О.В. Генерация газометаллической плазмы в дуговых разрядах низкого давления для синтеза многокомпонентных нанокристаллических защитных покрытий. Дисс... канд. техн. наук. Томск. 2016. 199 с.

[16]. Ivanov Yu.F., Koval N.N., Krysina O.V., Baumbach T., Doyle S., Slobodsky T., Timchenko N.A., Galimov R.M., Shmakov A.N. // *Surface and Coatings Technology*. 2012. Vol. 207. P. 430–434. doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.07.037

[17]. Tsyrenov D.B.-D., Semenov A.P., Smirnyagina N.N. // Abstracts International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects. Tomsk: Publishing house of IAO SB RAS, 2014. P. 359.

[18]. Tsyrenov D.B.-D., Semenov A.P., Smirnyagina N.N., Milonov A.S., Dashev D.E., Semenova I.A. Modernization features of vacuum installation based on low-pressure arc category for composite TiN(Cu) layers formation // Abstracts 26<sup>th</sup> Symposium on plasma physics and technology. Czech Republic, Prague: Czech Technical University, 2014. Vol. 1. № 2. P. 83.

[19]. Цыренов Д.Б.-Д., Семенов А.П., Сушенцов Н.И. // Труды III Международного Крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника». Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2009. С. 129-132.

[20]. Tsyrenov D.B.-D., Semenov A.P., Smirnyagina N.N. // *Acta Polytechnica*. 2015. Vol. 55(2). P. 136–139. doi:10.14311/AP.2015.55.0136

[21]. Цыренов Д.Б.-Д., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н., Семенова И.А., Милонов А.С. // Труды V Международного Крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника». Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2015. С.202-209.

[22]. Eremenko V.N., Buyanov Yu.I., Prima S.B. // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1966. Vol. 5. Issue 6. P. 494–502. doi:10.1007/BF00775543

[23]. Семенов А.П., Цыренов Д.Б.-Д., Семенова И.А. Установка вакуумного осаждения композитных покрытий TiN-Cu сопряженными вакуумно-дуговым и ионно-плазменными процессами // Приборы и техника эксперимента. 2017. № . 6. С. 119-122.

[24]. Патент № 2649355 С1 RU, МПК С23С 14/24, С23С 14/06, В82В 3/00, В23В 27/14 // Способ синтеза композитных покрытий TiN-Cu и устройство для его осуществления / А.П.Семенов, Д.Б.-Д. Цыренов, И.А.Семенова. - № 2017115297 заявл. 28.04.2017; опубл. 02.04.2018. - Бюл. № 10. – 14 с.

[25]. Tsyrenov D.D.-D., Semenov A.P., Smirnyagina N.N. // Abstracts 5<sup>th</sup> International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (13<sup>th</sup> International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows). Tomsk: 2016. P. 292.

[26]. Цыренов Д. Б.-Д., Семенов А. П., Смирнягина Н. Н. // Сборник материалов VI Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи. М.: 2016, ИМЕТ РАН. С. 463-464.

[27]. Tsyrenov D.B.-D., Semenov A.P., Smirnyagina N.N. // *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. - 2017. - Vol. 830. - N 012091.

[29]. Цыренов Д.Б.-Д., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н., Семенова И.А. // Труды XXVII международной конференции «Радиационная физика твердого тела». – Севастополь: 2017, Издательство ФГБНУ «НИИ ПМТ». – С. 285-294.

# Синтез объемных керамических изделий с использованием форвакуумного плазменного электронного источника

А.С. Климов

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

634050 Томск, Россия

e-mail: klimov@main.tusur.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-139-142

Представлены результаты электронно-лучевого спекания слоя керамического порошка оксида алюминия толщиной 200 микрон на подложке из спеченной керамики того же состава. Продемонстрированы режимы электронно-лучевого спекания и определены средние размеры частиц порошкового материала при которых обеспечивается удовлетворительное соединение порошкового слоя с поверхностью. На примере спекания двух слоев показано, что образуемый при выращивании керамический материал обладает высокой пористостью, во многом определяемой размером спекаемых частиц.

## Введение

В настоящее время стремительное развитие получают технологии создания трехмерных объектов основанные на послойном добавлении материала в необходимом месте и формировании, таким образом, всего объекта в целом [1]. Наибольшее распространение при промышленном послойном синтезе объемных изделий получили технология послойного лазерного спекания (Selective laser sintering - SLS), использующая в качестве спекаемых материалов различные пластики, полимеры, металлы и их сплавы [2], а также технология электронно-лучевой наплавки (Electron beam melting) [3] применяемая для металлов и их сплавов.

Примером послойного выращивания керамических изделий методом селективного лазерного спекания могут служить работы [4, 5]. Для создания трехмерного объекта из керамического материала с использованием лазерных технологий используется многоступенчатая технология. Керамический порошок смешивают с полимерным порошком и затем, изменяя мощность лазерного излучения, приходящуюся в конкретную точку формируемого слоя, добиваются расплавления и последующего локального затвердевания полимера. Таким образом, послойно формируется трехмерное изделие, представляющее собой частицы керамики, вплавленные в полимерную заливку. Окончательное формирование изделия происходит при про-

гревании его в печи, где происходит удаление полимера и спекание керамики [6]. Несмотря на успешность такого подхода, наличие связующего в виде полимера усложняет технологию, а многоступенчатость повышает время изготовления всего изделия в целом.

Использование электронного пучка генерируемого в традиционной области давлений (0,001 - 0,1 Па) для воздействия на непроводящий керамический порошок требует принятия специальных мер по нейтрализации заряда, приносимого электронами пучка на облучаемую поверхность. Источники способные работать при более высоких давлениях, где компенсация заряда происходит за счет образованной пучковой плазмы, так называемые, форвакуумные плазменные электронные источники способны осуществлять непосредственную обработку непроводящих, в частности керамических материалов. Успешность применения такого типа электронных источников продемонстрирована на примерах сварки, спекания керамики, модификации поверхности алюмооксидной и циркониевой керамики [7, 8].

В данной статье представлены результаты использования электронного пучка генерируемого форвакуумным плазменным электронным источником для технологии послойного синтеза изделий из керамики. Поскольку послойное изготовление изделия даже сложной формы начинается с формирования первого слоя, то основное внимание уделено именно этому. Цель настоящей работы

заключается в демонстрации возможности использования электронно-лучевого облучения для формирования нескольких первых слоев изделия, а также в определении наиболее оптимальных режимов электронно-лучевого воздействия для получения таких слоев.

### Экспериментальная установка

Эксперименты проводились на электронно-лучевой установке ЭЛУ-1А, оснащенной двумя идентичными форвакуумными плазменными электронными источниками на основе разряда с полым катодом (Рис. 1). Источники представляли собой трехэлектродную систему, состоящую из цилиндрического полого катода, плоского анода и экстрактора. Конструкция и основные параметры источников более подробно описаны в [9]. Источники располагались на верхнем и боковом фланцах вакуумной камеры 1. Установленный сверху источник 2 формировал узкофокусированный электронный пучок 3, диаметром менее 1 мм, направленный на слой порошка на основе алюмооксидной керамики с размерами частиц от 10 до 100 мкм, и служил для его прогрева. Для обеспечения равномерности прогрева осуществлялась развёртка верхнего (сканирующего) электронного пучка по квадрату со сторонами 12 мм. Частота прорисовки кадра составляла 20 Гц. Порошок размещался на подложке 4 из спеченной керамики на основе оксида алюминия ВК-100П, в виде диска толщиной 3.5 мм и диаметром 14 мм. Подложка устанавливалась в выемку в графитовом держателе 5. Глубина выемки задавалась на 0.2 мм больше чем высота образца, что позволяло при разравнивании расположить на подложке слой порошка нужной толщины. С целью снижения температурных градиентов, возникающих за счет одностороннего облучения порошка и подложки для их прогрева, использовался дополнительный (прогревный) электронный пучок 6, формируемый боковым электронным источником 7. Держатель для снижения теплопотерь располагался на стержнях из вольфрамовой проволоки. Так же для снижения потерь тепла за счёт из-

лучения с поверхности держателя он помещался внутрь тонкостенного металлического цилиндра (на рисунке не показан). В цилиндре были вырезаны два отверстия для прохождения электронных пучков (верхнего и бокового). Контроль температуры держателя осуществлялся инфракрасным пирометром (RAYTEK) с диапазоном измерения 600-3000 °С. Рабочее давление в камере составляло 9 Па и поддерживалось за счет напуска газа непосредственно в камеру.

Температура прогрева графитового держателя изменялась от 600 до 1600 °С с шагом 100 °С.

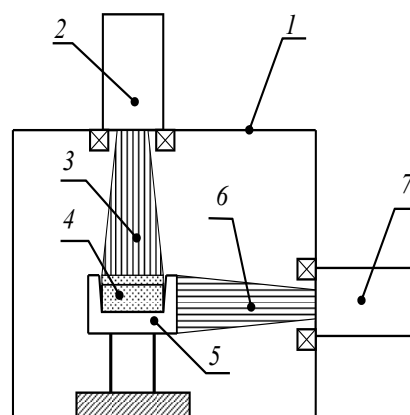


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – вакуумная камера, 2 – плазменный источник узкофокусированного электронного пучка; 3 – узкий электронный пучок; 4 – подложка из алюмооксидной керамики; 5 – графитовый держатель, 6 – электронный пучок; 7 – дополнительный (прогревный) плазменный электронный источник

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Как показали эксперименты использования только сканирования поверхности порошка электронным пучком оказывается недостаточно для формирования слоя порошка, закрепленного достаточно прочно с подложкой, чтоб не ссыпаться при ручных манипуляциях. В связи с этим, а также для выравнивания температурных градиентов по объему спекаемого порошка и подложки использовалось одновременное облучение двумя электронными пучками. Типичная временная зависимость мощности электронных пучков, а также соответствующая температура тигля представлены на рис. 2. Процесс спекания начинался с прогрева тигля в течение 40 минут расфокусированным прогревным элек-

тронным пучком и при минимальной мощности сканирующего пучка, далее мощность прогревного пучка поддерживалась постоянной, мощность же сканирующего пучка повышалась до достижения заданной температуры. Выдержка при постоянной температуре составляла порядка 30 минут. Затем осуществлялось контролируемое остывание облучаемого образца.

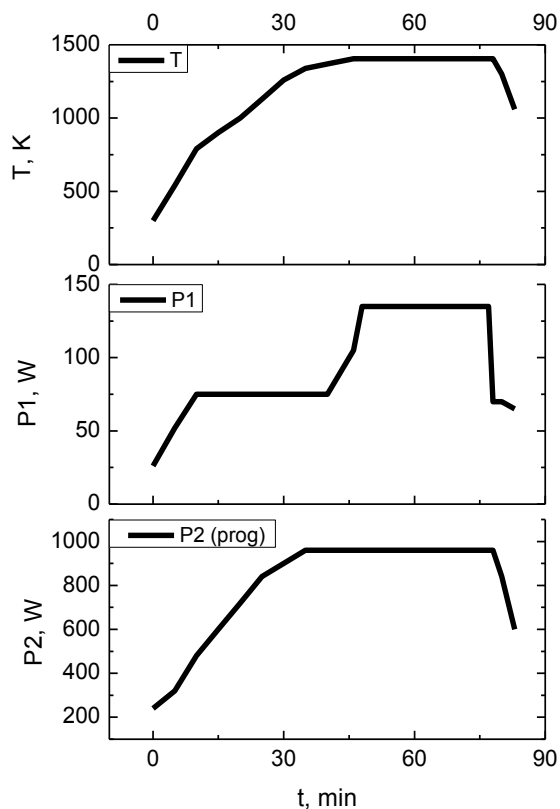


Рис. 2. Временная зависимость температуры тигля при спекании  $T$  и мощности узкофокусированного  $P1$  и прогревного  $P2$  электронных пучков

Последовательность изменения мощности пучков при остывании при этом была обратной последовательности при прогреве. По достижении  $600^{\circ}\text{C}$  оба электронных пучка выключались и образец остывал уже в вакууме в течение 30 минут. Как показали эксперименты, наиболее оптимальной температурой для спекания первого слоя порошка из окиси алюминия с размерами гранул  $100\ \mu\text{m}$  является  $1400^{\circ}\text{C}$ . При меньшей температуре, а также при использовании более мелкого порошка происходило его отслаивание от подложки. Более высокая температура прогрева приводила к частичному, либо полному расплавлению

порошка с образованием отслаивающейся корочки (для мелкого  $10\ \mu\text{m}$  порошка) рис. 3, либо со следами рекристаллизации порошка (для крупного  $100\ \mu\text{m}$  порошка). Таким образом, дальнейшие эксперименты по послойному спеканию осуществлялись с порошком с размерами частиц  $100\ \mu\text{m}$  и при температуре  $1400^{\circ}\text{C}$ .

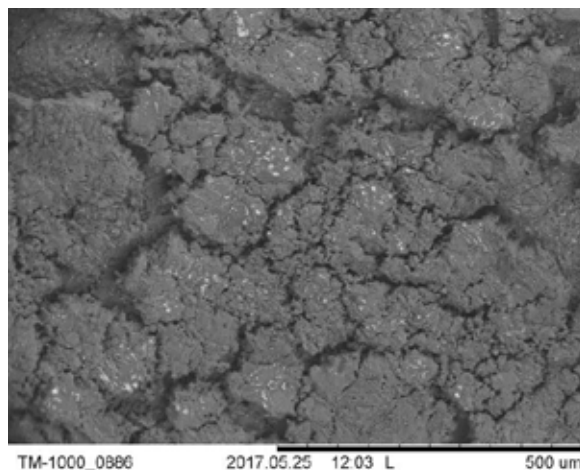


Рис. 3. Фотография поверхности первого слоя ( $200\ \mu\text{m}$ ) мелкого порошка алюмооксидной керамики после электронно-лучевой обработки

После электронно-лучевого воздействия при таком режиме на поверхности подложки формируется слой, состоящий из отдельных гранул порошка (рис. 4). Причем между отдельными частицами присутствуют соединения характерные для процесса спекания. Резонно предположить, что поскольку частицы не сыпаются с подложки при ее переворачивании и ручных манипуляциях, с поверхностью подложки также имеется спекание.

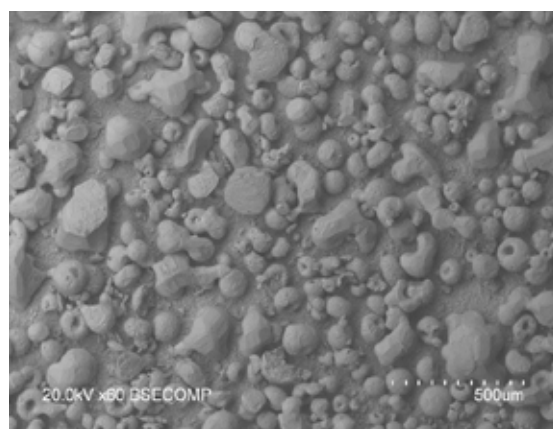


Рис.4. Первый слой крупного порошка алюмооксидной керамики после электронно-лучевой обработки



Формирование второго слоя осуществлялось в том же режиме, что и первого. Фотография поверхности подложки, содержащей два слоя спеченного керамического порошка представлена на рис. 5.

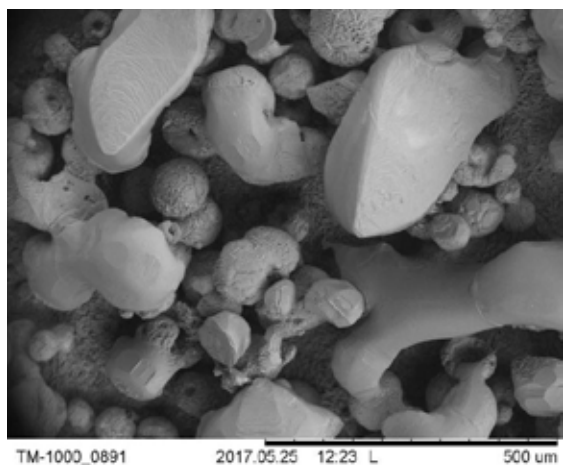


Рис. 5. 2-й слой крупного порошка алюмооксидной керамики после электронно-лучевого спекания

Как видно из рисунка полученные слои характеризуются довольно большим содержанием пор, не заполненных порошком. Что может быть связано с особенностями спекания крупного порошка. Вполне возможно, что в случае спекания более мелкого порошкового материала возможно получить более плотную структуру и это будет являться целью дальнейших исследований.

### Заключение

Электронно-лучевое облучение порошкового материала в форвакуумной области давлений позволяет формировать тонкие слои, достаточно прочно сцепленные с материалом подложки. Успешность применения электронного пучка для формирования слоев заключается в прогреве подложки до температуры близкой к температуре спекания для данного материала, а также одновременное воздействие на спекаемый порошок узкосфокусированного электронного пучка. Данные результаты указывают на принципиальную возможность получения методом послойного спекания объемных изделий из порошка на основе оксида алюминия.

*Работа поддержана Министерством образования и науки в рамках базовой части проекта №3.9605.2017/8.9*

### Литература

- [1]. Kruth J.P. Progress in Additive Manufacturing and Rapid Prototyping / J.P. Kruth, M.C. Leu, T. Nakagawa // Ann. CIRP. – 1998. – No. 47(2). – P. 525–540.
- [2]. Kruth J.P. Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting / J.P. Kruth, P. Mercelis, J.V. Vaerenbergh, L. Froyen, M. Rombouts // Rapid Prototyping J. –2005. – No. 11. – P. 26–36.
- [3]. Edwards P. Electron Beam Additive Manufacturing of Titanium Components: Properties and Performance / A. O'Conner, M. Ramulu // J. Manuf. Sci. –2013. –Vol. 135, Iss.6. – P. 061016(7).
- [4]. Liu F.H. Fabrication of inner complex ceramic parts by selective laser sintering / F.H. Liu, Y.S. Liao // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – Vol. 30. – P. 3283–3289
- [5]. Qian B. Laser sintering of ceramics / B. Qian, Z. Shen. // J. of Asian Ceramic Societies. – 2013. –No. 1. –P. 315–321.
- [6]. Deckers J. Direct Selective Laser Sintering / Melting of High Density Alumina Powder Layers at Elevated Temperatures / J. Deckers, S. Meyers, J.P. Kruth // Physics Procedia. –2014. – Vol. 56. – P. 117–124.
- [7]. Бурдовицин В.А. О возможности электронно-лучевой обработки диэлектриков плазменным источником электронов в форвакуумной области давлений / В.А. Бурдовицин, А.С. Климов, Е.М. Окс // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35, № 11. – С. 61–66.
- [8]. Электронно-лучевая сварка керамики с металлом с использованием форвакуумного плазменного источника электронов / А.К. Гореев, В.А. Бурдовицин, А.С. Климов, Е.М. Окс // Перспективные материалы. – 2012. – №3. – С. 77–80.
- [9]. Особенности фокусировки электронного пучка плазменного источника в форвакуумном диапазоне давлений / А.А. Зенин, И.Ю. Бакеев, Ю.А. Бурачевский, А.С. Климов, Е.М. Окс // Письма в журнал технической физики. – 2016. – № 13. – С. 104.

# Применение барьерного коронного разряда постоянного напряжения для обработки полимерных пленок

Б.Б. Балданов, А.П. Семенов, Ц.В. Ранжуров

Институт физического материаловедения СО РАН  
670047 Улан-Удэ, Россия  
e-mail: ts\_ranjurov@mail.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-143-147

Установлено, что обработка поверхности пленок политетрафторэтилена (ПТФЭ) слаботочным поверхностным разрядом отрицательной короны постоянного напряжения, возбуждаемой металлическим острием над плоскостью покрытой диэлектриком, приводит к существенному улучшению контактных свойств поверхности полимера и увеличению работы адгезии.

## Введение

Обладая уникальными физическими и химическими свойствами, фторсодержащие полимеры характеризуются низкими значениями поверхностной энергии и, как следствие, плохо смачиваются жидкостями, не склеиваются, имеют низкую адгезию к напыленным слоям металлов. Для расширения области применения полимерных материалов необходимо улучшение контактных свойств, поскольку в целом ряде технических приложений предполагается закрепление полимерной пленки на различных подложках.

Одним из наиболее эффективных и технологичных методов улучшения контактных свойств поверхности полимеров является воздействие низкотемпературной неравновесной плазмы [1]. При этом важной особенностью процесса плазмохимической модификации полимерных материалов является то, что изменениям подвергается только поверхность полимера и тонкий поверхностный слой толщиной  $10-10^3$  нм [2]. Структурно-химические превращения в поверхностном слое, вызванные воздействием плазмы, ведут к изменениям электрофизических, физико-механических, оптических и других свойств поверхности полимера [3–8].

Однако, несмотря на целый ряд достигнутых положительных эффектов взаимодействия системы плазма-полимер, реализованных в промышленности, механизм и соответственно технология

плазменной обработки полимеров разработаны недостаточно.

Целью данной работы является изучение влияния воздействия плазмы слаботочного поверхностного разряда на контактные свойства пленок политетрафторэтилена.

## 1. Методика эксперимента

Изменение свойств поверхности характеризовали значениями краевых углов смачивания  $\theta$ , которые определяли по методу лежащей капли (точность  $\pm 1^\circ$ ) с помощью микроскопа по двум рабочим жидкостям – дистиллированной воде и глицерину.

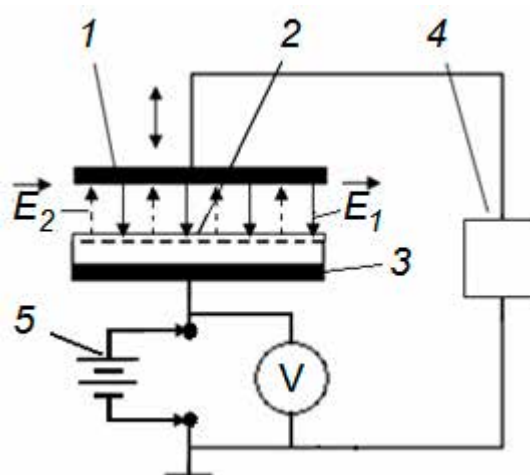


Рис. 1. Схема измерения поверхностного потенциала методом вибрирующего электрода: 1 – вибрирующий электрод; 2 – электрет; 3 – неподвижный электрод; 4 – осциллограф; 5 – источник питания

Величины углов смачивания определялись с помощью программного пакета DropSnake – LB-ADSA. На основании полученных результатов по методу Оуэнса-Вендта [9] рассчитывали полную поверхностную энергию  $\gamma$ , ее полярный  $\gamma^p$  и дисперсионный  $\gamma^d$  компоненты. Для расчетов использовали величины работы адгезии, полученные на основании экспериментальных значений краевого угла смачивания и формулы Дюпре–Юнга.



Рис. 2. Отрицательный коронный разряд с диэлектрическим барьером

Измерение поверхностного потенциала полимерных электретов проводилось методом динамического конденсатора, рис. 1. Измерения сопротивления отслаиванию  $A$  были проведены методом Т-теста [10]. Топография поверхности полимерных пленок исследовалась с помощью электронного микроскопа SEM TM-1000 с системой микроанализа Hitachi TM-1000. Состав исходных и модифицированных пленок ПТФЭ получены с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6510LV JEOL с системой микроанализа INCA Energy 350, Oxford Instruments.

В режиме плазменного контрагированного разряда поверхность диэлектрика практически полностью заполняется поверхностным разрядом, состоящим из множества стримеров различного диаметра и диффузной плазмы,

заполняющей пространство между стримерами, рис. 2 [11].

## 2. Результаты и обсуждение

Для получения количественных данных по изменению адгезионных характеристик [12] тонких пленок ПТФЭ были проведены измерения сопротивления отслаиванию  $A$  методом Т-теста для исходных и модифицированных в комбинированном разряде.

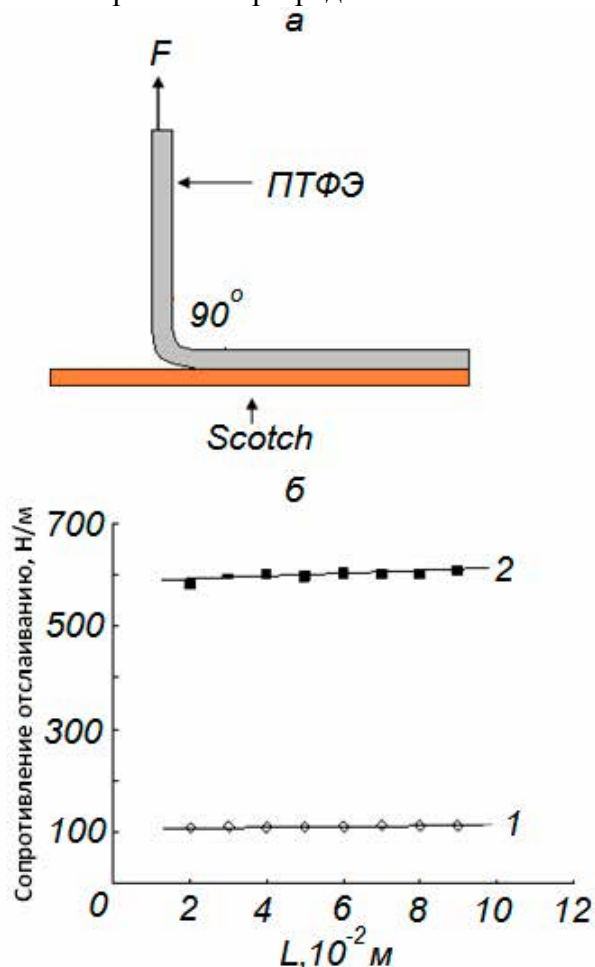


Рис. 3. Измерение сопротивления отслаивания ( $A$ ) от исходной (1) и модифицированной (2) поверхности ПТФЭ: а – схематическое изображение Т-теста на отслаивание; б –  $I = 750$  мкА,  $t = 10$  мин.

Из данных, приведенных на рис. 3 видно, что исходная пленка ПТФЭ (1) имеет низкое сопротивление отслаиванию в системе Scotch/полимер. Модификация тонких пленок ПТФЭ в плазме поверхностного разряда позволило существенно увеличить значение

сопротивления отслаиванию  $A$  в системе Scotch/полимер.

Исследовано влияние обработки поверхности пленок ПТФЭ поверхностным разрядом на электретные свойства полимера. Под воздействием неравновесной плазмы поверхностного разряда в пленках ПТФЭ наблюдается образование стабильного электретного состояния, связанное с инжекцией в поверхностные слои материала электронов из плазмы и их локализацией в ловушках [13]. После модификации поверхности в

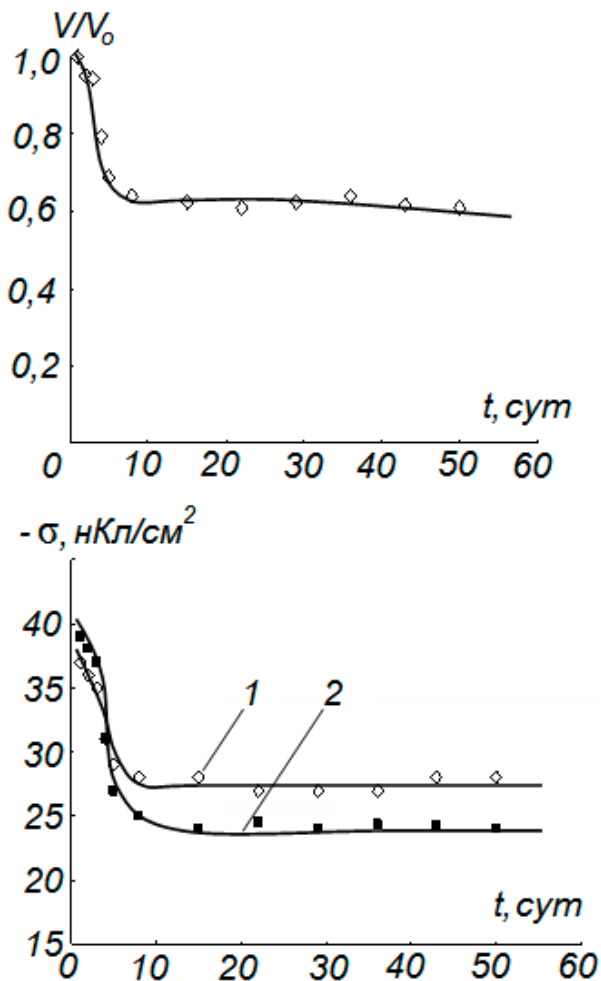


Рис. 4. Зависимость спада относительного потенциала поверхности электрета  $V/V_0$  от времени хранения  $t$

Рис. 5. Зависимость плотности поверхностного заряда  $\sigma$  от времени хранения  $t$ : 1 –  $I = 10$  мкА; 2 –  $I = 30$  мкА

разряде на плоском аноде значение поверхностного потенциала  $V_0$  составляет в среднем – 850 В, что соответствует эффективной поверхностной плотности

локализованного отрицательного заряда  $\sigma \sim -26$  нКл/см<sup>2</sup>. Данный заряд достаточно стабилен, о чем свидетельствуют данные, представленные на рис. 4 и 5.

Для характеристики свойств обработанной поверхности полимерных пленок ПТФЭ в плазме слаботоочного поверхностного разряда использовали величины краевых углов смачивания  $\theta$  (дистиллированная вода и глицерин). В табл. 1 представлены поверхностные характеристики исследованных пленок ПТФЭ до и после воздействия слаботоочного поверхностного разряда. Как видно, поверхность исходного образца ПТФЭ характеризуется сравнительно высокими значениями угла смачивания и низкой поверхностной энергией  $\gamma = 21$  мДж/м<sup>2</sup>.

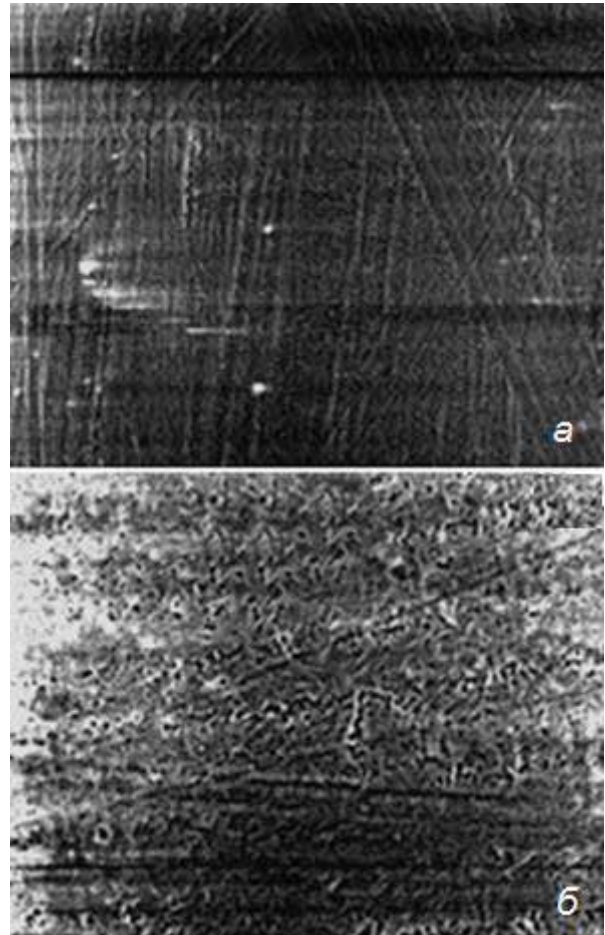


Рис. 6. Поверхность исходного (а) и модифицированного (б) ПТФЭ. Увеличение  $1,5 \cdot 10^3$

В результате воздействия поверхностного разряда поверхность

исследованных пленок становится гидрофильной и характеризуется низкими значениями углов смачивания (табл. 1), существенно возрастает величина работы

адгезии  $W_a$  и поверхностная энергия  $\gamma$ , основные изменения происходят за счет многократного увеличения полярной компоненты  $\gamma^p$ .

Таблица 1. Значения краевых углов смачивания, работы адгезии и поверхностной энергии пленки ПТФЭ

Полимер	Состояние	$\theta$ , град		$W_a$ , мДж/м <sup>2</sup>		$\gamma$ , мДж/м <sup>2</sup>		
		вода	глицерин	вода	глицерин	$\gamma$	$\gamma^p$	$\gamma^d$
ПТФЭ	Исходный	102	90	55,7	63,4	21,0	0,7	20,3
	Модифицированный	67	63	101,2	92,2	35,2	22,4	12,8

Кроме того, под воздействием поверхностного разряда наблюдается изменение рельефа поверхности образца, заключающееся в росте его шероховатости. Микрофотография поверхностей исходного и обработанных в плазме поверхностного разряда образцов пленок ПТФЭ представлены на рис. 6. В отличие от исходной поверхности ПТФЭ, возникновение микрообразований на поверхности пленки после модифицирования в плазме поверхностного разряда приводит к увеличению шероховатости поверхности ПТФЭ [5]. Анализ микроструктуры поверхности образцов показывает, что шероховатость поверхности растет с увеличением времени обработки.

снижается до 1.55. Это обстоятельство свидетельствует о том, что произошла деструкция полимера, обеднение поверхности фтором.

### Заключение

Полученные результаты свидетельствуют, что обработка поверхности пленок ПТФЭ слаботочным поверхностным разрядом приводит к существенному улучшению контактных свойств и увеличению работы адгезии. Экспериментально установлено увеличение силы отслаивания в системе Scotch/полимер для модифицированных образцов.

Таблица 2. Характеристики поверхности исходных и обработанных в плазме пленок ПТФЭ

ПТФЭ	Атомное отношение, %		
	$F$	$C$	$F/C$
Исходный	66,12	33,88	1,95
Модифицированный	60,72	39,28	1,55

### Литература

Для ПТФЭ при обработке поверхностным разрядом отмечается увеличение процентного содержания углерода  $C$  и уменьшение процентного содержания фтора  $F$ , табл. 2. Воздействие плазмы поверхностного разряда существенно изменяет химический состав на поверхности ПТФЭ. В исходных образцах ПТФЭ отношение  $F/C \sim 1,95$ , после плазменной обработки величина  $F/C$

- [1]. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. / Под ред Фортова В.Е. Вводный том IV. // Гильман А.Б. Взаимодействие химически активной плазмы с поверхностью полимерных материалов. М.: Наука. 2000. С. 393-399.
- [2]. Гильман А.Б. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 1. С. 20-26.
- [3]. Гильман А.Б., Потапов В.К. // Прикладная физика. 1995. №3-4. С. 14-21.
- [4]. Рычков А.А., Малыгин А.А., Трифонов С.А., Рычков Д.А. // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. №2. С. 280-284.
- [5]. Pelagade S.M., Singh N. L., Rane R. S., Mukherjee S., Deshpande U.P., Ganesan V., Shripathi T. // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology. 2012. No. 2. P. 132-136.
- [6]. Kim S.R. // Journal of Applied Polymer Science, 2000. V. 77. No. 9. P. 1913-1920.
- [7]. Guzman L., Man B.Y., Miotello A. // Thin Solid Film. 2002. V. 420. P. 565-570.

[8]. Njatawidjaja E., Kodama M., Matsuzaki K. // Surface and Coatings Technology. 2006. V. 201. No. 3-4. P. 699-706.

[9]. Owens D., Wendt R. // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. P. 1741–1747.

[10]. Яблоков М.Ю., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Гильман А.Б., Пискарев М.С., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 6. С. 569-572.

[11]. Дандарон Г.-Н.Б., Балданов Б.Б. // Физика плазмы, 2007. Т. 33. № 3. С. 273-279.

[12]. Jie-Rong C., Wakida T. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 63. No. 13. P. 1733-1739.

[13]. Шемякин И.А., Королев Ю.Д., Касьянов В.С., Гейман В.Г., Болотов А.В., Франц О.Б., Ландль Н.В. // Известия вузов. Физика. 2014. Т. 57. №10/3. С. 312-316.



# Электронно-лучевые процессы в синтезе боридных покрытий (FeB и Fe<sub>2</sub>B) в вакууме, их фазовый состав, строение и свойства

Д.Э. Дашеев, Н.Н. Смирнягина  
Институт физического материаловедения СО  
РАН 670047 Улан-Удэ, Россия  
e-mail: fokter@mail.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-148-152

Сформированы наноструктурированные слои боридов железа на поверхности углеродистой стали Ст3. Образцы изготовлены из стали Ст3 в форме цилиндров диаметром 15 мм и высотой 7 мм. При воздействии электронного пучка мощностью 20 кэВ в условиях высокого вакуума ( $10^{-3}$  Па) на реакционную обмазку, содержащую оксид железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, бор и углерод, зажигался процесс СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез), в следствии на поверхности стали формировались продукты горения СВС, которые наплавлились на поверхность образца. В результате образовывался наноструктурированный боридный слой толщиной до 350 мкм, содержащий FeB и Fe<sub>2</sub>B. Изучены прочностные свойства наноструктурированных боридных слоев, проведен анализ фазового состава и строения. Слои имеют дендритную структуру, эвтектику, округлые включения с микротвердостью 1200-1300 МПа. Проведено моделирование процессов электроннолучевого борирования, составлены тепловые поля и изучены условия формирования боридных слоев.

## Введение

Модифицирование поверхности металлов и сплавов позволяет увеличивать срок службы и повысить надежность работы различных деталей машин и инструментов [1]. Существует множество методов и способов повышения качественных характеристик поверхностных слоев, таких как прочность, износостойкость, твердость, пластичность, коррозионная стойкость и т.д. Одним из способов является электронно-лучевое борирование. Борированию можно подвергать практически все сплавы на основе железа, но при этом следует учитывать, что химический состав борлирующих компонентов существенно влияет на строение и глубину слоя [2]. Небольшие добавки бора вызывают значительное измельчение зерен, резкое улучшение прокаливаемости, повышение жаропрочности в результате упрочнения границ зерен боридами.

## Методика и эксперимент

Модель термодинамического равновесия широко используется в научной и производственной практике при изучении поведения сложных по химическому составу систем при повышенных температурах, когда существенную роль играют химические и (или) фазовые превращения. В химико-

технологических процессах, в металлургии, экологии основной задачей моделирования является определение состава компонентов и фаз. Достоинство термодинамического метода заключается в его универсальном характере, позволяющем исследовать произвольные по химическому составу системы на основании одной только справочной информации о термодинамических и термодинамических свойствах индивидуальных веществ — компонентов равновесия [3].

Термодинамическое моделирование в системе Fe-B-C-O<sub>2</sub> выполнено с использованием программного комплекса TERRA [4]. Расчеты проведены в температурном интервале 373 – 1873 К для общего давления в системе в диапазоне  $10^5$  –  $10^{-3}$  Па. Исследовали возможные взаимодействия с участием Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B, B<sub>4</sub>C и C. В расчетах учитывали оксиды Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub>; карбиды Fe<sub>3</sub>C, B<sub>4</sub>C и бориды Fe<sub>2</sub>B, FeB. На рис. 1.а приведен концентрационный тетраэдр системы Fe-B-C-O<sub>2</sub>, а на рис.1.б представлена тройная система Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B-C. На них проведены квазибинарные разрезы с образованием боридов железа, а так разрезы, в которых протекают обменные процессы.

Установлены поля кристаллизации сосуществующих фаз, а также влияние температуры и давления на их поведение (рис. 2). Исследованы фазовые равновесия в

системе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B-C.

Было установлено, что температура начала образования боридов Fe<sub>2</sub>B и FeB зависит от общего давления в системе. Так, при давлении 10<sup>5</sup> Па взаимодействие Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различными боридующими

компонентами (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>C, B) начинается при температурах 1500-1600 К (Рис.3), а при давлении 10<sup>-2</sup>-10<sup>-3</sup> Па температура снижается до 800 К (Рис.4).

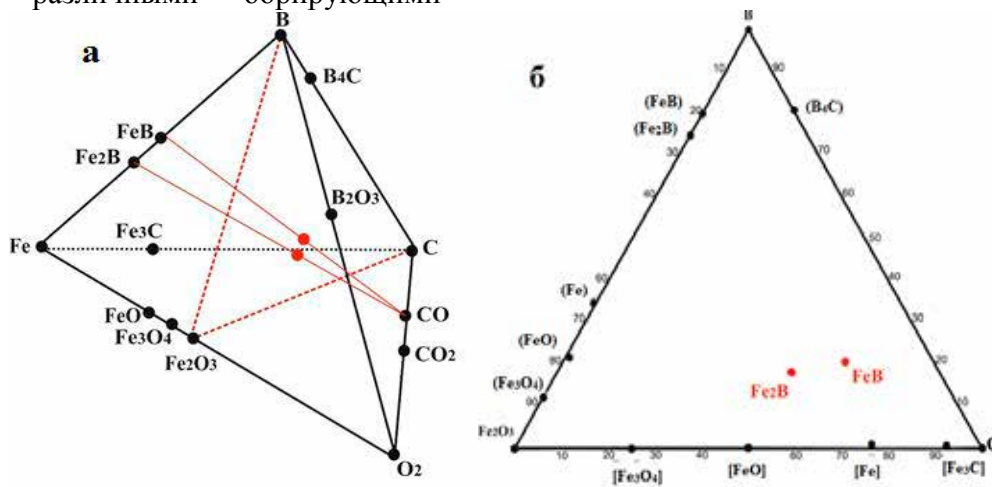


Рис.1. Концентрационный тетраэдр системы Fe-B-C-O<sub>2</sub>: а – общий вид, б – вид на плоскость Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B-C

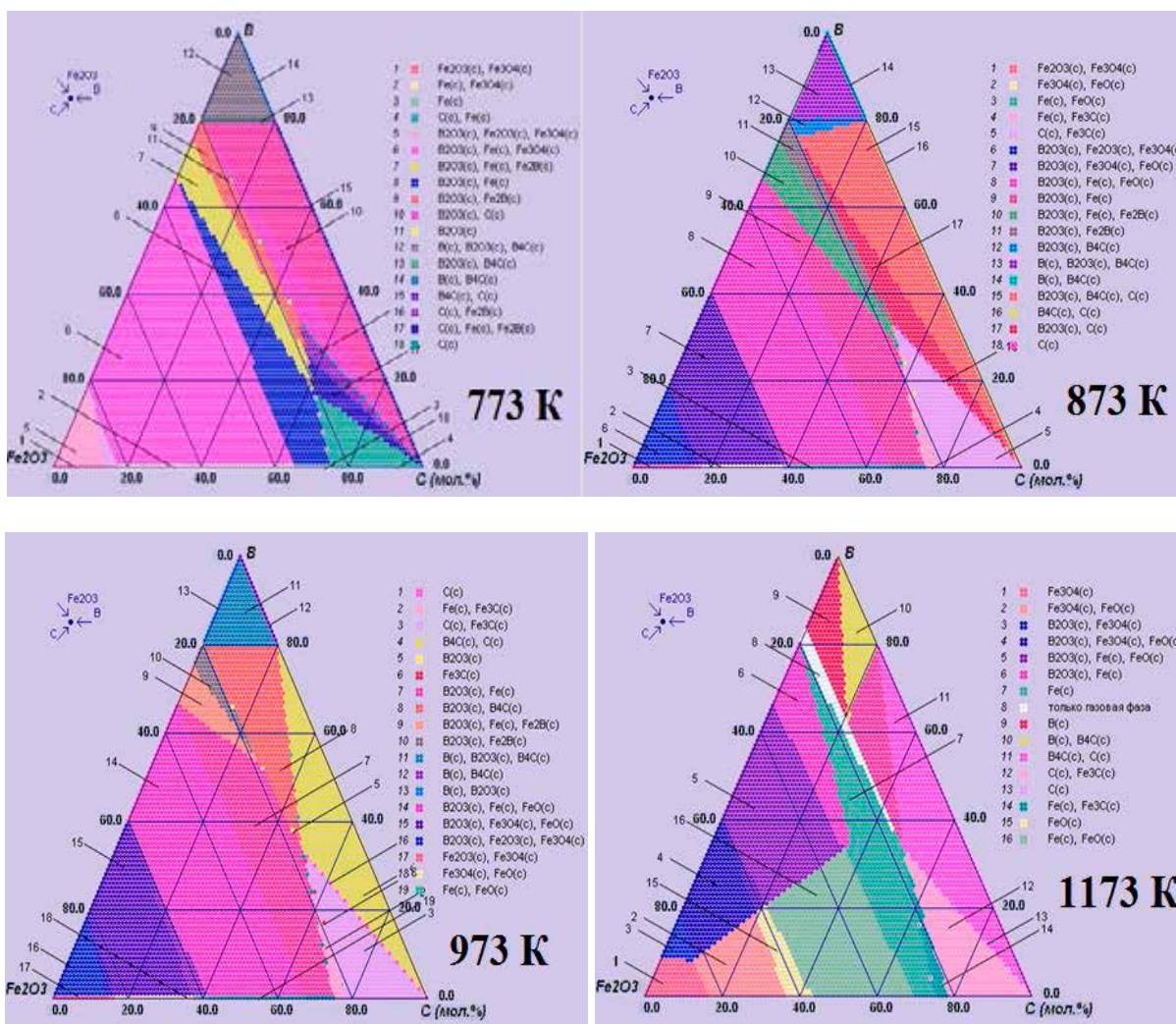


Рис.2. Изотермические разрезы в системе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B-C при давлении 10<sup>-3</sup> Па.

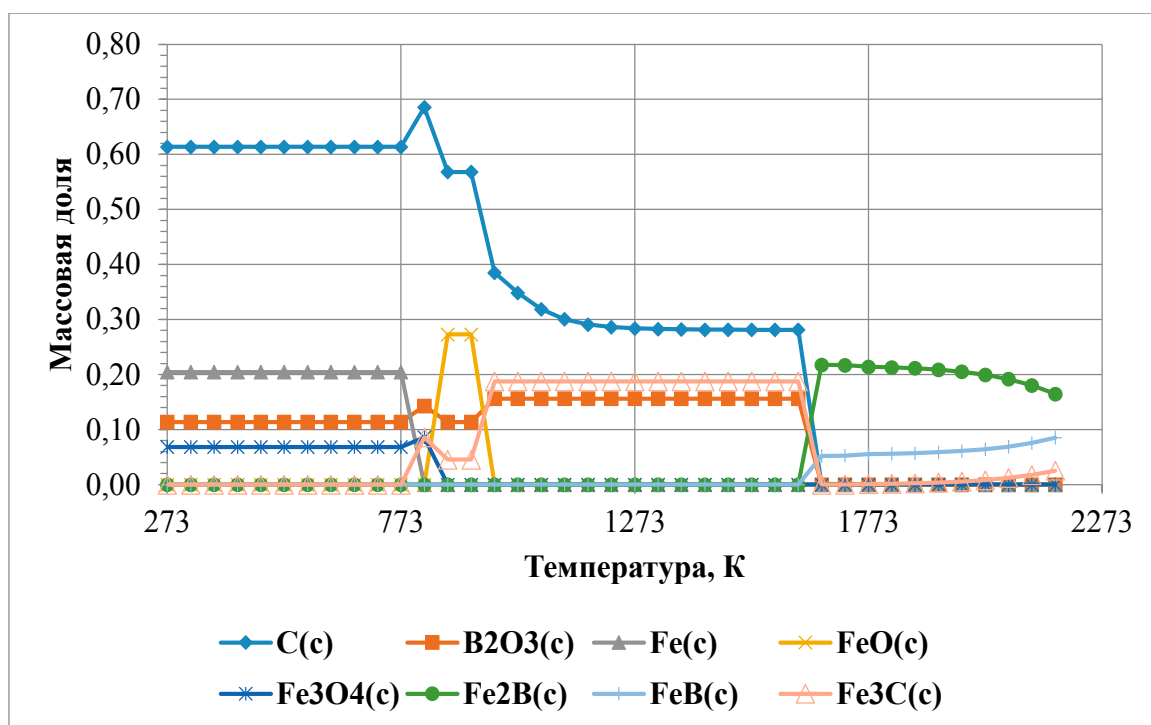


Рис.3. Состав конденсированной фазы в составе Fe<sub>2</sub>B (4Fe:2B:6C:3O<sub>2</sub>) при давлении 10<sup>5</sup> Па

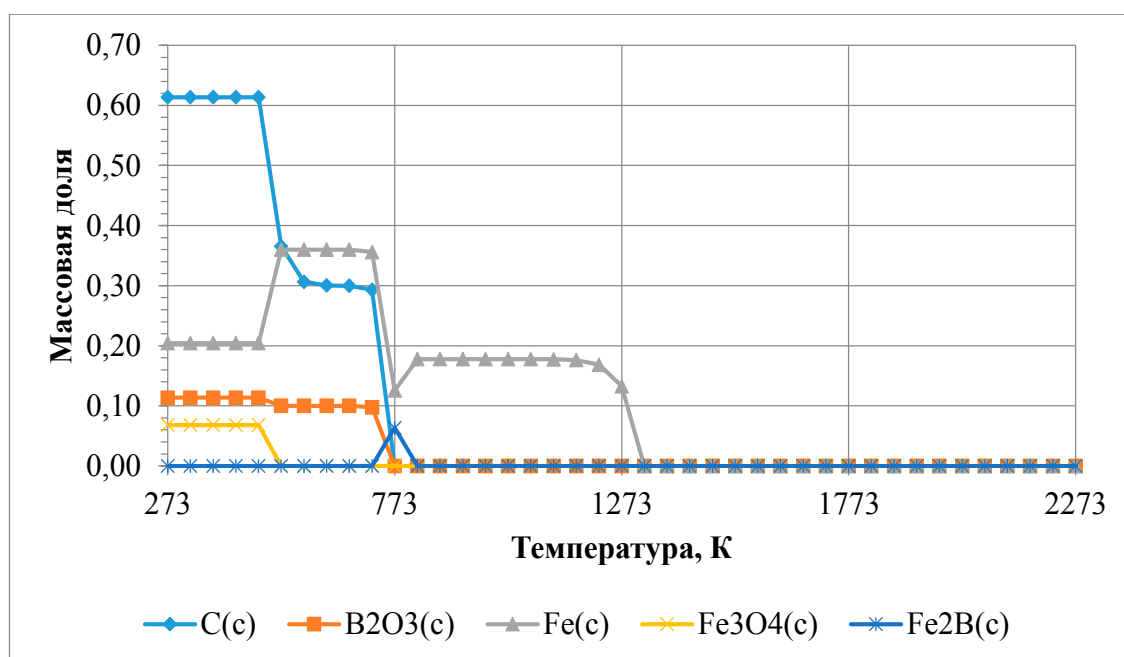


Рис.4. Состав конденсированной фазы в составе Fe<sub>2</sub>B (4Fe:2B:6C:3O<sub>2</sub>) при давлении 10<sup>3</sup> Па

**Электронно-лучевое борирование.** Для проведения эксперимента использовалась электронно-лучевая установка специальной конструкции [5], которая укомплектована мощной электронной пушкой на термокатодах ЭПА-60-04.2 с блоком управления БУЭЛ и высоковольтным выпрямителем В-ТПЕ-2-30к-2У ХЛ4. Электронная пушка ЭПА-60-04.2 содержит катодную камеру, высоковольтный ввод с защитным кожухом, вакуумный затвор. В пушке

используется вольфрамовый термокатод в форме диска диаметром 15 мм со сферической эмитирующей поверхностью.

В эксперименте использовались стальные образцы (Ст 3, 45) в виде цилиндров диаметром 15 мм и высотой 7 мм. На поверхность образца наносились реакционные обмазки различных стехиометрических составов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3B:3C, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2B:3C. При воздействии на реакционную обмазку высококонцентрированных потоков энергии

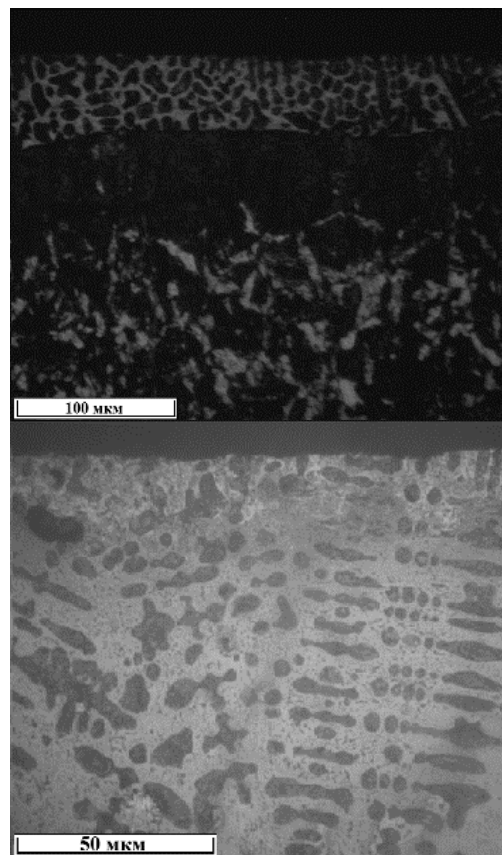
иницируется процесс СВС, который сопровождается выделением большого тепла. Электронно-лучевую обработку проводили в вакууме не выше  $2 \times 10^{-3}$  Па при удельной мощности электронного пучка  $W = 5.7 \times 10^2$  Вт/мм<sup>2</sup> (диаметр электронного луча  $d = 1$  мм) в течение 1-3 мин. В результате СВС образуются твердые продукты горения, в частности бориды железа. При давлении  $10^{-3}$  Па, температура образования боридов железа составляет около 800 К, что позволяет формировать слой не расплавляя поверхность стали, но при воздействии электронного пучка и выделения большого количества энергии при СВС, образуется тонкий слой (5-7 мкм) расплава на поверхности стали. В данный расплав внедряются твердые частицы боридов и равномерно распределяются по всему объему расплава. После прекращения воздействия электронным пучком начинается процесс кристаллизации, в результате которого формируется дендритообразная структура слоя. Дендриты растут вдоль отвода тепла перпендикулярно тепловым полям (рис 5). Слои имеют четкую границу между основой и самим слоем.

### Результаты и их обсуждение

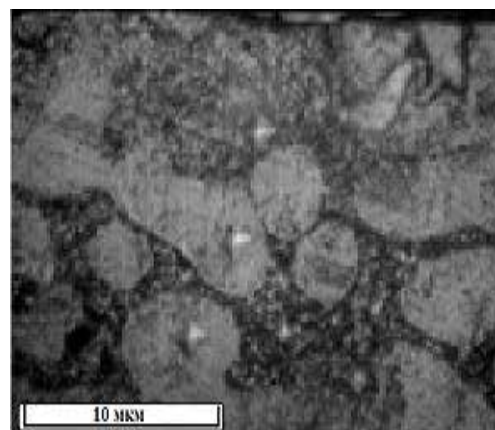
Исследование строения сформированных слоев подтвердило наплавленный характер формирования слоев на основе боридов железа. Микроструктура показывает характер кристаллизации боридного слоя. На фотографиях, сделанных с помощью микроскопа METAM PB-22 с программным комплексом NEXSYS Image Expert для обработки и анализа изображений, отчетливо видна граница между слоем и основой, а также наблюдается зона теплового воздействия электронного пучка. Толщина же всего слоя достигает 250 мкм.

Исследование микротвердости полученных слоев показывают, что наибольшей твердостью отличаются бориды FeB, их микротвердость составляет в среднем 1200-1500 МПа. Микротвердость боридов Fe<sub>2</sub>B – 1100-1300

МПа. Отдельные частицы, расположенные на поверхности слоя наиболее твердые, микротвердость которых достигает 3000-3500 МПа. Толщина этого слоя достигает 10 мкм (рис 4, б). Микротвердость измеряли при помощи микротвердомера ПМТ-3 по методу Виккерса (рис 6).



**Рис.5.** Микроструктура сформированных боридных слоев Fe<sub>2</sub>B из реакционных смесей Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3B:3C.



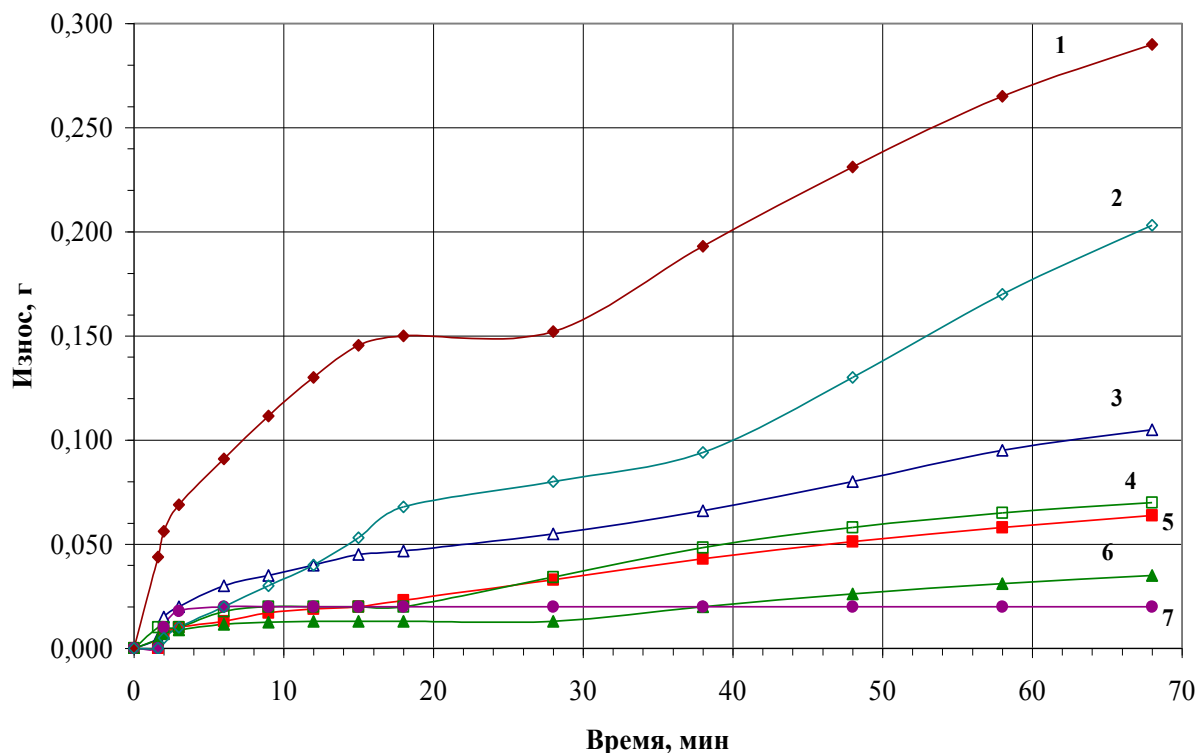
**Рис.6.** Исследование микротвердости сформированных боридных слоев.

На рисунке 7 представлен сравнительный анализ износостойкости поверхности стали 3 после различных методов обработки. Исследование износостойкости выполнены на машине трения ЛТС. Исследование



проводили в режиме «диск по колодке» при постоянной нагрузке ( $P=1.5$  кг) и постоянной скорости скольжения ( $v=0.2$

м/сек). Диск был изготовлен из углеродистой стали У8А и закален до 64 HRC.



**Рис.7.** Исследование износостойкости сформированных боридных слоев. Износ стали Ст3: 1 – исходный; 2- электронно-лучевая обработка (ЭЛО); 3- твердофазное борирование (ХТО); 4- твердофазное борирование+ЭЛО; 5- электронно-лучевое борирование; 6- FeB ( $Fe_2O_3+B+C$ ), 7- Fe<sub>2</sub>B ( $Fe_2O_3+B+C$ )

## Заключение

В данной работе представлена модель формирования боридов железа, проведен анализ тепловых процессов и рассмотрены фазовые равновесия в реакционных смесях, содержащих оксид железа  $Fe_2O_3$ , бор и углерод. Исследована и установлена последовательность химических реакций в процессе синтеза боридов, а именно «оксиды → карбиды → низшие бориды → высшие бориды». Преимуществом использования программы Terra в моделировании фазовых превращений при высоких температурах заключается в ее универсальном характере, который позволяет рассматривать и исследовать произвольные по химическому составу системы на основании только справочной информации о термодинамических и термодинамических свойствах индивидуальных веществ.

Также исследованы прочностные характеристики полученных слоев боридов

железа, которые констатируют увеличение на порядок микротвердости и износостойкости.

*Работа выполнена в рамках проекта программ фундаментальных исследований СО РАН №0336-2016-0005.*

## Список литературы

- [1] Дашев Д.Э., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н. // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Том 14, №3. С. 417–421.
- [2] Войнов Б.А. Износостойкие сплавы и покрытия. М.: Машиностроение, 1980, С. 41.
- [3] Трусов Б. Г. // Инженерный журнал: наука и инновации. 2012. №1 (1). С. 240-249.
- [4] Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. - М.: МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2013. 96 с.
- [5] Dashev D.E. et al. // Journal of Physics: Conference Series. 2015. Vol. 652. 012002.

# Электронно-ионно-плазменное модифицирование поверхностного слоя стали 20X13: структура и свойства

Ю.Ф. Иванов, О.В. Крысина, Е.А. Петрикова, А.Д. Тересов, В.В. Шугуров, О.В. Иванова<sup>1</sup>, А.А. Клопотов<sup>1</sup>

Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук  
Россия, 634055, Томск

<sup>1</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет  
Россия, 634002, Томск

e-mail: yufi55@mail.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-153-159

Выявлено, в результате исследования элементного и фазового состава, дефектной субструктуры, механических и трибологических свойств стали 20X13, легированной путем высокоскоростного плавления системы «пленка (сплав Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком, формирование в поверхностном слое структуры ячеистой кристаллизации альфа-железа, выделение по границам ячеек частиц карбидной фазы ZrC и Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, что в совокупности приводит к повышению твердости материала в 1,5 раза, модуля Юнга в 1,2 раза, износостойкости в 2,7 раза и снижению коэффициента трения в 2 раза. Установлено, что реализующиеся в результате облучения стали импульсным электронным пучком сверхвысокие скорости кристаллизации и охлаждения поверхностного слоя, накладывают существенные ограничения на фазообразование в исследованных в работе системах. А именно, выявлено преимущественное образование карбидных фаз, т.е. фаз, один из элементов которых (а именно, углерод) обладает высокой подвижностью в стали.

## Введение

На современном этапе развития техники и технологии для модифицирования поверхности металлов и сплавов предпочтение отдается методам, использующим в качестве теплового источника концентрированные потоки энергии (КПЭ): лазерные, ионные, ультразвуковые и другие. К настоящему времени наиболее развитыми являются лазерные технологии модифицирования поверхности металлов и сплавов [1]. Эффективным методом указанной структурно-фазовой модификации поверхностного слоя может быть облучение импульсным электронным пучком [2-4]. К настоящему времени в ИСЭ СО РАН созданы опытные установки, оснащенные электронными пушками, позволяющими проводить научные исследования при различных значениях плотности энергии в электронном пучке, длительности и количестве импульсов облучения [5-7].

К основным преимуществам импульсного электронно-пучкового облучения, по сравнению с традиционным видом воздействия концентрированным потоком энергии на поверхность -

лазерным, можно отнести значительно более высокий коэффициент полезного действия электронных источников, высокую эффективность энерговклада в поверхностный объем материала (малый коэффициент отражения электронов), возможность полного контроля и управления всеми параметрами облучения при высокой степени локализации энергии в поверхностном слое, значительно большую ( $\approx 10 \text{ см}^2$ ) площадь поверхности, обрабатываемой за импульс [7-10]. По сравнению с мощными ионными пучками [11-13], которые также могут использоваться для модификации поверхности материалов, низкоэнергетические ( $< 30 \text{ кэВ}$ ) плотные электронные пучки генерируются с существенно более высоким коэффициентом полезного действия ( $\approx 90 \%$ ) в частотно-импульсном (до  $10 \text{ с}^{-1}$ ) режиме при меньших (на порядок величины) ускоряющих напряжениях и не требуют создания специальной радиационной защиты, так как сопутствующее рентгеновское излучение экранируется стенками рабочей вакуумной камеры. Высокая энергетическая эффективность, более высокая однородность плотности энергии по сечению потока,



хорошая воспроизводимость импульсов и высокая частота их следования выгодно отличают импульсные электронные пучки также и от импульсных потоков низкотемпературной плазмы при потенциальном использовании тех и других в технологических целях [11, 12, 14, 15].

Физическая основа метода электронно-пучковой обработки состоит в реализации условий сверхвысоких скоростей нагрева (до  $10^6$  град/с) поверхностного слоя до закритических температур (расплав, испарение) и в формировании в поверхностном слое предельных градиентов температуры ( $10^7$ - $10^8$  град/м), обеспечивающих охлаждение поверхностного слоя за счет теплоотвода в основной объем материала со скоростью  $10^4$  -  $10^6$  град/с. В результате в поверхностном слое во временном пределе одиночного импульса облучения создаются условия образования сильно возбужденного состояния компонентов материала, межфазного взаимодействия компонентов по неравновесным диаграммам состояния. Высокоскоростное охлаждение фиксирует в поверхностном слое материала неравновесное структурно-фазовое состояние (зачастую наноструктурное, реже, аморфное), которое характеризуется повышенными значениями плотности дефектов материала, высоким градиентом концентрации легирующих элементов, высокими значениями дисперсности компонентов композиции, более упорядоченным характером распределения компонентов композиции в объеме материала и т.п.

Целью настоящей работы является обнаружение и анализ закономерностей структурно-фазовых превращений, имеющих место при плавлении системы «пленка/подложка» интенсивным импульсным электронным пучком.

### Материал и методики эксперимента

В качестве модифицируемого материала использовали образцы стали 20X13 (0.25C; 13 Cr; 0.6 Si; 0.6 Mn; 0.6 Ni; <0.025 S; <0.03 P; остальное Fe, вес. %)

[16]. Образцы имели форму пластинок размерами (10x10x5) мм<sup>3</sup>, механически полированных с одной стороны. Формирование поверхностного сплава осуществляли в едином вакуумном цикле на установке «КОМПЛЕКС» [17]. На первом этапе электродуговым распылением катода, полученного методами порошковой металлургии, на поверхность образцов стали напыляли пленку состава Zr-6 ат.% Ti-6 ат.% Cu толщиной 0,5 мкм. Для формирования поверхностного сплава на втором этапе систему «пленка (сплав Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка» облучали интенсивным импульсным электронным пучком. Режимы облучения: плотность энергии в импульсе – (20, 30, 40) Дж/см<sup>2</sup>; длительность импульсов – 200 мкс; количество импульсов – 3. Режимы облучения были выбраны исходя из результатов расчета температурного поля, формирующегося в поверхностном слое стали 20X13 при облучении в одноимпульсном режиме обработки электронным пучком [9]. Механические испытания модифицированной поверхности осуществляли, определяя микротвердость (прибор ПМТ-3, метод Виккерса) при нагрузках на индентер 0,2 Н и 0,5 Н. Трибологические испытания модифицированной поверхности осуществляли на трибометре «CSEM Tribometer High Temperature S/N 07-142», CSEM Instruments, Швейцария; скорость износа оценивали по площади поперечного сечения трека износа, используя 3D-профилометр MICRO MEASURE 3D station французской фирмы STIL. Дефектную структуру материала изучали методами оптической (микроскоп «Микровизор металлографический  $\mu$ Vizo - MET-221»), сканирующей (сканирующий электронный микроскоп SEM-515 "Philips") и просвечивающей дифракционной (электронный микроскоп ЭМ-125) электронной микроскопии. Элементный состав поверхностного слоя определяли методами микрорентгеноспектрального анализа (микроанализатор EDAX ECON IV, являющийся приставкой к электронному сканирующему микроскопу SEM-515 «Philips»). Анализ фазового состава и состояния кристаллической решетки поверхностного слоя выполняли методами

дифракции рентгеновских лучей (дифрактометр XRD-7000s, Shimadzu, Япония).

### Результаты эксперимента и их обсуждение

По данным дифракционной электронной микроскопии сталь 20X13 в исходном состоянии являлась поликристаллическим агрегатом, средний размер зерен которого 19 мкм. Внутри и по границам зерен располагались глобулярные частицы карбида типа  $M_{23}C_6$  ( $(Fe, Cr)_{23}C_6$ ). Размеры частиц изменялись в пределах (0,15-0,35) мкм. Частицы карбидной фазы являлись монокристаллами и практически не содержали дислокационной субструктуры.

В результате облучения системы «пленка (сплав Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка» (не зависимо от плотности энергии пучка электронов) формируется структура двух морфологически различных типов. А именно, области со структурой ячеистой кристаллизации (рис. 1, а) и области со структурой дендритной кристаллизации (рис. 1, б). Формирование двух типов кристаллизации свидетельствует о разной скорости охлаждения материала: структура дендритной кристаллизации формируется при меньшей скорости охлаждения, по сравнению со структурой ячеистой кристаллизации. Различие в скорости охлаждения может быть обусловлено неоднородностью напыляемой пленки (наличие капельной фракции), как по толщине, так и по элементному составу.

Элементный состав поверхностного слоя системы «пленка/подложка» изучали методами микрорентгеноспектрального анализа. В результате выполненных исследований выявлены капли субмикронных размеров, обогащенные титаном или цирконием. Установлено, что увеличение плотности энергии пучка электронов приводит к снижению в поверхностном слое концентрации напыляемых элементов. Последнее очевидно обусловлено диффузией элементов напыленной пленки в объем поверхностного слоя образцов стали и

однозначно свидетельствуют о формировании поверхностного сплава при облучении системы «пленка (сплав Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком.

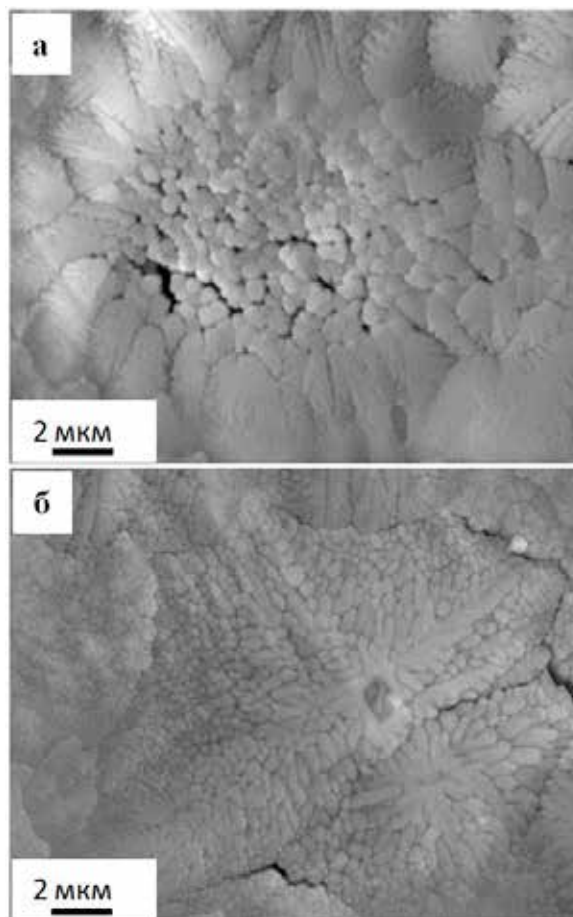


Рис. 1. Структура системы «пленка (сплав Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка», облученной интенсивным импульсным электронным пучком при плотности энергии пучка электронов (а) 20 Дж/см<sup>2</sup>, (б) 40 Дж/см<sup>2</sup>. Сканирующая электронная микроскопия.

Установлено, что в результате легирования стали элементами пленки (Zr-Ti-Cu) в поверхностном слое, не зависимо от параметров облучения электронным пучком, формируется поликристаллическая структура на основе  $\alpha$ -железа. Границы зерен имеют волнистый рельеф, что свидетельствует о незавершенности процесса рекристаллизации модифицированного слоя. Последнее может быть связано со сверхвысокими скоростями охлаждения материала, обработанного импульсным электронным пучком.

Субструктура зерен представлена ячейками кристаллизации, характерное изображение которых приведено на рис. 2, а. Средние размеры ячеек кристаллизации существенным образом зависят от параметров облучения и увеличиваются от

150 нм при  $E_s = 20 \text{ Дж/см}^2$  до 370 нм при  $E_s = 40 \text{ Дж/см}^2$ . Очевидно, что причиной роста ячеек кристаллизации является снижение скорости охлаждения материала при увеличении плотности энергии пучка электронов. Переходный слой (слой термического влияния) имеет мартенситную структуру и сформирован мартенситом пластинчатой (двойниковый, низкотемпературный [18, 19]) морфологии (рис. 2, б).

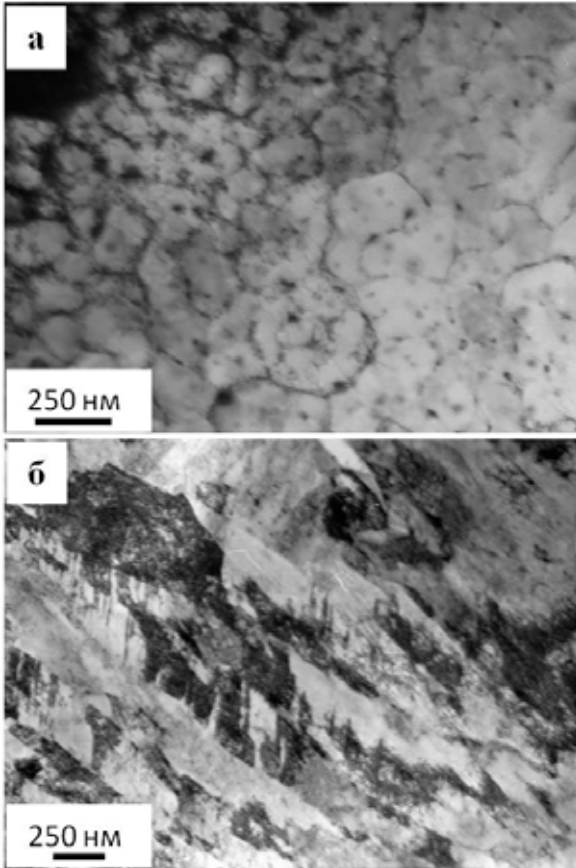


Рис. 2. Структура системы «пленка (сплав Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка», облученной интенсивным импульсным электронным пучком при плотности энергии пучка электронов 20 Дж/см<sup>2</sup>. Просвечивающая электронная микроскопия.

Вдоль границ и в стыках границ ячеек кристаллизации располагаются частицы второй фазы (рис. 2, а). Методами темнопольного анализа с последующим индентификацией соответствующих микроэлектроннограмм было установлено, что частицы второй фазы являются карбидом циркония состава ZrC (рис. 3). Частицы карбида циркония имеют преимущественно округлую форму. Средние размеры частиц увеличиваются от (10-15) нм при  $E_s = 20 \text{ Дж/см}^2$  до (30-40)

нм при  $E_s = 40 \text{ Дж/см}^2$ .

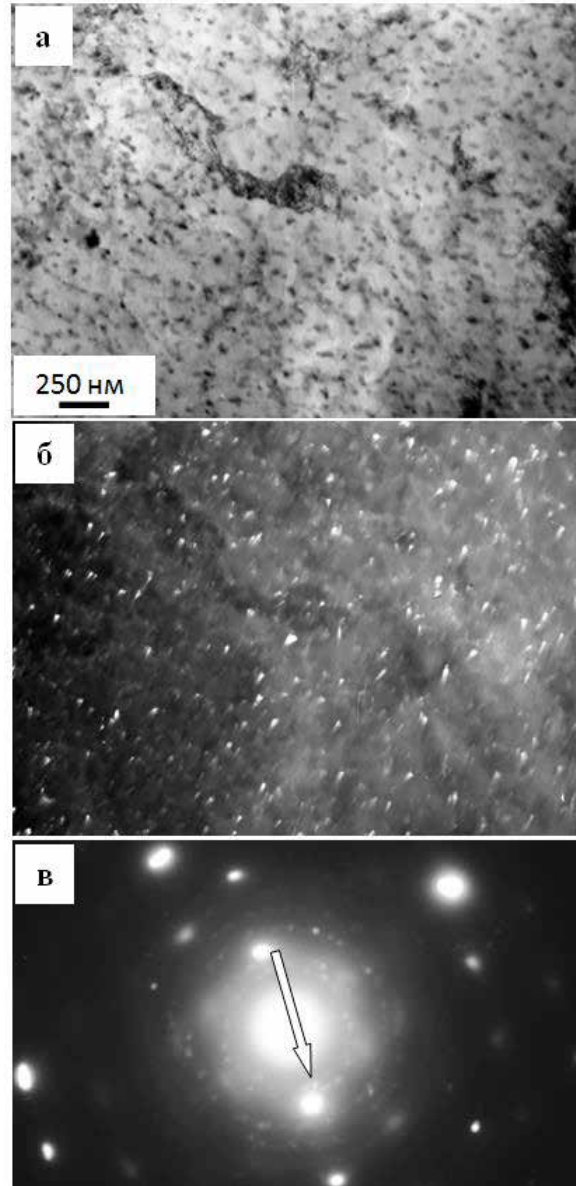


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры ячеистой кристаллизации, формирующейся при облучении системы «пленка (сплав Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком при  $E_s = 20 \text{ Дж/см}^2$ ; а – светлое поле; б – темное поле, полученное в рефлексе [111]ZrC; в – микроэлектроннограмма (стрелкой указан рефлекс, в котором получено темное поле).

После облучения системы «пленка (сплав Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком при плотности энергии пучка  $E_s = 40 \text{ Дж/см}^2$  в структуре ячеистой кристаллизации, наряду с частицами карбида циркония, выявляются частицы карбидной фазы на основе хрома, а именно карбиды состава  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и  $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$ . Частицы имеют округлую форму, размеры их изменяются в пределах от 40 нм до 60 нм.

Таким образом, выполненные

исследования системы «пленка (сплав Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка», облученной интенсивным импульсным электронным пучком, выявили, во-первых, формирование поверхностного сплава, концентрация легирующих элементов (Zr, Ti, Cu) которого снижается с ростом плотности энергии пучка электронов; во-вторых, образование структуры ячеистой кристаллизации, в-третьих, формирование подслоя с закалочной структурой (пластинчатый низкотемпературный мартенсит), в-четвертых, протекание распада твердого раствора с формированием частиц карбида циркония и карбидов хрома.

Основными элементом поверхностного легированного слоя стали 20X13 являются Fe, Cr, C и Zr. Анализ диаграмм состояния системы Fe-Cr-Zr, Fe-Zr-C, Cr-Zr-C и Fe-Cr-C, полученных в равновесных условиях [20-26], позволяет рассмотреть вопрос о влиянии скорости охлаждения материала на фазовые превращения, инициированные облучением интенсивным импульсным электронным пучком системы «пленка (сплав Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка».

В системе Cr-Zr-C при термической обработке могут формироваться карбиды хрома ( $Cr_{23}C_6$ ,  $Cr_7C_3$  и  $Cr_3C_2$ ) и циркония ZrC; интерметаллид состава  $ZrCr_2$ ; тройные соединения типа  $C_{1-x}Cr_{1-y}Zr_{x+y}$  не выявлены. В системе Fe-Zr-C могут формироваться карбиды железа ( $Fe_3C$  и  $Fe_7C_3$ ,  $Fe_2C$ ) и циркония; соединения циркония с железом состава  $Fe_2Zr$ ,  $FeZr_2$  и  $FeZr_3$ ; трехкомпонентные соединения не обнаружены. В системе Fe-Cr-C могут формироваться карбиды железа и хрома, в которых атомы железа и хрома могут взаимно замещаться (соединения типа  $(Fe, Cr)_{23}C_6$ ); соединение хрома с железом состава  $\sigma$ -CrFe и метастабильная фаза  $Cr_{14}Fe_{29}C_7$ . В системе Fe-Cr-Zr, кроме двойных, указанных выше, могут формироваться тройные соединения состава  $\alpha$ -Zr( $Cr_{1-x}Fe_x$ )<sub>2</sub>,  $\beta$ -Zr( $Cr_{1-x}Fe_x$ )<sub>2</sub> и  $\gamma$ -Zr( $Cr_{1-x}Fe_x$ )<sub>2</sub>.

Анализируя результаты, полученные при исследовании системы «пленка (сплав

Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка», облученной интенсивным импульсным электронным пучком в режиме плавления, методами дифракционной электронной микроскопии, и результаты анализа диаграмм состояния, можно констатировать, что сверхвысокие скорости охлаждения, реализующиеся при обработке материала интенсивным импульсным электронным пучком, позволяют формироваться в поверхностном слое материала лишь карбидным фазам, т.е. фазам, один из элементов которых (а именно, углерод) обладает высокой подвижностью в стали. Соединения интерметаллидного типа или фазы Лавеса при выполненных нами исследованиях не выявлены.

Выполнены механические (определяли микротвердость легированного слоя) и трибологические (определяли коэффициент трения и коэффициент износа) испытания модифицированного слоя стали 20X13. Показано, что наиболее хорошие результаты получены при кратном облучении образцов интенсивным импульсным электронным пучком ((40 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп.) + (40 Дж/см<sup>2</sup>, 50 мкс, 1 имп.)) – твердость поверхностного слоя повышается в 1.5 раза; износостойкость – в 2.7 раза; коэффициент трения снижается в 2 раза. Это обусловлено, как показали представленные выше результаты структурно-фазовых исследований, (1) формированием поверхностного сплава, твердый раствор которого обогащен атомами пленки (цирконий, титан, медь) и хрома, (2) образованием структуры ячеистой кристаллизации, (3) формированием подслоя с закалочной структурой (пластинчатый низкотемпературный мартенсит), (4) протеканием распада твердого раствора с образованием наноразмерных частиц карбида циркония ZrC и карбида хрома состава  $Cr_{23}C_6$ .

## Заключение

1. Показано, что облучение системы «пленка (сплав Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком сопровождается, во-первых, сформированием поверхностного сплава, концентрация легирующих элементов

(Zr, Ti, Cu) которого снижается с ростом плотности энергии пучка электронов; во-вторых, образованием структуры ячеистой кристаллизации, в-третьих, формированием подслоя с закалочной структурой (пластинчатый низкотемпературный мартенсит), в-четвертых, протеканием распада твердого раствора с выделением частиц карбида циркония и карбидов хрома. Выявлено повышение механических и трибологических свойств модифицированного слоя, наблюдающееся при двойном облучении системы «пленка (сплав Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком.

2. Выполнен анализ фазовых диаграмм превращений, протекающих в равновесных условиях в системах Fe-Cr-C; Fe-Zr-C; Cr-Zr-C; Fe-Cr-Zr. Установлено, что сверхвысокие скорости охлаждения, реализующиеся при облучении стали интенсивным импульсным электронным пучком, накладывают определенные ограничения на фазообразование в указанных системах. Методами дифракционной электронной микроскопии выявлено формирование в поверхностном слое материала преимущественно карбидных фаз, т.е. фаз, один из элементов которых (а именно, углерод) обладает высокой подвижностью в стали. Соединения интерметаллидного типа и фазы Лавеса при выполненных нами исследованиях не выявлены.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 16-43-700659 p\_a\_Сибирь).

## Литература

[1] Григорьянц А.Г., Шиганов И.Н., Мисюров А.И. Технологические процессы лазерной обработки. - М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006. - 664 с.

[2] Воздействие мощного кратковременного электронного потока на металл / Р.Б. Бакшт, Г.А. Месяц, Д.И. Проскуровский и др. В сб.: "Разработка и применение источников интенсивных электронных пучков". - Новосибирск: Наука, 1976. - С.141-153.

[3] Коваль Б.А., Месяц Г.А., Озур Г.Е. и др. Генерация сильноточных наносекундных низкоэнергетичных электронных пучков // Письма в ЖТФ. - 1981. - Т.14, №5. - С.413-416.

[4] Engelko V., Mueller G., Bluhm H. Influence of particle fluxes from target on characteristics of intense electron beams // Vacuum. – 2001. – V.62/2-3. – P.97-103.

[5] Назаров Д.С., Озур Г.Е., Проскуровский Д.И. Генерация низкоэнергетичных сильноточных электронных пучков в пушке с плазменным анодом // Изв. ВУЗов. Физика. – 1994. – №3. – С. 100-114.

[6] Devyatkov V.N., Koval N.N., Schanin P.M., Grigoryev V.P., Koval T.B. Generation and propagation of high-current low-energy electron beams // Laser and Particle Beams. – 2003. – V.21. – P. 243-248.

[7] Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н. Низкоэнергетические электронные пучки субмиллисекундной длительности: получение и некоторые аспекты применения в области материаловедения – Гл.13 в книге «Структура и свойства перспективных металлических материалов». – С. 345-382 / Под общ. ред. А.И. Потеева. – Томск: Изд-во НТЛ, 2007. – 580 с.

[8] Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке // Известия ВУЗов. Физика. – 2008. – Т. 51. - № 5. – С. 60-70.

[9] Эволюция структуры поверхностного слоя стали, подвергнутой электронно-ионно-плазменным методам обработки / под общ. ред. Н.Н. Ковалю, Ю.Ф. Иванова. – Томск: Изд-во НТЛ, 2016. – 304 с.

[10] Электронно-ионно-плазменная модификация поверхности цветных металлов и сплавов / под общ. ред. Н.Н. Ковалю, Ю.Ф. Иванова. – Томск: Изд-во НТЛ, 2016. – 312 с.

[11] Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов: Монография / К.К. Кадыржанов, Ф.Ф. Комаров, А.Д. Погребняк и др. - М.: Изд-во МГУ, 2005. – 640 с.

[12] Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов: Учебник / В.А. Грибков, Ф.И. Григорьев, Б.А. Калинин и др. - М.: Круглый стол, 2001. –

528 с.

[13] Remnev G.E., Isakov I.F., Opekunov M.S., Matvienko V.M., Ryzhkov V.A., Struts V.K., Grushin I.I., Zakoutayev A.N., Potyomkin A.V., Tarbokov V.A., Pushkaryov A.N., Kutuzov V.L., Ovsyannikov M. Yu. High intensity pulsed ion beam sources and their industrial applications // Surf. Coat. Technol. – 1999. - V. 114. - P. 206-212.

[14] Углов В.В., Анищик В.М., Стальмошенок Е.К. и др. Поверхностная обработка инструментальных сталей плазменными потоками квазистационарного ускорителя // Физика и химия обработки материалов. - 2004. - №5. - С. 44-49.

[15] Uglov V.V., Cherenda N.N., Anishchik V.M., Stalmashonak A.K., Kononov A.G., Petuhov Yu.A., Astashynski V.M., Kuzmitski A. M. Surface alloying of metals using a quasi-stationary plasma accelerator // J. High Temp. Mater. Proces. – 2007. - V.11, №3. - P. 383-392.

[16] Марочник сталей и сплавов / Под ред. В.Г. Сорокина. – М.: Машиностроение, 1989. – 640 с.

[17] Ivanov Yu.F., Krysina O.V., Petrikova E.A., Teresov A.D., Shugurov V.V., & Tolkachev O.S. Complex Electron-ion Plasma Treatment of Titanium: Methods, Structure, Properties // High Temperature Material Processes. – 2017. – V. 21(1). – P. 53–64.

[18] Курдюмов В.Г., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. – М.: Наука, 1977. – 236 с.

[19] Иванов Ю.Ф., Корнет Е.В., Козлов Э.В., Громов В.Е. Закаленная конструкционная сталь: структура и механизмы упрочнения. – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2010. – 174 с.

[20] Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. - М.: Машиностроение, 1996-2000. – Т. 1-3.

[21] Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов. - М.: Металлургия, 1988. - 319 с.

[22] Jiang M., Oikawa K., Ikeshoji T., Wulff L. and Ishida K. Thermodynamic Calculations of Fe-Zr and Fe-Zr-C Systems //

Journal of Phase Equilibria. – 2001. - V. 22, - №4. - P. 406-417.

[23] Malakhova T.O. Study of Phase Diagrams of the Zirconium Part of the Zr-Fe, Zr-Cr-Fe and Zr-Cr-Cu Systems // Splavy At. Energ. – 1979. - P. 123-130.

[24] Kuranaka S., Gamo T., Morita Y. Powder X-ray Diffraction under a High Pressure Hydrogen Atmosphere for Zr-Cr Based Laves Phase Alloys // J. Alloys Compd. - 1997 – V. 253-254. – P. 268-271.

[25] Svechnikov V.N., Markiv V.Ya., Petkov V.V. Interaction of the Intermetallide  $ZrCr_2$  with Certain Compounds of Zirconium with Iron, Cobalt and Nickel // Akad. Nauk Ukr. SSR, Metallofizika. – 1972. – V. 42. – P. 112-117.

[26] Soubeyroux J.L., Bououdina M., Fruchart D., Pontonnier L. Phase Stability and Neutron Diffraction Studies of Laves Phases  $Zr(Cr_{1-x}Mx)_2$  with  $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$  and  $0 < x < 0.2$  and their Hydrides // J. Alloys Compd. – 1995. – V. 219. – P. 48-54.



# Синтез углеродных наномодификаторов в плазме дугового разряда и структурообразование композиционных морозостойких материалов для гражданского, дорожного и промышленного строительства

А.П. Семенов<sup>1</sup>, Б.О.Цыренов<sup>1</sup>, Л.А.Урханова<sup>2</sup>, И.А. Семенова<sup>1</sup>, Н.Н.Смирнягина<sup>1</sup>, Д.Э.Дашеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физического материаловедения СО РАН

670047 Улан-Удэ, Россия

e-mail: semenov@pres.bscnet.ru; alexandersemenov@mail.ru

<sup>2</sup>Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления

670033 Улан-Удэ, Россия

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-160-167

Рассмотрен синтез углеродных наномодификаторов (УНМ) в плазме дугового разряда в атмосфере гелия. Представлены модельные и методологические основы получения композиционных морозостойких строительных материалов для гражданского, дорожного и промышленного строительства с использованием УНМ в условиях Крайнего Севера и Арктики. Особое внимание уделено управлению процессами структурообразования и, соответственно, физико-механическими свойствами и эксплуатационными характеристиками строительных материалов с использованием углеродных наномодификаторов (углеродных конденсатов (сажи), содержащей до 10-12% смеси фуллеренов C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> и фуллеритов) с целью получения строительных материалов с улучшенными деформативно-прочностными и эксплуатационными свойствами.

## Введение

Общеизвестно, применение фуллеренов обеспечивает улучшение эксплуатационных характеристик транспортных средств и других специальных механизмов. Получение новых композиционных материалов электротехнического назначения, оптического и радиоэлектронного противодействия. Создание материалов и микроэлектронных изделий специального назначения. Разработка новых технологий в медицине (ранозаживляющие повязки). Фуллерены – значительный антиоксидант.

Углеродные наномодификаторы (фуллерены) характеризуются физическими свойствами: плотность 1,65-1,72 г/см<sup>3</sup>, ширина запрещенной зоны ~ 1,5-1,8 эВ, сродство к электрону 2,65 эВ, потенциал ионизации 7,61 эВ, работа выхода 4,7 эВ, диэлектрическая постоянная 4,0-4,5.

Особый интерес представляет модификация строительных материалов (бетона) [1-4] углеродными наномодификаторами (фуллереновыми смесями) при их малых дозах, с целью улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств (прочность, морозоустойчивость), создание с

уникальными свойствами новых конструкционных материалов (асфальтобетона) [5-8] для использования в строительстве инженерно-технических сооружений.

Так, модификация цементных композитов [1] путем активации воды затворения углеродными наночастицами, полученными при дуговом испарении, в наибольшей мере проявляется при концентрации фуллероидного материала в интервале 10<sup>-6</sup>-10<sup>-4</sup> объемных %. В этом же диапазоне введения наномодификатора наблюдается наибольший прирост физико-механических показателей цементных композитов.

Опыт применения углеродных наномодификаторов в технологии цементных композитов показывает, что их эффект зависит от вида, используемого наномодификатора. Это связано с тем, что при различных способах и условиях получения углеродных наночастиц изменяются их форма и размеры, содержание в полученной смеси фуллеренов и углеродных нанотрубок.

Учитывая, что введение углеродных наномодификаторов приводит к

значительному эффекту улучшения основных свойств бетона представляет интерес исследование возможности использования углеродного наномодификатора, в частности, полученного плазмохимическим способом [9]. Данный способ получения углеродных наномодификаторов является эффективным, поскольку позволяет получить до 10-12% смеси фуллеренов в синтезируемом углеродном конденсате (саже).

При введении в цементную матрицу углеродного наномодификатора изменяется фазовый состав, структура и физико-механические свойства цементного камня. Углеродный наномодификатор влияет на структуру воды затворения, создавая вокруг своих частиц направленно ориентированные гидратные оболочки, которые приводят к изменению реологических характеристик цементной пасты. Кроме того, частицы углеродного наномодификатора служат в качестве центров кристаллизации продуктов гидратации цемента, что ускоряет процессы гидратации и твердения цемента, особенно в начальные сроки твердения.

## 1. Методика эксперимента

Синтез исходной фуллереновой смеси проводился в установке (плазмохимическом реакторе) разработки Института физики им. Л.В.Киренского СО РАН (Красноярск) рис. 1 [9,10]. Установка ранее нами успешно апробирована для синтеза фуллереновой смеси при препарировании мишеней, при синтезе покрытий производных фуллеренов распылением ионным пучком [11] и испарением электронным пучком [12,13].

Установка рис. 1 содержит охлаждаемую водой камеру, в которой происходит плазменный синтез. К нижней и верхней части камеры через фланцы крепятся азотные ловушки. В корпусе камеры предусмотрены смотровые окна для визуального наблюдения. Крышка камеры съемная. К нижней съемной части камеры подсоединены штоки с системой, обеспечивающей их перемещение по мере выгорания стержней и системой

согласования с нагрузкой. Синтезированный углеродный конденсат собирается со стенок камеры в накопителе. Камера располагается на стойке. Электрическое питание установки осуществляется от генератора напряжения ВБГ-16, с номинальной мощностью 16 кВт. Максимальный ток эрозии графитовых стержней 160 А. Среднее время синтеза 10 мин.



Рис. 1. Общий вид установки (плазмохимического реактора)

В основе работы установки лежит эрозия графитовых электродов рис. 2 в плазме дугового разряда рис. 3. Разряд инициируется при давлении  $10^5$  Па путем пропускания через электроды тока частотой 44 либо 66 кГц. Эрозия стержней происходит в замкнутом герметичном объеме, заполненном гелием [14].

В экспериментах использованы: портландцемент (ПЦ) ООО «Тимлюйский цементный завод» - ЦЕМ I 32.5Н, кварц-полевошпатовый песок (содержание кварца – 65,6 мас. %, полевых шпатов – 27,4 мас. %) с

модулем крупности  $M_{кр} = 2,3$  (исходный ПЦ содержит следующие минералы, масс. %:  $3CaO \cdot SiO_2 : 2CaO \cdot SiO_2 : 3CaO \cdot Al_2O_3 : 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 : MgO : SO_3 = 65 : 13 : 6 : 13 : 1,06 : 1,94$ ); щебень карьера ОАО «Горняк» фракции 5-20 мм; углеродный конденсат (сажа) УНМ, полученный в плазмо-химическом реакторе, рис. 1.



Рис. 2. Графитовые электроды



Рис. 3. Плазма дугового разряда

Бетонная смесь приготавливалась в смесителе бетона принудительного действия. Для определения физико-механических свойств модифицированных бетонов образцы бетонов изготавливали в зависимости от вида испытаний. Образцы твердели в нормальных условиях при температуре  $20 \pm 2^\circ C$  и влажности 95-98% в гидравлической ванне затвора и были испытаны по истечении 1, 3, 7 и 28 суток.

Испытание образцов бетонов проводилось с использованием стандартных методик, соответствующих требованиям нормативной документации, принятой в Российской Федерации.

Для равномерного распределения УНМ в воде использовался ультразвуковой диспергатор, имеющий следующие характеристики: рабочая частота 43-45 кГц, мощность 30 Вт. Показатели электропроводности и водородного показателя рН модифицированной воды, были определены на приборах - кондуктометре HM Digital Aquapro, рН-метре Pen type рН-009. Рентгенофазовый анализ (РФА) модифицированного ПЦ выполнен на дифрактометре Phaser D2 фирмы Bruker на  $Cu_{k\alpha}$ -излучение. Микроструктуру цементного камня изучали на сканирующем электронном микроскопе LEO-1430VP (Carl Zeiss, Германия) с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 (Oxford Instruments, Великобритания). Анализ распределения частиц УНМ проводили на комплексе оборудования для исследования субмикросистем Maivern Zetasizer Nano ZSP.

## 2. Результаты и обсуждение

Из полученной сажи (углеродного конденсата, содержащего 10-12% фуллеренов) бензолом были выделены фуллерены. Фуллереновая смесь в долевом соотношении содержала 0,8  $C_{60}$ , 0,15  $C_{70}$ , 0,04 высших фуллеренов и 0,01 оксидов  $C_{60}O$  и  $C_{70}O$  [11-13]. На рис. 4 представлен спектр комбинационного рассеяния исходной смеси фуллеренов.

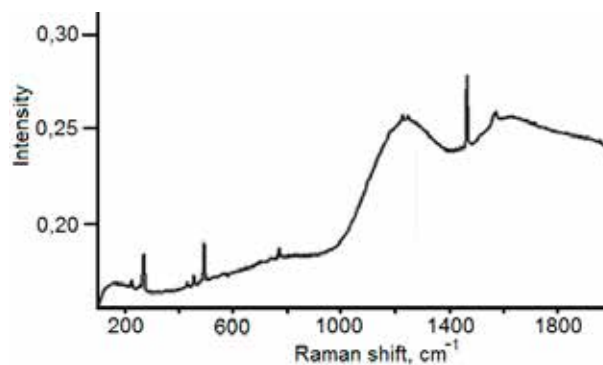


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния выделенной смеси фуллеренов

Анализ КР-спектров (КР-спектрометр RFS 100) показал, смесь фуллеренов имеет все полосы колебаний молекул фуллеренов. В спектре комбинационного рассеяния рис. 4

наблюдаются наиболее интенсивные линии фуллеренов  $C_{60}$  ( $495\text{ см}^{-1}$ ,  $1468\text{ см}^{-1}$ ) и  $C_{70}$  ( $271\text{ см}^{-1}$ ), что подтверждает их присутствие. Широкие линии можно объяснить присутствием в веществах высших фуллеренов. На рентгенограмме рис. 5, в смеси фуллеренов после выделения обнаруживаются фуллериты  $C_{60}$  (молекулярные кристаллы) с гранецентрированной кубической решеткой  $Fm\bar{3}m$  и постоянной решетки  $1,4166\text{ нм}$ .

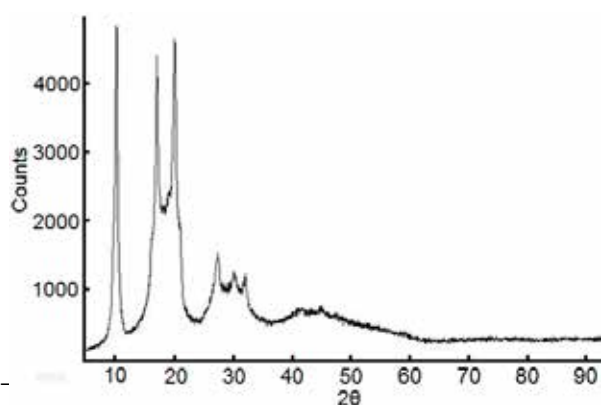


Рис. 5. Рентгенограмма порошка выделенной смеси фуллеренов

Частицы углеродного наномодификатора, обладая большой поверхностной энергией, проявляют повышенную склонность к агломерации [15]. Размер агломератов может достигать несколько микрометров. Поэтому представляется крайне важным равномерное объемное распределение УНМ [16]. Для улучшения равномерного распределения агломератов УНМ в цементе была использована ультразвуковая обработка воды затворения, которая основана на использовании эффекта кавитации, и введение супер- и гиперпластификаторов в качестве диспергирующих агентов (суперпластификаторы Sika ViscoCrete 5 neu<sup>®</sup> и С-3<sup>®</sup>).

Оптимальное время обработки воды с добавкой УНМ и оценка эффективности равномерного распределения добавки определялось по показателю электропроводности и водородного показателя рН модифицированной воды.

Анализ результатов показал, что повышение удельной электропроводности

и снижение водородного показателя активированной воды с УНМ свидетельствуют о взаимодействии молекул воды с наночастицами, что приводит к образованию в водной среде новой структуры, при этом пространственная водородная сетка и ее устойчивость не разрушаются [1].

При использовании суперпластификаторов в интервале времени 5-10 мин происходит наибольшее изменение показателей модифицированной воды. Этого времени достаточно для равномерного распределения углеродного наномодификатора в объеме воды. Показатели свойств воды при введении наномодификатора без суперпластификаторов стабилизируются на определенный уровень при времени обработки 35-40 мин.

С целью выявления характера распределения УНМ в воде затворения был проведен анализ распределения частиц по размерам исследованной пробы УНМ. Для этого УНМ был подвергнут ультразвуковой обработке в течение 1,5 мин. После обработки было проведено сравнение характера распределения частиц по размерам.

Как показали эксперименты, характер распределения агрегатов частиц и достаточно широкий диапазон размеров агрегатов связаны с концентрацией УНМ в воде и мощности ультразвукового воздействия. Основная доля агрегатов частиц УНМ находится в диапазоне  $10^2$ - $10^3$  нм. Проявление такого характера агрегатов частиц, вероятно, связано с воздействием возникающих при ультразвуковой обработке сил Бьеркнеса и Бернулли, которые приводят в основном к коагуляции дисперсных фаз, при этом диспергирование проявляется в некоторых локализованных объемах [17].

Анализ полученных результатов показал, что введение углеродного наномодификатора в количестве  $10^{-2}$  % от массы цемента приводит к увеличению прочности на 10%, в количестве  $10^{-3}$  % - на 35% [18]. Это свидетельствует о том, что эффект действия УНМ в определенной мере зависит от количества УНМ и в наибольшей мере проявляется при количестве  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  масс. %.



Изменение свойств ПЦ при введении УНМ связано не только с активацией воды затворения, но и с изменением фазового состава и структуры модифицированного цементного камня [19,20].

Проведены термодинамические расчеты с использованием программы TERRA [21]. Программа TERRA позволяет во всех случаях находить фазовый состав многоэлементных систем, автоматически выполняя правило фаз Гиббса, как для модели однокомпонентных несмешивающихся фаз, так и для модели конденсированных растворов (идеальных или регулярных). Термодинамические расчеты позволили при каждой температуре определить мольные составы фаз, давление газообразных компонентов, термодинамические свойства, в том числе полную энтальпию  $H$ , энтропию  $S$ , равновесную теплоемкость  $C_p$ . Анализ зависимости  $H(T)$  в определенных температурных интервалах выявил резкие изменения энтальпии, которые можно было отнести к фазовым или химическим равновесным превращениям, связанным с образованием новых или промежуточных соединений. Расчеты проведены в температурном интервале 173 – 473 К в диапазоне давлений  $10^7$ –1 Па.

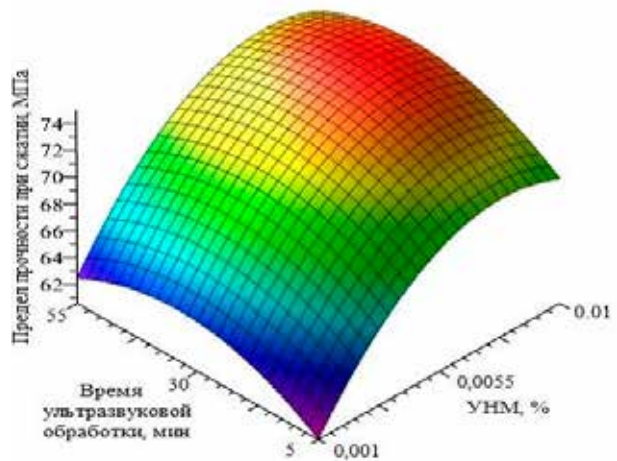
Термодинамические расчеты показали, что введение в систему  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  углерода в виде УНМ приводит к появлению гидрокарбоалюмината кальция состава  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , содержание которого увеличивается с возрастанием концентрации углерода.

Для выявления изменения фазового состава цементных композитов модифицированных УНМ реализован комплексный подход физико-химических исследований, включающий рентгенофазовый и электронно-микроскопический анализы.

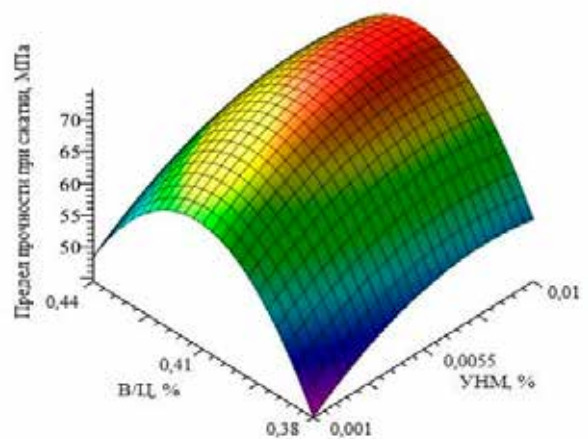
Результаты РФА исходного и гидратного цемента, цемента с УНМ показали, что в гидратном цементе снижается интенсивность пиков, характерных для фаз исходного цемента, появляются пики, характерные для  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и гидросульфалюминатов кальция в

низкосульфатной форме  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)14\text{H}_2\text{O}$  ( $d=0,4729$  нм) с выраженной интенсивностью пика. Введение добавок УНМ в состав цемента вызывает в гидратированных образцах изменение в межплоскостном расстоянии от  $d=0,4682$  нм до  $d=0,4833$  нм, от  $d=0,2561$  до  $d=0,2604$  нм. Такие изменения в межплоскостных расстояниях можно объяснить с точки зрения степени кристалличности гидратированных цементных образцов. Так, в контрольном цементном образце содержание аморфной фазы достигает 46%. Добавка УНМ приводит к увеличению степени кристалличности до 63%, что свидетельствует об увеличении степени гидратации ПЦ в начальные сроки твердения.

Электронно-микроскопический анализ поверхности цементного камня с добавкой УНМ и С-3<sup>®</sup> показал, что введение



а



б

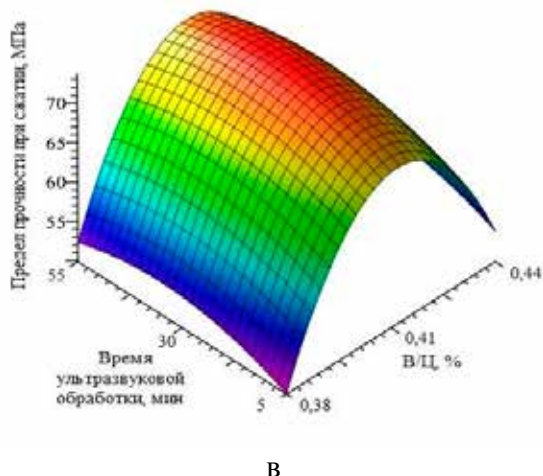


Рис. 6. Зависимость прочности при сжатии бетона в возрасте 28 суток от варьируемых факторов: а – при В/Ц=0,41, б – при времени ультразвуковой обработки 30 мин, в – при содержании УНМ масс.  $5,5 \cdot 10^{-3} \%$

модифицирующих добавок изменяет содержание гидросиликатов кальция по истечении 1-3 суток, так и в более поздние 7-28 суток твердения. Выявлено, что уже через сутки твердения составы с УНМ характеризуются большим количеством игольчатых новообразований гидросиликатов кальция. Это свидетельствует об интенсификации процессов гидратации в начальный период при введении УНМ и его структурообразующем взаимодействии с зернами цемента. Введение УНМ приводит к снижению пористости цементного камня за счет образования гелевидных продуктов гидратации, заполняющих межпоровое пространство. Следует отметить, что увеличение времени твердения от 3 до 7 и 28 суток приводит к существенному снижению пористости гидратного камня и уменьшению размеров кристаллитов. Все это благоприятным образом сказывается на изменении физико-механических характеристик модифицированного цементного камня [22-25].

Проведенный комплексный физико-химический анализ гидратных композиций с добавками и без них подтверждает, - УНМ оказывает структурообразующее воздействие на цементную систему с образованием большего количества

гидросиликатов кальция, синтез которых позволяет ускорить процессы гидратации и твердения.

Проведена оптимизация технологических факторов получения мелкозернистого бетона с УНМ. Постановка модельных экспериментов основывалась на учете следующих факторов: количество УНМ ( $x_1$ ), время ультразвуковой обработки ( $x_2$ ) и водоцементное отношение (В/Ц) ( $x_3$ ), - варьировались в пределах:  $x_1=10^{-3}-10^{-1} \%$ ,  $x_2=5-55\%$ ,  $x_3=0,38-0,44$ . В качестве выходного параметра модели выбран предел прочности при сжатии (Y) по истечению (возраста) 28 суток. С учетом оценки значимости факторов уравнение регрессии принимает вид:

$$73,5 - 4,78x_1 - 1,08x_2 - 1,81x_3 - 4,45x_1^2 - 2,76x_2^2 - 17,86x_3^2 - 0,13x_1x_2 - 0,13x_1x_3 - 0,38x_2x_3. \quad (1)$$

Расчет уравнения регрессии (1) и построение графических зависимостей проводили с использованием пакета прикладных программ Maple 9, рис. 6.

Анализ результатов трехфакторной модели показал, что оптимальное содержание УНМ лежит в пределах  $5,5 \cdot 10^{-3}-10^{-1} \%$ , при котором достигаются максимальные значения по прочности на сжатие. При соотношении В/Ц от 0,4-0,42% прочность на сжатие возрастает на 20-25%. Анализ влияния третьего фактора позволяет сделать вывод, что оптимальное время ультразвуковой обработки, при котором происходит наиболее равномерное распределение наночастиц, лежит в пределах 10-15 мин.

Методом моделирования установлены оптимальные составы бетонов с УНМ и время ультразвуковой обработки для лучшего распределения наномодификатора в объеме воды затворения.

## Заключение

При введении углеродного наномодификатора в цементную матрицу происходит изменение фазового состава, структуры и физико-механических свойств цементного камня. Углеродный



наномодификатор изменяет структуру воды затворения, создавая вокруг своих частиц направленно ориентированные гидратные оболочки, которые приводят к изменению реологических характеристик цементной пасты. Кроме того, частицы углеродного наномодификатора служат в качестве центров кристаллизации продуктов гидратации цемента, что ускоряет процессы гидратации и твердения цемента, особенно в начальные сроки твердения.

Показана принципиальная возможность получения тяжелого бетона рядовых классов по прочности с использованием УНМ, полученных плазмохимическим методом, введение которых позволяет целенаправленно регулировать их структуру, фазовый состав и основные строительные-технические и эксплуатационные свойства.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы СО РАН № П.2П «Интеграция и развитие», проект № 0336-2015-0001.*

## Список литературы

- [1]. Пухаренко Ю.В., Аубакирова И.У., Никитин В.А. // Сб. трудов междунар. конф. Наука и инновации в строительстве. Современные проблемы строительного материаловедения и технологии // Воронеж: - 2008. - Кн. 2. - Т. 1. - С. 424-429.
- [2]. Smirnyagina N.N., Semenov A.P., Tsyrenov B.O., Dasheev D.E., Khaltarov Z.M. // Abstracts 5<sup>th</sup> International Congress on Energy Luxes and Radiation Effects. - Tomsk: - 2016. - P. 354.
- [3]. Семенов А.П., Смирнягина Н.Н., Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Миняева А.А., Семенова И.А., Дашеев Д.Э., Халтаров З.М., Цыренов Б.О. // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум». Улан-Удэ: 2015. С.232.
- [4]. Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Миняева А.А., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н. // Труды Юбилейной международной научно-практической конференции, посвященной 60-летию БГТУ им. В.Г.Шухова (XXI научные чтения) "Наукоемкие технологии и инновации". Белгород: 2014. С. 380-384.
- [5]. Патент № 2592509 RU, МПК C08L 95/00, B82Y 40/00 // Состав асфальтобетона / Л.А.Урханова, Н.И.Шестаков, А.П.Семенов, Н.Н.Смирнягина. - № 2015112400; заявл. 06.04.2015; опубл. 20.07.2016. - Бюл. № 20. - 10 с.
- [6]. Urkhanova L.A., Shestakov N.I., Semenov A.P., Smirnyagina N.N., Semenova I.A., Tsyrenov B.O., Dasheev D.E., Khaltarov Z.M. // Abstracts XX Mendeleev Congress on general and applied chemistry. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. - 2016. - Vol. 2b. - P. 166.
- [7]. Шестаков Н.И., Урханова Л.А., Буянтуев С.Л., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н. // Вестник Белгородского технологического университета им. В.Г.Шухова. 2015. №6. С. 21-24.
- [8]. Semenov A.P., Urkhanova L.A., Shestakov N.I., Smirnyagina N.N., Tsyrenov B.O., Dacheev D.E., Khaltarov Z.M. // Abstracts 12<sup>th</sup> International Conference Gas Discharge Plasmas and Their Applications. Tomsk: 2015. P. 154.
- [9]. Чурилов Г.Н., Булина, Н.В., Федоров А.С. Фуллерены: Синтез и теория образования. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. 230 с.
- [10]. Патент № 2320536 C2 RU, МПК B81B 3/00 // Способ синтеза фуллереновой смеси в плазме при атмосферном давлении / Г.Н.Чурилов. - № 2005138095; заявл. 07.12.2005; опубл. 27.03.2008. - Бюл. № 9. - 7 с.
- [11]. Патент № 2517706 C1 RU, МПК C01B 31/00, B82B 3/00 // Способ синтеза покрытий производных фуллеренов / А.П.Семенов, И.А.Семенова. - № 2013122480; заявл. 15.05.2013; опубл. 27.05.2014. - Бюл. № 15. - 6 с.
- [12]. Семенов А.П., Семенова И.А., Чурилов Г.Н. Устойчивость С-С ковалентных связей фуллеренов в структуре твердое тело – пар при термодинамическом воздействии квазиимпульсным электронным пучком // Журнал технической физики. 2015. Т. 85. Вып. 4. С.134-137.
- [13]. Патент № 2532742 RU, МПК C23C 14/24 // Способ получения фуллеренсодержащей пленки на подложке / А.П. Семенов, И.А.Семенова. - № 2013122482; заявл. 15.05.2013; опубл. 10.11.2014. - Бюл. № 31. - 6 с.
- [14]. Semenov A.P., Smirnyagina N.N., Urkhanova L.A., Kanakin C.V., Lkhasaranov S.A., Semenova I.A., Minyaeva A.A., Tsyrenov B.O., Dacheev D.E., Khaltarov Z.M. // Abstracts 12<sup>th</sup> International Conference Gas Discharge Plasmas and Their Applications. Tomsk: 2015. P. 153.
- [15]. Цыренов Б.О., Смирнягина Н.Н., Дашеев Д.Э., Халтаров З.М. // Сборник материалов VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи. – М.: ИМЕТ РАН, 2016. С. 74.
- [16]. Semenov A.P., Smirnyagina N.N., Tsyrenov B.O., Dasheev D.E., Khaltarov Z.M. // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. –

2017. - Vol. 830. - № 012123. DOI: 10.1088/1742-6596/830/1/012123.

[17]. Королев Е.В., Иноземцев А.С. // Строительные материалы. – 2012. - №4. – С. 76-88.

[18]. Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Миняева А.А., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н. // Вопросы материаловедения. 2015. №3(83). С. 114-121.

[19]. Цыренов Б.О., Смирнягина Н.Н., Семенов А.П., Дашеев Д.Э., Урханова Л.А., Лхасаранов С.А. // Тезисы докладов XIII Международной конференции «Газоразрядная плазма и ее применение», посвященной 100-летию со дня рождения академика М.Ф. Жукова. – Новосибирск: - 2017. – ИТ СО РАН. - С.143.

[20]. Smirnyagina N.N., Semenov A.P., Urkhanova L.A., Shestakov N.I., Ayrova O.Zh., Tsyrenov B.O. // Proceeding XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia. - Saint-Petersburg: SPbPU. - 2016. - P. 658-660.

[21]. Трусов Б.Г. // Сборник материалов 3 международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. – Иваново: - 2002. – Т.1. – С. 217-220.

[22]. Цыренов Б.О., Смирнягина Н.Н., Дашеев Д.Э., Урханова Л.А., Лхасаранов С.А. // Вестник Бурятского государственного университета. Серия: Химия. Физика. - 2017. – Вып. 2-3. - С. 60-65.

[23]. Смирнягина Н.Н., Урханова Л.А., Семенов А.П., Цыренов Б.О., Лхасаранов С.А., Семенова И.А., Дашеев Д.Э., Халтаров З.М. // Труды XXVII Международной конференции «Радиационная физика твёрдого тела». - М.: ФГБНУ «НИИПМТ». - 2017. - С 295-300.

[24]. Semenov A.P., Smirnyagina N.N., Urkhanova L.A., Kanakin S.V., Lkhasaranov S.A., Semenova I.A., Tsyrenov B.O., Dasheev D.E., Khaltarov Z.M. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2017. Vol. 168. P. 012059. DOI: 10.1088/1757-899X/168/1/012059.

[25]. Semenov A.P., Smirnyagina N.N., Urkhanova L.A., Semenova I.A., Lkhasaranov S.A., Tsyrenov B.O., Dasheev D.E., Khaltarov Z.M. // Abstracts XX Mendeleev Congress on general and applied chemistry. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. – 2016. - Vol. 2a. - P. 103.

# Композитные наночастицы: получение под облучением электронным пучком, моделирование процессов их образования молекулярно-динамическим методом

А.В. Номоев<sup>1,2</sup>, Н.В. Юмжапова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук  
670047 Улан-Удэ, Россия

<sup>2</sup>Бурятский государственный университет

67000 Улан-Удэ, Россия

e-mail: nomoevav@mail.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-168-172

Получены композитные наночастицы типа ядро-оболочка  $\text{Cu}@\text{SiO}_x$  и янус-подобные  $\text{Cu}/\text{SiO}_x$ ,  $\text{TaSi}_2/\text{Si}$  под действием релятивистского пучка электронов в потоке транспортного инертного газа – аргона. Методом молекулярной динамики определено, что при содержании кремния 5% сегрегация атомов кремния на поверхность кластера происходит за короткое время после начала охлаждения, и в дальнейшем кластер не меняет структуру ядро-оболочка. Для концентрации кремния равной 50 ат. % выявлено, что процесс сегрегации зависит от скорости охлаждения. При медленном охлаждении кремний на поверхности кластера коагулируется, и от кластера отделяются кластеры кремния малого размера. Показана возможность создания композитных наночастиц разных типов путем изменения скорости охлаждения нанокластеров в жидком состоянии.

## Введение

В последние годы с развитием различных методов синтеза появилась возможность создания композитных наночастиц типа ядро-оболочка или янус-подобных. Размеры и уникальная морфология в наномасштабе обуславливают новые оптические, электронные, магнитные и поверхностные свойства наночастиц. В качестве оболочки могут выступать оксиды, благородные металлы, фосфаты, полимеры и т.д. [1-3]. Наличие неорганической оболочки на металлической частице часто способствует значительному улучшению термической стабильности ядра и при условии герметичного покрытия надежно защищает его поверхность от окислительно-восстановительных реакций [4]. Янус-подобные наночастицы металл/полупроводник являются перспективными в качестве эффективных радиопоглощающих сред и основой для создания элементной базы для СВЧ электроники и радиофотоники вследствие наличия у них большого дипольного момента.

В работах авторов [5-8] представлен механизм образования наночастиц ядро-оболочка и янус-подобных основанный на разнице поверхностных энергий составляющих частицу компонентов и термодинамического анализа двухкомпо-

нентных фазовых диаграмм. Однако, механизм образования не учитывает неравновесность процессов образования наночастиц созданных методом газофазного синтеза, поэтому остаются неясными вопросы влияния на их образование, структуру, морфологию кинетических характеристик: скорости охлаждения, времени нахождения в жидкой фазе. С целью выявления и уточнения закономерностей образования наночастиц двухкомпонентной системы на атомном уровне были экспериментальнополучены наночастицы ядро-оболочка, янус-подобные и промоделировано формирование нанокластеров различной морфологии.

## Методика эксперимента

Для получения композитных нанопорошков использовалась установка с применением в качестве источника нагрева релятивистского ускорителя электронов с энергией 1,4 МэВ и током в интервале 5-25 мА (рис.1). На первом этапе, пучком электронов из ускорителя 1 с малым значением силы тока 5-10 мА облучается поверхность образца 4, расположенного в графитовом тигле и состоящий из двух перемешанных твердых веществ; в результате происходит его превращение в жидкое состояние. Далее,

на втором этапе, ток пучка повышается, образец с поверхности испаряется, поток транспортного газа подаваемый через патрубков 5, попадая в испарительную камеру 2, охлаждает пары от двух веществ и переносит их в промежуточную камеру 7 через патрубков 6 для охлаждения аэрозоля и частичного осаждения порошка. Аэрозоль композитных наночастиц, проходя в камеру 9 через патрубков 8, осаждается на фильтре 10 за счет потока аргона в сторону пониженного давления, создаваемого насосом в патрубке откачки 11.

В качестве метода моделирования нами был выбран метод молекулярной динамики, в котором, вещество рассматривается на атомном уровне без явного учета электронной подсистемы, а взаимодействие между атомами задается некото-

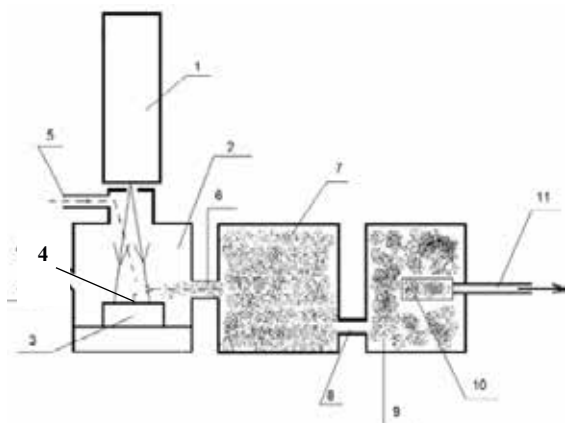


Рис. 1. Схема устройства для получения композитных нанопорошков. Элементы устройства: 1-линейный электронный ускоритель ЭЛВ-6; 2- испарительная камера; 3- графитовый тигель; 4 – образец; 5-патрубков ввода транспортного газа; 6-соединительный патрубков; 7 -промежуточная камера для охлаждения аэрозоля и частичного осаждения порошка; 8-соединительный патрубков; 9- камера фильтра; 10-фильтр; 11- патрубков откачки

рыми параметрическими функциями, называемыми эмпирическими потенциалами. Одними из распространенных потенциалов для моделирования свойств металлов и сплавов, являются полуэмпирические потенциалы на основе метода погруженного атома (EAM-потенциалы) [5], которые успешно применялись для

изучении процессов конденсации металлических наночастиц и наносплавов на их основе. В данной работе моделирование процессов термического воздействия

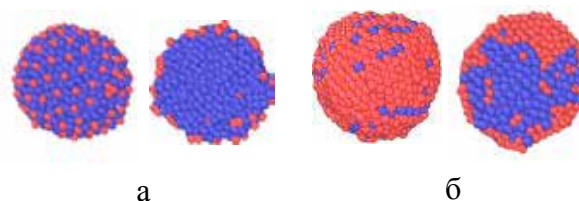


Рис. 2. Кластеры (в разрезе) с различным содержанием кремния а) 10 ат. %; б) 50 ат. %

на нанокластеры CuSi было проведено с использованием модифицированных потенциалов погруженного атома (MEAM) [6].

Для численного интегрирования уравнений движения использовался алгоритм Верлета, временной шаг составлял  $\tau=1$  фс. Моделирование было проведено в пакете для молекулярно-динамических исследований LAMMPS [7], часть расчетов выполнена с использованием ресурсов Информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета.

## Результаты и обсуждение

В качестве начального объекта был взят свободный сферический кластер сплава меди и кремния, с различной концентрацией кремния, полученный при вырезании сферы из идеальной ГЦК решетки. Первоначально кластер находится в жидком состоянии.

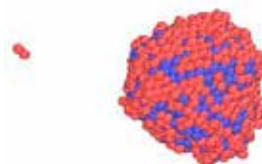


Рис. 3. Слева - отделившийся кластер кремния, справа – композитный кластер ядро-оболочка

Начало процесса охлаждения сопровождалось релаксацией исходной фа-

зы при температуре  $T=1800$  К. Охлаждение кластера проводилось в рамках канонического ансамбля с использованием термостата Нозе. Временной шаг составлял  $t=1$  фс. Для вычисления использовался скоростной вариант алгоритма Верле. Для визуализации и анализа результатов моделирования была использована программа OVITO [8].

Моделируемая система стремится минимизировать поверхностную свободную энергию. Следует отметить, что величина поверхностного натяжения меди больше поверхностного натяжения кремния, поэтому происходит сегрегация атомов кремния к поверхности кластера, формируя таким образом структуру ядро-оболочка. Образованное ядро представляет собой смесь атомов меди и кремния.

Было замечено, при небольшом содержании кремния (10%) сегрегация атомов кремния на поверхность кластера происходит практически сразу после начала охлаждения, и в дальнейшем кластер не меняет структуру ядро-оболочка. В то время, как для концентрации кремния равной 50 ат.% процесс сегрегации во многом зависит от скорости охлаждения (рис.2). При медленном охлаждении кремний на поверхности кластера коагулируется, и от кластера может отделиться небольшой кластер чистого кремния (рис.3).

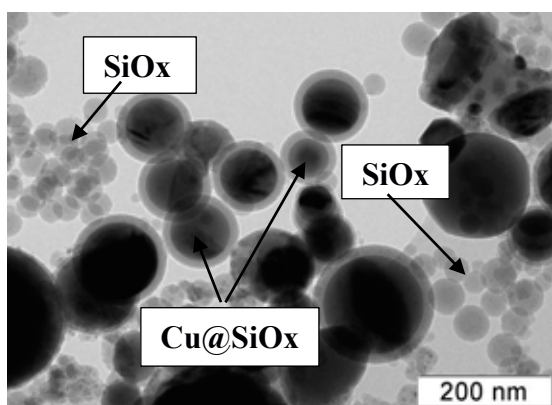


Рис. 4. Просвечивающая электронная микроскопия наночастиц ядро-оболочка  $Cu@SiO_x$  и  $SiO_x$

Нами проведены эксперименты по получению композитных наночастиц ядро-оболочка  $Cu@SiO_x$  под облучением

релятивистским пучком электронов. На изображениях просвечивающей электронной микроскопии созданных наночастиц наряду с частицами ядро-оболочка наблюдаются отдельные частицы окисленного кремния  $SiO_x$  (рис.4), наиболее вероятно, окисление происходит после образования кластера кремния. Эти данные согласуются с результатами моделирования по отделению кластера кремния.

Так же нами был рассмотрен случай, когда в качестве начальных объектов были взяты жидкие капли кремния и меди, размерами 1,2 нм, соприкасающиеся между собой, рис.5 (а). Первоначальная температура капель равна  $T = 1800$  К.

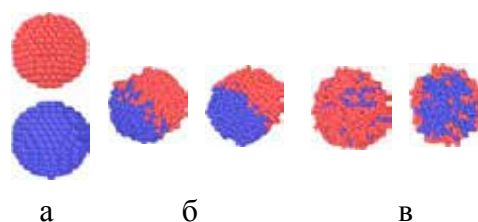


Рис. 5. Нанокластер (в разрезе): а) первоначальное состояние; б) янус-подобная структура; в) ядро-оболочка

Сразу же после начала моделирования началась незначительная диффузия жидкого кремния в жидкую медь. Затем в течение нескольких наносекунд сформировалась янус-подобная структура (рис.5б). В следующем эксперименте, при уменьшении скорости охлаждения, сформировалась структура ядро-оболочка (рис.5в). Здесь образованное ядро также представляет собой смесь атомов меди и малого количества атомов кремния, что согласуется с работами других авторов [9-10]. Нами проведены эксперименты по получению композитных янус-подобных наночастиц под облучением релятивистским пучком электронов с энергией 1,4 МэВ. На изображениях просвечивающей электронной микроскопии созданных наночастиц наряду с наночастицами ядро-оболочка наблюдаются наночастицы  $Cu/SiO_x$  (рис.6). Экспериментальные результаты и данные по моделированию процесса



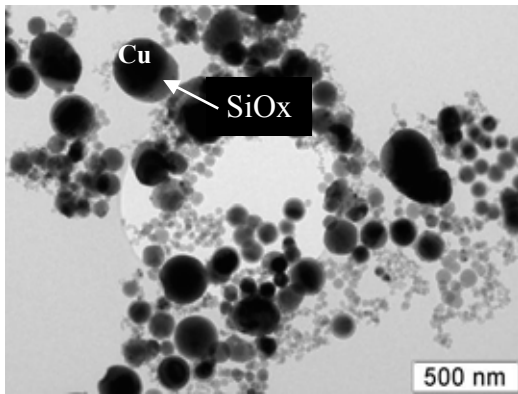


Рис. 6. Просвечивающая электронная микроскопия янус-подобных наночастиц Cu/SiO<sub>x</sub>

образования наночастиц, когда исходные жидкие объекты перед образованием композитных наночастиц – наноразмерные капли кремния и меди, позволяют предположить, что Cu/SiO<sub>x</sub> частицы сформированы из капель меди и кремния при высокой скорости охлаждения. На рис.7 представлены изображения просвечивающей электронной микроскопии созданных под действием электронного

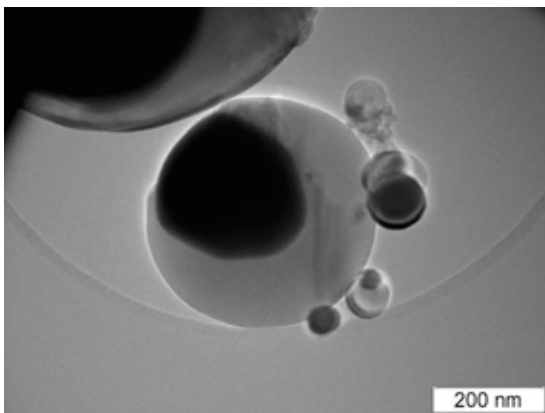


Рис. 7. Просвечивающая электронная микроскопия янус-подобных наночастиц TaSi<sub>2</sub>/Si

пучка янус-подобных наночастиц TaSi<sub>2</sub>/Si. Приведенные данные позволяют сделать предположение, что эти наночастицы также получены при высокой скорости охлаждения. Однако, в отличие от процесса образования Cu/SiO<sub>x</sub>, дополнительно происходит химическая реакция Ta и Si в жидкой фазе при слиянии двух капель тантала и кремния с образованием силицида тантала TaSi<sub>2</sub>/Si, а стехиометрический избыток кремния образует

кремниевую часть янус подобной частицы. Таким образом регулируя скорость охлаждения паров композитных наночастиц можно изменять их тип. Описывая данный процесс с энергетической позиции приходим к заключению, что разница в поверхностных энергиях компонентов не всегда приводит к образованию частиц ядро-оболочка при высоких скоростях охлаждения.

## Заключение

Под облучением релятивистским электронным пучком с энергией 1,4 МэВ и токами от 5 до 20 мА создаются композитные наночастицы ядро-оболочка Cu@SiO<sub>x</sub>, янус-подобные Cu/SiO<sub>x</sub> и TaSi<sub>2</sub>/Si. Обнаружено, что наночастицы разного типа Cu@SiO<sub>x</sub> и Cu/Si могут создаваться при одинаковых условиях облучения. Образование янус-подобных наночастиц в случае начальной конфигурации в виде двух жидких соприкасающихся нанокластеров происходит при высоких скоростях охлаждения по сравнению с наночастицами ядро-оболочка. По результатам проведенных экспериментов и компьютерного моделирования процесса формирования нанокластера Cu@Si можно сделать вывод, что морфология кластера, состав отдельных наночастиц зависит от вида начальных объектов, концентрации кремния в сплаве и скорости его охлаждения.

*Работа выполнена в рамках тем государственных заданий №II-9.3.3 ИФМ СО РАН и частично финансировалась ФГБОУ ВО «БГУ»*

## Литература

- [1]. Sun L. [et al.]. Step-by-step assembly preparation of core-shell Si-mesoporous TiO<sub>2</sub> composite nanospheres with enhanced lithium-storage properties //Dalton Transactions. 2017. V. 46. No. 35. p. 11542-11546.
- [2]. Guisbiers G. [et al.]. Cu-Ni nanoalloy: mixed, core-shell or Janus nanoparticle? //Nanoscale. 2014. V. 6. No. 24. p. 14630-14635.
- [3]. Еременко Н. К. и др. Синтез и морфология биметаллических наночастиц Co/Au



со структурой ядро-оболочка //Вестник Кемеровского государственного университета. 2014. Т. 3. №. 3 (59).

[4]. Liu, T., Li D. [et al.]. Reparation of metal@silica core-shell particle films by interfacial self-assembly // Journal of Colloid and Interface Science. 2010. V. 350. P. 58-62.

[5]. Nomoev A. V. [et al.]. Structure and mechanism of the formation of core-shell nanoparticles obtained through a one-step gas-phase synthesis by electron beam evaporation // Beilstein journal of nanotechnology. 2015. V. 6. p. 874.

[6]. Номоев А.В., Бардаханов С.П. Синтез, строение наночастиц металл/полупроводник Ag/Si, полученных методом испарения-конденсации // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. №. 8. С. 46-53.

[7]. Nomoev A. V. [et al.]. Synthesis, Characterization, and Mechanism of Formation of Janus-Like Nanoparticles of Tantalum Silicide-Silicon (TaSi<sub>2</sub>/Si) // Nanomaterials. 2015. No 5. p. 26-35.

[8]. Radnaev A.R., Kalashnikov S.V., Nomoev A.V. Nature of diffraction fringes originating in the core of core-shell nanoparticle Cu/SiO<sub>2</sub> and formation mechanism of the structures // Chemical Physics Letters. 2016. V.651. p.274-277.

[9]. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, Journal of Computational Physics, 117.1 (1995): p.1-19.

[10]. Jelinek B., Groh S., Horstemeyer M.F., Houze J., Kim S.G., Wagner G.J, Moitra A. and Baskes M.I. Modified embedded atom method potential for Al, Si, Mg, Cu, and Fe alloys // Phys. Rev. B. 85 (2012): 245102.

[11]. Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator, LAMMPS, available at: <http://lammps.sandia.gov>

[12]. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the open visualization tool, Model. Simul.// Mater. Sci. Eng. 18.1 (2010) 015012.

[13]. Zograf G. P. [et al.]. Modeling of formation mechanism and optical properties of Si/Au core-shell nanoparticles //Days on Diffraction (DD), 2016. IEEE, 2016. p. 460-463.

[14]. Gorshkov V., Kuzmenko V., Privman V. Modeling of Growth Morphology of Core-Shell Nanoparticles //The Journal of Physical Chemistry C. 2014. V. 118. №. 43. p. 24959-24966.

# Моделирование азотирования стали 40X высокоинтенсивным сфокусированным ионным пучком

Чан Ми Ким Ан, Т.В. Коваль

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, пр. Ленина 30, Томск, Россия

e-mail: tranmykiman@gmail.com, tvkoval@mail.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-173-177

В терминах параметров азотирования получены уравнения, которые, могут быть использованы для расчета толщины составного слоя с учетом распыления поверхности стали 40X низкоэнергетическим (1-3 keV) интенсивным ионным пучком (с плотностью тока до  $0.5 \text{ A/cm}^2$ ). Проведено исследование влияния плотности ионного тока на глубину азотирования и изменение микроструктуры. Результаты численных расчетов сопоставляются с экспериментами.

## Введение

Азотирование является одним из наиболее эффективных способов поверхностного упрочнения инструментальных материалов, повышающее твердость и износостойкость, коррозионную стойкость [1,2]. В работе [3,4] показано, что с увеличением плотности ионного тока до  $5\text{--}10 \text{ mA/cm}^2$  глубина проникновения примеси азота в поверхность обрабатываемой детали при имплантации ионов азота низкой энергии увеличивается. При высокоинтенсивной ионной имплантации энергия ионов перестает быть параметром и доминирующим процессом становится распыление поверхности ионным пучком, приводящее к уменьшению легированного слоя, верхний предел имплантированной примеси ограничен  $20\text{--}50 \text{ at.}\%$  ( $6\text{--}20 \text{ wt.}\%$ ) [5,6].

В работе [7] впервые была показана возможность плазменно-иммерсионного формирования высокоинтенсивных импульсно-периодических пучков ионов низкой энергии с плотностью тока в диапазоне  $10^{-2} \text{--} 1 \text{ A/cm}^2$ . В эксперименте [8] радиальная неоднородность плотности тока на образце использовалась для изучения влияния плотности тока на азотирование стали 40X. В такой системе азотирование является гибридным процессом, сочетающим ионную имплантацию и плазменное азотирование.

При высокоинтенсивной импульсной имплантации азота в поверхностном слое

обрабатываемой детали развиваются процессы радиационно-стимулированной диффузии, обеспечивающие высокую скорость и глубину насыщения ( $\sim 10\text{--}150 \text{ }\mu\text{m}$ ). Азот диффундирует в объем материала, преимущественно вдоль границ зерен, двойников и дислокаций [5]. При этом глубина азотированного слоя контролируется диффузионной подвижностью и зависит от дозы и длительности обработки, температуры поверхности образца. Характерная глубина, на которую возможно радиационно-стимулированная диффузия, определяется из эксперимента. Причины радиационно-ускоренного глубинного переноса внедренных при ионной имплантации атомов могут быть также упругие напряжения, возникающие в имплантированном слое [9].

Доминирующими параметрами, влияющими на кинетику роста слоев, являются температура и время азотирования, тип процесса азотирования (газовое, плазменное азотирование или высокоинтенсивная ионная имплантация), рассеяние поверхности, поверхностная концентрация, и композиционная зависимость диффузии азота в фазах нитрида железа. Из-за числа и универсальности этих параметров трудно создать модель, включающую в себя все важные факторы кинетики и, следовательно, формирования составных слоев. Идеальное условие для формирования фаз имеет система Fe-N [10,11].

Цель данной работы – моделирование радиационно-стимулированной диффузии

азота, получение уравнений для прогнозирования толщины бинарного соединения  $\varepsilon$  и  $\gamma'$  слоев в терминах параметров процесса азотирования с учетом распыления поверхности стали 40X высокоинтенсивным импульсным ионным пучком.

### Диффузионно-кинетическая задача

Характеристики импульсного ионного пучка: плотность ионного тока  $j$ , энергия ионов  $W$ , коэффициент заполнения импульсов  $D_\tau = \tau/T$ , частота следования импульсов  $f = 1/T$ ,  $T_{tot}$  – время обработки мишени ионным пучком.

Диффузионная задача формулируется для образца, который для процесса диффузии может рассматриваться, как бесконечно большой в математическом смысле. Поверхностный состав азотированного металла  $M$  может быть предсказан с учетом бинарной фазовой диаграммы  $M-N$ , на основании которой могут быть теоретически сформированы несколько фаз и соединений во время процесса азотирования.

Из экспериментальных работ [13,14] следует, что в результате имплантации азота ( $j = 2...10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $W = 1...3 \text{ keV}$ , независимо от способа предварительной обработки поверхности стали 40X, в азотированном слое, образуются: твердый раствор азота в  $\alpha$ -железе, нитрид  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  и нитрид  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}$ , соотношение фаз определяется температурой имплантации и способом предварительной подготовки поверхности.

Поэтому поверхностный состав азотированной стали 40X может быть предсказан с учетом фазовой диаграммы Fe-N. В системе Fe-N максимальная концентрация азота в  $\varepsilon$ -слое ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) достигает 11.15 wt.%, концентрация азота в  $\gamma'$ -слое ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) в диапазоне 5.76–5.91 wt.%, максимальная растворимость азота в  $\alpha$  железе  $\sim 0.1 \text{ wt.}\%$  [10,11]. На рис. 1 показаны схематически концентрация азота в слоях  $\varepsilon$  и  $\gamma'$ , а также  $\alpha$ -диффузионная зона.

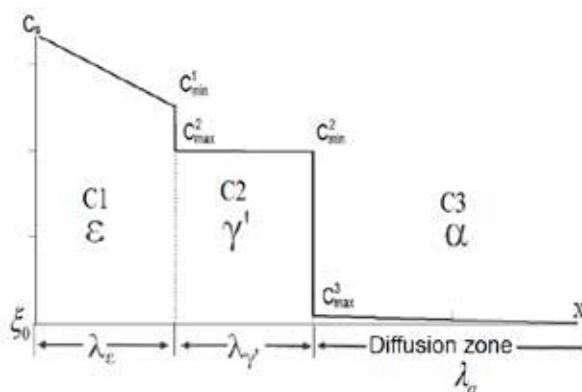


Рис. 1. Распределения азота в слоях.

Распределение концентрации  $C_i(x,t)$  на глубине  $x$  в момент времени  $t$  в каждом слое (фазе)  $i$  ( $i = 1,2,3$ ) определяется из решения уравнений

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial C_i^2}{\partial x^2} \quad (1)$$

при выполнении условия сохранения масс (условие Стефана) на границах между слоями:

$$\begin{aligned} (C_{\min}^1 - C_{\max}^2) \left( \frac{d\lambda_\varepsilon}{dt} + v \right) = \\ = - \left[ D_{\gamma'} \frac{\partial C_{\gamma'}(x,t)}{\partial x} - D_\varepsilon \frac{\partial C_\varepsilon(x,t)}{\partial x} \right]_{x=\lambda_\varepsilon}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} (C_{\min}^2 - C_{\max}^3) \left[ \frac{d(\lambda_\varepsilon + \lambda_{\gamma'})}{dt} + v \right] = \\ = - \left[ D_\alpha \frac{\partial C_\alpha(x,t)}{\partial x} - D_{\gamma'} \frac{\partial C_{\gamma'}(x,t)}{\partial x} \right]_{x=\lambda_\varepsilon + \lambda_{\gamma'}}, \end{aligned} \quad (3)$$

здесь  $D_{\varepsilon,\gamma',\alpha}$  – коэффициенты диффузии азота,  $\lambda_{\varepsilon,\gamma',\alpha}$  – толщина слоев,  $v$  – скорость распыления поверхности. Из уравнений (1) - (3) можно получить систему дифференциальных уравнений для  $\varepsilon$  и  $\gamma'$  слоев:

$$\frac{d\lambda_\varepsilon}{dt} = \frac{D_\varepsilon \Delta C_1}{\Delta C_{12}} \frac{1}{\lambda_\varepsilon} - \frac{D_{\gamma'} \Delta C_2}{\Delta C_{12}} \frac{1}{\lambda_{\gamma'}} - v, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \lambda_{\gamma'}}{\partial t} = \frac{D_{\gamma'} \Delta C_2}{\Delta C_{23}} \frac{1}{\lambda_{\gamma'}} - \frac{C_{3\max}}{\Delta C_{23}} \sqrt{\frac{D_\alpha}{\pi t}} - \frac{d\lambda_\varepsilon}{dt} - v, \quad (5)$$

где  $\Delta C_1^i = C_{\max}^i - C_{\min}^i$ ,  $\Delta C_{12} = C_{\min}^1 - C_{\max}^2$ ,  
 $\Delta C_{23} = C_{\min}^2 - C_{\max}^3$ .

При высокоинтенсивной ионной имплантации большое значение приобретает рассеяние поверхности ионами азота, приводящее к уменьшению легированного слоя. Скорость распыления образца  $v$  и глубина кратера ( $h = vt$ ) пропорциональны плотности тока пучка  $j$  (рис. 3) и коэффициенту распыления  $Y$ :

$$v = 3,75 \cdot 10^{-4} \frac{YAD_{\tau}j}{\rho} (\mu m / h), \quad (6)$$

здесь  $\rho$  – плотность распыляемого материала ( $g/cm^3$ ),  $A$  – атомная масса (u),  $j$  ( $\mu A/cm^2$ ). Экспериментально  $Y=10^{-3}-10^{-1}$  at./part. Уравнения (4) и (5) описывают взаимосвязанный рост  $\varepsilon$  и  $\gamma'$  слоев, доминирующими параметрами которого являются время, коэффициенты диффузии и скорость распыления. При отсутствии распыления и в предположении, что ширина слоя является функцией квадратного корня времени  $\lambda_{\varepsilon, \gamma'}$ :  $\sqrt{t}$ , решение системы (4) - (5) допускает аналитические оценки для ширины слоев, совпадающие с работой [12].

Увеличение температуры азотирования приводит к увеличению коэффициента диффузии азота во всех фазах  $D_{\varepsilon, \gamma', \alpha} = D_{0, \varepsilon, \gamma', \alpha} \exp(-E_{\varepsilon, \gamma', \alpha} / RT)$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $E_{\varepsilon, \gamma', \alpha}$  – энергия активации диффузии азота в металле,  $D_{0, \varepsilon} = 2.1 \cdot 10^{-8} m^2/s$ ,  $D_{0, \gamma'} = 1.7 \cdot 10^{-9} m^2/s$ ,  $D_{0, \alpha} = 6.6 \cdot 10^{-7} m^2/s$ ,  $C_{\min}^1 \approx 7.71$  wt.%,  $C_{\max}^2 \approx 5.91$  wt.%,  $C_{\min}^3 \approx 5.76$  wt.% [10- 12].

Увеличение температуры азотирования приводит к уменьшению отношений  $D_{\alpha}/D_{\varepsilon}$  и  $D_{\gamma'}/D_{\varepsilon}$ , при этом увеличивает отношение  $D_{\alpha}/D_{\gamma'}$ . С ростом плотности тока коэффициент радиационно-стимулированной диффузии возрастает за счет уменьшения энергии активации. В численных расчетах для  $j = 0.5 A/cm^2$ ,  $E_{\varepsilon} = 69792 J/mol$ ,  $E_{\gamma'} = 40275 J/mol$ ; для  $j = 0.02 A/cm^2$ ,  $E_{\varepsilon} = 74250 J/mol$ ,  $E_{\gamma'} = 44733 J/mol$ ;  $E_{\alpha} = 77900 J/mol$ .

Уравнения (1) - (5) образуют полную диффузионную модель для азотирования

чистого железа и нелегированных сталей, позволяющую моделировать развитие составного слоя во время плазменного азотирования. Для легированных сталей следует рассматривать важную реакцию - осаждение нитрида в диффузионной зоне [12]. При высокоинтенсивной имплантации азота нитриды могут существовать в виде твердого раствора и находиться в свободном состоянии, располагаясь в дефектах, трещинах [5, 8].

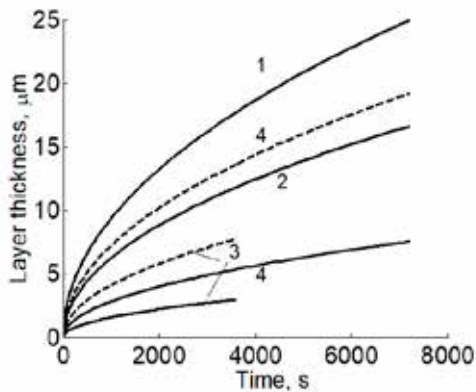
## Результаты вычислений

Численные расчеты проведены для сравнения с экспериментальными данными и проверки адекватности выбранной модели. На рис. 2 показана толщина слоев  $\varepsilon$  и  $\gamma'$  в зависимости от времени азотирования при разной концентрации ионов на границе поверхности. Сравнение кривых 2 и 3 (при постоянной интегральной дозе) показывает, что с уменьшением скорости набора дозы толщина глубоких слоев увеличивается за счет слоя  $\gamma'$ . Эти результаты имеют согласие с экспериментом [14] по азотированию стали 40X ионным пучком ( $j=1..2 mA/cm^2$ ,  $W=1 keV$ ,  $T = 400$  °C), в котором получено, что при минимальной плотности тока образуется в поверхностным слое стали большое количества нитридной  $\gamma'$ -фазы с низкой концентрацией азота и высокой твердостью (9.0...9.5 GPa).

В экспериментальной работе [13] получено, что при импульсной имплантации азота ( $T_{tot} = 2 h$ ,  $j = 2 mA/cm^2$ ,  $W = 3 keV$ ) независимо от способа предварительной обработки поверхности стали 40X, в азотированном слое образуются: твердый раствор азота в  $\alpha$ -железе, слой ( $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N) и  $\varepsilon$ -слой (Fe<sub>3</sub>N). На рис. 2 расчетные кривые 4 получены в предположении, что при увеличении энергии иона ( $W = 3 keV$ ) повышается скорость диффузионно-контролируемых процессов.

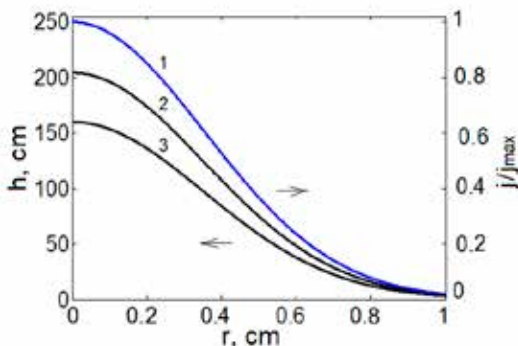
В эксперименте [8] при импульсной имплантации азота концентрация на поверхности не превышает 20 at.%. Параметры ионного пучка:  $j_{\max} = 0.5 A/cm^2$ , энергия ионов 1.3 keV, длительность импульса  $\tau = 4 \mu s$ ,  $D_{\tau} = 0.4$ ,  $T_{tot} = 80 min$ . В эксперименте [8] и численных расчетах

радиальное распределение плотности тока пучка на мишени (рис. 3) используется для исследования влияния плотности тока на азотирование стали 40X.



**Рис. 2.** Толщина слоев  $\epsilon$  (---) и  $\gamma'$  (—) в зависимости от времени азотирования при разной концентрации на границе поверхности: 1 – 7 wt.%, 2 – 6.5 wt.%, 3 – 12 wt.%, 4 – 13 wt.%.

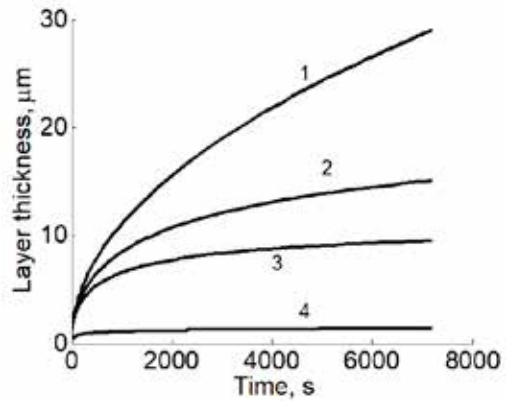
При плотности тока  $50 \dots 500 \text{ mA/cm}^2$  существенную роль на формирование слоев играет рассеяние поверхности ионами азота. С увеличением плотности тока, с одной стороны, увеличивается доза ионов, поступающих в приповерхностные слои образца, а с другой стороны, растет скорость рассеяния поверхности образца бомбардирующими ионами. На рис. 3 показана глубина распыления поверхности от расстояния до центра кратера (или от плотности тока пучка), при увеличении температуры образца с  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $680 \text{ }^\circ\text{C}$ , глубина кратера изменяется с  $160$  до  $210 \text{ }\mu\text{m}$  и связано с увеличением коэффициента распыления  $Y(T)$ .



**Рис. 3.** Распределение относительной плотности тока пучка (1) и глубины распыления поверхности: 2 –  $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ , 3 –  $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ .

На рис. 4 показаны результаты численного решения уравнений (4) – (5) с учетом распыления поверхности стали при

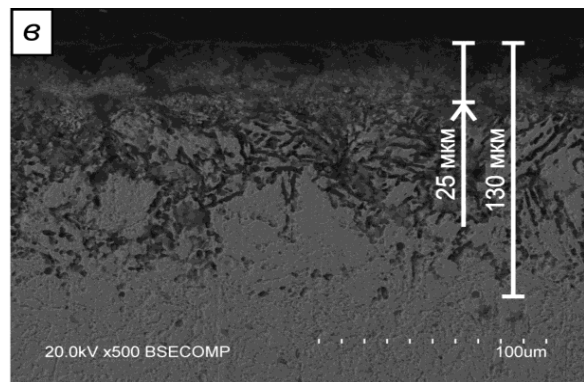
разных значениях относительной плотности тока  $j/j_{\text{max}} = 0.1 \dots 1$  (рис. 3).



**Рис. 4.** Ширина слоя  $\lambda_{\gamma'}$  от времени: 1 –  $j/j_{\text{max}} = 0.1$ ; 2 – 0.25; 3 – 0.5; 4 – 1

Скорость роста каждого слоя (рис. 3 и рис. 4) высокая на первичных стадиях азотирования и уменьшается с увеличением плотности тока пучка и времени азотирования.

На рис. 5 показана микрофотография металлографического шлифа образца стали 40X после высокоинтенсивной имплантации азота при температуре  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  [8]. Видно, что глубина модифицированного слоя составляет  $130 \text{ }\mu\text{m}$  для плотности тока  $0.25 \text{ A/cm}^2$ . Поверхностный слой состоит областей с разной контрастностью. Однородная структура может быть связана с формированием нитридов, а изменение контрастности другой области с формированием фаз на границах зерен.



**Рис. 5.** Микрофотографии металлографических шлифов модифицированного образца при температуре  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , полученные на расстоянии от центра кратера  $4 \text{ мм}$  [8]

В эксперименте [8] зависимость твердости модифицированного слоя

коррелирует с распределением концентрации азота по глубине, а ее максимальная величина  $\sim 9$  GPa указывают на формирование слоя  $\gamma'$ .

### Задача теплопроводности

Моделирование азотирования стали 40X высокоинтенсивным ионным пучком включает задачу нагрева мишени за счет бомбардировки ионов. Для определения динамики температуры решалось уравнение теплопроводности для аксиально-симметричной геометрии эквивалентной экспериментальной [8]. Равновесная температура образца достигается, когда перенос тепловой энергии через электрическое соединение, держатель и потери излучаемой энергии на стенку вакуумной камеры соответствует среднему вкладу энергии ионов. Как в эксперименте [8], так и в расчетах варьирование температурой обеспечивается за счет излучения тепловой энергии при изменении диаметра коллектора. На рис. 6 показана геометрия расчетной области, динамика температуры в центре поверхности образца ( $r=0$ ) и  $r=1$  cm при двух радиусах коллектора  $R_{\text{колл}} = 1.5$  cm и 4 cm.

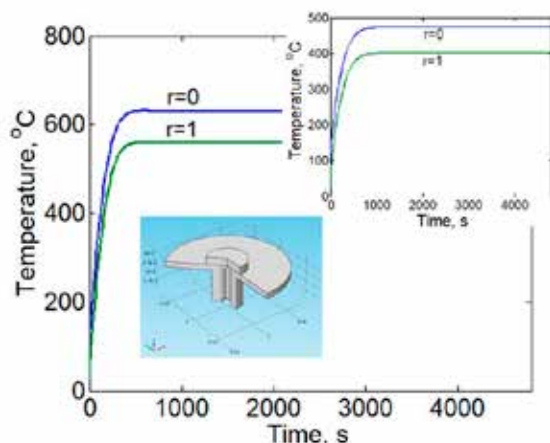


Рис. 5. Геометрия расчетной области, динамика температуры в центре поверхности образца ( $r=0$ ) и  $r=1$  cm;  $R_{\text{колл}}=1.5$  cm и  $R_{\text{колл}} = 4$  cm

### Заключение

В терминах параметров азотирования получены уравнения для толщины  $\epsilon$  и  $\gamma'$  слоев с учетом распыления поверхности железа и легированной стали. Скорость роста каждого слоя высокая на первичных

стадиях азотирования и уменьшается с увеличением плотности тока пучка и времени азотирования.

При высокоинтенсивной ( $j > 10$  mA/cm<sup>2</sup>) низкоэнергетической (1...3 keV) имплантации азота в стали 40X толщина  $\epsilon$ -слоя меньше, чем  $\gamma'$ -слой за счет распыления поверхности ионами азота.

Результаты численного моделирования имеют согласие с экспериментами по азотированию стали 40X и позволяют прогнозировать структуру поверхностных слоев при изменении геометрии системы и параметров высокоинтенсивного низкоэнергетического пучка ионов азота.

*Работа выполнена при финансовой поддержке российского научного фонда (грант №17-19-01169).*

### Список литературы

- [1] Totten G.E., Funatani K., Xie L. // Handbook of Metallurgical Process Design. NY: CRC Press, 2004. 284p.
- [2] Pant P., Dahlmann P., Schlump W., Stein G. // Steel research. 1987. V.58. P.18–25.
- [3] Wei R. // Surf. Coat. Technol.. 1996. V.83. P.218–227.
- [4] Goncharenko I.I., Grigoriev S.V., Lopatin I.V., Koval N.N., et al. // Surf. Coat. Technol.. 2003. V.169–170. P.419–423.
- [5] Анищик В.М., Углов В.В. // Модификация инструментальных материалов ионными и плазменными пучками. Минск: изд-во БГУ, 2003. 191 с.
- [6] Wei R. // Surf. And Coat. Technol. 1996. V.83. P. 218–227.
- [7] Ryabchikov A.I., Ananin P.S., Dektyarev S.V., Sivin D.O., Shevelev A.E. // Vacuum. 2017. V.143. P.447–453
- [8] Рябчиков А.И., Сивин Д.О., Ананьин П.С., Иванова А.И., Углов В.В., Корнева О.С. // Изв. Высш. учебных заведений. Физика. Т.61. №2. С.60–66.
- [9] Углов В.В. // Радиационные эффекты твердых телах. Минск: изд-во БГУ, 2001. 207 с.
- [10] Hosseini S.R., Kermanpur A. & Ashrafizadeh F. // Proc. 8th Conference Surface Engineering and Heat Treatment, Iranian Society of Surf. Sci. & Tech., Kerman, 2007, P.571–578.
- [11] Sun Y. and Bell T. // Mater. Sci. and Eng. A. 1997. V.224. P.33–47.
- [12] S. R. Hosseini, F. Ashrafizadeh and A. Kermanpur // Iranian Journal of Science & Technology, Transaction B: Engineering. 2010. V.34, №B5, P.553–566. Printed in The Islamic Republic of Iran.
- [13] Ковалевская Ж.Г., Кукарено В.А. // Известия Томского политехнического университета. 2014. Т.324. №2. С.118–127.
- [14] Kukarenko V. A., Bueli A.V. // Surf. And Coat. Technolol. 2000. V.127. №2–3. P.174–178



# Модификация поверхностных физико-химических свойств поливинилового спирта. Влияние имплантации ионов серебра, электронной и плазменной обработки

О.А. Лапуть<sup>1,3</sup>, И.В. Васенина<sup>2,3</sup>, К.П. Савкин<sup>2</sup>, Д.А. Зуза<sup>3</sup>, И.А. Курзина<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Россия, 634050, Томск

<sup>2</sup> Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук  
Россия, 634055, Томск

<sup>3</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет  
Россия, 634050, Томск

e-mail: olesyalaput@gmail.com

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-178-184

Представляются результаты исследования физико-химических свойств поливинилового спирта в исходном состоянии и после модификации поверхности ионами серебра, облучением электронным пучком и потоками низкотемпературной плазмы. Имплантация ионов серебра производилась с применением ионного источника Mevva-V.Ru на основе вакуумного дугового разряда до достижения экспозиционных доз  $1 \cdot 10^{14}$ ,  $1 \cdot 10^{15}$  и  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> при ускоряющем напряжении 20 кВ и энергии имплантируемых ионов 40 кэВ. Обработку электронным пучком проводили на форвакуумном импульсном плазменном источнике электронов серий из 10 импульсов длительностью от 100 до 300 мкс с шагом 50 мкс при ускоряющем напряжении 8 кВ. Плазменную обработку осуществляли с помощью уникального генератора низкотемпературной атмосферной плазмы на основе тлеющего разряда при вариации длительности импульса – 1 и 5 мкс. Исследованы поверхностные свойства образцов ПВС, такие как химический состав, смачиваемость, микротвердость, удельное сопротивление. Показано, что ионно-плазменная обработка приводит к окислению приповерхностных слоев ПВС. После энергетического воздействия выявлено увеличение смачиваемости поверхности, а также снижение микротвердости при всех методах обработки. Показано, что обработка поливинилового спирта электронным пучком способствует увеличению доли свободных электронов и, следовательно, повышению электропроводности.

## Введение

В последние годы все более популярными становятся методы ионно-лучевого модифицирования поверхности, в которых присутствует целый комплекс направлений: получение (синтез) новых материалов, модифицирование состава материалов, в том числе поверхностного слоя; формирование заданного рельефа на поверхности; изменение структуры и др. [1, 2]. Изучение полимерных материалов относится к новой и быстро развивающейся области современных исследований, что обусловлено поиском и разработкой оптимальных материалов для создания иммунотолерантных и биоразлагаемых костных имплантатов [3], поэтому наиболее перспективными с точки зрения применения являются полимерные материалы биомедицинского назначения. Полимерные материалы на основе поливинилового спирта (ПВС) нашли

мировое применение в медицине благодаря своей биосовместимости и способности разлагаться в живом организме без образования токсичных соединений, которые широко применяются в современной медицине для производства саморассасывающихся хирургических нитей, трубок сердечно-сосудистой системы [4]. Модификация полимеров методами ионно-плазменного и электронного воздействия является наиболее перспективным методом обработки поверхности, благодаря широкому диапазону режимов ведения процесса. Актуальным направлением является изучение химических и физических процессов, происходящих в материале и приводящих к модификации структурных и физико-химических свойств, полимерных обработанных потоками ионов, электронов, плазмы.

Целью работы является изучение физико-химических свойств

поливинилового спирта с модифицированной поверхностью, выявление зависимости между структурой и функциональными свойствами модифицированных полимеров.

### Методика эксперимента

Образцы поливинилового спирта получали путем растворения гранул ПВС в воде при 90°C с образованием 10% раствора, из которого затем формировали пленки толщиной ~ 1 мм путем удаления растворителя просушиванием при комнатной температуре в чашке Петри.

Осуществлена обработка синтезированных материалов пучками ионов и электронов и потоками плазмы. Имплантацию ионов серебра  $Ag^{2+}$  проводили с применением ионного источника Mevva-V.Ru на основе вакуумного дугового разряда [5] до достижения экспозиционных доз  $1 \cdot 10^{14}$ ,  $1 \cdot 10^{15}$  и  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> при ускоряющем напряжении 20 кВ и энергии имплантируемых ионов 40 кэВ. Скорость набора экспозиционной дозы и средняя плотность мощности регулировались током ионного пучка и частотой следования импульсов, и составляли  $1 \cdot 10^{11}$  ион/(см<sup>2</sup>·с) и 0,5 мВт/см<sup>2</sup>, соответственно. Электронно-лучевую обработку образцов ПВС проводили с помощью форвакуумного импульсного плазменного источника электронов [6] серией из 10 импульсов длительностью от 100 до 300 мкс с шагом 50 мкс при ускоряющем напряжении 8 кВ и плотности тока 4,5 А/см<sup>2</sup>. Плазменную обработку осуществляли с помощью уникального генератора низкотемпературной атмосферной плазмы на основе тлеющего разряда [7] при вариации длительности импульса – 1 и 5 мкс. Основные параметры были следующими: рабочий газ – аргон; расход газа – около 1 л/мин; амплитуда напряжения разряда – около 300 В;

амплитуда тока разряда – около 40 мА; длительность импульса – 1 и 5 мкс; частота – 100 кГц; температура электронов – около 0,3 эВ; концентрация плазмы – около  $5 \cdot 10^{11}$  см<sup>-3</sup>, время экспозиции образцов – 3 минуты.

Структурные характеристики ПВС изучали методом инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии) при помощи ИК-спектрометра Nicolet 5700 на приставке однократного НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения). Краевой угол смачивания при контакте с глицерином и этиленгликолем измеряли на приборе EasyDrop, Kruss методом лежащей капли [8]. Расчет поверхностной энергии производился по уравнению Оуэнса-Вендта:

$$\sigma_{тв-ж} = \sigma_{тв} + \sigma_{ж} - 2(\sqrt{\sigma_{тв}^D \cdot \sigma_{ж}^D} + \sqrt{\sigma_{тв}^P \cdot \sigma_{ж}^P}) \quad (1)$$

где  $\sigma_{тв}$  – поверхностное натяжение на границе твёрдая поверхность – газ;  $\sigma_{тв-ж}$  – поверхностное натяжение на границе жидкость – твёрдая поверхность;  $\sigma_{ж}$  – поверхностное натяжение на границе жидкость-газ;  $\sigma^D$  – дисперсионная и  $\sigma^P$  – полярная составляющая поверхностного натяжения [9]. Микротвёрдость измеряли на наноинденторе Nanotest 600 при нагрузке 0,5 мН. Поверхностное сопротивление измерялось при помощи тераомметра Е6-13А в диапазоне от  $10^6$  до  $10^{14}$  Ом с погрешностью измерений до  $\pm 10\%$ . В качестве контактов (электродов) использовался листовой вспененный графит в виде пластин, плотно прижатых к полимерному образцу. Значения удельного поверхностного сопротивления рассчитывались по формуле:

$$\rho = R b/l, \quad (2)$$

где  $R$  – измеренное сопротивление,  $b$  – длина контактов,  $l$  – расстояние между контактами [10]. Расчетная величина соответствует единице измерения Ом/квadrat [11].

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Методом инфракрасной спектроскопии проведено исследование образцов поливинилового спирта до и после поверхностной модификации описанными методами (рисунок 1). Видим, что в исходном образце присутствуют линии, характерные для основных химических связей в поливиниловом спирте, при этом характеристической линией является (-C-O-H) [12]. В модифицированных образцах наблюдается последовательное уменьшение интенсивности полос, обусловленных валентными колебаниями связей O-H ( $3100-3600\text{ см}^{-1}$ ), C-H ( $2800-3000\text{ см}^{-1}$ ), и -C-O-H ( $1560\text{ см}^{-1}$ ), связанное с дегидратацией и окислением молекул ПВС. Протекание данной реакции в полимерной матрице возможно, как вследствие разогрева образцов в условиях ионного облучения, так и вследствие присутствия избыточных электронов вследствие разрыва полимерной цепи. Деформационные колебания групп -CH<sub>2</sub>- незначительны (ножничные около  $1465\text{ см}^{-1}$ , маятниковые  $770-850\text{ см}^{-1}$ , веерные и крутильные колебания в углеводородах  $1150-1350\text{ см}^{-1}$ ), что говорит о незначительном изменении структуры полимера, большая часть изменения происходит в наружном слое ПВС. В спектрах наблюдаются полосы в области  $1710\text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний карбонильной группы (-C=O) ( $1700-1800\text{ см}^{-1}$ ) и свидетельствующие о процессе окисления в поверхностных слоях ПВС [13]. Также наблюдается значительное увеличение интенсивности линии (-C=O), которое также может быть связано с процессами окисления.

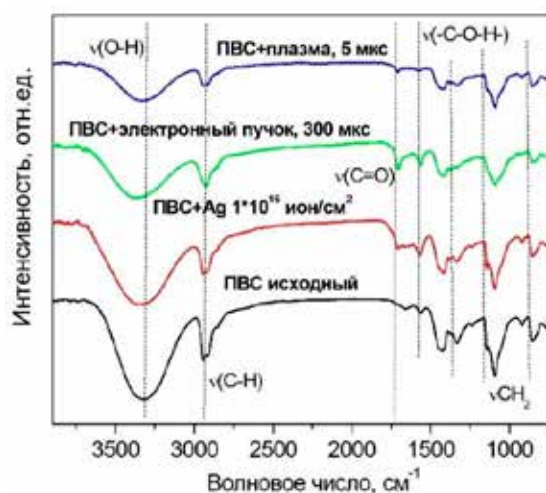
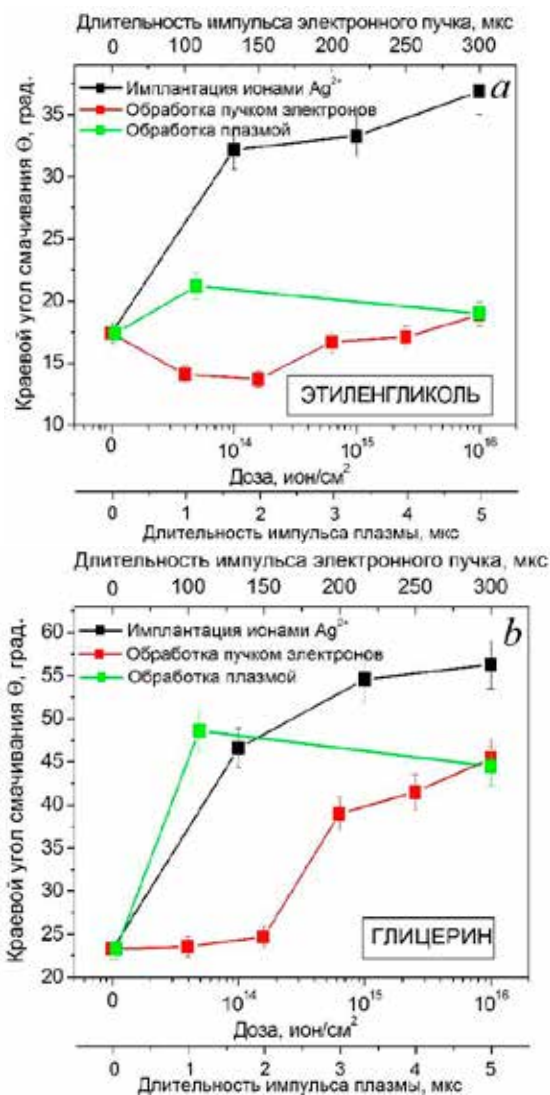


Рис. 1. ИК-спектры образцов исходного ПВС, имплантированного ионами Ag, облученных электронным пучком и низкотемпературной плазмой.

Известно, что поверхностная обработка пучками ионов, электронов и потоками плазмы приводит к модификации функциональных свойств материалов [14, 15, 3, 16], в том числе на смачиваемость, которая играет значительную роль в биохимических процессах, протекающих на границе костная ткань-жидкость живого организма. Смачивание как явление, происходящее при контакте жидкости с поверхностью твердого тела, характеризуется величиной краевого угла  $\theta$ , вершина которого лежит в точке контакта трех фаз. Одна сторона принадлежит поверхности «твердое тело – смачивающая жидкость», другая является касательной к поверхности смачивающей жидкости [17]. Как известно [18], поливиниловый спирт растворяется в воде, поэтому в качестве контактирующей жидкости был выбран этиленгликоль как наиболее полярная жидкость после воды, а в качестве дисперсионной жидкости использовали глицерин. Из рисунка 2 видно, что после ионно-плазменной обработки наблюдается линейная тенденция к росту угла смачивания с увеличением дозы и длительности импульса облучения при контакте с обеими жидкостями.



**Рис.2.** Краевой угол смачивания образцов ПВХ в исходном состоянии, после имплантации ионов серебра с дозами  $1 \cdot 10^{14}$ ,  $1 \cdot 10^{15}$  и  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, после облучения электронным пучком и потоками плазмы при контакте с а) этиленгликолем и б) глицерином

При контакте с этиленгликолем наибольшее увеличение краевого угла с  $17^\circ$  до  $37^\circ$  наблюдается для образца, имплантированного ионами серебра с экспозиционной дозой облучения  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. При контакте с глицерином краевой угол максимально повышается с  $23^\circ$  до  $56^\circ$  также для образца, имплантированного ионами серебра с экспозиционной дозой  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Увеличение краевого угла смачивания свидетельствует о том, что поверхность материала после энергетического воздействия приобретает олеофобные свойства, что косвенно

свидетельствует о повышении ее гидрофильности. Поскольку в живом организме преимущественно водная среда, то можно говорить о повышении характеристик смачиваемости ПВХ после поверхностной модификации указанными методами. Как известно, на измерение характеристик смачиваемости поверхности в совокупности оказывают влияние два параметра: наличие гидрофильных связей и шероховатость поверхности. Мы использовали не водную среду, поэтому химический состав поверхности будет чувствительным к адсорбции молекул через кислородные центры. Появление карбонильной связи ( $-C=O$ ) в модифицированных образцах способствует повышению смачиваемости поверхности ПВХ.

Поверхностная энергия содержит две компоненты: дисперсионную (силы Ван-дер-Ваальса, другие неспецифические взаимодействия) и полярную (сильные взаимодействия и водородные связи). Увеличение общей поверхностной энергии в модифицированных материалах идет за счет изменения соотношения полярной и дисперсионной составляющих. Исходное значение поверхностной энергии ПВХ составляет 67 мН/м. Из таблицы 1 видно, что при имплантации ионов серебра общая поверхностная энергия сохраняется на исходном уровне за счет увеличения полярной составляющей с одновременным уменьшением дисперсионной компоненты. Стоит отметить, что общая поверхностная энергия ПВХ после обработки низкотемпературной плазмой увеличивается до 17% от исходного значения, при этом полярная компонента значительно превалирует над дисперсионной. Подобные изменения наблюдаются при обработке поверхности ПВХ электронным пучком – общая поверхностная энергия возрастает до 2,3



раз (максимальное значение - 155,59 мН/м соответствует образцу, облученному электронами с длительностью импульса 300 мкс) При этом, значения полярной составляющей возрастают с одновременным уменьшением дисперсионной компоненты при увеличении длительности импульса электронного пучка.

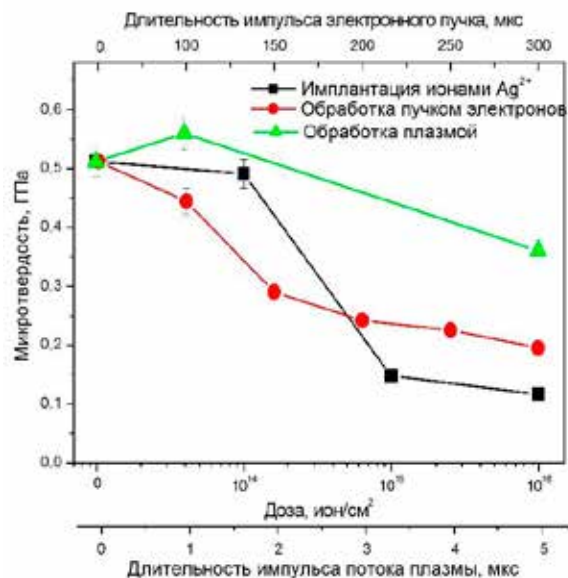
**Табл. 1.** Поверхностная энергия образцов исходного ПВХ, после имплантации ионов серебра, облученных потоками плазмы и электронным пучком.

Образец	Поверхностная энергия, мН/м		
	Дисперсионная	Полярная	Общая
ПВХ чистый	13,96±0,74	53,23±1,2	67,2±1,94
ПВХ Ag 1·10 <sup>14</sup> ион/см <sup>2</sup>	15,04±0,94	37,91±1,54	54,95±2,48
ПВХ Ag 1·10 <sup>15</sup> ион/см <sup>2</sup>	5,55±0,62	60,09±1,97	65,64±2,58
ПВХ Ag 1·10 <sup>16</sup> ион/см <sup>2</sup>	1,28±0,17	68,16±1,03	69,44±1,19
ПВХ+обр.эл.пуч./100 мкс	13,09±0,93	56,85±2,03	69,94±2,96
ПВХ+обр.эл.пуч./150 мкс	13,46±0,95	55,19±1,56	68,66±2,51
ПВХ+обр.эл.пуч./200 мкс	5,02±0,92	69,03±2,32	74,06±3,24
ПВХ+обр.эл.пуч./250 мкс	0,19±0,14	90,21±2,12	90,4±2,26
ПВХ+обр.эл.пуч./300 мкс	1,69±3,67	153,9±42,98	155,59±46,65
ПВХ+обр.плаз./1 мкс	1,23±0,64	79,79±3,62	81,02±4,26
ПВХ+обр.плаз./5 мкс	2,6±0,53	75,02±2,59	77,63±3,12

Функциональные свойства определяют пригодность к применению и эксплуатации материала в течение заданного срока службы, а также позволяют судить об их технологичности в производстве. Важную роль для оценки качества имплантатов играют их физико-механические параметры, такие как показатель микротвердости и удельное поверхностное сопротивление.

На рис.3 изображены зависимости микротвердости образцов поливинилового спирта от дозы облучения ионов серебра и от длительностей импульса пучков электронов и потоков плазмы. Из рис. 3 видно, что с увеличением экспозиционной дозы облучения микротвердость образцов уменьшается, при этом минимальное значение микротвердости наблюдаются у образца, имплантированного ионами серебра с дозой 1·10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup>. После модификации образцов электронным пучком и потоками низкотемпературной плазмы также наблюдается снижение твердости. Уменьшение микротвердости, вероятно,

связано с увеличением дозы аморфной составляющей в модифицированных образцах.

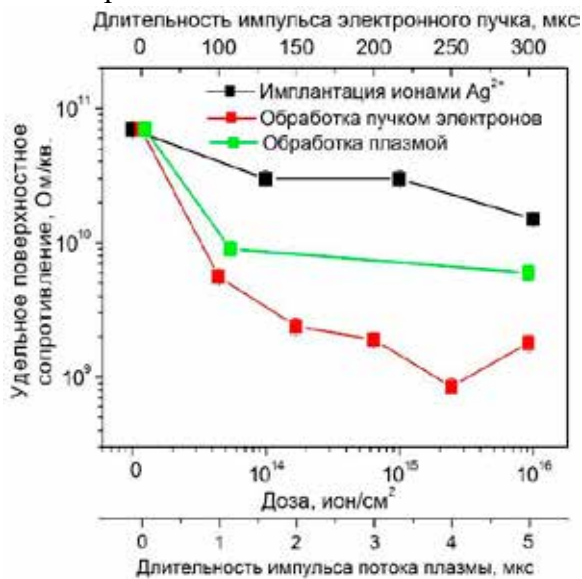


**Рис. 3.** Микротвердость образцов ПВХ до и после имплантации ионами Ag, облученных электронным пучком и низкотемпературной плазмой.

Изменение поверхностной энергии может существенно повлиять на биоактивность и адсорбцию клеток на поверхность образцов. Биоразлагаемые имплантаты, находясь в среде живого организма, активно участвуют в десятках и сотнях различных по структуре, кинетике и термодинамике физиологических процессах. Имплантаты могут обладать большей или меньшей смачиваемостью, способностью адсорбировать клетки биологической среды, которые участвуют в электрохимических процессах, биорезорбции. В организме присутствует огромное количество легко диссоциирующих биохимических соединений и солей, поэтому знание удельного поверхностного сопротивления чистого ПВХ и образцов ПВХ, облученных пучками ионов и электронов и потоками плазмы, представляет большой интерес.

Одно из наиболее важных последствий поверхностной

модификации энергетическими пучками – появление электропроводящих свойств у изначально диэлектрических полимеров.



**Рис. 4.** Удельное поверхностное сопротивление образцов ПВС до и после имплантации ионами Ag, облученных электронным пучком и низкотемпературной плазмой.

На рис. 4 изображен график зависимости удельного поверхностного сопротивления поливинилового спирта в зависимости от экспозиционной дозы имплантации и длительности импульса. Из рисунка видно, что значения удельного поверхностного сопротивления имплантированных и обработанных потоками низкотемпературной плазмы отличаются от исходного на 1 порядок, однако при облучении электронным пучком удельное поверхностное сопротивление снижается на 2 порядка величины. Механизм повышения электропроводности материала заключается в формировании проводящих углеродных «островков», образующихся вследствие локализованного выделения значительной энергии в процессе модификации. Результатом является постепенное дегидрирование полимера и обогащением его поверхностного слоя углеродом; избыточный углерод

кластеризуется с образованием полиядерных структур. На каждый атом углеродного кластера приходится один неспаренный электрон, способный участвовать в  $\pi$ -связывании. Таким образом поверхностная модификация образцов ПВС ионами серебра и потока плазмы не оказывает влияния на электрические свойства материала, а обработка пучком электронов, напротив, способствует увеличению доли свободных электронов в ПВС.

## Заключение

Таким образом, проведен комплекс исследований, включающий в себя, получение образцов поливинилового спирта, поверхностная модификация ионами серебра, обработка электронным пучком и потоками низкотемпературной плазмы, а также изучение поверхностных физико-химических свойств.

По данным инфракрасной спектроскопии установлено, что в облученных образцах наблюдается уменьшение интенсивности полос, обусловленных валентными колебаниями связей O–H, C–H, –C–O–H, связанное с дегидратацией и окислением молекул ПВС. Протекание данной реакции в полимерной матрице возможно, как вследствие разогрева образцов в условиях ионного облучения, так и вследствие присутствия избыточных электронов вследствие разрыва полимерной цепи.

После энергетического воздействия на поверхность образцов ПВС, наблюдается снижение микротвердость, которое, вероятно, связано с увеличением дозы аморфной составляющей в модифицированных образцах.

Показано, что поверхностная модификация образцов ПВС ионами серебра и потока плазмы не оказывает влияния на электрические свойства материала, а обработка пучком электронов, напротив, способствует



увеличению доли свободных электронов в ПВС.

Также, после ионно-плазменного воздействия наблюдается увеличение краевого угла смачивания, свидетельствующее о том, что поверхность материала приобретает гидрофильные свойства, то есть становится более смачиваемой.

Поверхностная энергия ПВС после обработки электронным пучком возрастает до 2,3 раз с увеличением длительности импульса. При этом, полярная составляющая значительно преобладает над дисперсионной компонентой поверхностной энергии. Данное явление свидетельствует об увеличении адгезии поверхности после модификации.

*Результаты исследования получены при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ. Особую благодарность авторы выражают Рябовой Н.В. и Оскомову К.В. за помощь в проведении исследований.*

## Литература

[1] Vasenina I.V., Savkin K.P., Laput O.-., Lytkina D.N., Botvin V.V., Medovnik A.V., Kurzina I.A. Effects of ion- and electron-beam treatment on surface physicochemical properties of polytetrafluoroethylene // *Surface & Coatings Technology*. - 2018 - Vol. 334. - P. 134-141

[2] Pukhova I. V. , Savkin K. P. , Laput O. - , Lytkina D. N. , Botvin V. V. , Medovnik A. V. , Kurzina I. A. Effects of ion- and electron-beam treatment on surface physicochemical properties of polylactic acid // *Applied Surface Science*. - 2017 - Vol. 422. - P. 856-862.

[3] Athanasiou K.A., Niederauer G.G., Agrawal C.M., Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid-polyglycolic acid copolymers, *Biomaterials*. – 1996. – Vol.17. – P. 93–102.

[4] Pukhova I.V., Kurzina I.A., Laput O.A., and others. Modification of polyvinyl alcohol surface properties by ion implantation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2017. – Vol. 399. P. 28-33.

[5] Nikolaev A.G., Oks E.M., Savkin K.P., Yushkov G.Yu., Brown I.G. Upgraded vacuum arc ion source for metal ion implantation // *The Review of scientific instruments*, V.83, Iss. 2, P. 02A501.

[6] A.V. Kazakov, V.A. Burdovicin, A.V. Medovnik, E.M. Oks, Forevacuum pulse plasma electron source based on arc discharge, *Instruments and Experimental Techniques*, 6 (2013) 50-53.

[7] К.П. Савкин, А.С. Бугаев, А.В. Визирь, В.И. Гушенец, А.Г. Николаев, Е.М. Окс, И.В. Пухова, В.П. Фролова, М.В. Шандриков, Г.Ю. Юшков, Генератор атмосферной плазмы на основе разряда в потоке аргона // *Известия высших учебных заведений: Физика*, 2016. – Т. 59, №9/3. – С. 272-275.

[8] Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. Под ред. Ю.Г. Фролова и А.С. Гродского. М.: Химия. - 1986. - 216 с.

[9] Миронюк А. В., Придатко А. В., Сиволапов П. В., Свицерский В. А. Особенности оценки смачивания полимерных поверхностей // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2014. вып. 1/6. С. 67.

[10] Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. – Москва: Высшая школа, 1987. – 239 с.

[11] Iwaki M. Ion surface treatments on organic materials // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2001. Vol. 175–177. P. 368–374.

[12] Смит А.Л. Прикладная ИК-спектроскопия // М.: Мир, 1982. - 328 с

[13] A.A. El-Saftawy, A. Elfalaky, M.S. Ragheb, S.G. Zakhary. Electron beam induced surface modifications of PET film. // *Radiation Physics and Chemistry* 102, (2014), P. 96–102.

[14] S.-T. Bee, C.T. Ratnam, L.T. Sin, T.-T. Tee, W.-K. Wong, J.-X. Lee. Effects of electron beam irradiation on the structural properties of polylactic acid/polyethylene blends // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* – 2014. Vol. 334. – P. 18–27.

[15] S.-T. Bee, C.T. Ratnam, L.T. Sin, T.-T. Tee, D. Hui, A.A.H. Kadhum, A.R. Rahmat, J. Lau. Effects of electron beam irradiation on mechanical properties and nanostructural–morphology of montmorillonite added polyvinyl alcohol composite // *Composites: Part B*. – 2014. – Vol. 63. – P. 141–153.

[16] A.A. El-Saftawy, A. Elfalaky, M.S. Ragheb, S.G. Zakhary. Electron beam induced surface modifications of PET film // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2014. – Vol. 102. – P. 96–102.

[17] Ю.Г. Богданова. Адгезия и ее роль в обеспечении прочностиполимерных композитов // Учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы». – 2010.

[18] Энциклопедия полимеров под ред. В.А. Кабанова, Т.2. 1974 г. С. 787-790.

# Синтез и формирование слоев боридов ванадия ( $VB$ , $V_3B_4$ , $VB_2$ ) на легированных штамповых сталях под воздействием электронных пучков в вакууме

А.С. Милонов, Б.А. Данжеев, Н.Н. Смирнягина

Институт физического материаловедения СО РАН  
670047 Улан-Удэ, Россия  
e-mail: terwer81@mail.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-185-188

В работе исследованы особенности формирования боридов ванадия ( $VB$ ,  $V_3B_4$ ,  $VB_2$ ) на поверхности штамповых сталей под воздействием интенсивных электронных пучков в непрерывном и импульсном режимах.

## Введение

В обеспечении прочности и эксплуатационных характеристик изделия ведущая роль принадлежит свойствам его поверхности. Получение поверхности с высокими функциональными параметрами требует, как правило, дополнительной обработки с использованием комбинированного энергетического и физико-химического воздействия [1].

Одним из способов изменения химического состава поверхностных слоев металла является химико-термическая обработка (ХТО), частным видом которой является борирование. Диффузионное насыщение металлов и сплавов бором достаточно подробно описано в научно-технической литературе. В зависимости от агрегатного состояния исходного борсодержащего вещества различают газофазный, жидкофазный и твердофазный способы борирования. У каждого из этих способов есть свои достоинства и недостатки. К числу общих недостатков следует отнести высокие температурно-временные параметры обработки, т. е. для получения диффузионного слоя достаточной толщины необходимы высокие температуры борирования и длительные выдержки. Образующиеся при борировании диффузионные слои состоят из боридов железа  $FeB$  с микротвердостью 20200–21500 МПа и  $Fe_2B$  с микротвердостью 14000–15000 МПа. Такая высокая микротвердость обеспечивает борированным изделиям высокую износостойкость, но одновременно повышает хрупкость покрытий [2].

Использование электронного нагрева позволяет снизить хрупкость и повысить пластичность. После электронно-лучевого борирования слои более пластичны, чем после твердофазного. Кроме того, слои после электронно-лучевого борирования имеют гетерогенную структуру, сочетающую твердые (хрупкие) и более пластичные структурные составляющие.

Бориды переходных металлов обладают высокими температурами плавления (свыше 2000°C) и значениями твердости, достаточно устойчивы к окислению, поэтому представляют особый интерес для формирования покрытий на их основе. Боридные слои имеют высокие физико-механические характеристики. Микротвердость слоев достигает 20000 МПа, причем эти значения могут сохраняться до температур ~ 600-700°C, что позволяет применять борирование для повышения износостойкости изделий из штамповой стали X12MФ, работающих при высоких температурах.

## Материалы и методы исследования

X12MФ - штамповая сталь холодного деформирования с повышенным содержанием хрома и включениями молибдена (ср.0,5%) и ванадия (ср.0,2%). Сталь X12MФ обладает хорошей теплостойкостью и прочностью, высокой прокаливаемостью, закаливаемостью и износостойкостью. Микротвердость стали X12MФ 2560 МПа. Также эта сталь технологична, хорошо обрабатывается резанием и давлением, удовлетворительно шлифуется.

Исследования проводили на образцах,

диаметром  $\varnothing 15$  мм и высотой 7 мм, выполненных из штамповой стали X12MФ. Использовали насыщающие или реакционные обмазки. Насыщающие обмазки содержали борировующий компонент (аморфный бор или карбид бора) и органическое связующие. В состав реакционных обмазок входили стехиометрические смеси оксид  $V_2O_5$ , бора/карбида бора и углерода и органического связующего. В качестве исходных материалов использовали оксиды квалификации «хч», бор аморфный квалификации «технический» и карбид бора «ч», березовый уголь. В состав обмазок входили борировующие компоненты и органическое связующие в соотношении 1:1 по объему. В качестве органического связующего применяли раствор 1:10 клея БФ-6 в ацетоне.

Нагрев образцов осуществляли электронным пучком в импульсном режиме с параметрами: ускоряющее напряжение -  $U=24$  кВ; ток пучка -  $I_f=63$  А. Обработку проводили с длительностью одного импульса -  $t=20$  мкс; количество импульсов -  $N=1800$ ; частота следования импульсов тока пучка -  $f=6$  Гц. Давление в вакуумной камере  $5 \times 10^{-2}$  Па. [3,4]

Электронный нагрев непрерывным пучком в течение 2-5 минут при удельной мощности  $W= 5,7 \times 10^2$  Вт/мм<sup>2</sup> (диаметр

электронного луча  $d=1$  мм). Остаточное давление в вакуумной камере не превышало  $2 \times 10^{-3}$  Па [5].

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре Phaser 2D Bruker (Cu  $K\alpha_1$  – излучение).

Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3М. Микротвердомер укомплектован адаптором с цифровой камерой и программой обработки изображений отпечатков NEXSYS ImageExpert MicroHardness 2 (ГОСТ 9450-76).

Микроструктура поперечных шлифов образцов исследована на металлографическом микроскопе METAM PB-21, укомплектованным цифровой камерой VEC-335 и программным комплексом NEXSYS ImageExpert Pro 3.0 для количественного металлографического анализа.

### Результаты и их обсуждение

Металлографическим анализом установлено, что структуры поверхностных слоев, полученных в результате борирования импульсным и непрерывным электронными пучками на стали X12MФ отличаются (рис.1).

После ЭЛБ переходной зоны нет, видна чёткая граница между слоем и основным металлом. Слой состоит из округлых кри-

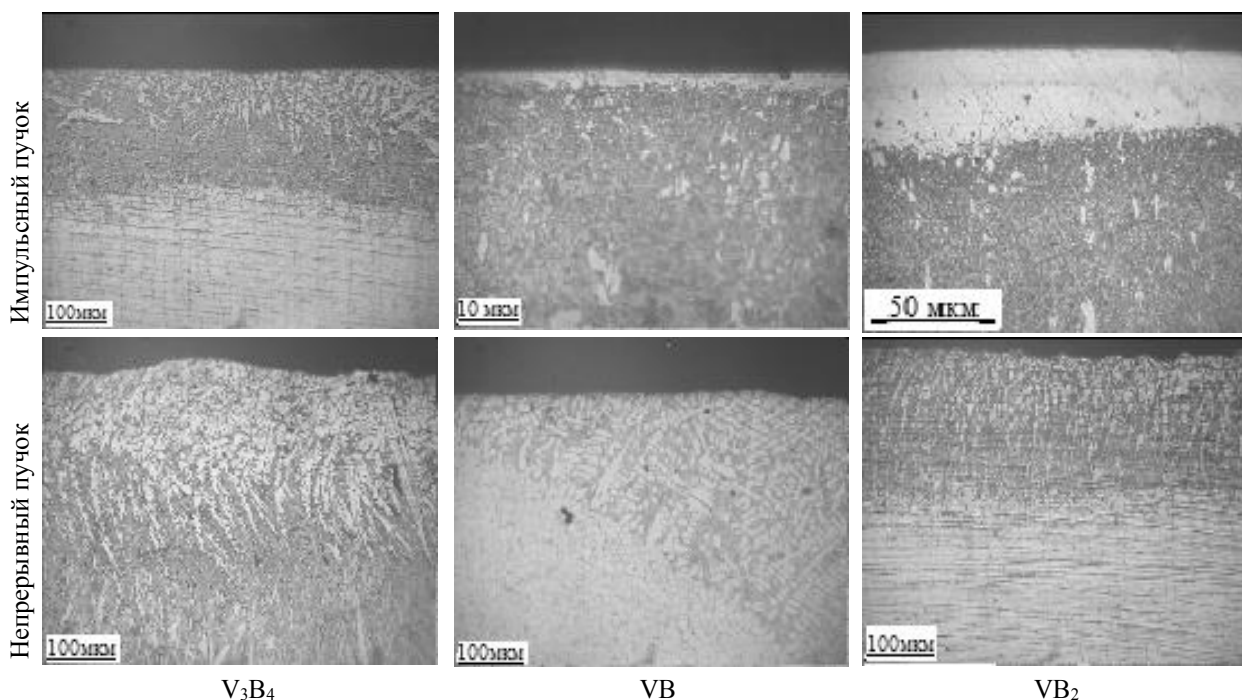


Рис. 1. Структура слоев на стали X12MФ

сталлов, располагающихся на поверхности или в объеме и эвтектики (рис.1). Толщина слоя составляет: после борирования импульсным электронным пучком 20-30 мкм, а после непрерывного пучка достигает 250-300 мкм. Малая толщина слоя после борирования импульсным электронным пучком объясняется тем, что пучок выбивает получившиеся СВС продукты до оплавления поверхности стали X12МФ.

Термодинамические расчеты показали, что образование боридов ванадия сложный физико-химический процесс. Образование всех боридов проходит через стадию формирования борида  $V_3B_4$ .  $VB_2$  образуется в результате взаимодействия  $V_3B_4$  и оксида  $V_2O_3$ . Борид  $VB$  образуется при более высоких температурах в результате превращений  $V_2O_3 \rightarrow VC \rightarrow V_3B_4 \rightarrow VO \rightarrow VB$ .

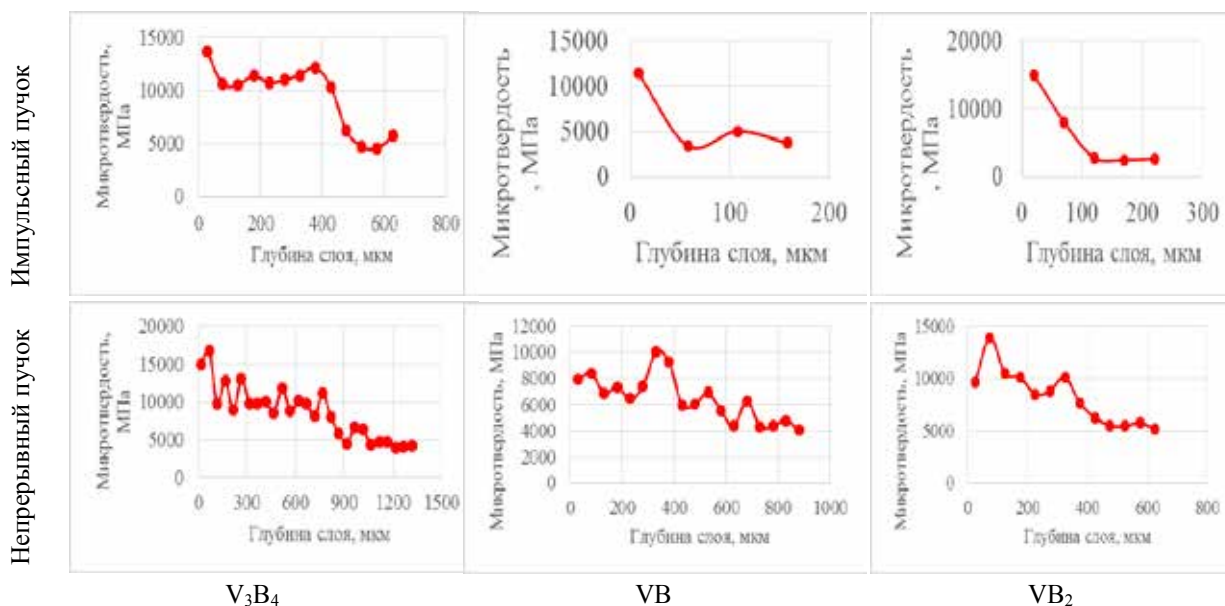


Рис. 2. Микротвердость слоев на стали X12МФ

При измерении микротвердости слоев боридов ванадия с шагом 30-50 мкм обнаружено неравномерное распределение ее по толщине (Рис. 2). Однако, во всех исследованных образцах наблюдалось закономерное распределение микротвердости в зависимости от толщины слоя. Отдельные очень редкие включения имеют  $HV \approx 20000$  МПа и располагаются в приповерхностных зонах слоя. Слои характеризуются наиболее сложной неупорядоченной структурой. Увеличение микротвердости основы до  $HV \approx 5000$  МПа объясняется тем что, она прошла закалку электронным пучком.

Следует отметить, что в слоях  $VB$  наблюдаются самые низкие значения микротвердости, Слои характеризуются наиболее сложной неупорядоченной структурой. Вероятно, это можно попытаться объяснить

тем, что этого борид претерпевает самые сложные фазовые превращения при образовании.

## Выводы

Исследования позволяют сделать вывод об использовании ЭЛБ для упрочнения режущих инструментов и др., испытывающих разогрев в процессе работы до высоких температур без существенного снижения эксплуатационных свойств.

Известно, что наряду с высокой твёрдостью и износостойкостью, боридные слои обладают и существенным недостатком – повышенной хрупкостью. Проведенные исследования показали, что использование электронного нагрева позволяет снизить хрупкость и повысить пластичность. После электронно-лучевого борирования слои бо-

лее пластичны, чем после твердофазного. Кроме того, слои после электронно-лучевого борирования имеют гетерогенную структуру, сочетающую твердые (хрупкие) и более пластичные структурные составляющие. Такое сочетание отчасти объясняет отсутствие термических трещин при нагреве боридных слоёв до высоких температур.

*Работа выполнена в рамках проекта программ фундаментальных исследований СО РАН № 0336-2016-0005 «№ II 9.3.1. разработка пучковых и плазменных вакуумных неравновесных процессов получения наноструктурированных материалов полифункционального назначения, моделирование структурных и фазовых превращений»*

### **Литература**

[1] Г.А. Воробьева, Е.Е. Складнова, А.Ф. Леонов, В.К. Ерофеев. Инструментальные стали. СПб: Политехника, 2005. – 268 с.

[2] Бурнышев И.Н., Валиахметова О.М., Мутагарова С.А. К вопросу борирования сталей // Вестник Ижевского государственного технического университета. 2007. - № 4 - С. 124-127.

[3] Коваль Н.Н., Щанин П.М, Винтизенко Л.Г., Толкачев В.С. Установка для обработки поверхности металлов электронным пучком // ПТЭ. 2005.- №1. -С.135-140

[4] Коваль Н.Н., Девятков В.Н., Григорьев С.В., Сочугов Н.Ч. Плазменный источник электронов «Соло» // Труды II международного крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника» (г. Улан-Удэ, 17-24 июня 2006 г.), С.79-85.

[5] A S Milonov, B A Danzheev, N N Smirnyagina, D E Dasheev, T B Kim and A P Semenov 2015 Synthesis of transition metal borides layers under pulsed electron-beams treatment in a vacuum for surface hardening of instrumental steels // J. of Physics: Conf. Ser., vol. 652 012010 DOI (<http://iopscience.iop.org/1742-6596/652/1/012010>).

# СВЧ безэлектродный разряд в установке комбинированного бактерицидного воздействия (СВЧ + УФ + озон) на микроорганизмы в пищевых продуктах

М.А. Завьялов<sup>1,2</sup>, В.А. Кухто<sup>2</sup>, М.Т. Левшенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ВЭИ – филиал ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ»  
111250 Москва, Россия

<sup>2</sup>ВНИИТеК-филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем» РАН  
142700 Видное Московская область, Россия  
e-mail: lev-mika@yandex.ru; тел.: 8-915-093-19-17

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-189-194

На экспериментальной установке, генерирующей и использующей одновременно СВЧ- и оптическое излучение в УФ диапазоне и озон ( $O_3$ ) проведены исследования бактерицидной обработки пищевых продуктов. Показана эффективность использования комплексного воздействия СВЧ – УФ –  $O_3$  на антисептирование овощных порошков, сухого молока и других продуктов.

## Введение

В настоящее время радиационные ионизирующие технологии, а также электромагнитные излучения ультрафиолетового и СВЧ-диапазонов широко применяются для обработки сельскохозяйственных и пищевых продуктов [1]. В пищевой промышленности применение ионизирующих и неионизирующих излучений позволяет сократить потери и увеличить сроки хранения пищевых продуктов, снизить использование пищевых консервантов. При этом в отличие от тепловой стерилизации не происходит термического разрушения органических соединений и сохраняются органолептические показатели.

В работах [2,3] описаны облучательные установки на базе безэлектродных СВЧ-разрядных ламп, генерирующих бактерицидное УФ - излучение, инициируемое и поддерживаемое энергией электромагнитного поля (СВЧ-накачка), которое создается СВЧ-магнетроном. При этом наряду с УФ-излучением, СВЧ-энергия и образующийся озон (порождаемый УФ-излучением) также являются бактерицидными факторами.

В настоящей работе приведены результаты исследований бактерицидного воздействия СВЧ – УФ -  $O_3$  на объекты бактерицидной обработки.

## Методика эксперимента

На рис. 1 приведена схема многофакторного воздействия СВЧ – УФ -  $O_3$  на объект бактерицидной установки.

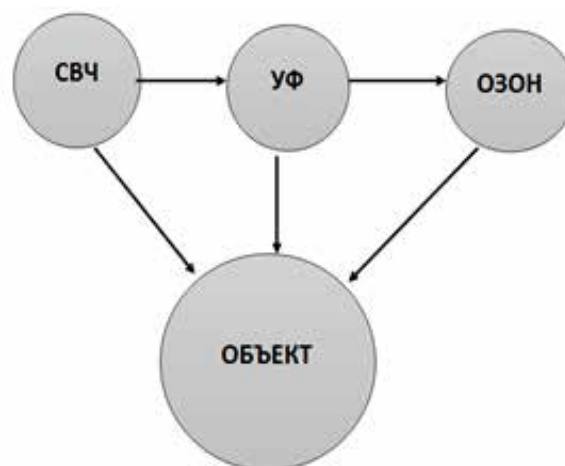


Рис. 1. Комплексное воздействие СВЧ-УФ- $O_3$  на объект бактерицидной обработки

Назначение установки и её общее построение подробно описаны в работах [2,3]. Конструктивное оформление базировалось на использовании ряда узлов отечественной СВЧ-печи «Электроника СП-18» (ранняя разработка ОАО «Плутон»).

Питание установки осуществляется от сети переменного тока (220 В, 50 Гц) при потребляемой мощности 1,3 кВт. В установке используются печной магнетрон ( $f = 2,450$  ГГц) и источник вторичного питания: однополупериодный выпрямитель с удвоением напряжения.



Внешний вид установки представлен на рис. 2. Микроволновая бактерицидная установка содержит основные элементы: рабочую камеру (многовидовый СВЧ - резонатор); магнетрон М-155; блок источника питания; УФ безэлек-

тродные лампы, соответственно, «ведомая» и «ведущая»; кварцевый змеевик; вращающийся стол; корпус; съемный свето- и воздухопрозрачный СВЧ-экран; УФ облучаемый и СВЧ нагреваемый объект, СВЧ-адаптер.

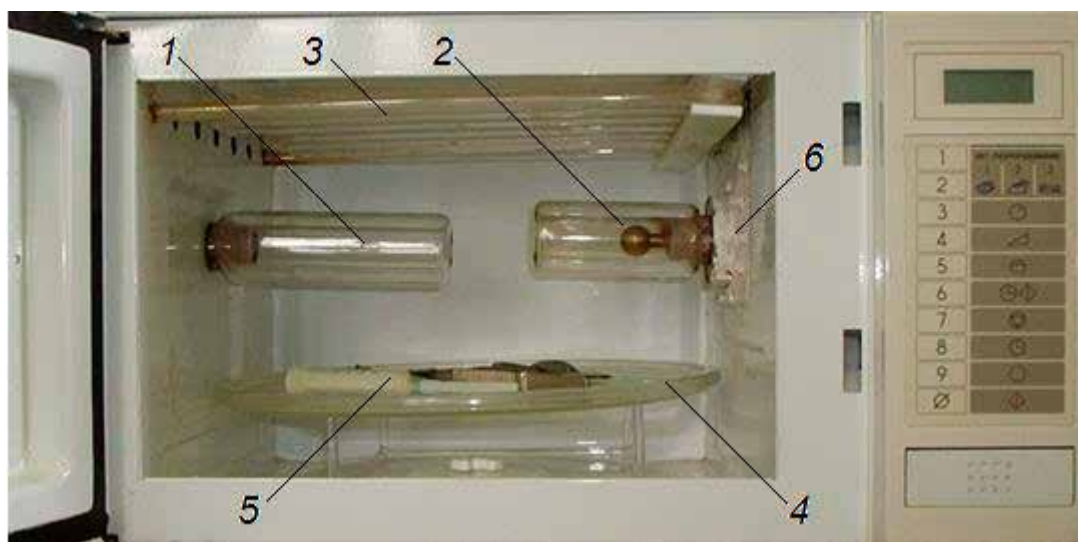


Рис. 2. Внешний вид установки: 1 и 2 - УФ безэлектродные лампы, соответственно, «ведомая» и «ведущая»; 3 - кварцевый змеевик; 4 - вращающийся стол; 5 - УФ облучаемый и СВЧ нагреваемый объект, 6 - СВЧ-адаптер

В бактерицидной установке источником УФ - излучения служат две (либо одна) съемные безэлектродные аргоно-ртутные СВЧ газоразрядные лампы 1 и 2, рис. 2. Корпуса коаксиально-цилиндрических безэлектродных ламп выполнены из кварцевого стекла. «Ведомая» 1 – может быть установлена в различных местах камеры [4]. «Ведущая» 2 установлена около излучающей зондовой антенны СВЧ – возбуждителя.

Безэлектродные СВЧ-газоразрядные лампы низкого давления обладают повышенным сроком службы ( $> 10^4$  часов) по сравнению с традиционными электродными аргоно-ртутными лампами ( $5 \cdot 10^3$  часов) [2, 3].

На поддержание разряда низкого давления в безэлектродных лампах затрачивается около 100 Вт СВЧ-мощности из 850 Вт, генерируемых магнетроном. УФ-излучение имеет «бактерицидную» линию ( $\lambda = 253,7$  нм), а излучение на линии  $\lambda = 185$  нм является озonoобразующим фактором. Таким образом, доминирующими факторами воздействия на обраба-

тываемые (обеззараживаемые) объекты служит СВЧ - энергия, УФ – оптическое излучение и озон. Количество озона можно изменять введением в камеру кислорода, либо установки в неё сосуда с водой.

Бактерицидное действие УФ – излучения области С (УФ – С) с длинами волн от 200 нм до 280 нм связано с повреждающим воздействием коротковолнового ультрафиолета на ДНК и образованием фотопродуктов, вызывающих гибель и мутации микроорганизмов в зависимости от вида патогенов и дозы. СВЧ – излучение (в выделенных для этого диапазона частотах 0,915 и 2,45 ГГц), наряду с тепловым биологическим действием, также оказывает эффект ингибирования микроорганизмов даже в поле излучения не тепловых уровней (до  $10$  мВт/см<sup>2</sup>) [1].

Важным элементом установки является специально разработанный коаксиальный адаптер. Адаптер содержит: коаксиальную выходную линию; фильтр пятой гармоники; дроссельное сочленение; трансформатор импедансов; контактную сетку;

выходное устройство магнетрона и обеспечивает устойчивую работу магнетрона при достаточно высоком КПД. В условиях существенно меняющейся нагрузки (возможно помещение в камеру металлических предметов, в частности, хирургического инструментария) и СВЧ – экранов, если в исследованиях или эксплуатации требуется ограничить или исключить СВЧ – воздействие на обрабатываемый объект [3, 4]. В камере установлен кварцевый змеевик для обработки жидкости, прогоняемой по нему.

В [3] проведены успешные эксперименты при автономных либо совместных воздействиях СВЧ, УФ и озона на объекты (медицинские растворы, перевязочные материалы, инструментарий и др.), инфицированные наиболее часто встречающимися видами и штаммами патогенной микрофлоры.

Установлен факт синергизма, заключающийся в том, что результирующий бактерицидный эффект от совместного (комплексного) действия многократно превышает эффект от автономных УФ – или СВЧ – облучений и озонной обработки.

Краткая информация о начальной стадии исследований комбинированного СВЧ – УФ – О<sub>3</sub> бактерицидного воздействия на пищевые и споровые культуры, проведенные в институтах ВНИИТеК и ВЭИ, приведены в [5, 6].

В работе [7] на данной установке проведены подробные исследования комбинированного СВЧ – УФ – О<sub>3</sub> воздействия при подготовке растительного сырья (морковь, картофель, свекла) к замораживанию. Исследования показали, что предварительная обработка овощного сырья или полуфабрикатов указанным воздействием способствует быстрому прогреву подготавливаемого сырья до 60 – 70 °С, заменяя традиционное бланширование в воде. Результаты исследований выявили существенное ингибирование бактериальной микрофлоры, плесневых грибов и дрожжей, а также установлено ингибирование жизнедеятельности тестового микроорганизма: *Escherichia coli*,

являющегося показателем микробиологической безопасности продукции [7].

Микробиологический контроль используемых порошков осуществляли до и после обработки. Для микробиологического анализа из каждой пробы с продуктом с соблюдением стерильности отбирали по три образца. К каждому отобранному образцу добавляли 10 мл физиологического раствора (0,85% NaCl), готовили ряд серийных разведений (или без разведения) и высевали по 1 мл на поверхность плотных питательных сред (по 2 чашки Петри для смыва или разведения с каждого образца продукта). Количество мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов (КМА-ФАНМ) учитывали по ГОСТ 10444.15-94 после выращивания при 30 °С в течение 48-72 часов на мясопептонном агаре (МПА). Число плесневых грибов и дрожжей подсчитывали по ГОСТ 10444.12-88 после инкубации в течение 72 часов при 28 °С на среде Сабуро.

Микробиологическое исследование облученных и контрольных образцов выполняли в день облучения. Для уменьшения статистической ошибки, в каждом варианте опыта использовали по три повторности для каждой точки эксперимента.

Подсчет количества микроорганизмов, выросших на плотной питательной среде, проводили способом прямого подсчета числа колоний по ГОСТ ISO 7218-2015. При этом рассчитывали число микроорганизмов, присутствующих в пробе, как средневзвешенное значение из двух подсчетов последовательных разведений по формуле

$$\frac{\Sigma c}{1,1Vd}$$

где:  $N$  – число микроорганизмов,  $\Sigma c$  – сумма колоний, подсчитанных в двух чашках Петри, выбранных для подсчета из двух последовательных разведений,  $V$  – объем посевного материала, внесенного в каждую чашку Петри (см<sup>3</sup>),  $d$  – коэффициент разведения, соответствующий первому выбранному разведению (в случае отсутствия разведения -  $d=1$ ). Ре-

зультат вычисления округляли до двух значащих цифр.

## Результаты и обсуждение

1. Проведено исследование процесса озonoобразования в установке. Измерения проводились с помощью оптического газоанализатора «Циклон – 5.31». Отбор проб газа осуществлялся трубкой, вводимой через запредельное отверстие (для СВЧ – электромагнитных колебаний) в рабочую камеру. Отметим, что предельная допустимая концентрация (ПДК) озона в производственных помещениях составляет  $0,1 \text{ мг/м}^3$ . Для повышения концентрации озона в камеру устанавливались четыре стеклянные банки с водой (поверхность воды в каждой около  $20 \text{ см}^2$ ). Температура воды измерялась контактным термометром и измерялось в зависимости от времени экспозиции в пределах от  $20$  до  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Установлено, что максимальная концентрация озона в камере превышала ПДК в 400 раз.

На рис. 3 и 4 приведены зависимости концентрации озона от времени при включении и выключении СВЧ – магнетрона. Введение в камеру сосудов с водой повышает максимальное значение концентрации озона примерно на 30 % (кривые 2) по сравнению с концентрациями при их отсутствии (кривые 1).

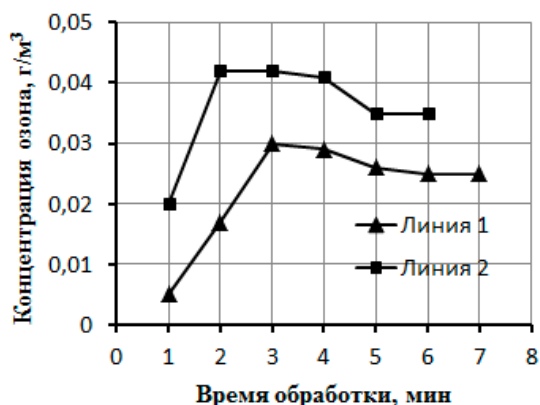


Рис. 3. Зависимость концентрации озона от времени при включении установки. 1- без банок, 2- с 4 банками с водой

Эти состояния можно охарактеризовать как режим с пониженной концен-

трацией озона (1) и режим с повышенной концентрацией (2) (рис. 3 и 4).

2. В работе проведено исследование бактерицидного воздействия СВЧ – УФ –  $\text{O}_3$  на пищевые криопорошки из свеклы, моркови и тыквы, сухое молоко, сухие дрожжи и специи. В продуктах до обработки и после нее определяли: количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов (КМАФАнМ), количество плесневых грибов и дрожжей.

Специальные эксперименты были поставлены с культурой *Clostridium sporogenes* (споры и вегетативные клетки в соотношении 1:5), которая является тест-культурой при разработке режимов стерилизации низкокислотных продуктов (возбудители бомбажа овощных, мясных, рыбных и других консервов).

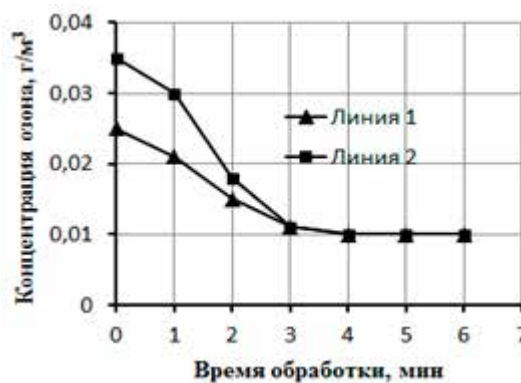


Рис. 4. Зависимость концентрации озона от времени с момента отключения установки. 1- без банок, 2- с 4 банками с водой

В работе проведены исследования комплексной обработки порошков и криопорошков овощей, порошков молока и дрожжей.

Получение плодоовощных криопорошков предусматривает щадящую технологию первичной тепловой обработки, поэтому они могут иметь повышенную обсемененность патогенными микроорганизмами, превышающими требования СанПиНа. Один из возможных путей подавления жизнедеятельности микроорганизмов – воздействие СВЧ – УФ –  $\text{O}_3$ .

В таблице 1 приведены результаты обработки высушенной культуры *C. sporogenes*.

В таблице 2 даны результаты экспериментов по обработке порошков. Криопорошок тыквы перед обработкой был

смешан с сухими дрожжами в соотношении веса порошок : дрожжи, как 1000 : 1.

Таблица 1. Влияние комплексной обработки (СВЧ – УФ – и О<sub>3</sub>) на микробиологическую высушенную культуру *C. sporogenes* (споры и вегетативные клетки в соотношении 1:5)

№ п/п	Объект обработки	Варианты обработки	Количество клеток и спор,	
			Исходное	После обработки.
1	Культура <i>C. sporogenes</i>	СВЧ-УФ, 12 мин	$1,7 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^6$
2	Культура <i>C. sporogenes</i>	СВЧ-УФ-О <sub>3</sub> , 12 мин	$1,7 \cdot 10^7$	$5,4 \cdot 10^2$
3	Культура <i>C. sporogenes</i>	СВЧ-УФ-О <sub>3</sub> , 8 мин	$5,2 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^4$
4	Культура <i>C. sporogenes</i>	СВЧ, 8 мин	$5,2 \cdot 10^6$	$3,8 \cdot 10^5$

Таблица 2. Влияние комплексной обработки (СВЧ – УФ – и О<sub>3</sub>) на микробиологическую обсемененность продуктов

№ п/п	Продукт	Варианты обработки	Количество МА-ФАНМ, КОЕ в 1г продукта		Количество плесневых грибов, КОЕ в 1г продукта		Количество дрожжей, КОЕ в 1г продукта	
			Исходное	После обработки.	Исходное	После обработки.	Исходное	После обработки.
Криопорошки из овощей								
1	Криопорошок моркови	СВЧ-УФ-О <sub>3</sub> , 30мин.	$1,5 \cdot 10^3$	Менее $1,0 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^5$	Менее $1,0 \cdot 10^2$	-	-
2	Криопорошок моркови	СВЧ-УФ-О <sub>3</sub> , 20мин.	$2,0 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^2$	Менее $1,0 \cdot 10^2$	-	-
3	Криопорошок свеклы	СВЧ-УФ-О <sub>3</sub> , 20мин.	$2,0 \cdot 10^3$	Менее $1,0 \cdot 10^2$	-	-	-	-
4	Криопорошок тыквы	СВЧ, 10мин.	-	-	-	-	$1,8 \cdot 10^7$	$4,6 \cdot 10^6$
5	Криопорошок тыквы	СВЧ-УФ-О <sub>3</sub> , 10мин.	-	-	-	-	$1,8 \cdot 10^7$	$4,8 \cdot 10^4$
Молочные порошки								
6	Сухое цельное молоко	СВЧ-УФ-О <sub>3</sub> , 24мин	$7,0 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^1$	-	-	-	-
7	Сухое обезжир. молоко	СВЧ-УФ-О <sub>3</sub> , 24мин	$1,6 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^1$	-	-	-	-
8	Сухое обезжир. молоко	УФ, 24мин	$1,6 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^2$	-	-	-	-
9	Молочная сыворотка	СВЧ-УФ-О <sub>3</sub> , 12мин	$2,5 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^1$	-	-	-	-
Дрожжи пекарские								
10	Дрожжи пекарские	СВЧ-УФ-О <sub>3</sub> , 5 мин	-	-	-	-	$8,5 \cdot 10^{15}$	$1,3 \cdot 10^{13}$
11	Дрожжи пекарские	СВЧ, 5 мин	-	-	-	-	$8,5 \cdot 10^{15}$	$4,0 \cdot 10^{13}$

(-) микробиологический показатель не определяли

## Заключение

Измерения показывают эффективность воздействия на микроорганизмы комплексного воздействия СВЧ – УФ – О<sub>3</sub>, по сравнению с обработкой только СВЧ облучением. Комбинированная СВЧ – УФ – О<sub>3</sub> обработка снижает общую об-

семененность овощных порошков на 2-3 порядка величины, а в случае с обработкой культуры *C. sporogenes* приводит к снижению спор и вегетативных клеток более, чем на 4 порядка величины.

Проведенные исследования соответствуют результатам работы [3] по воз-

действию СВЧ – УФ – О<sub>3</sub> на патогенную микрофлору медицинских материалов, а так же работы [7] по ингибированию бактериальной микрофлоры различного растительного сырья. Можно утверждать, что данные исследования, в целом, подтверждают факт «синергизма», заключающийся в том, результирующий бактерицидный эффект от совместного (комплексного) действия превышает результаты от автономных (отдельных) обработок. Следует отметить, что при проектировании новых бактерицидных установок необходимо более широко использовать УФ – прозрачные (кварцевые) детали, высокоотражающий материал всех стенок камеры, устройства для перемешивания (тряски) порошков и других продуктов, систему подачи газообразного кислорода, и т. д.

## Список литературы

[1]. Радиационные технологии в сельском хозяйстве и пищевой промышленности // Под общей редакцией Козьмина Г.В., Гераськина С.А., Санжаровой Н.И. Обнинск: ВНИИРАЭ. - 2015. – 400 с.

[2]. Александрова О.Ю., Жидков Р.А., Шлифер Э.Д.. Осветительные и облучательные устройства на базе безэлектродных СВЧ – разрядных источников оптического излучения // Высоковольтная вакуумно-плазменная электроника. М.: Изд-во ВЭИ, 2008. - С.108-120.

[3]. Безлепкин А.И., Переводчиков В.И., Шлифер Э.Д. Разработка установки для обезза

раживания жидких и твердофазных объектов комбинированным воздействием СВЧ – УФ – излучений и озона // Высоковольтная и преобразовательная техника. М.: Изд-во ВЭИ, 2001. - С.137-143.

[4]. Шлифер Э.Д.. Некоторые особенности и проблемы создания осветительных и облучательных устройств на базе безэлектродных газоразрядных ламп с СВЧ – накачкой // Светотехника. - 1999. - № 1. - С.6-9.

[5]. Александрова О.Ю., Жидков Р.А., Завьялов М.А. и др. Комбинированное СВЧ – УФ – О<sub>3</sub> бактерицидное воздействие на пищевые порошки и споровые структуры // Международная конференция «Производство рыбной продукции». - Калининград: Атлант НИРО, 2011. - С.198-199.

[6]. Завьялов М.А., Лейсон И.Н., Ломачинский В.А., Никонов А.О, Прокопенко А.В, Филиппович В.П. Асептическая обработка пищевых порошков с использованием энергии электромагнитных колебаний сверхвысокочастотного диапазона // Хранение и переработка сельхозсырья. - 2011. - № 2. - С.8-13.

[7]. Завьялов М.А., Шишкина Н.С., Карастоянова О.В., Степанищева Н.М., Шаталова Н.И., Борченкова Л.А., Кухто В.А., Левшенко М.Т., Филиппович В.П. Использование комбинированного воздействия электромагнитного поля сверхвысокой частоты, ультрафиолетового излучения и озона (СВЧ – УФ – О<sub>3</sub>) при подготовке растительного сырья к замораживанию // Холодильная техника. - 2018. - № 2. - С.54-58.

# Применение наноразмерных порошков диоксида кремния созданных под облучением ускорителем электронов в лакокрасочных покрытиях из перхлорвинилового эмали ХВ-16

*В.Ц. Лыгденов<sup>1</sup>, А.В. Номоев<sup>1,2,\*</sup>, С.П. Бардаханов<sup>3</sup>, Т.В. Ларина<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>Бурятский государственный университет  
67000 Улан-Удэ, Россия

<sup>2</sup>Институт физического материаловедения СО РАН  
670047 Улан-Удэ, Россия

<sup>3</sup>Институт теоретической и прикладной механики СО РАН им. С.А. Христиановича  
630090 Новосибирск, Россия

<sup>4</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
630090 Новосибирск, Россия

\*e-mail: nomoevav@mail.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-195-200

Установлено влияние наноразмерного диоксида кремния на механические свойства, текстуру и структуру полимерного лакокрасочного покрытия из эмали серого цвета на основе перхлорвинилового и глифталевого смол ХВ-16. Обнаружено увеличение прочности на истирание, твердости, модуля упругости по сравнению с исходным покрытием. Методами атомно-силовой микроскопии, растровой электронной микроскопии, ИК спектроскопии проведен анализ структуры полученных образцов лакокрасочных покрытий. Выявлено, что изменение структуры и повышение механических свойств покрытий обусловлено появлением новых структурообразующих центров в композиционном покрытии при введении наноразмерного диоксида кремния.

## Введение

В производстве лакокрасочных материалов (ЛКМ) распространено применение добавок, при этом их функции многообразны. Добавки используются для интенсификации процесса получения ЛКМ (эмульгаторы, диспергаторы, пеногасители) для оптимизации процесса нанесения (реологические добавки-загустители, ПАВ, агенты розлива и т.д.), а также они выступают как модификаторы покрытий из ЛКМ, улучшающие их физико-механические и прочностные свойства. В качестве добавок могут использоваться кальцит, мел, кварц, тальк, сульфид цинка, диоксид титана (рутил), доломит и т.д. В состав эмали серебристого (серого) цвета вводят алюминиевую пудру. Известно, что введение добавки нанопорошков приводит к изменению механических свойств полимеров, например, значительно увеличивается твердость исходных полимеров в результате добавления (менее 0,1%) наноразмерного оксида алюминия [1]. Объектом исследования в настоящей работе является лакокрасочное полимерное

покрытие на основе эмали ХВ-16, используемой, в том числе, для нанесения на поверхность корпуса и рулевых винтов вертолета Ми-8. В условиях эксплуатации окрашенных деталей, связанных с их интенсивным абразивным износом актуальной является задача повышения износостойкости покрытий.

Поскольку наноразмерные добавки в эмали ХВ-16 отсутствуют, то представляется целесообразным изучить влияние добавок нанопорошка диоксида кремния марки Таркосил [2], полученного на ускорителе электронов, на механические свойства, текстуру и структуру создаваемого лакокрасочного покрытия (ЛКП).

## Методика эксперимента

В работе использовали лакокрасочные покрытия (ЛКП) из эмали на основе перхлорвинилового и глифталевого смол ХВ-16 (цвет серый 842, ТУ 6-10-1301-83) и нанопорошка диоксида кремния. Образцы ЛКП для измерений размером 5x10 см<sup>2</sup> изготавливали нанесением краски краскораспылителем SATA 2000 (Китай) на



грунтовое покрытие на основе кристаллического оксида цинка, которое предварительно было нанесено на алюминиевую подложку. Толщина полимеризованных образцов ЛКП варьировалась в пределах от 20 до 30 мкм и определялась ультразвуковым толщиномером ET-110 (Германия). В качестве модификатора эмали ХВ-16 использовали наноразмерный порошок диоксида кремния марки Таркосил Т-20 производства ООО «Бардаханов», полученный на ускорителе электронов, с удельной поверхностью 123 м<sup>2</sup>/г (методом БЭТ на приборе «Sorbi-M») и средним размером первичных частиц 22 нм [2]. Ускоряющее напряжение 1,4 МэВ, ток пучка 42 мА, мощность в пучке электронов, 60 кВт. Модификацию проводили путем введения в эмаль ХВ-16 нанопорошка Таркосил Т-20 с использованием ультразвукового диспергатора [3]. Прочность на истирание определяли на пескоструйной установке по времени схода единицы толщины лакокрасочного покрытия под действием дозированной струи из кварцевого песка. Измерения твердости ЛКП проводили методом Виккерса на микротвердомере марки HVS-10001 при нагрузке 10 г. Модуль Юнга и свойства поверхности ЛКП определяли с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе Solver Next (Россия). Морфологические исследования и локальный элементный анализ исходных и композиционных ЛКП проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM-6510 LV JEOL с энергией ускоряющих электронов – 10 кэВ. Локальный анализ элементного состава образцов проводили с использованием энергодисперсионного EDS-спектрометра INCA Energy 350 с беззотным SDD детектором с разрешением по энергии 127 эВ на линии Mn Ka. Во избежание накопления заряда на непроводящих исходных и композиционных образцах ЛКП проводили осаждение слоя платины толщиной в несколько нанометров на поверхность образцов на напылительной установке JEC-3000FC (JEOL, Япония).

ИК спектры образцов регистрировали на ИК спектрометре ALPHA (Bruker, Германия) в диапазоне 400-4000 см<sup>-1</sup> методом нарушенного полного внутреннего отражения. Отнесение наблюдаемых полос сделано на основании известных литературных данных [4,5].

## Результаты и их обсуждение

Из анализа данных (рис.1) следует, что прочность к истиранию покрытия с нанопорошком диоксида кремния (оптимальное содержание порошка составляло 0,025-0,05 мас.%) увеличивается более чем в 2 раза – с 1 мин/мкм до 2 и более мин/мкм. Существование максимума на гистограмме (рис.1) можно объяснить конкуренцией двух взаимоисключающих процессов. Снижением трещинообразования по всей толщине покрытия при увеличении содержания нанопорошка в эмали в результате локализации микротрещин на наночастицах диоксида кремния. И повышением микронапряжений на границе фаз «наночастица – молекулы полимера». Как известно, чем меньше размер частиц наполнителя, тем больше внутренние напряжения. При концентрации



Рис.1. Гистограмма зависимости относительной прочности к истиранию ЛКП эмали ХВ-16 от концентрации наноразмерного порошка диоксида кремния

нанопорошка 0,025% и 0,05 мас.% поверхности ЛКП менее

шероховатые – присутствует меньшее количество каверн и их глубина мала. На рис. 2 представлены данные по микротвердости покрытия с изменением концентрации нанопорошка.

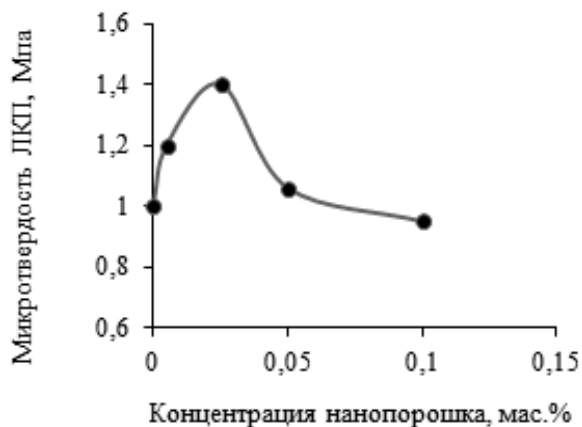


Рис. 2. Микротвердость ЛКП эмали ХВ-16 в зависимости от концентрации нанопорошка Таркосил Т-20 в полимерной краске

Видно, что максимальное значение твердости достигается при концентрации нанопорошка 0,025 мас.% и её значение составляет 1,4 МПа, что на 40% выше по сравнению с исходным образцом. На изменение механических свойств ЛКП, в частности прочности к истиранию, влияют несколько факторов, к наиболее важному из которых, по-видимому, следует отнести процесс «сшивания» макромолекул полимера между собой путем встраивания наночастиц диоксида кремния между ними. Возникновение мостиков из частиц диоксида кремния между молекулярными цепями, возможно, происходит за счет химической активности свободных боковых радикалов макромолекул пленкообразователя. Вследствие этого, за счет когезии молекул пленкообразователя увеличивается твердость покрытия [6].

Из сравнения РЭМ изображений ЛКП образцов эмали (рис.3) отвержденных на воздухе при комнатной температуре, с толщиной полимеризованных образцов ЛКМ от 1 мм до 1,5 мм следует, что пленки ЛКП имеют каверны разного размера и глубины.

С увеличением концентрации

порошка эти каверны уменьшаются в размере и исчезают, поверхность становится более ровной для образца 0,05 мас.%. Из приведенных данных следует, что присутствие наноразмерного порошка в эмали влияет на формирование поверхности лакокрасочного покрытия.

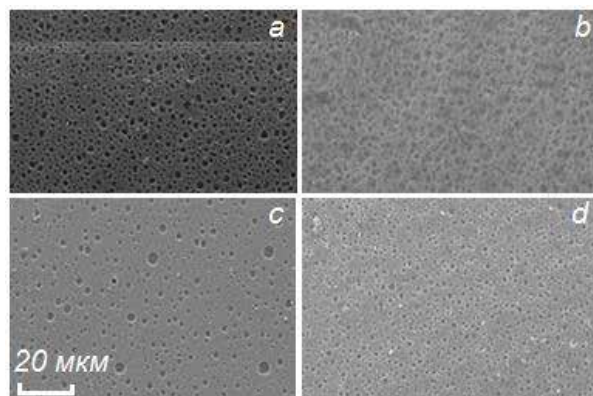


Рис. 3. РЭМ изображения образцов ЛКП эмали ХВ-16 отвержденных на воздухе при комнатной температуре при разной концентрации нанопорошка диоксида кремния (мас. %): 0% (a); 0,025% (b); 0,05% (c); 0,1% (d)

В спектрах ИК всех образцов до и после их модифицирования частицами диоксида кремния (рис.4) наблюдаются одинаковые полосы поглощения в диапазоне  $2700-3700 \text{ см}^{-1}$  и  $350-1800 \text{ см}^{-1}$ .

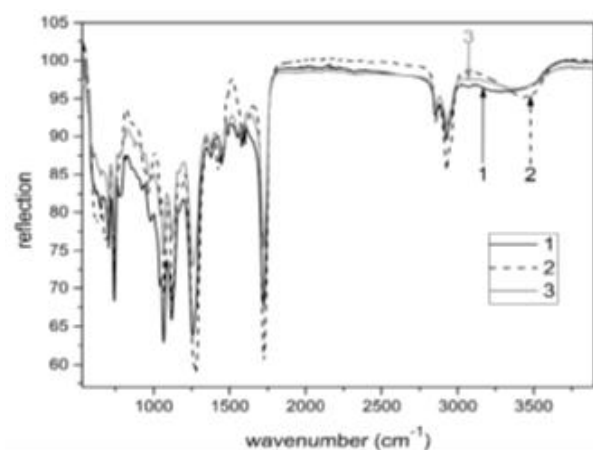


Рис. 4. Спектры ИК ЛКП эмали ХВ-16 при различной концентрации нанопорошка (dcp ~ 20 нм): (1– 0 мас.%, 2 – 0,025 мас.%, 3 – 0,1 мас.%)

Не обнаружено появления новых

пиков, что означает отсутствие возникновения новых функциональных групп, химических связей с введением диоксида кремния. Наблюдается повышение интенсивности ИК отражения ЛКП при 0,025 масс.% нанопорошка диоксида кремния (рис.4), а это указывает на увеличение количества существующих функциональных групп в полимере за счет новых связей данной группы, сформированных наночастицами диоксида кремния и макромолекулами полимера.

Таким образом, введение нанопорошков диоксида кремния в ЛКМ приводит к росту интенсивности пиков колебаний молекул полимерной матрицы.

Исследования исходной структуры растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионного EDX анализа (рис.5) выявили надмолекулярную структуру, зерна которой состоят из аморфных включений соединений магния, натрия, кремния, кальция микронных размеров и полимерной поливинилхлоридной основы, содержащей атомы хлора и углерода.

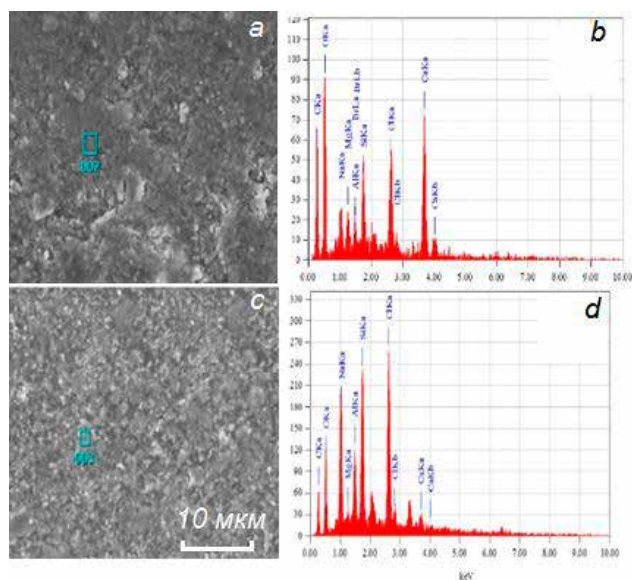


Рис. 5. Данные РЭМ и EDX анализа исходного образца с площади 2 (a,b) и образца с содержанием нанопорошка 0,025масс.% (c,d) в области 3 ЛКП

Эти данные качественно соответствуют химическому составу эмали ХВ-16 завода-изготовителя. Добавление

Таркосила не изменяет брутто состав эмали ЛКМ ХВ-16 вследствие малого значения его доли. Как видно из РЭМ изображений, добавление нанопорошка диоксида кремния приводит к изменению структуры ЛКП (рис.5 а,в), она становится более мелкозернистой, исчезают большие, размером приблизительно 10 мкм глобулоподобные зерна. Локальный элементный EDX анализ (рис.5 б,г) и данные таблицы 1 показывают, что содержание химических элементов неоднородно в областях 2 и 3 размером около 1 мкм<sup>2</sup>.

Таблица 1. Состав исходного и модифицированного образца по данным локального элементного EDX анализа

№ области на РЭМ ЛКП, рис. 5	Содержание элементов, мас.%							
	C	O	Na	Mg	Si	Cl	Ca	Al
2	39	18	2	2	4,5	9,5	23,7	1,4
3	35	20	5	1,2	10	21	3,2	4,3

Однако наличие всех элементов сохраняется, а при размерах сканирования EDX анализа 30x30 мкм<sup>2</sup> становится одинаковым для обоих образцов.

Исследование микроструктуры ЛКП ХВ-16 было проведено методом сканирующей атомно-силовой микроскопии (АСМ). Результаты АСМ топографии ЛКП представлены на рис.6. Для получения изображений использовали полуконтактный метод, при осуществлении которого острие зонда не находится в полном соприкосновении с поверхностью образца, что позволяет минимизировать механическое воздействие со стороны зонда на объект исследования при работе с недостаточно жесткими материалами.

Из рис.6 следует, что поверхность ХВ-16 с содержанием 0,05% Таркосила более гладкая (размах выступов менее 0,7 мкм) по сравнению с исходным образцом (1,2 мкм), без глубоких впадин, как показали многократные сканирования

различных участков поверхности обоих образцов.

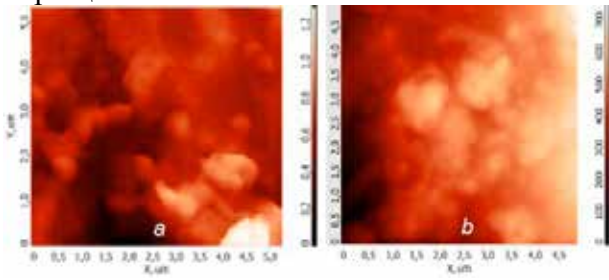


Рис. 6. АСМ изображение ЛКП ХВ-16: а) в исходном состоянии; б) с добавлением 0,05% мас. нанопорошка Таркосил Т-20

На основании этих данных можно предположить, что наночастицы диоксида кремния играют роль пеногасителя при затвердевании лакокрасочного покрытия и создают упрочнение покрытия за счет уменьшения размеров углублений и пор. В долговременном плане уменьшение размеров пор должно приводить к повышению влагоустойчивости покрытия.

Для количественного описания изменения микроструктуры использовался метод обработки изображений Image Analysis. Шероховатость по площади поверхности  $S_q$  имеет минимальные значения, когда содержание нанопорошка составляет 0,025-0,05 мас.% (рис.7).

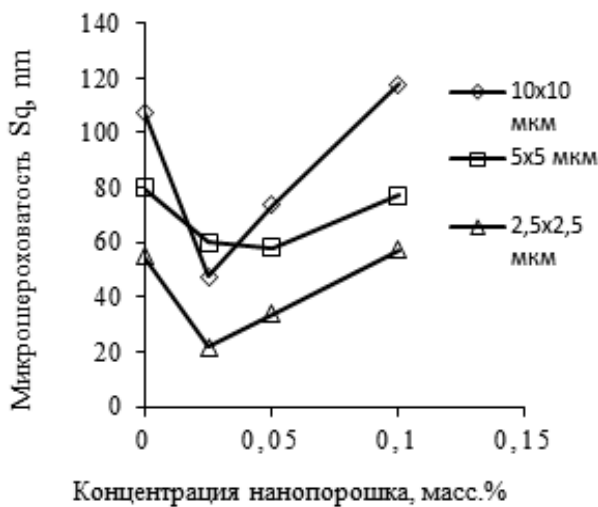


Рис. 7. Микрошероховатость поверхности  $S_q$  ХВ-16 от концентрации нанопорошка Таркосил и разной площади сканирования АСМ

Известно, что у твердых веществ шероховатость поверхности уменьшается с уменьшением размера зерна, поэтому можно сделать вывод о том, что средний размер зерна в модифицированном ХВ-16 уменьшается в результате ее модификации по сравнению с исходным образцом. В соответствии с законом Холла-Петча, мелкозернистое состояние твердого вещества приводит к повышению твердости и прочности, что наблюдается в настоящих исследованиях.

Значение модуля Юнга на микроуровне для исходного и модифицированных образцов ХВ-16 отражены на графике (рис.8).

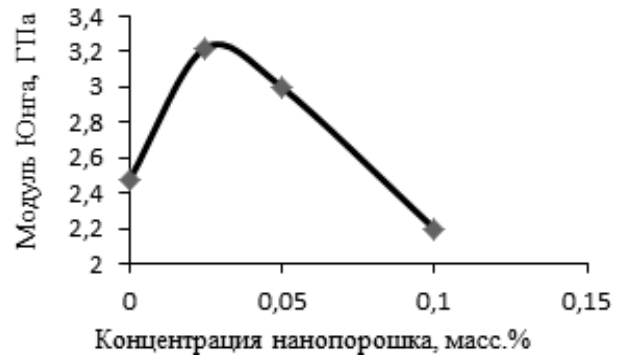


Рис. 8. Зависимость модуля Юнга ЛКП эмали ХВ-16 от концентрации нанопорошка Таркосил

Как следует из этого графика, модуль Юнга принимает максимальные значения наполнения в области концентраций нанопорошка 0,025-0,03 мас.%, что коррелирует с данными по твердости и прочности на истирание образцов композиционных полимерных ЛКП ХВ-16. Таким образом, результаты по определению износостойкости, твердости и модуля Юнга хорошо согласуются между собой. Повышение перечисленных характеристик обусловлено уменьшением размера зерен и увеличением сил взаимодействия между молекулами полимера. Образование более совершенной структуры полимеров можно объяснить тем, что наноразмерные и нерастворимые в полимере вещества могут выступать в качестве искусственных зародышеобразователей (структурообразующих центров), большая концентрация которых приводит к уменьшению размеров зерен

полимера вследствие того, что они ограничивают рост друг друга. При большей степени наполнения (1 масс.%) происходит опять укрупнение зерен полимера вследствие того, что при увеличении количества модификаторов происходит сближение наноразмерных частиц и образование их агрегатов. В результате увеличиваются размеры структурообразующих центров при одновременном уменьшении их количества. Соответственно прочностные характеристики этих композиционных полимеров уменьшаются.

### Заключение

Включение в эмаль ХВ-16 в качестве модифицирующей добавки наноразмерного диоксида кремния приводит к изменению механических свойств ЛКП. При добавке в эмаль ХВ-16 наноразмерного порошка марки Таркосил Т-20 повышаются механические свойства лакокрасочного покрытия (твердость, прочность на истирание и модуль Юнга). Максимальное значение твердости ЛК покрытия из эмали ХВ-16, модифицированного нанопорошком, достигается при концентрации Таркосила Т-20 равной 0,025 масс.% и составляет  $HV=1,4\text{МПа}$ , что в 1,4 раза выше, чем для исходного образца. Поверхность полимерного ЛКП становится менее шероховатой при концентрациях диоксида кремния 0,025-0,05 мас.%, что очевидно связано с уменьшением размера зерна надмолекулярной структуры. Это изменение структуры обусловлено повышением интенсивности взаимодействия молекул полимерной матрицы с молекулами наполнителей – пигментов за счет образования дополнительных структурообразующих центров вследствие введения нерастворимых в полимере наноразмерных частиц диоксида кремния.

### Литература

[1]. Байкина, Л. К., В. А. Полубояров Исследование свойств диацетатцеллюлозных пленок, модифицированных нанодисперсными

керамическими частицами // Известия высших учебных заведений: технология легкой промышленности. – 2011. – Т.13. – № 3. – С. 11-14.

[2]. Патент № 2067077 С1 RU, МПК C01B 33/18 // Способ получения ультрадисперсной двуокиси кремния, устройство для его осуществления и ультрадисперсная двуокись кремния / В.П.Лукашов, С.П.Бардаханов, Р.А.Салимов, А.И.Корчагин, С.Н.Фадеев, А.В.Лаврухин. - № 94002568; заявл. 26.01.1994; опубл. 27.09.1996. – Бюл. № 27.

[3]. Номоев А.В., Лыгденов В.Ц., Бардаханов С.П. Влияние нанопорошка диоксида кремния на износостойкость лакокрасочного покрытия // Нанотехнологии в строительстве: Научный интернет-журнал. - 2010. - №3. - С.19-24.

[4]. Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 2008. - 398 с.

[5]. Пул Ч.П. Мир материалов и технологий. Киев: Изд. техносфера, 2009. – 336 с.

[6]. Розельфенд И.Л., Рубинштейн Ф. И., Жигалова К.А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 1987. - 224 с.

[7]. Lever A.B.P. Inorganic Electronic Spectroscopy, 2nd ed.; Elsevier: Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo, 1987.

[8]. Karamat S., Rawat R.S., Lee P., Tan T.L., Ramanujan R.V. Structural, elemental, optical and magnetic study of Fe doped ZnO and impurity phase formation // Progress in Natural Science: Materials International – 2014. – V 24. – P. 142–149.



# Исследование спектров пропускания и показателя преломления тонких пленок $\text{TiO}_2$ , синтезированных методом магнетронного распыления

Н.И. Сушенцов, С.А Степанов, Д.Е. Шашин, Е.В. Михеева

Поволжский государственный технологический университет

424000 Йошкар-Ола, Россия

e-mail: dima\_shashin@rambler.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-201-203

Рассмотрена методика получения магнетронным распылением тонких пленок  $\text{TiO}_2$  и определены их оптические свойства (спектры пропускания и показатель преломления).

## Введение

Диоксид титана  $\text{TiO}_2$  является одним из перспективных материалов среди прозрачных оксидов. Тонкие пленки  $\text{TiO}_2$  широко используют в разных фотоэлектрических приборах благодаря их высокой прозрачности в видимой области длин волн и электрическим свойствам, которые изменяются в широких пределах в зависимости от технологических условий. Значительный интерес к исследованию электрических и оптических свойств тонких пленок чистого и легированного диоксида титана обусловлены возможностью их использования в высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементах и информационно-измерительных приборах.

Для изготовления тонких пленок  $\text{TiO}_2$  используют ряд технологических методов, в частности, реактивное магнетронное распыление, электронно-лучевое испарение, осаждение из газовой фазы, пульверизация с последующим пиролизом, термическое окисление [1]. В настоящей работе исследовались технологические параметры нанесения тонких пленок  $\text{TiO}_2$  магнетронным распылением и их оптические свойства [2]. Для определения оптических констант материала исследуемых тонких пленок использовался конвертный метод. Конвертный метод был разработан для

анализа спектров пропускания с экстремальными точками, которые обусловлены интерференционными явлениями в тонких пленках, с целью определения толщины пленок, показателя преломления, коэффициента поглощения и экстинкции [3].

## 1. Методика эксперимента

Напыление тонких пленок  $\text{TiO}_2$  проводилось на предварительно очищенные подложки стекла К7 в модифицированной рис. 1 серийной вакуумной установке ННВ-6,6 И4 с помощью магнетронного распыления мишени титана в смеси аргона и кислорода.



Рис. 1. Установка магнетронного распыления

Технологические параметры нанесения тонких пленок  $\text{TiO}_2$ : мишень  $\text{Ti}$  (чистота 99,99%), диаметр 100 и толщина 5 мм; состав газовой смеси



Ar:O<sub>2</sub>=0,5:0,5 (чистота 99,9%); время напыления 2,5 и 5 мин; температура подложки 100°C; ток разряда 1А; напряжение горения разряда 348-356 В; рабочее давление 1 Па. Спектры пропускания тонких пленок TiO<sub>2</sub> получены с помощью спектрофотометра СФ-2000 [2]. Экспериментальные точки снимались в области длин волн 190–1100 нм с шагом 1 нм.

## 2. Результаты и обсуждение

К основным оптическим характеристикам тонких пленок относятся дисперсионные зависимости показателя пропускания  $T(\lambda)$ , преломления  $n(\lambda)$  и поглощения  $\alpha(\lambda)$ , оптическая ширина запрещенной зоны

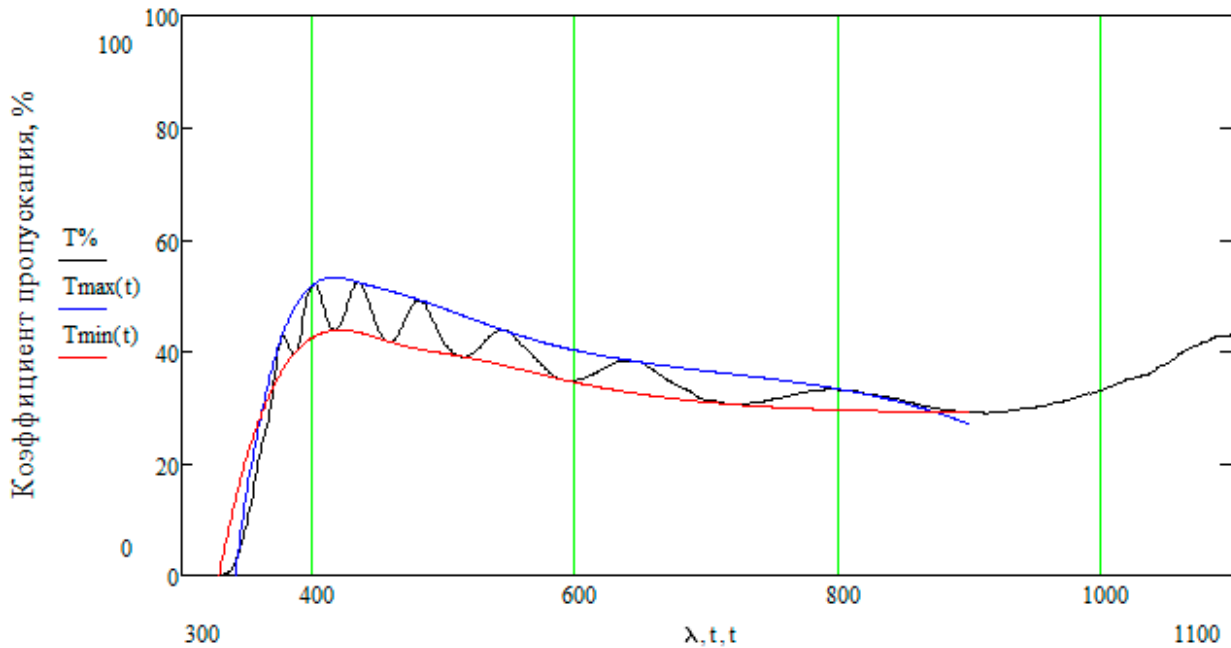


Рис. 2. Спектр пропускания TiO<sub>2</sub>

Получив конвертные кривые, можно определить зависимость показателя преломления  $n(\lambda)$  исследуемых тонких пленок, используя формулу:

$$n(\lambda) = \left[ \frac{\left( \frac{2n_s(T_{max}(\lambda) - T_{min}(\lambda))}{T_{max}(\lambda)T_{min}(\lambda)} \cdot \frac{n_s^2 + 1}{2} \right)^2}{\left( \frac{2n_s(T_{max}(\lambda) - T_{min}(\lambda))}{T_{max}(\lambda)T_{min}(\lambda)} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \right)^2 - n_s^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$E_g$ , входящие в действительную часть диэлектрической проницаемости, выражаемую по формуле [4]:

$$n^2 - k^2,$$

Величина  $k$  характеризующая степень затухания электромагнитной волны в материале, связана с коэффициентом экстинкции  $\alpha$  известным отношением  $\alpha=4\pi k/\lambda$  [см<sup>-1</sup>]. Обычно такие параметры пленок вычисляются из спектров пропускания и отражения и из измерения толщины пленки [5]. На рис. 2 приведены зависимости коэффициента пропускания тонких пленок TiO<sub>2</sub> от длины волны.

где  $n_s$  - показатель преломления подложки, который находят по следующему выражению [6]:

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1},$$

Показатель преломления напыленных образцов составил 2,2-2,3.

Для определения толщины исследуемых образцов можно использовать следующую формулу:

$$= \frac{A\lambda_1\lambda_2}{2(n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1)}$$

где  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – длины волн, которые соответствуют соседним экстремальным точкам на спектре пропускания исследуемой пленки, коэффициент  $A=1$ , для двух экстремальных точек одного типа (min-min, max-max), и  $A=0,5$ , для двух экстремальных точек разного типа (min-max, max-min). Толщина пленок составила 461 нм, время напыления которого 2,5 мин, и 930 нм, время напыления - 5 мин.

### Заключение

В ходе проведения эксперимента исследованы спектры пропускания тонких пленок  $\text{TiO}_2$  (среднее пропускание 50%). Определен показатель преломления 2,2-2,3 тонких пленок  $\text{TiO}_2$ , что меньше, чем у объемного материала 2,5-2,7. С помощью конвертного метода, была

рассчитана толщина тонких пленок  $\text{TiO}_2$  и скорость распыления 3 нм/с.

### Список литературы

- [1]. Белянин А.Ф., Борисов В.В., Сушенцов Н.И., Степанов С.А., Шашин Д.Е. // Нанотехнологии: разработка, применение 21 век. – 2017. – № 1(9). – С. 4-11.
- [2]. Сушенцов Н.И., Степанов С.А., Шашин Д.Е. // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2017. – № 3(147). – С. 105-107.
- [3]. Сушенцов Н.И., Степанов С.А., Шашин Д.Е. // Вестник Поволжского Государственного Технологического Университета. Радиотехнические и инфокоммуникационные системы. – 2017. – №3(35). – С. 69-77.
- [4]. Брус В.В., Ковалюк З.Д., Марьянчук П.Д. // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82. - Вып. 8. - С 110-113.
- [5]. Aita C.R. // J. Appl. Phys. – 1982. – Vol. 53. – No. 3. – P. 1807-1808.
- [6]. Сушенцов Н.И., Филимонов В.Е. Основы технологии микроэлектроники: Лабораторный практикум. - 2-е изд., перераб. и доп. – Йошкар-Ола: МарГТУ, 2004. – 156 с.

# Численное моделирование потоков газа над поперечно колеблющейся пластиной в рамках модели разделения наночастиц по размерам

С.В. Калашников<sup>1,2</sup>, А.В. Номоев<sup>2</sup>, Т.Г. Дармаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Бурятский государственный университет  
670000 Улан-Удэ, Россия

<sup>2</sup>Институт физического материаловедения СО РАН  
670047 Улан-Удэ, Россия

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-204-208

В работе рассмотрен метод разделения ультрадисперсных порошков на колеблющейся пластине. Получены экспериментальные данные по эффективности разделения наночастиц диоксида кремния. На основе метода последовательных аппроксимаций уравнения Навье-Стокса получены уравнения и граничные условия для колеблющихся пластин. С помощью системы Mathematica получены аналитические решения и построены графики векторных полей скоростей среды над пластиной бесконечной длины. Рассмотрены физические принципы разделения дисперсионных материалов на колеблющейся поверхности.

## Введение

Применение дисперсионных материалов в науке и технике распространено, особенно в материаловедении, металлургии, микроэлектронике, аналитической химии, биохимии. Все более широко использование нанодисперсных порошков в различных технологиях, существует множество методов получения данных материалов, которые, однако, в большинстве своем дают продукт с широким гранулометрическим составом. Частицы различного размера имеют, как правило, разные свойства, которые не могут быть адекватно изучены, пока частицы не разделены на отдельные фракции с узким распределением по размеру. Важно, например, определение наиболее оптимального размера наночастиц для модифицирования металлов [1], полимеров [2], эмалей и резин [3].

Ввиду очень малого размера и массы частиц нанопорошков известные методы разделения по размерам частиц или применимы ограниченно, или не применимы совсем. Если говорить о существующих методах разделения наночастиц, то следует отметить следующие общеизвестные: седиментация [4], фильтрование, абсорбционные методы, электромагнитное разделение, броуновская диффузия, вибрационная сегрегация, гель-электрофорез и диэлектрофорез, аэродинамическое разделение, центрифугирование [5]. Аэродинамический метод, как правило, пока используется только для разделения изотопов урана и по сути, является

видом центрифугирования.

Что касается рассматриваемого акустического разделения, то оно является новым и перспективным методом, однако использование этого способа для наноразмерных систем еще недостаточно изучено. Первые упоминания об использовании микрофигур Хладни для разделения нанодисперсных материалов содержатся в [6]. Обнадешивающие результаты по разделению нанопорошка диоксида кремния акустическим методом получены в [7]. Физически метод основан на фигурах Хладни, построенных разделяемым порошком на поперечно колеблющейся пластине, где частицы пространственно разделяются в зависимости от размера.

Хладни показал, что при колебании пластины смычком частицы песка образуют самоорганизующиеся симметричные структуры. Было так же замечено, что более мелкие частицы песка скапливаются на пучности колебаний пластины. Физические причины распределений частиц по размерам связаны с потоками воздуха или другой среды, находящейся над пластиной, а также, возможно, обусловлено и механическим взаимодействием пластины и частиц. В последнее время появился интерес к данным потокам в рамках создания минивентиляторов в виде вибрирующих пластин бесконечной и конечной длин для микроэлектронных устройств, так, модели потоков газа получены в работе [8]. В работе [6] явление Хладни применяется в наномеханике для разделения наночастиц по размерам акустическими вол-

нами разных частот, однако очень высоких и с малыми размерами пластины, что неприменимо в прикладном смысле.

### Экспериментальная часть

Так как в нашем случае имеет значение практическое разделение нанопорошков по размерам частиц, в качестве колеблющейся плоскости использован кантилевер, длина которого много больше его ширины. С одного конца кантилевер возбуждается поперечными колебаниями с одной из его резонансной частотой (1035 Гц). На поверхности кантилевера распылен нанопорошок диоксида кремния «Таркосил» со средним размером частиц около 25 нм, который в процессе колебаний перераспределился в узловые линии и в виде облаков в пучности, рис. 1.



Рис. 1. Колеблющийся кантилевер с нанопорошком диоксида кремния на своей поверхности

На рис. 2 изображены распределения по размерам порошка, отобранного из узловых линий и из пучностей, полученные методом рассеяния света на приборе SALD-7500 производства Shimadzu. Была проведена серия измерений распределений по размерам. Средний размер порошка из узловых

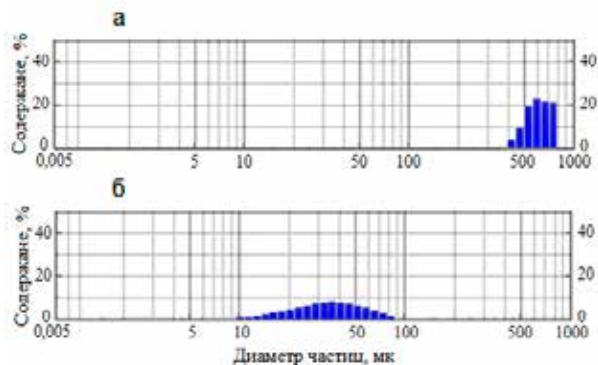


Рис. 2. Распределение по размерам нанопорошка из узловой линии (а) и из пучности (б)

линий составил 610 мк (большой размер обусловлен агломерацией частиц), в пучностях - 32 мк. Разделение порошка по размерам наблюдается устойчиво во всех сериях экспериментов [7].

Целесообразно произвести расчет векторных полей течений газа над поверхностью данного кантилевера, ввиду того, что разделение порошка по размеру частиц на нем подтверждено экспериментально, причем, оно возможно и со сравнительно низкой частотой.

### Численное моделирование потоков газа над пластиной

Рассмотрим пластину, колеблющуюся в продольном направлении по закону  $w(x,t)$  с амплитудой  $A$  и гармонической частотой  $\omega$  [9].

В двумерном течении вязкой несжимаемой жидкости вектор завихренности имеет лишь одну ненулевую компоненту:

$$\begin{aligned} &= \frac{\partial U}{\partial x} - \frac{\partial V}{\partial y} = -\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \\ &-\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \equiv -\nabla^2 \Psi, \end{aligned}$$

где функция тока  $\psi(x,y)$  определяется следующим образом:

$$U = \frac{\partial \Psi}{\partial y}, \quad V = -\frac{\partial \Psi}{\partial x}.$$

Далее из уравнений Навье-Стокса получим уравнение для завихренности:

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + U \frac{\partial \omega}{\partial x} + V \frac{\partial \omega}{\partial y} = \nu \nabla^2 \omega, \quad (1)$$

где  $\nu$  – кинематическая вязкость.

Используя метод последовательных аппроксимаций [10] разлагаем функцию тока:

$$\Psi(x, y, t) = \Psi_1(x, y, t) + \Psi_2(x, y, t) + \Psi_3(x, y, t) + \dots, \quad (2)$$

где  $\Psi_i = O(A^i), i = 1, 2, 3, \dots$

Подставляя (2) в (1) и приравнявая члены одинакового порядка по амплитуде до 2-го порядка получаем:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \Psi_1}{\partial t} = \nu \nabla^4 \Psi_1 \\ F(x, y, t) + \frac{\partial^2 \Psi_1}{\partial t} = \nu \nabla^4 \Psi_2, \end{cases} \quad (3)$$

$$\text{где } F(x, y, t) \equiv \frac{\partial \Psi_1}{\partial y} \frac{\partial^4 \Psi_1}{\partial x} - \frac{\partial \Psi_1}{\partial x} \frac{\partial^4 \Psi_1}{\partial y}.$$

Из условий нахождения частиц на пластине (прилипания) получаем нелинейные граничные условия при  $y = w(x, t)$  (подвижная пластина):

$$U = \frac{\partial \Psi}{\partial y} = 0, \quad V = -\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{\partial w}{\partial t}. \quad (4)$$

Учитывая малость амплитуды, разлагаем функции (4) в ряд Тейлора при  $y = 0$  (неподвижная пластина):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial y}(x, w, t) &= \frac{\partial \Psi}{\partial y}(x, 0, t) + w \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2}(x, 0, t) \\ &+ \frac{w^2}{2!} \frac{\partial^3 \Psi}{\partial y^3}(x, 0, t) + O(A^4), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial x}(x, w, t) &= \frac{\partial \Psi}{\partial x}(x, 0, t) + w \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial y}(x, 0, t) \\ &+ \frac{w^2}{2!} \frac{\partial^3 \Psi}{\partial x \partial y^2}(x, 0, t) + O(A^4). \end{aligned}$$

Подставляя данные уравнения в выражения (4) и приравнявая одинаковые члены по амплитуде, получаем:

$$\frac{\partial \Psi_1}{\partial y}(x, 0, t) = 0, \quad \frac{\partial \Psi_1}{\partial x}(x, 0, t) = -\frac{\partial w}{\partial t}, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi_2}{\partial y}(x, 0, t) &= -w(x, t) \frac{\partial^2 \Psi_1}{\partial y^2}(x, 0, t), \\ \frac{\partial \Psi_1}{\partial x}(x, 0, t) &= -w(x, t) \frac{\partial^2 \Psi_1}{\partial x \partial y}(x, 0, t). \end{aligned}$$

Из условий затухания колебаний жидкости на бесконечности дополнительно получаем, что  $\Psi_1, \Psi_2$  и их градиенты стремятся к нулю при  $y \rightarrow \infty, x \rightarrow \pm \infty$ :

$$\begin{aligned} \Psi_1(x, \infty, t) &= \frac{\partial \Psi_1}{\partial x}(x, \infty, t) = \Psi_2(x, \infty, t) \\ &= \frac{\partial \Psi_2}{\partial x}(x, \infty, t) = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi_1(\pm \infty, y, t) &= \frac{\partial \Psi_1}{\partial x}(\pm \infty, y, t) = \\ \Psi_2(\pm \infty, y, t) &= \frac{\partial \Psi_2}{\partial x}(\pm \infty, y, t) = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

Из полученной выше рекуррентной системы краевых задач (3), (4) и (5) были вычислены функции тока (2) стационарных течений до второго порядка разложения по амплитуде аналитически в системе Mathematica методом разделения переменных.

На рис 3 и 4 приведены векторные поля скоростей функций тока 1-го и 2-го порядка разложения по амплитуде соответственно.

В расчете использованы следующие данные. Функция колебаний:  $w(x, t) = A \cos\left(\frac{\pi}{L} x\right) e^{j\omega t}$ , где  $j = \sqrt{-1}$ . Кинематическая вязкость воздуха  $\nu = 1,45 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ . Длина  $L = 6,5 \text{ см}$ , амплитуда  $A = 0,08 \text{ см}$ , циклическая частота  $\omega = 120\pi \text{ рад/с}$ .

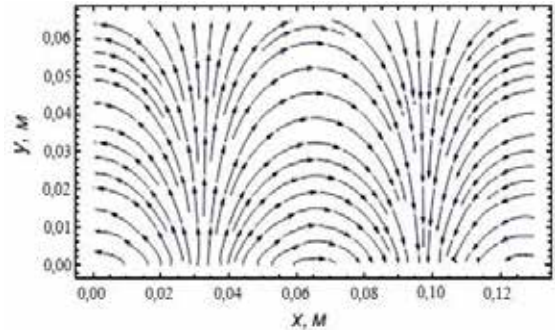


Рис. 3. Усредненное по периоду векторное поле функции тока  $\Psi_1(x, y)$

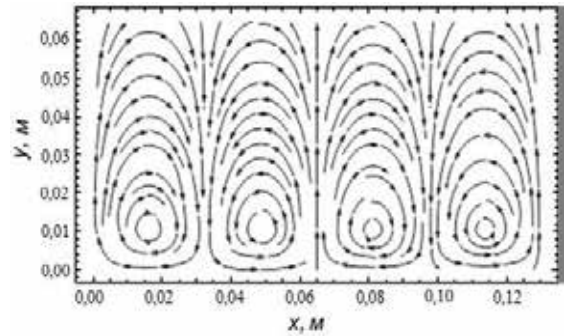


Рис. 4. Усредненное по периоду векторное поле функции тока  $\Psi_2(x, y)$

Исходя из проведенного численного моделирования (рис. 3 и 4) видно, что учет разложения по амплитуде до второго порядка показывает, что течение имеет вихревую структуру с периодом, равным  $L/2$ . Соседние вихри вращаются во взаимно противоположных направлениях с центрами вблизи пластины. Отток от пластины происходит в окрестностях узловых точек, а подтекание к пластине - в окрестностях пучностей стоячей волны, где и скапливаются частицы мелкой фракции в виде круглых облаков.

На рис 5 приведена контурная диаграмма для горизонтальной компоненты скорости потока среды  $u(x, y)$  и вертикальной компоненты скорости  $v(x, y)$ . На диаграмме  $u(x, y)$  вблизи кантилевера ( $y=0$ ) видны потоки, направленные к пучности ( $x=2,5$  см). Именно эти потоки, скорее всего, и создают посредством силы Стокса движение частиц к пучности, на которой и остаются, т.к. потоки слева, справа (рис. 5) и сверху (рис. 4) направлены к пучности.

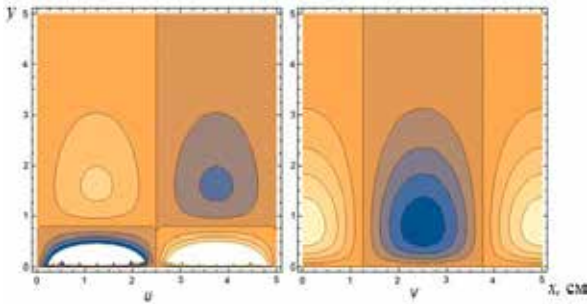


Рис. 5. Контурная диаграмма векторного поля над колеблющимся кантилевером (белый цвет соответствует нулевой скорости, синий - положительной проекции скорости, оранжевый - отрицательной проекции скорости)

## Заключение

Рассмотрев явление разделения частиц на колеблющейся пластине в эксперименте и потоки воздуха в численной модели, мы можем сделать некоторые заключения, касающиеся физических причин перераспределения частиц на узловых линиях и в пучностях.

В работе [11] авторы, рассматривая аналогичное явление, но с частицами двух сортов с размерами 4 мк и 0,5 мк и при частоте колебаний микроскопического кантилевера в пределах 12 кГц - 1,3 МГц, пришли к выводу, что причиной разделения частиц является приповерхностное замкнутое течение газа. Направление силы Стокса противоположно для частиц, имеющих размер меньше или больше некоторого значения, зависящего от частоты колебаний и вязкости газа.

Интересным фактом можно отметить то, что колеблющаяся синусоидально поверхность может привести к потоку среды над ней, который может двигаться не синусоидально, т.е. в результате поступательного движения газа возникает устойчивое течение

около вибрирующей поверхности, что можно видеть на рис. 5.

Сила Стокса доминирует в нашем случае, то есть частицы следуют за движением газа или жидкости над кантилевером. Чтобы проиллюстрировать важность средней скорости потока относительно частиц (лагранжевой скорости), рассмотрим траектории частиц, находящихся на пучности колебаний, узле и между узлом и пучностью. На рис. 6 схематично изображены траектории движения частиц, находящихся в различных точках колеблющейся пластины.

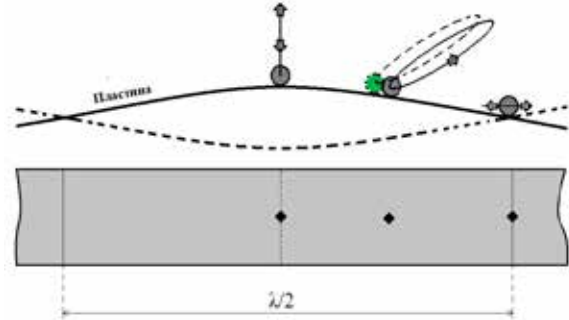


Рис. 6. Траектории движения частиц, находящихся на линии пучности колебаний, на узловой линии, между линией пучности и узловой линией

В пучности частица перемещается вверх и вниз, в то время как на центральной линии частица перемещается слева направо. Однако, между пучностью и центральной линией мелкая частица перемещается налево, то есть собственно к пучности, тогда как средняя эйлерова скорость потока направлена к узловой линии в этом месте, рис. 4.

Различие в эйлеровой и лагранжевой скоростях может произойти во всех колебательных потоках, которые неоднородны, и это часто упоминается как дрейф Стокса. Этот термин является результатом происхождения Стоксовых выражений, которые описывают движение маленькой частицы около свободной поверхности воды, в направлении распространения волны в ней (лагранжевая скорость). Дж. Лайтхилл был одним из первых, кто заметил различие между эйлеровой и лагранжевой скоростями в устойчивом потоке. Однако в его случае поток был вызван постоянной звуковой волной, и различие между двумя типами скоростей было значительно меньшим. В рассматриваемой модели, где поток вызван колеблющейся пластиной, различие намного больше и



направления эйлеровой и лагранжевой скорости даже противоположны.

### Список литературы

[1]. Калашников С.В., Раднаев А.Р., Номоев А.В., Дзидзигури Э.Л. Технологические и прочностные свойства силумина, модифицированного наночастицами диоксида кремния // Металлы. - 2017. - №1. С. 37-42.

[2]. Калашников С.В., Лыгденов В.Ц., Номоев А.В., Татарникова Н.Н. Термомеханические свойства кремнийорганического компаунда, содержащего микро- и наноразмерные порошки различных веществ // Нанотехнологии: наука и производство. -2015. - №3. С. 25-33.

[3]. Бардаханов С.П., Ким А.В., Лысенко В.И., Номоев А.В., Труфанов Д.Ю., Лыгденов В.Ц. Влияние нанопорошка таркосила на свойства эмалей. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2009. №7. С. 32.

[4]. Бубенчиков М.А., Потекаев А.И. Седиментация наночастиц в поле центробежных сил. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. №2. С. 74-80.

[5]. Дзидзигури Э.Л., Калашников С.В., Номоев А.В. Дифференциация наночастиц диоксида кремния по размерам в поле центробежных сил // Российские нанотехнологии. 2014. Том 9, № 9-10. С. 52-54.

[6]. Acikalin T., Bietsch A., Dorrestijn M., Gerber Ch., Hegner M., Meyer E., Raman A. Chladni Figures Revisited Based on Nanomechanics // Physical Review. 2007. №98. P. 1-4.

[7]. Калашников С. В., Номоев А.В., Дзидзигури Э.Л. Использование метода инверсных фигур Хладни для разделения частиц по размерам // Физика и химия обработки материалов. 2014. № 4. С. 68-73.

[8]. Acikalin T., Ramah A., Garimella S.V. Two-dimensional streaming flows induced by resonating thin beams // J.Acoust.Soc. Am. 2003. V.114. №4. Pt.1. P .1785-1795.

[9]. Дармаев Т.Г., Дамбаев Ж.Г. Математическая модель потока над колеблющейся пластинкой // Вестник Бурятского государственного университета. 2014. № 9-3. С. 69-72.

[10]. Schlichting H. Boundary layer theory / New-York: McGraw-Hill, 1955.

[11]. Acikalin T., Bietsch A., Dorrestijn M., Gerber Ch., Hegner M., Meyer E., Raman A. Chladni Figures Revisited Based on Nanomechanics. // Physical review. 2007. № 98, pp. 026102-1-4.

# Фазовые равновесия в системе Pb-Mo-O и синтез молибдата свинца PbMoO<sub>4</sub> распылением PbO и MoO<sub>3</sub> ионными пучками

В.М. Халтанова<sup>1,2</sup>, Н.Н. Смирнягина<sup>1</sup>, А.В. Михаэлис<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физического материаловедения СО РАН  
670047 Улан-Удэ, Россия  
e-mail: haltanovavm@mail.ru

<sup>2</sup>Бурятский государственный университет  
670000 Улан-Удэ, Россия

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-209-216

Рассмотрены закономерности синтеза тонких пленок молибдата свинца PbMoO<sub>4</sub>, полученных методом распыления ионными пучками. Рассмотрен процесс синтеза тонких пленок PbMoO<sub>4</sub> с применением распыления с двумя ионными пучками. Данная методика позволяет проводить независимое распыление двух мишеней реагирующих компонентов (оксида свинца PbO и триоксида молибдена MoO<sub>3</sub>) с образованием газообразных потоков частиц, которые поступают на поверхность подложек, где происходит синтез молибдата свинца. Смоделированы фазовые равновесия в системе Pb-Mo-O<sub>2</sub> при давлении 10<sup>-3</sup> Па. Выявлены поля кристаллизации сосуществующих фаз. Выращенные тонкие пленки PbMoO<sub>4</sub> были ориентированные, поликристаллические, имели структуру шеелита. Обсуждена модель формирования слоев PbMoO<sub>4</sub> на поверхности плавленого кварца SiO<sub>2</sub>. Приводится анализ ростовых процессов. Был проведен рентгенофазовый анализ образцов, анализ с помощью сканирующего зондового атомно-силового микроскопа MultiMode 8. Исследование показало, что формирование тонких пленок PbMoO<sub>4</sub> является сложным физико-химическим процессом.

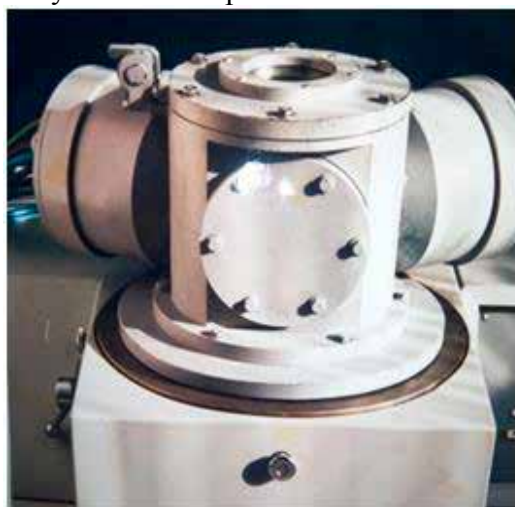
## Введение

Среди существующих методов формирования тонких пленок особое внимание привлекает метод распыления ионными пучками [1]. К настоящему времени недостаточно полно изучено строение тонких пленок PbMoO<sub>4</sub>, что требует продолжения исследований в этой области. В связи с этим изучение строения тонких пленок молибдата свинца, полученных распылением ионными

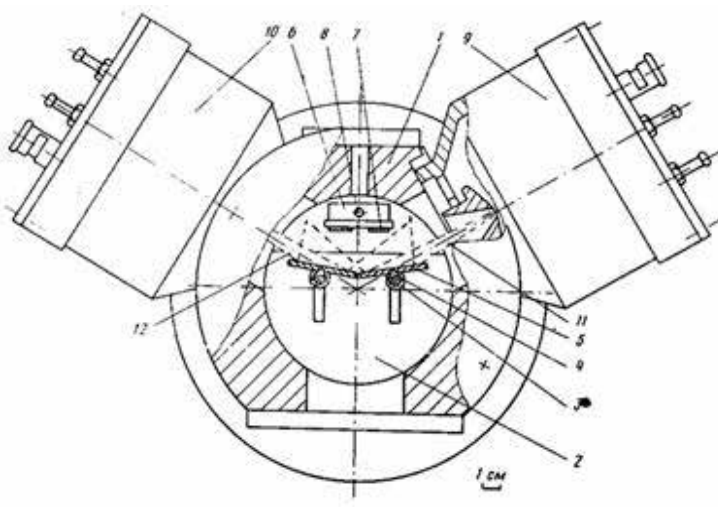
пучками, и исследование закономерностей их роста представляет научный и практический интерес.

## Экспериментальная часть

С использованием различных методик распыления были синтезированы тонкие пленки молибдата свинца [2, 3]. На рис.1 представлены вид общей вакуумной камеры и схема компоновки двух ионных источников.



а



б

Рис. 1. Внешний вид вакуумной камеры с двумя ионными источниками (а) и конструктивная схема устройства (б): 1-корпус; 2-сегмент; 3-стойка; 4-держатель; 5-мишень; 6-держатель подложек; 7-подложки; 8-валик; 9,10-источники ионов; 11,12-ионные пучки

Данная методика позволяет проводить независимое распыление двух мишеней реагирующих компонентов оксида свинца PbO и триоксида молибдена MoO<sub>3</sub> с

Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на дифрактометре D2 Phaser Bruker, Cu K $\alpha$ -излучение. Для идентификации фаз применяли банк данных порошковых дифрактограмм ICDD PDF 2012 Realease.

Термодинамическое моделирование в тройной системе Pb-Mo-O<sub>2</sub> выполнено с использованием программного комплекса TERRA [4]. Расчеты проведены в температурном интервале 73 – 2073 К для общего давления в диапазоне 10<sup>5</sup> – 10<sup>-3</sup> Па. Исследование стехиометрических составов, в которых образуются молибдаты свинца, осуществляли в этих же условиях.

Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводили с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ. В базе данных насчитывается более 3000 соединений. Поскольку в банке данных программы отсутствовали сведения о термодинамических свойствах молибдатов свинца, то они были внесены [5]. Образование твердых растворов в конденсированном состоянии не учитывали.

В расчетах учитывали следующие конденсированные фазы: оксиды PbO, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PbO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub> и MoO<sub>3</sub>; молибдаты Pb<sub>5</sub>MoO<sub>8</sub>, Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub>, PbMoO<sub>4</sub>. В состав газовой фазы включали: O, O<sub>2</sub>, Pb, PbO, PbO<sub>2</sub>, Mo, MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, Mo<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.

## Результаты и их обсуждение

### *Термодинамическое моделирование в системе Pb-Mo-O<sub>2</sub>*

образованием газообразных потоков частиц, которые поступают на поверхность подложек, где происходит синтез молибдата свинца.

На рис.2 представлена возможная триангуляция тройной системы Pb-Mo-O<sub>2</sub>. На стороны концентрационного треугольника нанесены оксиды PbO, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PbO<sub>2</sub>, которые образуются в двойной системе Pb-O<sub>2</sub>, а также оксиды MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> из системы Mo-O<sub>2</sub>. Кроме того, указаны составы молибдатов Pb<sub>5</sub>MoO<sub>8</sub>, Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub>, PbMoO<sub>4</sub>, которые образуются в двойной системе PbO-MoO<sub>3</sub>. На рис.3 представлена диаграмма состояния этой системы. PbO-MoO<sub>3</sub>. Следует отметить, что эта система неоднократно исследовалась [6, 7].

Исследование двойной системы PbO-MoO<sub>3</sub> с помощью интерфейса Rectangle комплекса TERRA позволило выявить влияние общего давления на температуры устойчивости конденсированных фаз. Конденсированные фазы включают в себя кристаллические и жидкие фазы. В основе алгоритма программы предусмотрено присутствие газовой фазы (рис.4).

Вероятно, значительное снижение фазовых равновесий в системе PbO-MoO<sub>3</sub> в условиях высокого вакуума связано с термическим поведением оксидов PbO и MoO<sub>3</sub> при пониженном давлении. Для доказательства этого на рис.5 представлены фазовые равновесия в конденсированном состоянии в стехиометрической смеси Pb:Mo:O=1:1:4 в диапазоне давлений 10<sup>-3</sup> - 10<sup>5</sup> Па. Появление оксида молибдена MoO<sub>2</sub> и Pb связано с выносом в газовую фазу паров оксидов MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, Mo<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, Mo<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, PbO, Pb<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub> и кислорода, атомарного кислорода O, свинца и молибдена.

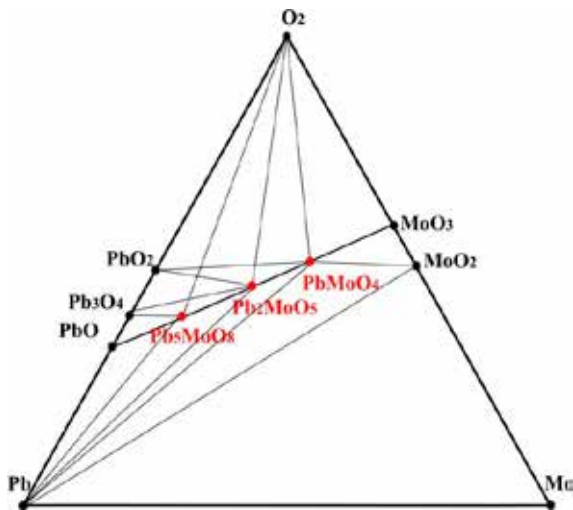


Рис. 2. Варианты триангуляций в тройной системе Pb- Mo-O<sub>2</sub>

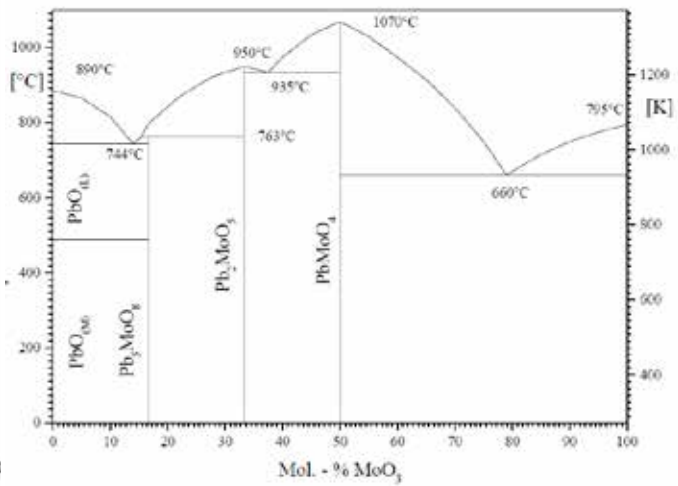
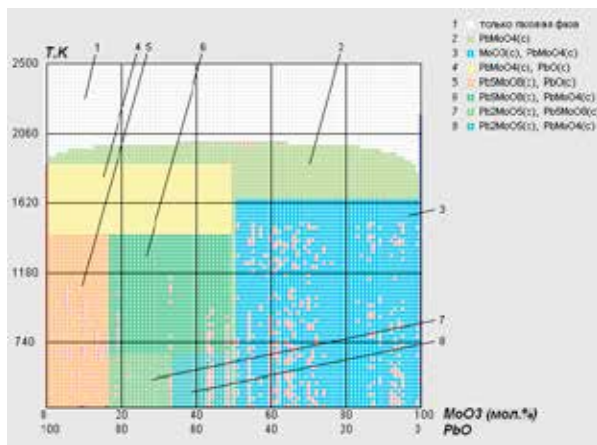
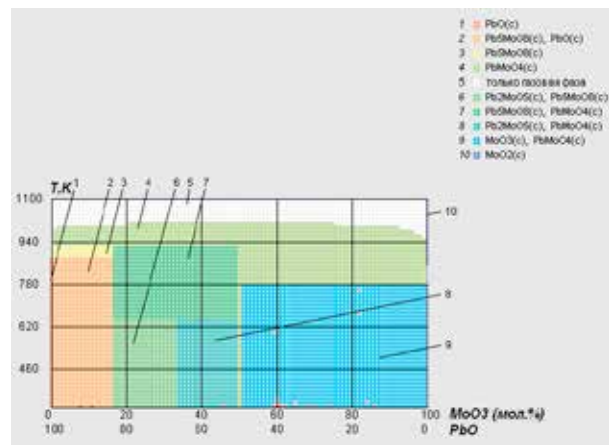


Рис. 3. Фазовая диаграмма двойной системы PbO-MoO<sub>3</sub> [7]



а



б

Рис. 4. Фазовые равновесия в двойной системе PbO-MoO<sub>3</sub> при давлении: а) P=10<sup>5</sup> Па, б) P=10<sup>-3</sup> Па

Исследование поведения молибдата PbMoO<sub>4</sub> выявило термическую стабильность в конденсированной фазе его во всем диапазоне давлений.

Были построены изотермические разрезы тройной системы Pb-Mo-O<sub>2</sub> в диапазоне давлений. На рис. 6 и 7

представлены кристаллизационные поля при давлении 10<sup>5</sup> Па (рис.6) и 10<sup>-3</sup> Па (рис.7).

Исследование фазовых равновесий в системе Pb-Mo-O<sub>2</sub> показало, что оксиды Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и PbO<sub>2</sub> устойчивы при низких температурах и образуют квазибинарные разрезы с молибдатом Pb<sub>5</sub>MoO<sub>8</sub> (до 673 К).

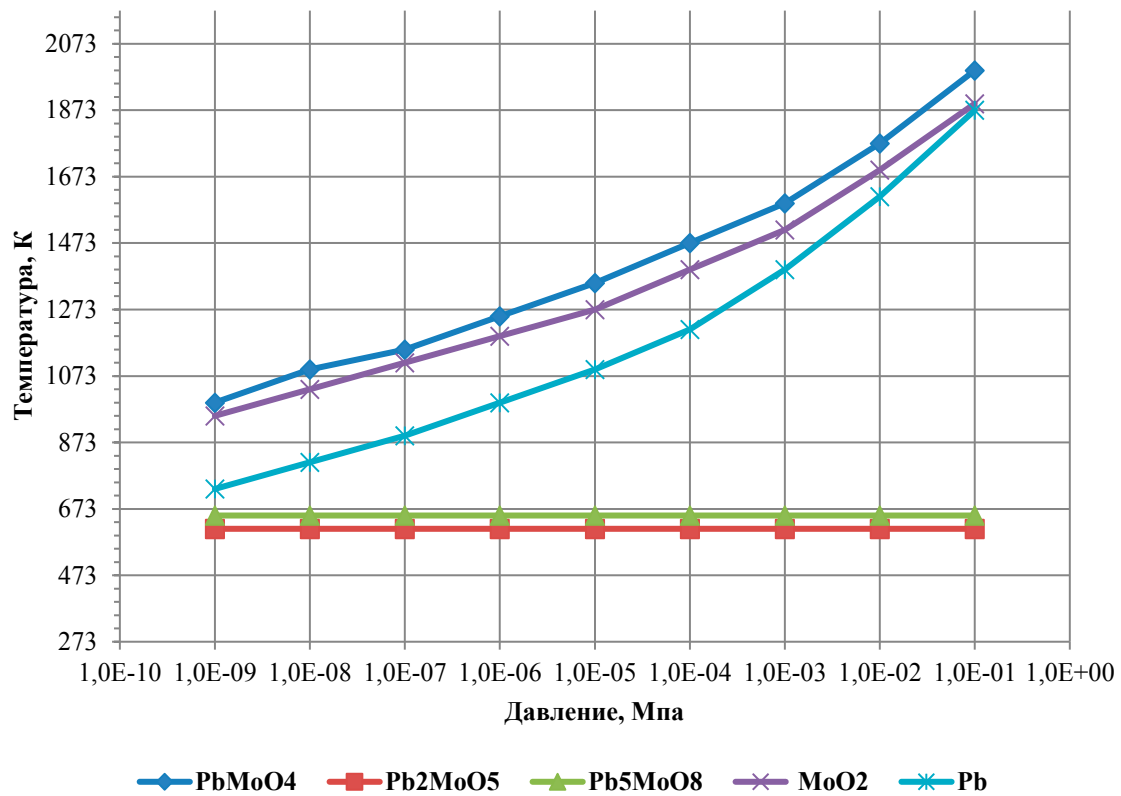
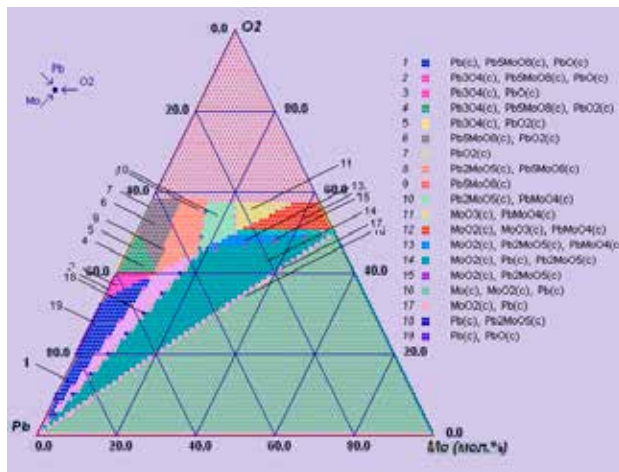


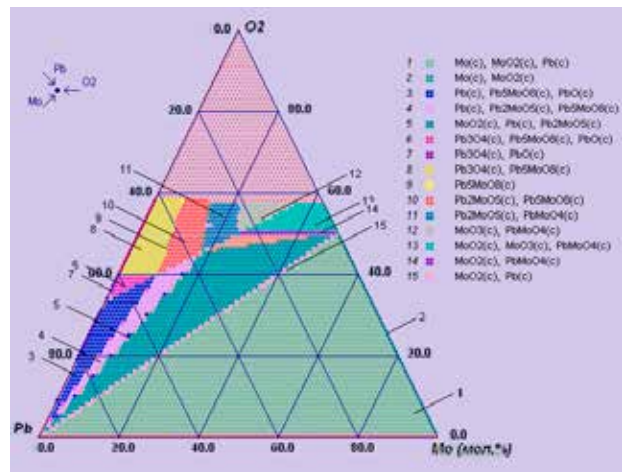
Рис. 5. Фазовые равновесия в стехиометрической смеси Pb:Mo:O=1:1:4

Молибдат  $PbMoO_4$  образует квазибинарные разрезы с Pb,  $MoO_2$ ,  $MoO_3$  и кислородом, а также он устойчив до 1973 К (поле 3, изотермы при 1973 К на рис.6).

Снижение давления до  $10^{-3}$  Па приводит к уменьшению температуры устойчивости до 1073 К (поле 1, изотермы 1073 К на рис.7).

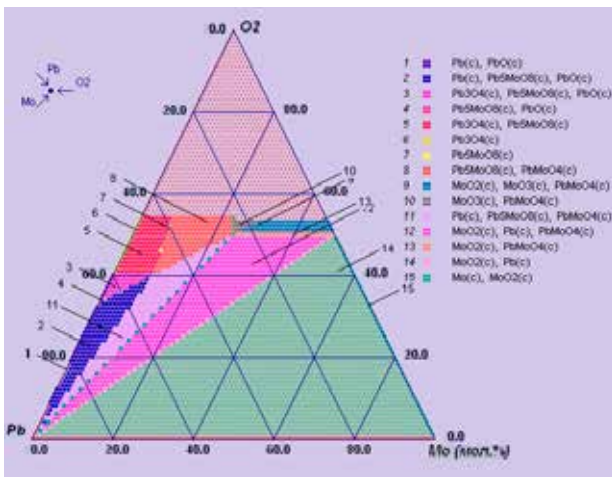


523 K

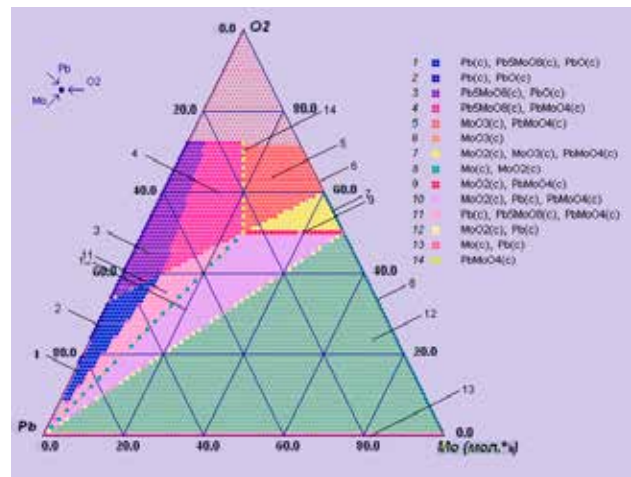


573 K

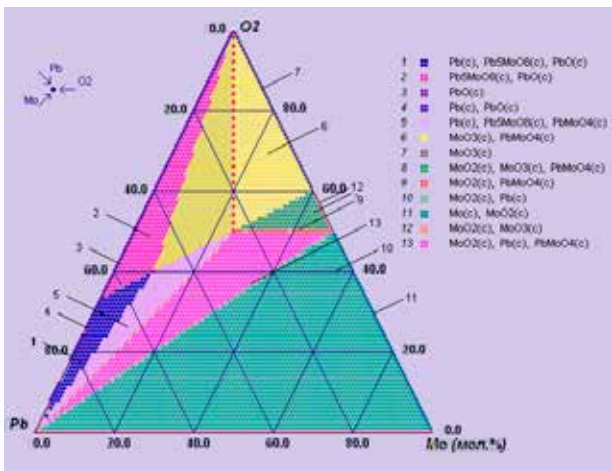




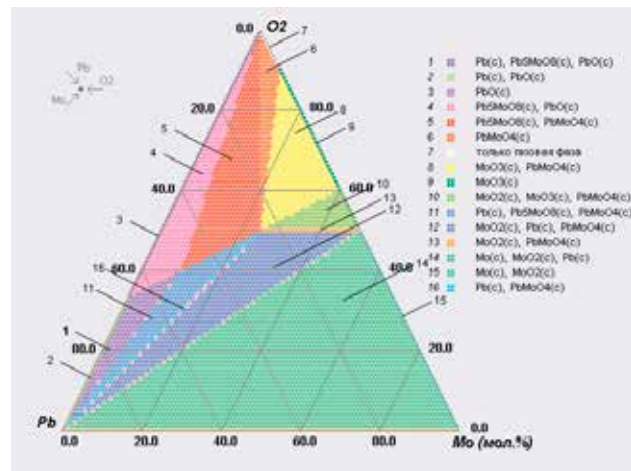
673 K



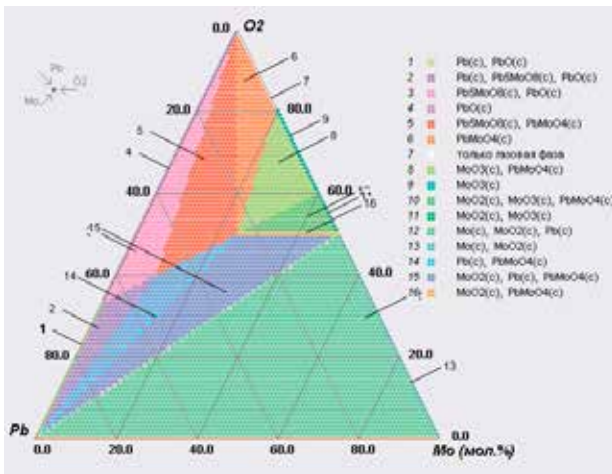
773 K



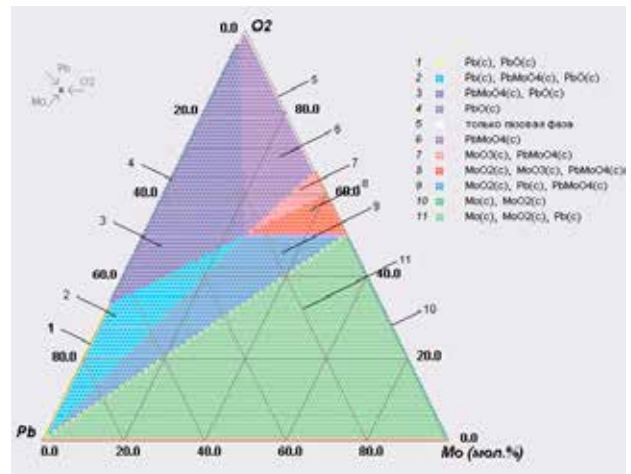
873 K



1173 K



1273 K



1473 K



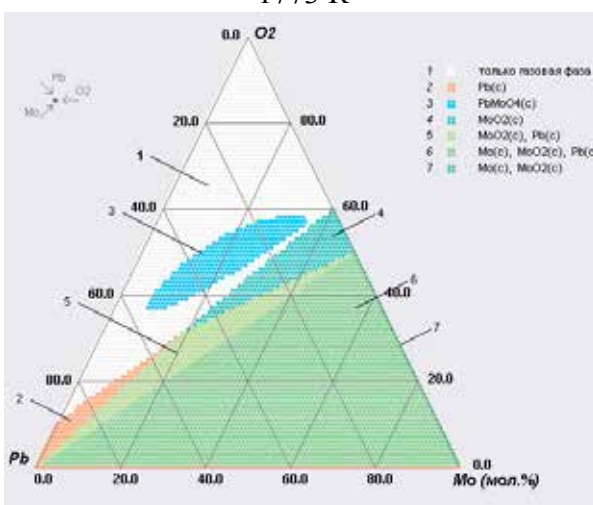
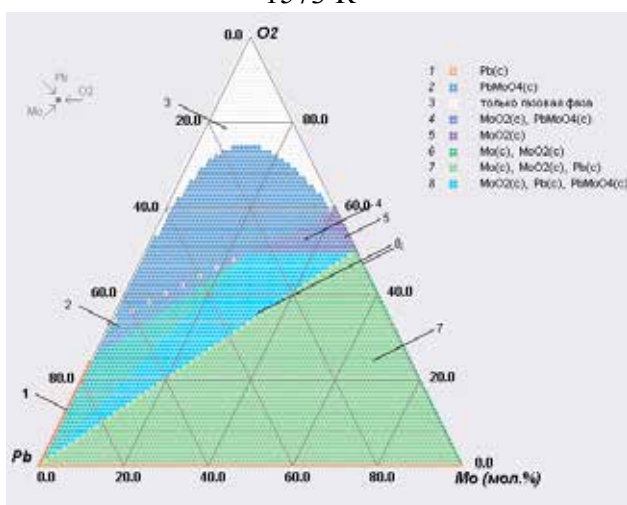
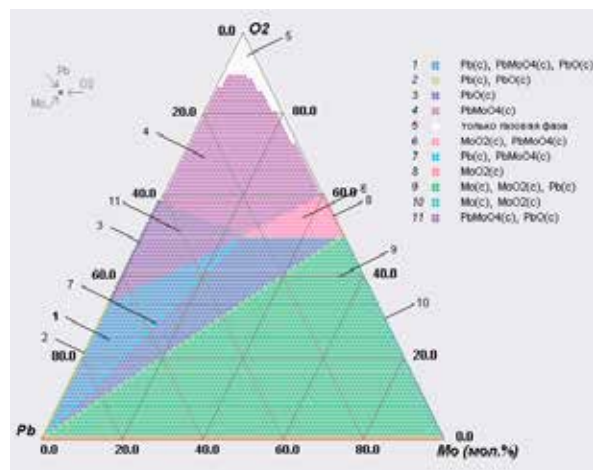
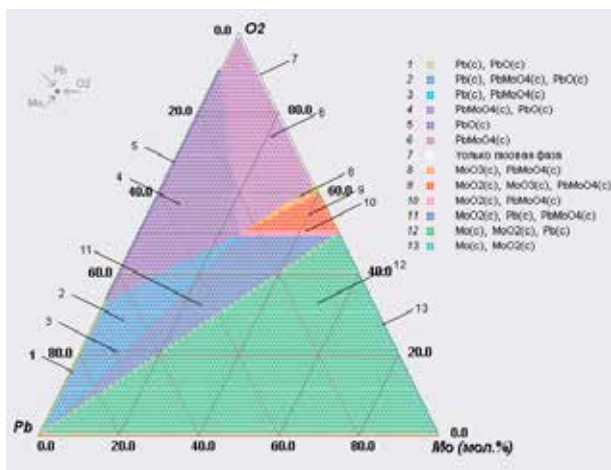
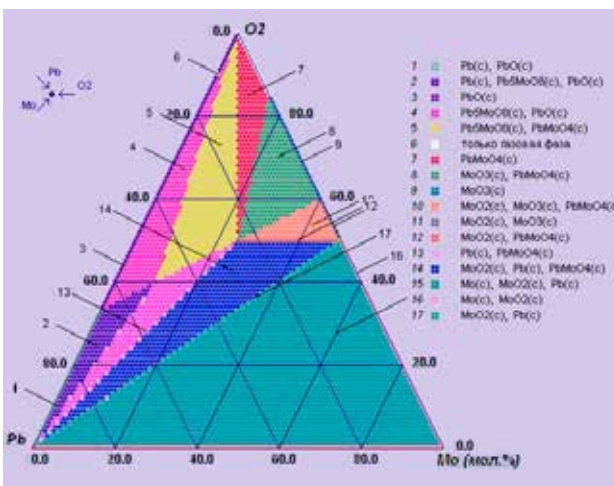
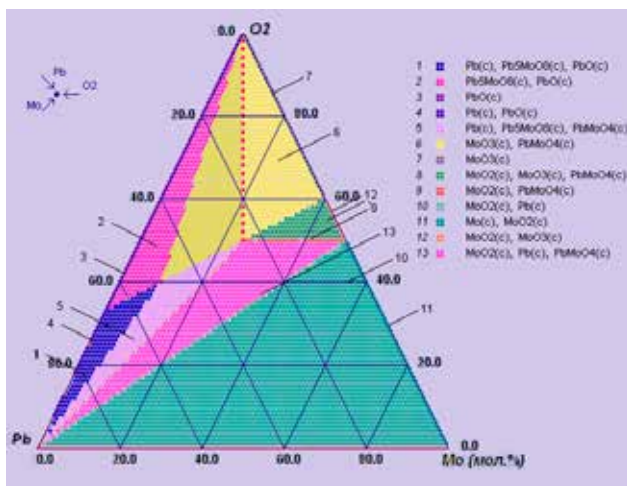


Рис. 6. Изотермические разрезы в системе Pb-Mo-O<sub>2</sub> при давлении P=10<sup>5</sup> Па



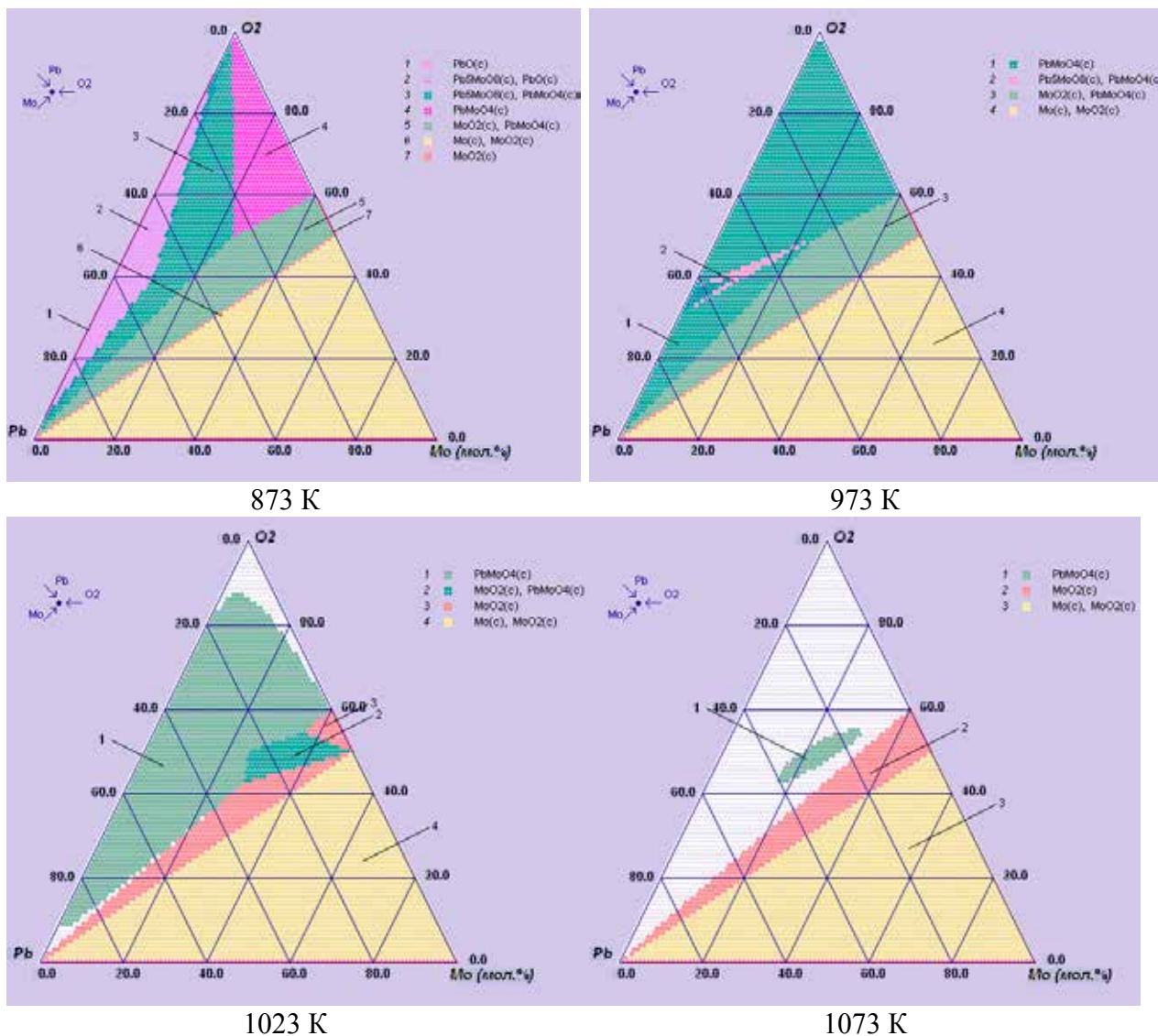


Рис. 7. Изотермические разрезы в системе Pb-Mo-O<sub>2</sub> при давлении P=10<sup>-3</sup> Па

Итак, в результате термодинамического моделирования оптимизированы условия синтеза молибдата свинца PbMoO<sub>4</sub> в условиях высокого вакуума.

**Фазовый состав слоев молибдата свинца PbMoO<sub>4</sub>, выращенных распылением ионными пучками.**

С целью изучения процессов синтеза тонких пленок PbMoO<sub>4</sub> они наращивались на подложки из плавленого кварца при температуре 293 К. Энергии распыляющих ионов для мишеней MoO<sub>3</sub> и PbO составляли соответственно 4 кэВ и 5 кэВ. Затем осуществлялся стадийный отжиг пленок на воздухе. Рентгенофазовый анализ пленок, полученных при различных температурах отжига, показал, что свежевращенные

пленки содержат триоксид молибдена и низкотемпературную тетрагональную модификацию оксида свинца. Отжиг при температуре 723 К приводит к укрупнению зерен MoO<sub>3</sub> и постепенному переходу оксида свинца в высокотемпературную ромбическую модификацию. При температуре отжига 823 К наряду с рефлексами оксидов, наблюдаются рефлексы, соответствующие молибдату свинца. При данной температуре идет процесс интенсивного образования тонкой пленки PbMoO<sub>4</sub>. Однофазные пленки молибдата свинца формировались при температуре отжига 923 К. Увеличение температуры отжига до 973 К приводило к совершенствованию структуры слоев (рис. 8).

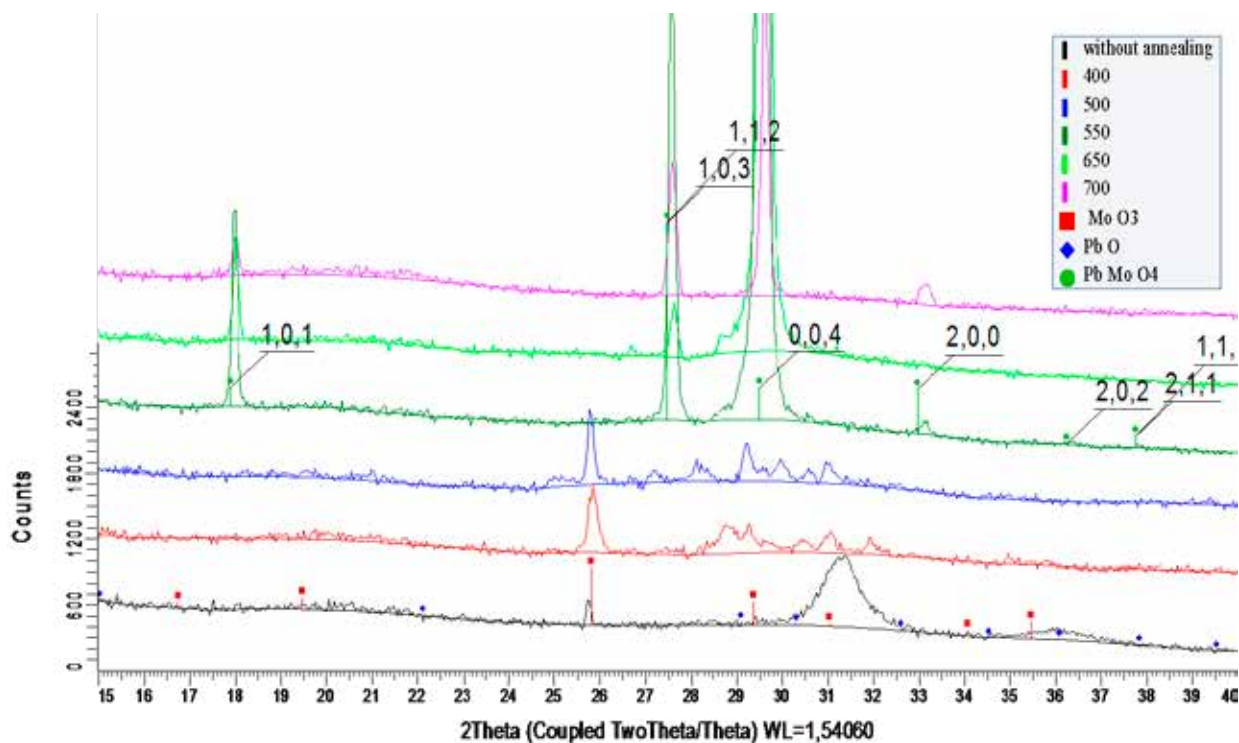


Рис. 8. Дифрактограммы слоев  $\text{PbMoO}_4$ , выращенных на подложках из плавленого кварца при различных температурах

Выращенные тонкие пленки  $\text{PbMoO}_4$  были текстурированными, поликристаллическими, имели структуру шеелита. Анализ полученных результатов позволяет предположить, что синтез тонких пленок молибдата свинца происходит через стадии формирования и укрупнения зерен оксидов свинца и триоксида молибдена. Затем на границах зерен в результате одностороннего массопереноса  $\text{MoO}_3$  образуется продукт реакции -  $\text{PbMoO}_4$ . Подтверждением данного механизма синтеза является совпадение температур начала образования, интенсивного взаимодействия и образования конечного продукта.

Таким образом, в результате проведенных исследований были изучен процесс синтеза тонких пленок молибдата свинца, распылением оксида свинца и триоксида молибдена распылением ионными пучками.

## Литература

[1]. Семенов А.П. Пучки распыляющих ионов: получение и применение. Улан-Удэ: Изд-во БНЦСОРАН, 1999. - 207 с.

[2]. Семенов А.П., Смирнягина Н.Н., Халтанова В.М., Белянин А.Ф // Физика и химия обработки материалов. - 1993. - №4. - С. 99-104.

[3]. Халтанова В.М., Смирнягина Н.Н // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. - 2016. - №1. - С.28-32.

[4]. Трусов Б.Г. Компьютерное моделирование фазовых и химических равновесий // Московский государственный технический университет Н.Э. Баумана. [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://engbul.bmstu.ru/doc/483186>. Инженерный вестник.77-48211/48318608, август 2012.

[5]. Binnewies, M. Thermochemical Data of Elements and Compounds / M. Binnewies, E. Milke. -Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH. - 2002. - 928 p.

[6]. Nihtianowa D. D., Shumov D. P., Angelova S.S., Dimitriev Ya.B., Petrov L.L.// Journal of Crystal Growth. - 1997. - Vol. 179. - P. 161 - 167.

[7]. Vassilev P., Nihtianova D. // Acta Crystallogr. - 1998. - C54. - P. 1062 - 1064.



# Моделирование, СВС синтез и электронно-лучевая наплавка боридов хрома для поверхностного упрочнения углеродистых сталей

Н. Н.Смирнягина<sup>1</sup>, В. М.Халтанова<sup>1,2</sup>, Д.Э. Дашеев<sup>1</sup>, А.Н.Белоусов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физического материаловедения СО РАН  
670047 Улан-Удэ, Россия  
e-mail: smirnyagina09@mail.ru

<sup>2</sup>Бурятский государственный университет  
DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-217-225

Сформированы наноструктурированные слои боридов хрома на поверхности углеродистой стали Ст20. Образцы изготовлены из стали Ст20 в форме цилиндров диаметром 15 мм и высотой 7 мм. При воздействии электронного пучка мощностью 20 кэВ в условиях высокого вакуума ( $10^{-3}$  Па) на реакционную обмазку, содержащую оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , бор и углерод, заигался процесс СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез), вследствие на поверхности стали формировались продукты горения СВС, которые наплавлялись на поверхность образца. В результате образовывался наноструктурированный боридный слой толщиной до 750 мкм, содержащий  $(\text{Fe}, \text{Cr})\text{B}$  и  $\text{CrB}_2$ . Проведен анализ фазового состава и строения. Слои имеют дендритную структуру, эвтектику, округлые включения с микротвердостью 1200-1300 МПа. Проведено моделирование процессов СВС (определены температуры, фазовый состав и концентрационные поля сосуществующих фаз, фазовые равновесия в тройной системе  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -В-С) электроннолучевого борирования, составлены тепловые поля и изучены условия формирования боридных слоев.

## Введение

В последние годы существенно возрос интерес к применению высокоэффективных технологий нанесения различного типа и назначения покрытий, а также модифицирования поверхностных слоев материала путем термического (высокоскоростная закалка и перезакалка из жидкой или твердой фазы) [1]. Особый интерес вызывают технологии, сочетающие в себе различные методы нанесения покрытий, сопровождающейся электронно-пучковой обработкой, их различные комбинации и последовательность [2].

В тоже время широко используемая традиционная химико-термическая обработка (ХТО, насыщение поверхности элементами), хотя и повышает износостойкость инструмента, но кроме выше перечисленных достоинств, требует большого расхода электроэнергии в связи с длительностью высокотемпературных диффузионных процессов. Всё это приводит к повышению стоимости инструмента. В отдельных случаях, когда требуется упрочнение не всей поверхности,

а только отдельных участков деталей, метод упрочнения из насыщающих обмазок является практически единственно возможным. Исследования воздействия насыщающих сред в виде обмазок при ХТО показали, что использование соединений бора с хромом в качестве добавки к карбиду бора, значительно увеличивает срок службы инструмента. Борирование, хромирование и совмещенные процессы (борохромирование) эффективнее, чем традиционно используемые цементация, азотирование и др. практически по всем параметрам свойств поверхностных слоев материала. Боридные слои на сталях отличаются высокой износостойкостью, хромирование придает жаростойкость, а комбинированные покрытия совмещают в себе исходные свойства однокомпонентных. Работоспособность борохромированных слоев почти в два раза выше, чем борированных [3].

Поэтому особый интерес представляет разработка новых высокоэффективных методов упрочнения деталей машин и инструмента за счет диффузионного насыщения поверхности металлов и

сплавов различными химическими элементами (ХТО). В отдельных случаях, когда требуется упрочнение не всей поверхности, а только отдельных участков деталей, метод упрочнения из насыщающих обмазок является практически единственно возможным.

Использование электронно-лучевого нагрева для создания борохромированных покрытий с использованием насыщающих обмазок позволяет формировать наноструктурированные упрочняющие слои с повышенными эксплуатационными характеристиками. Изучение физико-химических процессов, протекающих при формировании многокомпонентных покрытий, позволит предложить новую технологию борохромирования углеродистых и легированных сталей.

При оптимизации и отработке технологии электронно-лучевого борирования (насыщения поверхности бором) очень важно не только проведение экспериментальных работ, но и численное моделирование процесса формирования боридного покрытия, поскольку оно предшествует экспериментам и позволяет сократить время и средства при выборе режимов получения слоев с максимальными функциональными свойствами.

При этом термодинамическое моделирование (ТМ) проводят в различных режимах, например, изобарно-изотермическом, адиабатическом и др., и используют различные компьютерные методы и специализированные программы [4-6]. ТМ позволяет определить равновесный состав продуктов взаимодействия (газообразных и конденсированных) в многокомпонентных гетерогенных системах, температуру химически реагирующей системы в адиабатических условиях (т. е. без учета теплопотерь в окружающую среду), оценить влияние различных факторов на выход продукта и создать основу для определения вероятного механизма физико-химического взаимодействия, фазо-структурообразования в сложных

системах при синтезе и эксплуатации новых материалов.

Целью данной работы являлось рассмотрение взаимодействия между компонентами гетерогенных порошковых композиций на основе оксида хрома с бором и углеродом на поверхности углеродистой стали Ст20, моделирование возможных фазовых и химических превращений при синтезе и электронно-лучевой наплавке продуктов СВС на поверхности стали при создании композитного слоя.

### Методика и эксперимент

Термодинамическое моделирование в системе Fe-Cr-B-C-O<sub>2</sub> выполнено с использованием программного комплекса TERRA [7]. Расчеты проведены в температурном интервале 373 – 1873 К для общего давления в системе в диапазоне 10<sup>5</sup> – 10<sup>-3</sup> Па. В качестве конденсированных фаз учитывали карбиды хрома (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>), железа (Fe<sub>3</sub>C), марганца (MnC), бориды железа (Fe<sub>2</sub>B, FeB), хрома (CrB, Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, CrB<sub>2</sub>), марганца (MnB, Mn<sub>2</sub>B, MnB<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>B<sub>4</sub>), оксиды Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, карбид бора B<sub>4</sub>C, бор и углерод.

Использовали интерфейсы программного комплекса:

**TERRA.** Предельное число химических элементов, из которых может состоять исследуемая система, равно 50; число конденсированных фаз, рассматриваемых в ходе одного расчета, ограничено 200, а количество компонентов газовой фазы, образующихся в равновесии (число индивидуальных веществ), может достигать 800. При проведении расчетов для гетерогенных систем возможно использование, как модели однокомпонентных несмешивающихся фаз, так и моделей конденсированных растворов. Взаимодействие исходной стали с реакционными смесями при СВС процессе позволило определить составы конденсированных фаз и компонентов в газовой фазе, а также оптимизировать составы исходных компонентов.

**TRIANGLE.** Расчеты возможны в 2-х

режимах:

- для изотермических условий, когда равновесие системы задается значением температуры (Т, К) и давления (Р, МПа);

- для условий адиабатического равновесного превращения (горения), задаваемого в каждой точке расчета значениями давления (Р, МПа) и энтальпии (энтальпии образования исходных веществ (I, кДж/кг).

Первый режим использовали для моделирования фазовых равновесий в системах  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-В-С}$ , а второй – для исследования процесса СВС в реакционных смесях  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:В:С}$ .

В настоящей работе использовали конструкционную углеродистую сталь 20, химический состав которой представлен в табл.1.

Таблица 1. Химический состав стали 20 (ГОСТ 1050-88), мас%

Fe	Mn	Si	Ni	Cr	Cu	C	As	S	P
около 98	0,35-0,65	0,17-0,37	до 0,25	до 0,25	до 0,25	0,17-0,24	до 0,08	до 0,04	до 0,04

#### Электронно-лучевое борирование.

Для проведения эксперимента использовалась электронно-лучевая установка специальной конструкции [8], которая укомплектована мощной электронной пушкой на термокатодах ЭПА-60-04.2 с блоком управления БУЭЛ и высоковольтным выпрямителем В-ТПЕ-2-30к-2У ХЛ4. Электронная пушка ЭПА-60-04.2 содержит катодную камеру, высоковольтный ввод с защитным кожухом, вакуумный затвор. В пушке используется вольфрамовый термокатод в форме диска диаметром 15 мм со сферической эмитирующей поверхностью.

В эксперименте использовались стальные образцы Ст20 в виде цилиндров диаметром 15 мм и высотой 7 мм. На поверхность образца наносились реакционные обмазки различных стехиометрических составов  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:3В:3С}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:2В:3С}$ . При воздействии на реакционную обмазку высококонцентрированных потоков энергии инициируется процесс СВС, который сопровождается выделением большого тепла. Электронно-лучевую обработку проводили в вакууме не выше  $2 \times 10^{-3}$  Па при удельной мощности электронного пучка  $W = 5.7 \times 10^2$  Вт/мм<sup>2</sup> (диаметр электронного луча  $d = 1$  мм) в

течение 1-3 мин. В результате СВС образуются твердые продукты горения, в частности бориды железа.

#### Результаты и их обсуждение

**Карбиды хрома.** В работе исследованы фазовые превращения, протекающие в стехиометрических составах, соответствующих образованию различных карбидов:  $3\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:13С}$  ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ),  $7\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:27С}$  ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) и  $23\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:81С}$  ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ).

Процесс взаимодействия оксида хрома с углеродом очень чувствителен к давлению газовой среды, роль которой на разных этапах взаимодействия существенно изменяется. В начальный период восстановления лимитирующей стадией является кристаллохимическая перестройка оксида в низший, металл или карбид. Затем, протекает с относительно небольшой скоростью этап регенерации оксида углерода СО. В последующем, возрастает роль газификации углерода, поэтому процесс взаимодействия становится чувствительным к давлению газовой среды. К концу взаимодействия, когда заметно уменьшается поверхность реакционной зоны, при наличии избытка углерода вновь лимитирующей становится кристаллохимическая стадия.



Карбид хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  является самым термически устойчивым соединением среди остальных карбидов, инконгруэнтно плавящихся [9, 10]. На рис.1 представлено влияние общего давления газовой фазы на температуру образования карбида  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  в стехиометрической смеси 6 Cr: 9 O: 13 C. Температура образования карбида  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  снижается с 1413 К до 713 К при снижении давления от  $10^5$  до  $10^{-4}$  Па.

Весьма интересно взаимодействие оксида хрома при давлении в диапазоне от  $10^{-4}$  до 10 Па. В этой области давлений наблюдается образование однофазного карбида  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , который далее разлагается. При этом хром переходит в газовую фазу, а остающийся остаток конденсированного углерода в виде кластеров появляется в газовой фазе при более высокой температуре (рис.1).

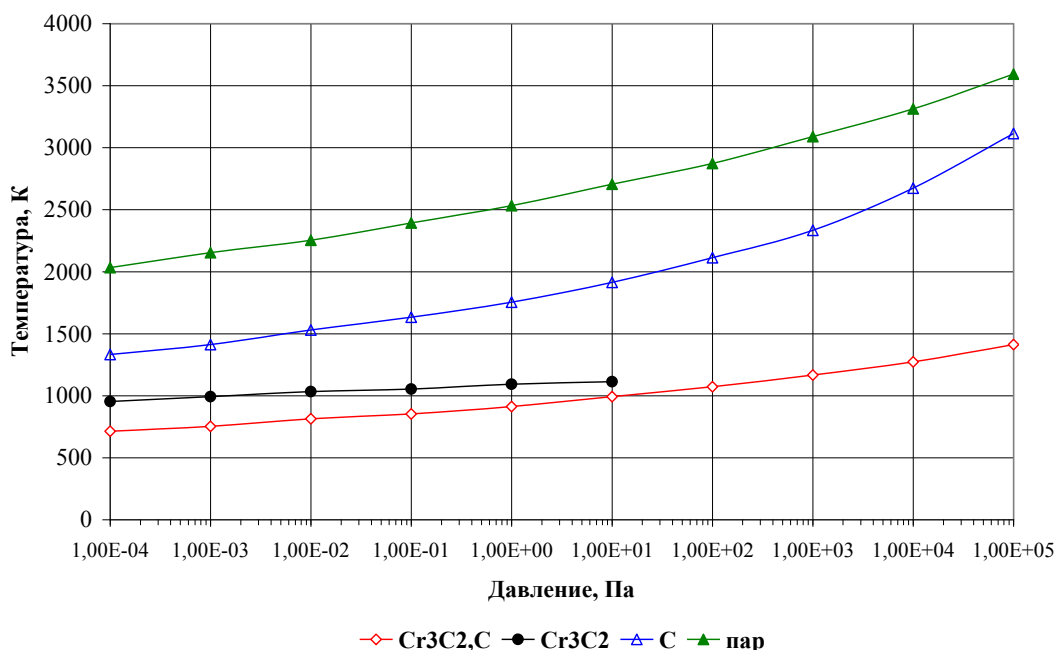


Рис. 1. Температуры образования карбида  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  в стехиометрической смеси 6Cr:9O:13C

**Бориды хрома.** Исследованы условия образования боридов хрома  $\text{CrB}$ ,  $\text{Cr}_5\text{B}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{B}_4$  и  $\text{CrB}_2$  в стехиометрических составах.

Наиболее интересны результаты построения фазовых равновесий в тройной системе  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -В-С при различном давлении.

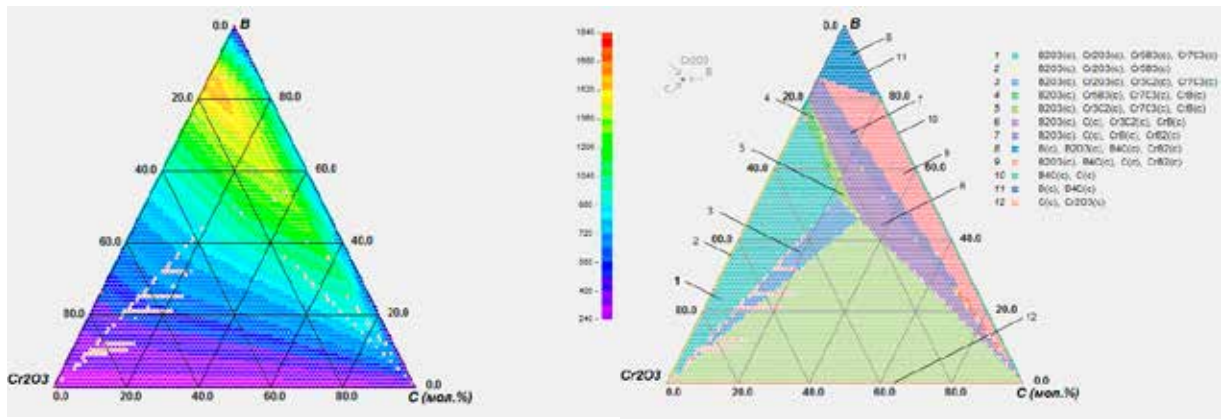
При расчетах определяли адиабатические температуры горения  $T_{ad}$  и оценивали равновесные составы реагирующих веществ при  $T_{ad}$  и охлаждении ниже точек кристаллизации продуктов, которые имеются в жидком состоянии.

Например, процессы образования карбидов и боридов хрома протекают с выделением значительного количества энергии, тем самым повышая температуру в

системе до 2000÷2150 К ( $P=10^5$  Па) и 1600÷1725 К ( $P=10^{-3}$  Па) (рис.2).

Установлена последовательность химических превращений, протекающих при синтезе боридов, а именно, «оксиды→карбиды→низшие бориды→высшие бориды». Было установлено, что в системе  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -В-С температура начала образования боридов ( $\text{Cr}_2\text{B}$ ,  $\text{Cr}_5\text{B}_3$ ,  $\text{CrB}$ ,  $\text{Cr}_3\text{B}_4$ ,  $\text{CrB}_2$ ) зависит от общего давления в системе. Так, при давлении  $10^5$  Па взаимодействие  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с различными боридующими компонентами ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ , В) начинается при температурах 1500-1600 К, а при давлении  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  Па температура снижается до 600-800 К.

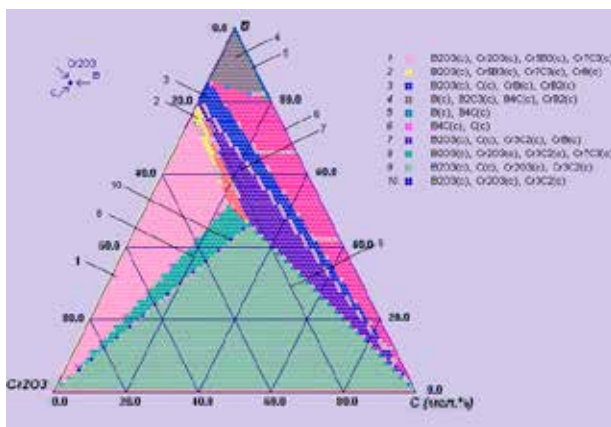
На рис.3 представлены изотермические разрезы в системе  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -В-С.



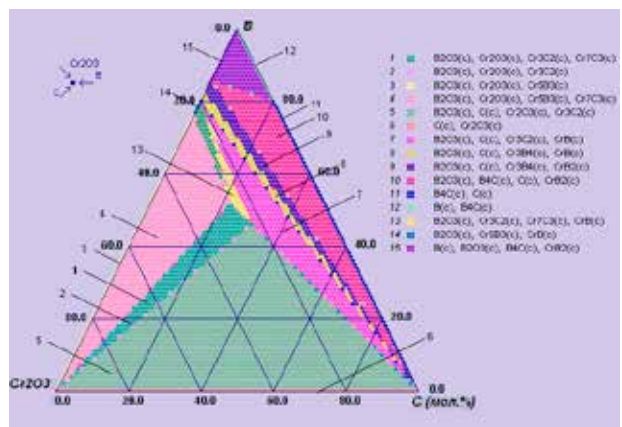
а

б

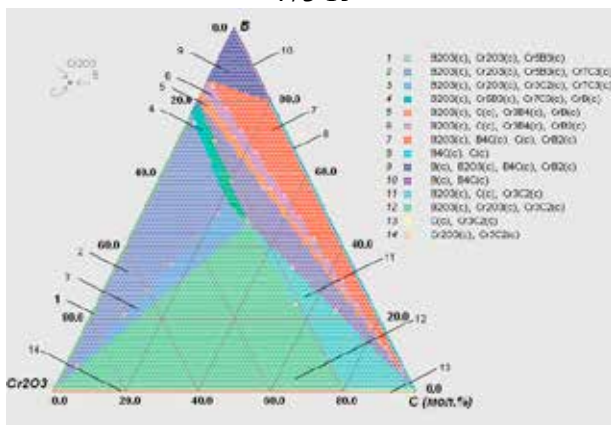
Рис.2. Взаимодействие в системе  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-B-C}$  ( $P=10^5$  Па): а - изотермы; б - равновесный состав конденсированной фазы



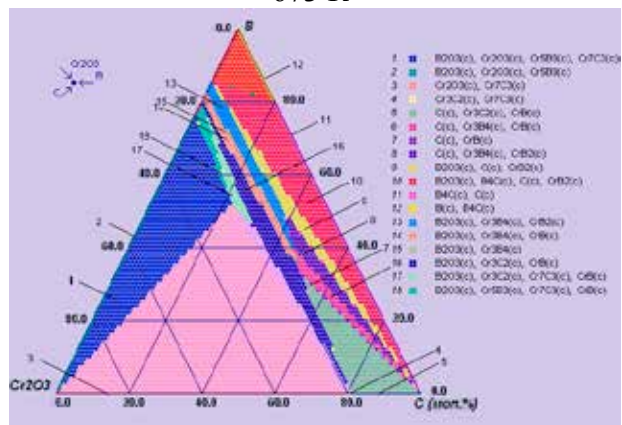
473 К



673 К



773 К



873 К

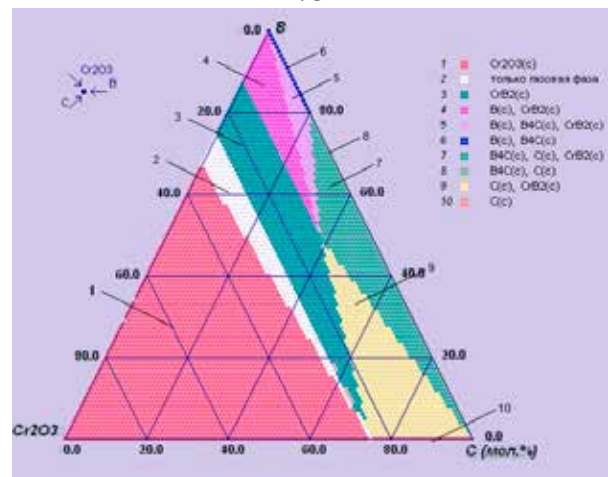
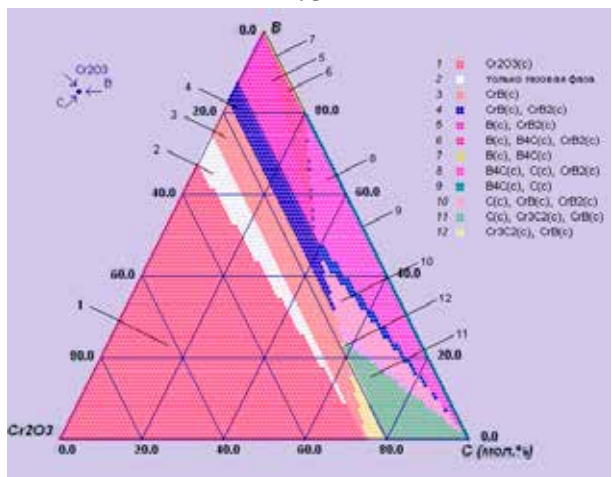
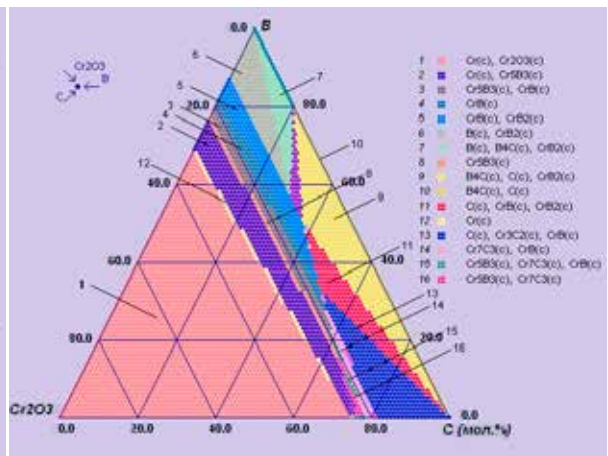
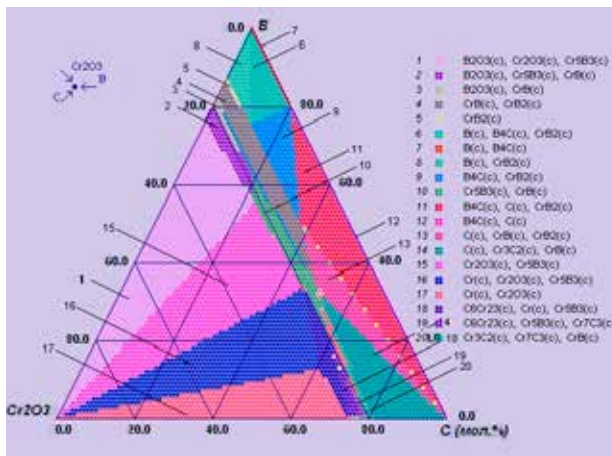
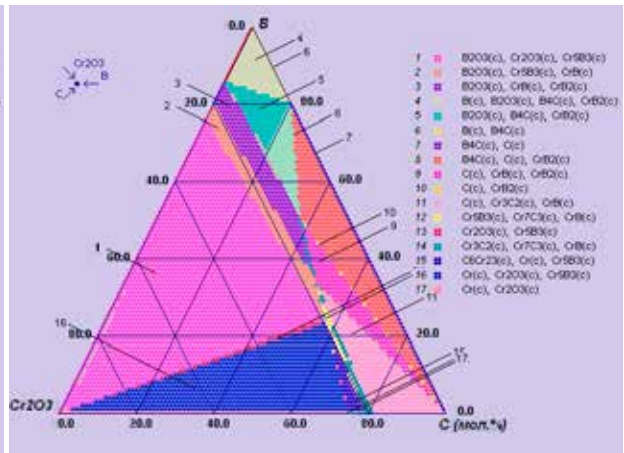
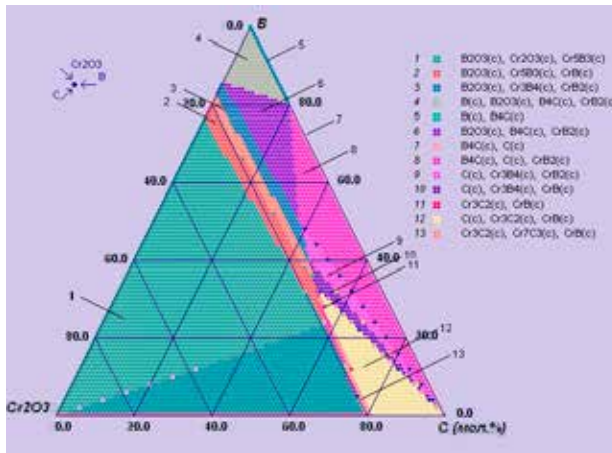


Рис. 3. Изотермические сечения в системе  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-B-C}$  при давлении  $P=10^{-3}$  Па



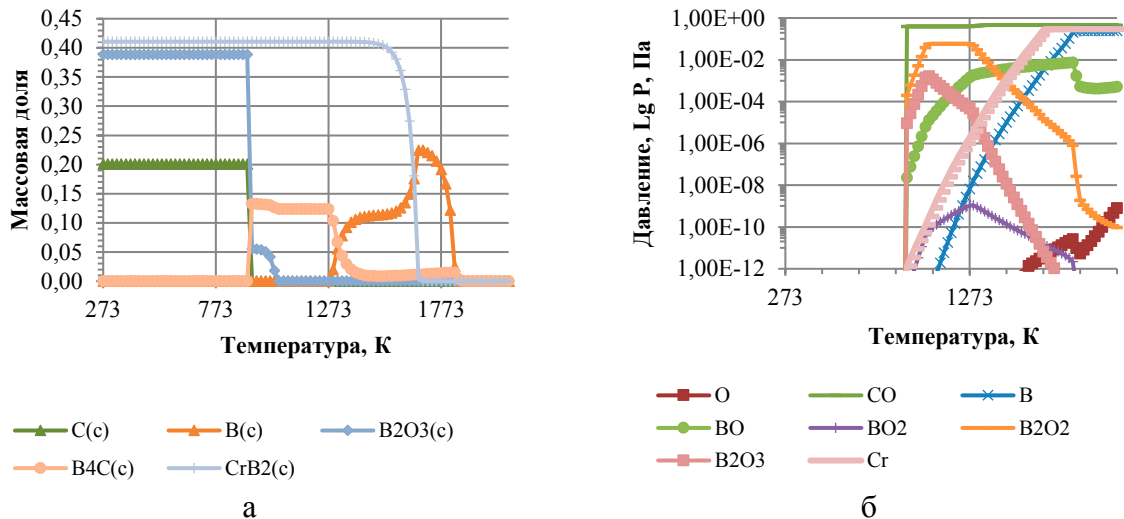


Рис. 4. Фазовые равновесия в составе  $\text{Cr}_2\text{O}_3:4\text{B}:3\text{C}$  ( $\text{CrB}_2$ ) при давлении  $P=10^{-3}$  Па: а- конденсированная фаза; б- газовая фаза

Рассмотрены фазовые превращения, протекающие в стехиометрических составах, соответствующих образованию различных боридов:  $\text{Cr}_2\text{O}_3:4\text{B}:3\text{C}$  ( $\text{CrB}_2$ ),  $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{B}:\text{C}$  ( $\text{CrB}$ ). Установлено, что борид  $\text{CrB}_2$  разлагается при температуре 1533 К при давлении  $P=10^{-3}$  Па.

Поскольку предполагалось формирование композиционного слоя борида  $\text{CrB}_2$  на поверхности углеродистой стали 20, то с учетом возможного

взаимодействия бора с металлической основой с образованием боридов  $\text{Fe}_2\text{B}$  и  $\text{FeB}$  необходим избыток против стехиометрического состава. Увеличение содержания бора в реакционной смеси до 30 мас.% приводит к максимальному выходу борида  $\text{CrB}_2$  в слое толщиной 100 мкм (рис.5). Следует отметить, что в стехиометрической смеси  $\text{Cr}_2\text{O}_3:4\text{B}:3\text{C}$  ( $\text{CrB}_2$ ) должно содержаться 19 мас.% бора.

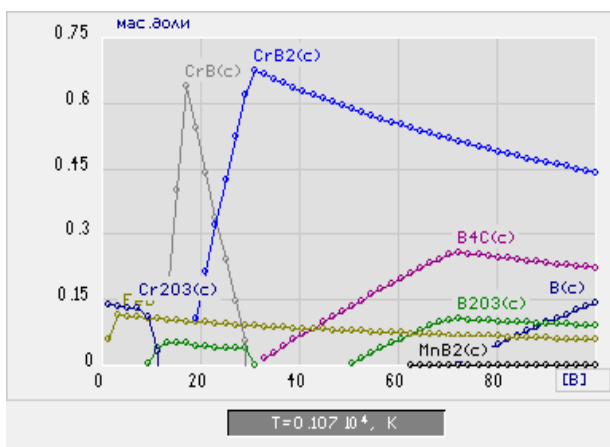


Рис. 5. Влияние содержания бора на выход боридов хрома в композитном слое толщиной 100 мкм на стали 20

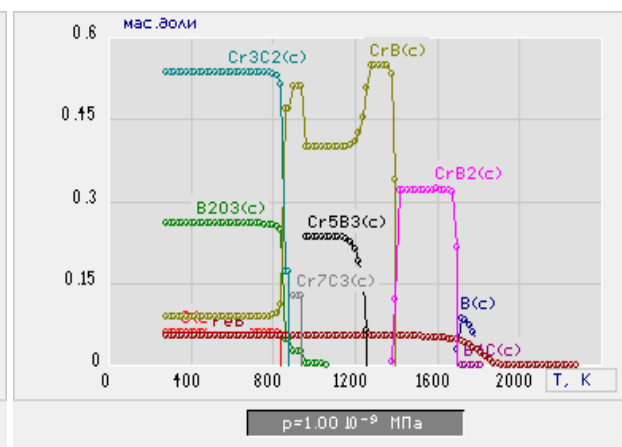


Рис. 6. Фазовые равновесия  $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{B}:\text{C}$  с 30 мас.% В

Композиционные слои боридов синтезировали и формировали на поверхности образцов из углеродистой стали 20. Поскольку термодинамические расчеты показали значительный вынос бора

в газовую фазу (рис.4.б), то синтез боридов хрома осуществляли под защитным слое оксида бора  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Наиболее интересно строение слоев на основе борида  $\text{CrB}_2$  из реакционных

обмазок  $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{B}:\text{Cс}$  защитой оксида бора  $\text{B}_2\text{O}_3$  и без (рис. 7). Получены однородные по толщине (400-750 мкм) слои эвтектического типа, без больших областей включений. Имеются небольшие овальные серые

включения дендритного типа, которые располагаются в определенном порядке и содержание хрома в них не превышает 0,19 мас. % (рис. 7.б).

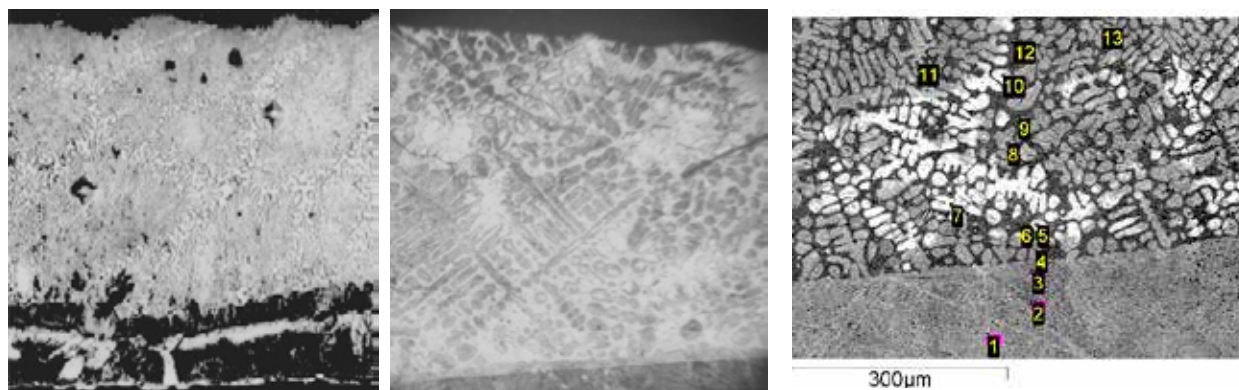


Рис. 7. Структура боридных слоев на поверхности стали 20: а) -  $\text{CrB}_2$ , б, в) -  $\text{CrB}_2+\text{B}_2\text{O}_3$ , а)- $\times 250$ , б)- $\times 300$

Исследование строения и определение химического состава слоя  $\text{CrB}_2$ , сформированного под защитным слоем оксида  $\text{B}_2\text{O}_3$  выявило его сложное строение. Особенности строения слоя  $\text{CrB}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$  проявляются в упорядоченном расположении светлых, светло-серых овальных включений в темно-сером эвтектическом поле слоя. Включения неоднородны по всему объему и содержат разные количества хрома. Металлическая основа (сталь 20) и боридный слой отделены друг от друга переходной тонкой зоной, в которой находятся атомы Fe и Cr. В светлых и светло-серых включениях обнаруживается присутствие 2,3-2,7 мас. % Cr. В светлых включениях не фиксируется присутствие атомов Mn.

Фазовый состав слоев боридов хрома сложен, можно определить присутствие следующих фаз: хромированный феррит  $\alpha\text{-Cr}_{0,03}\text{Fe}_{0,97}$  (PDF 03-065-4607, Пр.гр. *Im3m*, с объемно-центрированной кубической ячейкой  $a=0,286920$  нм,  $z=2$ ),  $(\text{Cr,Fe})\text{B}$  (PDF 00-051-1410, Пр.гр. *Fddd*, параметры ромбической элементарной ячейки  $a=1,45349$ ,  $b=0,7303$ ,  $c=0,42149$  нм,  $z=16$ ).

Таким образом, в результате электроннолучевого борирования

формируются дисперсно-упорядоченные структуры, представляющие большой практический интерес. Кроме того, исследования системы Fe-Cr-B (в слое) показали, что в неравновесных условиях могут образовываться метастабильные, термодинамически устойчивые фазы и аморфные сплавы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта программ фундаментальных исследований СО РАН № 0336-2016-0005 № II 9.3.1.*

## Литература

- [1] Иванов Ю.Ф., Колубаева Ю.А. Корнет Е.В., Громов В.Е. // Известия вузов. Черная металлургия. - 2009. - №4. - С.23-27.
- [2] Kyuhong Lee, Duk-Hyun Nam, Sunghak Lee, Choongnyun Paul Kim. Hardness and wear resistance of steel-based surface composites fabricated with Fe-based metamorphic alloy powders by high-energy electron beam irradiation // Materials Science and Engineering. – 2006. - А 428. - С. 124–134.
- [3] Zheng Lva, Hanguang Fu, Jiandong Xing, Shengqiang Ma, Ying Hu. // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – 662. – С. 54-62.
- [4] Thermodynamics and Kinetics in Materials Science: A short Course / B. S.

Bokstein, M. I. Mendeleev, D. J. Srolovitz. – Oxford: Oxford University Press. - 2005. – 326 p.

[5] Белов, Г. В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. – М.: Научный мир, 2002. – 184 с.

[6] Shiryayev, A. Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach // International Journal of SHS. – 1995. – № 4. – P. 351–362.

[7] Трусев Б.Г. Компьютерное моделирование фазовых и химических равновесий // Московский государственный технический университет Н.Э. Баумана. [Электронный ресурс]. — Режим доступа:

<http://engbul.bmstu.ru/doc/483186>. Инженерный вестник.77-48211/48318608.12.

[8] Семенов А.П., Смирнягина Н.Н., Сизов И.И. // Технология металлов. – 2001. - №4. - С.32-34.

[9] Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. - М.: Металлургия, 1976. - 560 с.

[10] Самсонов Г.В., Косолапова Т.Я. Домасевич Л.Т. Свойства, методы получения и области применения тугоплавких карбидов и сплавов на их основе. Киев: 1974. – 208 с.



# Композиционные строительные материалы с использованием углеродных наномодификаторов

Смирнягина<sup>1</sup> Н.Н., Цыренов<sup>1</sup> Б.О., Дашеев<sup>1</sup> Д.Э., Семенов<sup>1</sup> А.П., Семенова<sup>1</sup> И.А., Урханова<sup>1,2</sup> Л.А., Лхасаранов<sup>2</sup> С.А.

<sup>1</sup>Институт физического материаловедения СО РАН

670047 Улан-Удэ, Россия

e-mail: bulatzsk@gmail.com

<sup>2</sup>Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления

670013 Улан-Удэ, Россия

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-226-234

Рассмотрено влияние углеродного наномодификатора на процессы гидратации цементного камня методом рентгенофазового анализа и термодинамического моделирования.

## Введение

Модифицирование цемента и бетона с применением различных наномодификаторов, в том числе углеродсодержащих, является перспективным, поскольку их введение заметно улучшает физико-механические характеристики при малых дозировках добавок и позволяет направленно регулировать структуру материала, благодаря проявления различных эффектов [1].

Использование углеродных наноструктур при модифицировании цементной матрицы рассмотрено в [2-8]. В частности, в [3] предложен подход модификации цементных композитов путем активации воды затворения углеродными наночастицами, полученных при испарении в дуговом разряде. Установлено, что изменение свойств воды при введении в неё наномодификатора в наибольшей мере проявляется при концентрации фуллероидного материала в интервале  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  об. %. В этом же диапазоне введения наномодификатора наблюдается наибольший прирост физико-механических показателей цементных композитов [3].

В [4] рассматривается применение крупных полиэдральных наночастиц фуллероидного типа – астраленов, для наноинициирования поверхности высокомодульных базальтовых микроволокон. В результате нанесения астраленов на поверхность микроволокон решается проблема равномерного распределения наноинициаторов по объему композита и одновременное усиление эффекта дисперсного армирования бетона.

Показано [5], путем введения растворимых в воде аддуктов нанокластеров угле-

рода достигается снижение расхода дорогостоящих поликарбоксилатных пластификаторов. Расход аддуктов варьируется в пределах от 0 до 6% от расхода поликарбоксилатного пластификатора. Установлено, что введение наноразмерной добавки позволяет повысить подвижность растворяемых смесей и снизить расход пластификатора в два раза. При этом наибольший эффект при введении аддуктов нанокластеров углерода наблюдается при расходе пластификатора 0,4 % от расхода цемента.

Опыт применения углеродных наноматериалов в технологии цементных композитов показывает, что необходимый эффект зависит от используемого наноматериала. Это связано с тем, что при различных способах и условиях получения углеродных наночастиц изменяются их форма и размеры, содержание в полученной смеси фуллеренов и углеродных нанотрубок.

Учитывая, что введение углеродных наноматериалов приводит к значительному эффекту улучшения основных свойств цемента и бетона представляет интерес исследование возможности использования углеродного наноматериала, полученного плазмохимическим способом, для их модификации. Способ получения углеродных наноматериалов [9,10] является эффективным, поскольку позволяет получить до 10-12% фуллеренов в синтезируемой наноуглеродной смеси.

## Материалы и методы исследования

Синтез УНМ – углеродного конденса-

та (сажи) проводился на высокопроизводительной установке для синтеза нанодисперсных продуктов на основе углерода (плазмохимическом реакторе) разработки Института физики им. Л.В.Киренского СО РАН (Красноярск) [9,10], рис. 1.

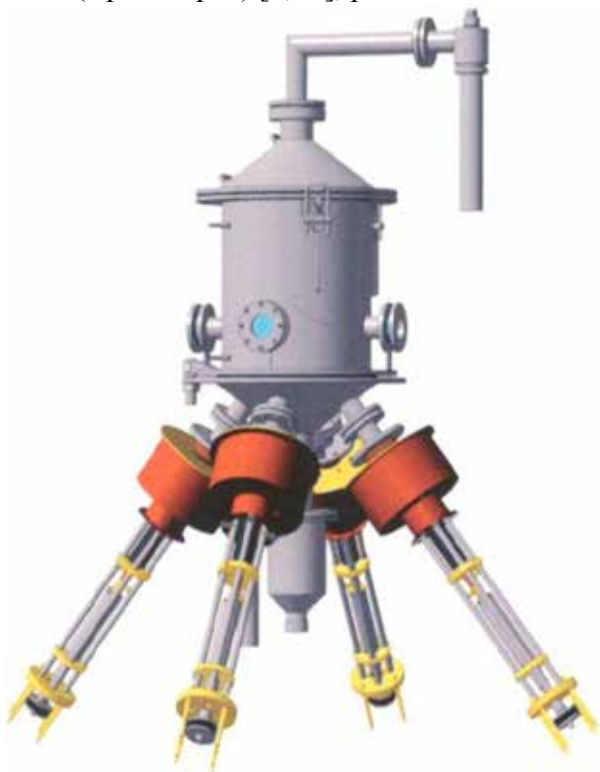


Рис. 1. Высокпроизводительная установка для синтеза углеродных нанодисперсных продуктов

Мощность установки – 12 кВт, производительность фуллеренсодержащего конденсата (фуллеренов) – 150 г/ч (10-15 г/ч), расход гелия – 10 л/ч, вес установки 30 кг.

Полученная сажа (углеродный конденсат) содержит 10-12% смеси фуллеренов в долевом соотношении - 0,8 C<sub>60</sub>, 0,15 C<sub>70</sub>, 0,04 высших фуллеренов и 0,01 оксидов C<sub>60</sub>O и C<sub>70</sub>O.

Рентгенофазовый анализ (РФА) фуллеренсодержащих смесей и модифицированного портландцемента (ПЦ) выполнен на дифрактометре Phaser D2 фирмы Bruker на CuK $\alpha$ -излучение. Микроструктуру цементного камня изучали на сканирующем электронном микроскопе LEO-1430VP Carl Zeiss, Германия с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 Oxford Instruments, Великобритания.

Физико-механические свойства ПЦ определяли по ГОСТ 310.3-76 и ГОСТ 310.4-81. Нормальную плотность и сроки схватывания определяли на приборе Вика. Активность ПЦ - на приборе ИАЦ-3. Образцы ПЦ, размером 20x20x20 мм, твердели в нормальных условиях при t=20±2°C и влажности 100% и были испытаны в возрасте 7 и 28 суток.

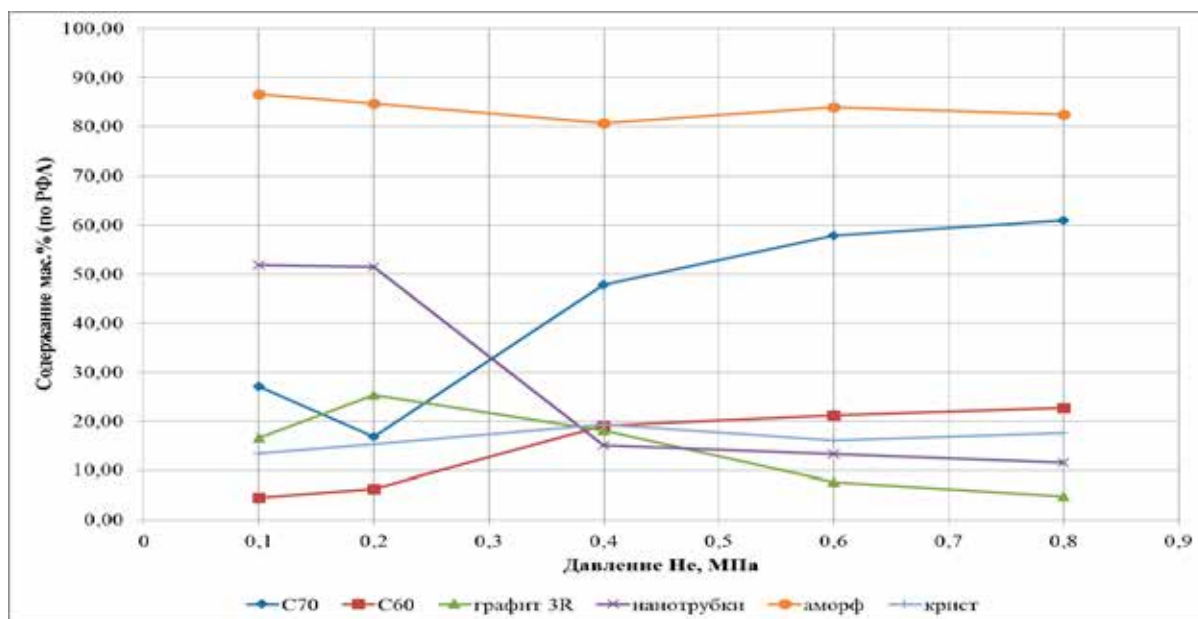


Рис. 2. Зависимость выхода и фазового состава угольных конденсатов от давления гелия

Термодинамические расчеты проводились в программе TERRA [11]. Программа TERRA позволяет во всех случаях находить фазовый состав многоэлементных систем, автоматически выполняя правило фаз Гиббса, как для модели однокомпонентных несмешивающихся фаз, так и для модели конденсированных растворов (идеальных или регулярных).

## Результаты и их обсуждение

Проведена оптимизация синтеза фуллеренов при атмосферном давлении, их выхода и состава. В процессе синтеза, изменяя давление гелия, получены фуллереносодержащие смеси различного состава.

По данным рентгенофазового анализа, выполненного на дифрактометре D2 Phaser, фирмы Bruker, при повышении давления гелия наблюдается увеличение как кристаллической фазы, так и увеличение выхода высших фуллеренов. При этом уменьшаются фазы соответствующие нанотрубкам и кристаллическому графиту, рис. 2. Варьируя давление гелия можно получать фуллереносодержащую смесь различного состава. В процессе синтеза возможно так же добавление примесей для получения эндоэдральных или гетерофуллеренов. Кроме того, выявлено влияние добавки рис. 3 В, Si, Ni(CO)<sub>n</sub>, Ni<sub>3</sub>B на выход и состав фуллеренов.

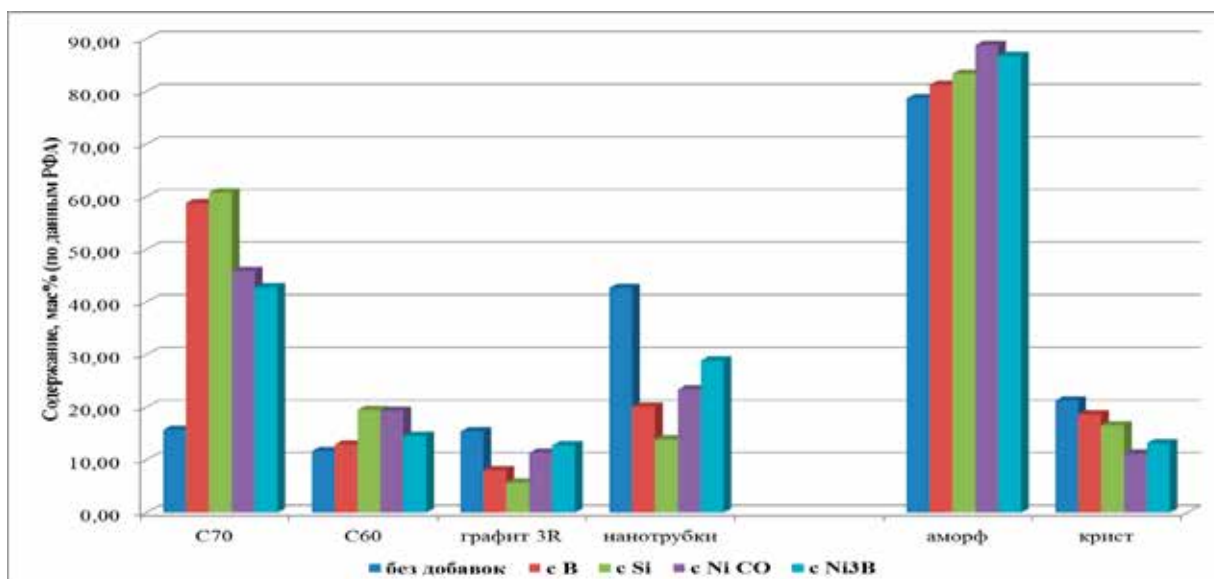


Рис. 3. Зависимость выхода фуллеренов от вида добавки

При синтезе фуллереносодержащих смесей с добавочным веществом используются графитовые электроды с кратером диаметром 2-3 мм, в который запрессовывается добавка в виде порошка. В зависимости от вида допирующего вещества изменяется выход фуллеренов в большую сторону, при этом давление гелия остается неизменным.

Полученные фуллереносодержащие смеси были использованы в виде углеродного наномодификатора (УНМ) для модификации минеральных связующих в строительных материалах, табл.1. Результаты свидетельствуют, что введение углеродного

наномодификатора в количестве 0,01 % от массы цемента приводит к увеличению прочности на 10 %, в количестве 0,001 % - на 35 %. Это свидетельствует о том, что эффект действия УНМ имеет экстремальный характер и в наибольшей мере проявляется в количестве  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  мас. %.

Введение добавки в количестве 0,001% совместно с суперпластификатором (СП) С-3® на основе натриевых солей полиметиленафталинсульфокислот, повышает активность цемента на 21%. В случае использования СП типа Sika ViscoCrete 5 пец® на основе поликарбоксилатов совместно с УНМ наблюдается незначительное

Таблица 1 – Прочностные показатели цементного камня с УНМ

Состав цементных композиций	Предел прочности, МПа, после	
	7 суток твердения	28 суток твердения
Контрольный	40	61
УНМ 0,01%	38	67
УНМ 0,001%	44	82
С-3 <sup>®</sup> 0,7%	47	50
С-3 <sup>®</sup> 0,7% + УНМ 0,01%	42	67
С-3 <sup>®</sup> 0,7% + УНМ 0,001%	58	74
Sika ViscoCrete 5 neu <sup>®</sup> 0,3%	43	63
Sika ViscoCrete 5 neu <sup>®</sup> 0,3% + УНМ 0,01%	42	69
Sika ViscoCrete 5 neu <sup>®</sup> 0,3% + УНМ 0,001%	40	68

увеличение прочности на 5-11%. Это может связано с тем, что СП на основе поликарбонксилатов, хотя и эффективен для равномерного распределения наномодификатора,

в большей степени проявляется обволакивание частиц наномодификатора, препятствующего взаимодействию с цементным зерном.

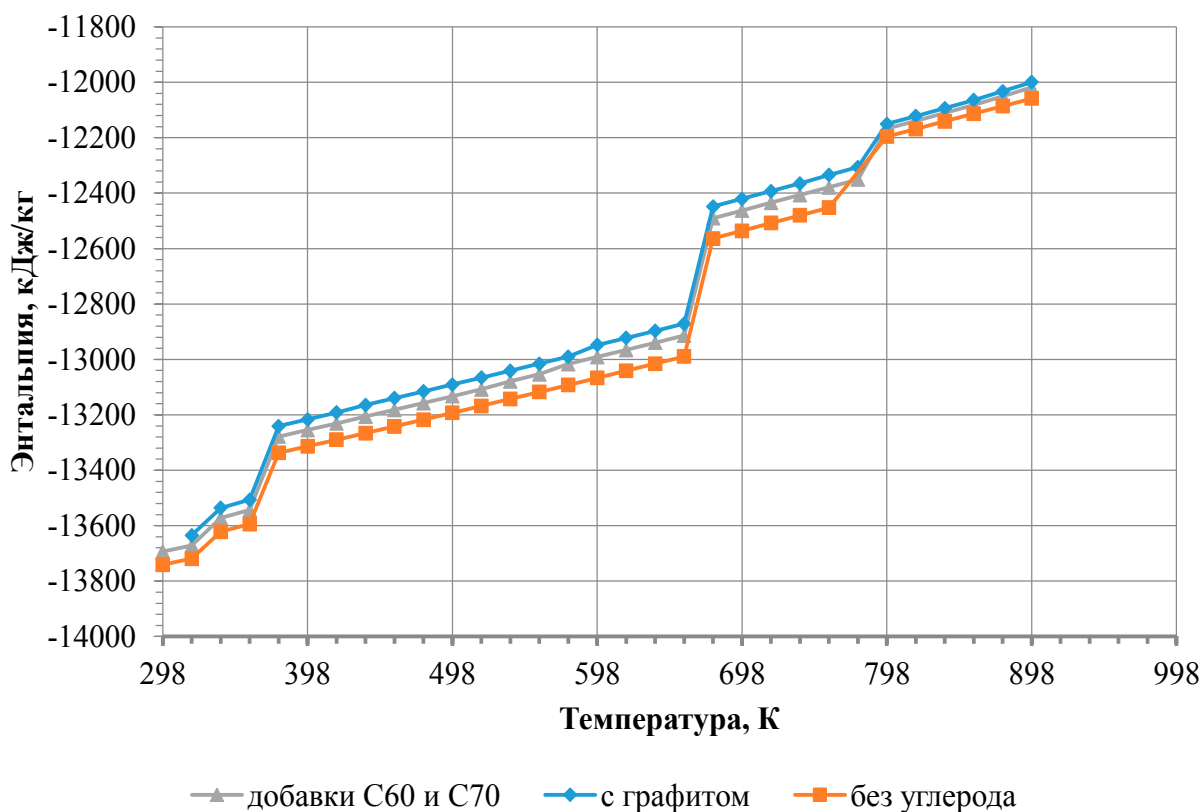


Рис. 4. Изменение энтальпии в реакционной смеси цемент-25 мас.% H<sub>2</sub>O-0,01 мас.% С

Эффект действия СП поликарбонксилатного типа основан на стерическом эффекте в отличие от СП на основе сульфированных нафталин-формальдегидных поликонденсатов, где преобладает эффект электростатического отталкивания. СП обоих типов создают вокруг частиц УНМ адсорбционный слой, причем в случае СП С-3<sup>®</sup>

строение его молекул характеризуется линейной формой полимерной цепи. Для СП Sika ViscoCrete 5 neu<sup>®</sup> характерно строение молекул с поперечными связями и двух- или трехмерная форма. Данная форма молекул с поперечными связями способствует созданию более объемного адсорбционного слоя по сравнению с линейной формой мо-

лекул, при этом силы отталкивания частиц, вызываемые СП поликарбоксилатного типа почти вдвое больше, чем при использовании СП на основе нафталин-формальдегидных поликонденсатов.

Изменение свойств ПЦ при введении УНМ связано с изменением фазового состава и структуры модифицированного цементного камня. Проведены термодинамические расчеты с использованием программы TERRA [11].

Программа TERRA позволяет во всех случаях находить фазовый состав многоэлементных систем, автоматически выполняя правило фаз Гиббса, как для модели однокомпонентных несмешивающихся фаз, так и для модели конденсированных растворов (идеальных или регулярных).

Многообразие исследуемых систем по химическому составу и степени сложности зачастую ставит задачу расширения базы данных свойств индивидуальных веществ и уточнения ранее внесенных термодинамических и термодинамических характеристик. Проблема оперативного расширения базы данных и уточнения, ранее внесенных свойств, а также исключения ошибочных данных решена путем создания специаль-

ной сервисной программы INFO. Эта программа с целью контроля позволяет отображать свойства любого индивидуального вещества в графической и табличной форме. Кроме того, предусмотрены функции удаления, добавления, изменения и восстановления. Любая модификация базы данных с помощью программы INFO контролируется встроенными средствами разграничения прав доступа.

Для термодинамического исследования гидратации цементного камня требовалось добавить в базу данных программы TERRA термодинамические данные фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , и группы силикатов, участвующих в процессе затворения цементного камня. В результате анализа литературных данных были добавлены группы:

- фуллерены ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ );
- алюминаты ( $CaAlO_4$ ,  $CaAl_4O_6$ );
- алюмосиликаты ( $CaAl_2Si_2O_4$ );
- феррат ( $Ca_2Fe_2O_5$ );
- силикаты ( $CaSiO_3$ ,  $Ca_2SiO_4$ ,  $Ca_3Si_2O_7$ ,  $Ca_3SiO_5$ );
- алюминат кальция ( $Ca_3Al_2O_6$ );
- гидросиликаты, гидроферраты (более 30).

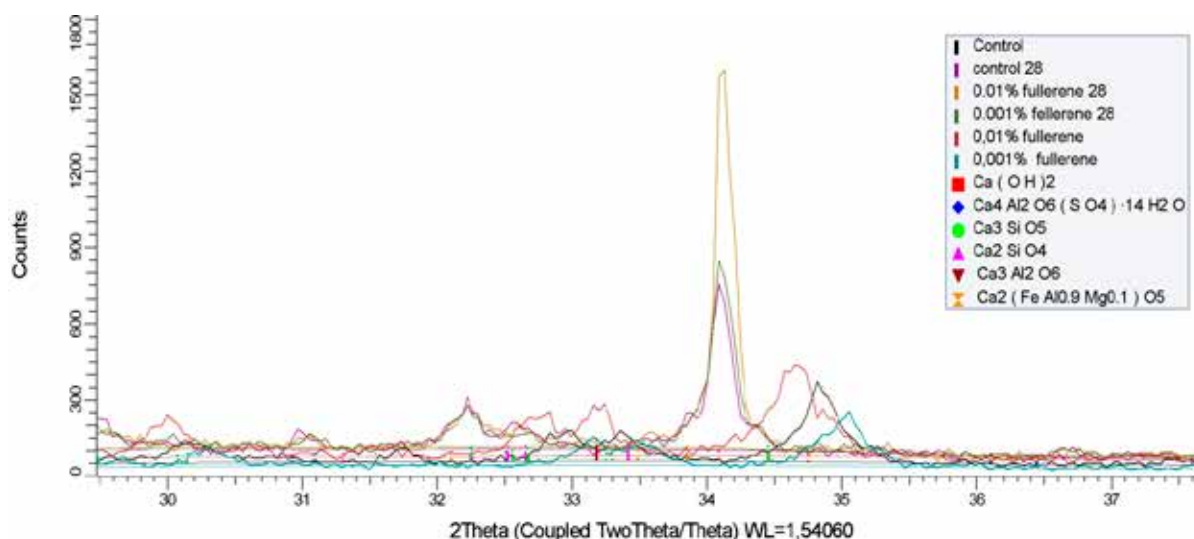


Рис. 5. Рентгенограммы портландцемента после гидратации (3, 28 суток): контрольный; 0,001 масс.% УНМ; 0,01 масс. % УНМ

Термодинамические расчеты позволили при заданной температуре определить мольные составы фаз, давление газообразных компонентов, термодинамические свойства, в том числе полную энтальпию  $H$ , энтропию  $S$ , равновесную теплоемкость  $C_p$ .

Анализ зависимости  $H(T)$  в определенных температурных интервалах предоставил возможность выявить резкие изменения энтальпии, которые можно было отнести к фазовым или химическим равновесным превращениям, связанным с образованием но-



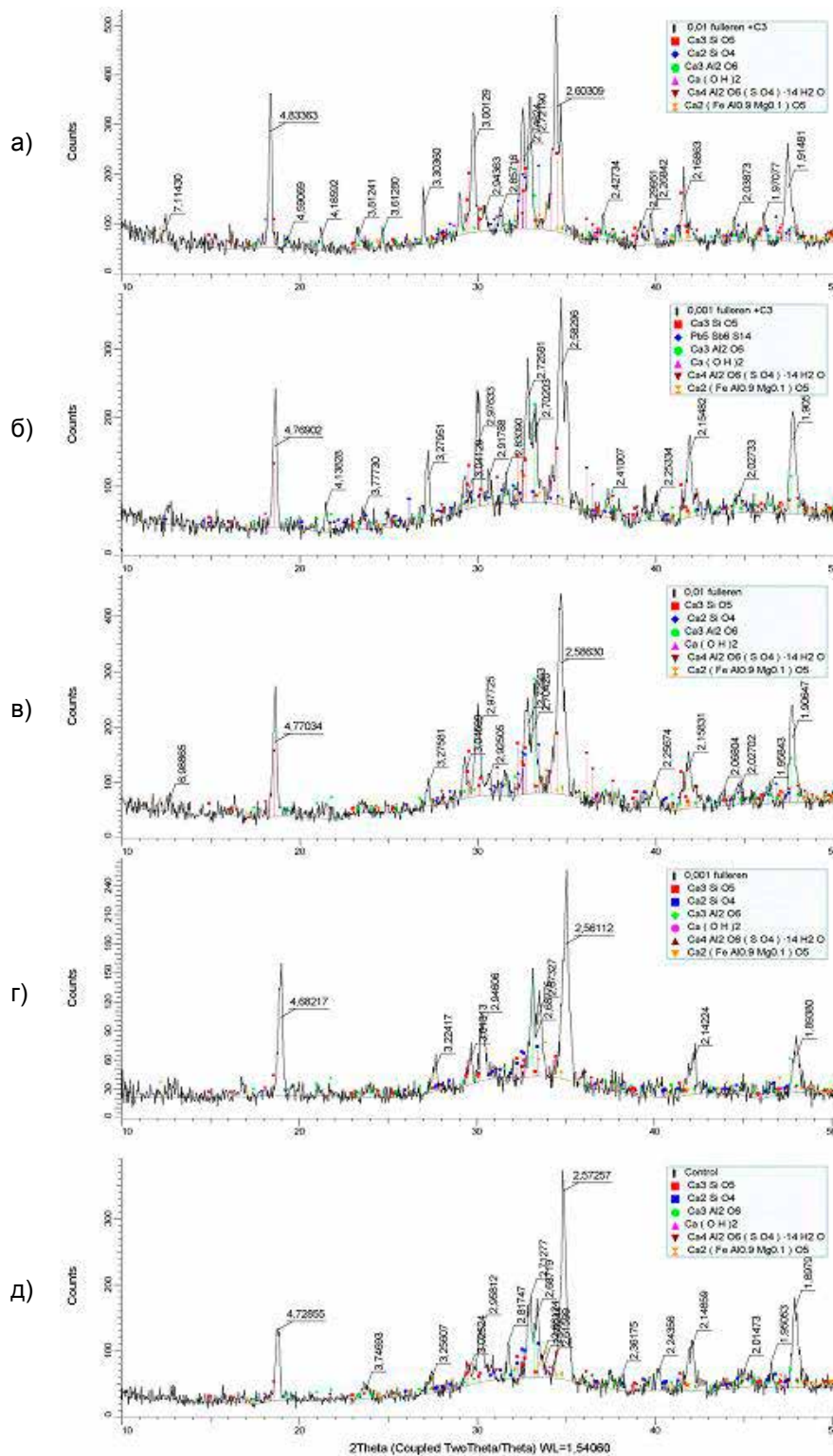


Рис. 6. Дифрактограммы портландцемента после гидратации: а) -  $10^{-2}$  масс. % УНМ и С-3<sup>®</sup> б) -  $10^{-3}$  масс. % УНМ и С-3<sup>®</sup>; в) -  $10^{-2}$  масс. % УНМ; г) -  $10^{-3}$  масс.% УНМ; д) - контрольный

вых или промежуточных соединений. Расчеты проведены в температурном интервале

173 – 473 К в диапазоне давлений  $10^7$ –1 Па (рис.4).



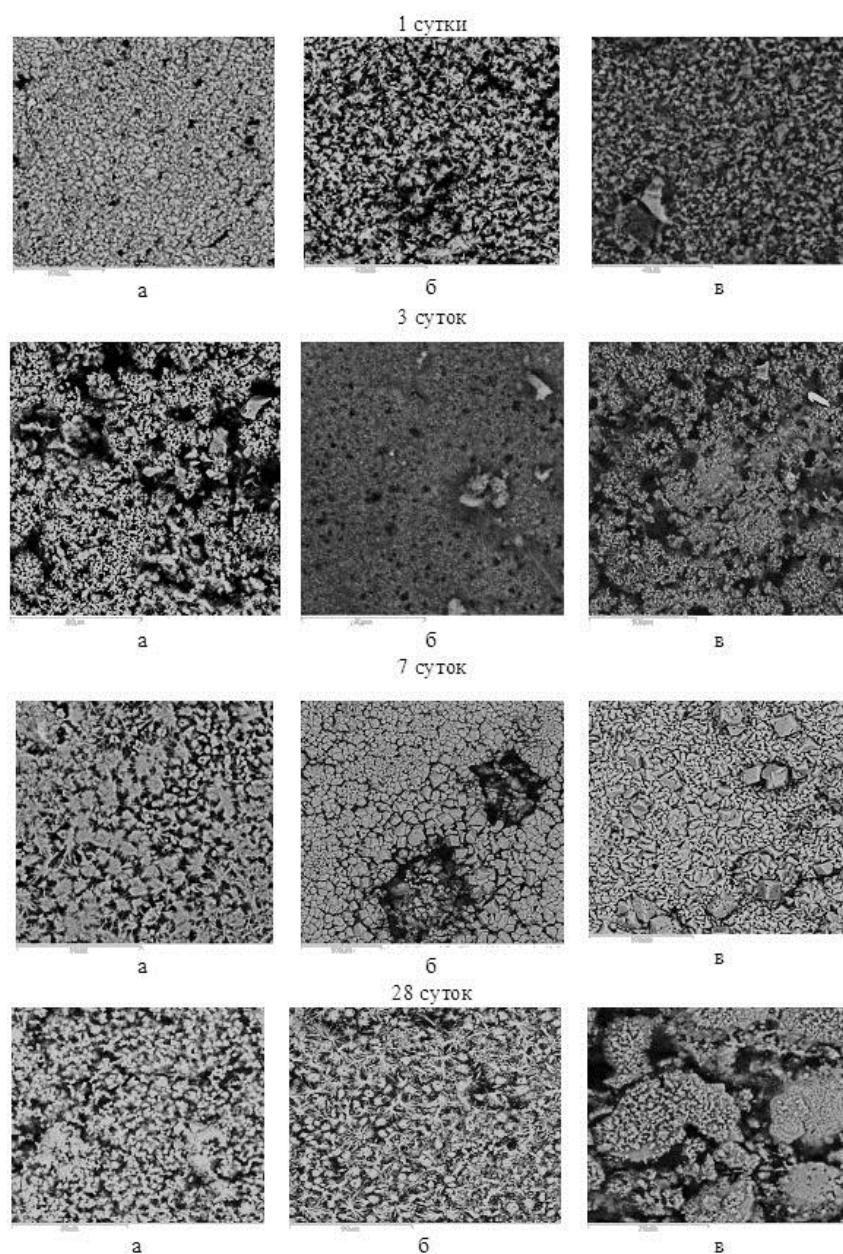


Рис. 7. Электронно-микроскопический анализ портландцемента с УНМ: а) – контрольный; б) – ПЦ+10<sup>-2</sup>% УНМ; в) – ПЦ+10<sup>-2</sup>% УНМ+С-3®

Термодинамические расчеты показали, что введение в систему  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  углерода в виде УНМ приводит к появлению гидрокарбоалюмината кальция состава  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , содержание которого увеличивается с возрастанием концентрации углерода [12].

Для выявления изменения фазового состава цементных композитов модифицированных УНМ реализован комплексный подход физико-химических исследований, включающий рентгенофазовый и электронно-микроскопический анализы. Результаты РФА исходного и гидратного цемента, цемента с УНМ и цемента с УНМ и суперпла-

стификатором С-3® показали, что в гидратном цементе снижается интенсивность пиков, характерных для фаз исходного цемента, появляются пики, характерные для  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и гидросульфалюминатов кальция в низкосульфатной форме  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)14\text{H}_2\text{O}$  ( $d=0,4729$  нм) с выраженной интенсивностью пика (рис. 5 и 6). Введение добавок УНМ в состав цемента вызывает в гидратированных образцах изменение в межплоскостном расстоянии от  $d=0,4682$  нм до  $d=0,4833$  нм. Содержание алюминатов  $\text{Ca}_2(\text{FeAl}_{0,9}\text{Mg}_{0,1})\text{O}_5$  и  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  в затвердевших образцах снижается, что свидетельствует об интенсивной гидратации

этих фаз, особенно в присутствии УНМ.

Например, для фазы  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (PDF 00-006-0495 ICDD) наблюдается уменьшение интенсивности рефлекса отражения  $d_{100}=0,2700$  нм.

Кроме того, введение добавок УНМ в состав цемента приводит в гидратированных образцах к изменению межплоскостного расстояния от  $d=0,2561$  до  $d=0,2604$  нм для соответствующих плоскостей. Такие изменения в межплоскостных расстояниях можно объяснить с точки зрения степени кристалличности гидратированных цементных образцов. Так, в контрольном цементном образце содержание аморфной фазы достигает 46%. Добавка УНМ приводит к увеличению степени кристалличности до 63%, что свидетельствует об увеличении степени гидратации ПЦ в начальные сроки твердения (рис. 7). Электронно-микроскопический анализ поверхности цементного камня с добавкой УНМ и С-3 показал, что введение модифицирующих добавок изменяет содержание гидросиликатов кальция по истечении 1-3 суток, так и в более поздние 7-28 суток твердения (рис. 7) На микрофотографиях видно, что уже через сутки твердения составы с УНМ рис. 7 (б, в) характеризуются большим количеством игольчатых новообразований гидросиликатов кальция. Это свидетельствует об интенсификации процессов гидратации в начальный период при введении УНМ и его структурообразующем взаимодействии с зернами цемента. Введение УНМ приводит к снижению пористости цементного камня за счет образования гелевидных продуктов гидратации, заполняющих межпоровое пространство. Следует отметить, что увеличение времени твердения от 3 до 7 и 28 суток приводит к существенному снижению пористости гидратного камня и уменьшению размеров кристаллитов. Все это благоприятным образом сказывается на изменении физико-механических характеристик модифицированного цементного камня. Проведенный комплексный физико-химический анализ гидратных композиций с добавками и без них подтверждает, УНМ оказывает структурообразующее воздействие на цементную систему с образованием большего количества гидросиликатов кальция, синтез кото-

рых позволяет ускорить процессы гидратации и твердения цементных вяжущих веществ [14].

## Заключение

При введении углеродного наномодификатора в цементную матрицу происходит изменение фазового состава, структуры и физико-механических свойств цементного камня. Углеродный наномодификатор изменяет структуру воды затворения, создавая вокруг своих частиц направленно ориентированные гидратные оболочки, которые приводят к изменению реологических характеристик цементной пасты. Кроме того, частицы углеродного наномодификатора служат в качестве центров кристаллизации продуктов гидратации цемента, что ускоряет процессы гидратации и твердения цемента, особенно в начальные сроки твердения.

Термодинамические расчеты с использованием программного комплекса Терра показали, что при введении УНМ происходит изменение фазового состава гидратных новообразований. Изменение качественного состава гидратных новообразований приводит к изменению свойств конечного компонента.

## Список литературы

- [1]. Артамонова О.В., Сергуткина О.Р. Строительные материалы: тенденции развития и перспективы // Научный Вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. - 2013. - № 6. - С. 13-23.
- [2]. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Корженко А., Бурьянов А.Ф., Пудов И.А., Лушникова А.А. Модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками // Строительные материалы. - № 2. - 2011. - С. 47-51.
- [3]. Пухаренко Ю.В., Аубакирова И.У., Никитин В.А. Наука и инновации в строительстве. Современные проблемы строительных материалов и технологий: Сборник трудов Международная конференция. Воронеж: - Т. 1. - 2008. - С. 424-429.
- [4]. Пономарев А.Н. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологии // Инженерно-строительный журнал. - 2009. - №6. - С. 25-33.

- [5]. Низина Т. А., Пономарев А. Н., Кочетков, Козеев А. А. Результаты экспериментальных исследований цементных композитов, модифицированных водорастворимыми аддуктами нанокластеров углерода // Вестник Волжского регионального отделения РААСН. Нижний Новгород: ННГАСУ, 2011. - Вып. 14. - С. 117-120.
- [6]. Konsta-Gdoutos M.S., Metaxa Z.S., Shah S.P. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials // *Cement and Concrete Research*. – 2010. - Vol. 40. - P. 1052–1059.
- [7]. Cwirzen, A., Habermehl-Cwirzen K., Penttala V. Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites // *Advances in Cement Research*. - 2008. - No. 20. - P. 65–73.
- [8]. Nasibulina, L. I., Anoshkin, I. V., Nasibulin, A. G., Cwirzen, A., Penttala, V., & Kauppinen, E. I. Effect of carbon nanotube aqueous dispersion quality on mechanical properties of cement composite. *Journal of Nanomaterials*. – 2012. - P. 35.
- [9]. Патент РФ 2320536. Способ синтеза фуллереновой смеси в плазме при атмосферном давлении / Чурилов Г.Н.; Заявл. 07.12.2005. Оpubл.27.03.2008. - Бюл. - № 9.
- [10]. Чурилов Г. Н., Булина Н. В., Федоров А. С. Фуллерены: синтез и теория образования. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2007, 229 с
- [11]. Трусов Б. Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // III Международный симпозиум «Горение и плазмохимия». Алматы: Изд-во Казахского национального ун-та. – 2005. – С. 52-57.
- [12]. Semenov A.P., Smirnyagina N.N., Urkhanova L.A., Kanakin S.V., Lkhasaranov S.A., Semenova I.A., Tsyrenov B.O., Dasheev D.E., Khaltarov Z.M. // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2017. Vol. 168. P. 012059. DOI: 10.1088/1757-899X/168/1/012059.
- [13]. Semenov A.P., Smirnyagina N.N., Urkhanova L.A., Semenova I.A., Lkhasaranov S.A., Tsyrenov B.O., Dasheev D.E., Khaltarov Z.M. // *Abstracts XX Mendeleev Congress on general and applied chemistry*. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. – 2016. - Vol. 2a. - P. 103.
- [14]. Semenov A.P., Smirnyagina N.N., Tsyrenov B.O., Dasheev D.E., Khaltarov Z.M. // *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. – 2017. - Vol. 830. - № 012123. DOI: 10.1088/1742-6596/830/1/012123.

## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
------------------	---

### **I. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГЕНЕРАТОРАХ ПЛАЗМЫ, ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМЫ, ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ И ИОННЫХ ПУЧКОВ**

Балданов Б.Б., Семенов А.П., Ранжуров Ц.В. Инициация поверхностных стримеров барьерной отрицательной короной постоянного напряжения в аргоне.....	8
Астрелин В.Т., Воробьев М.С., Кандауров И.В., Коваль Н.Н., Куркучеков В.В., Сулакшин С.А., Трунев Ю.А. Генерация и транспортировка интенсивных субмиллисекундных электронных пучков в вакуумных диодах с плазменным катодом.....	12
Козырев А.В., Королев Ю.Д., Семенюк Н.С. Кинетическая модель формирования объемного разряда на левой ветви кривой Пашена с катодным иницированием пробоя .....	21
Деятков В.Н., Коваль Н.Н. Плазменные сеточные катоды на основе контрагированного дугового разряда для генерации импульсного интенсивного низкоэнергетического электронного пучка в плазмонаполненном диоде с продольным магнитным полем .....	26
Завьялов М.А., Сапронова Т.М., Сыровой В.А. Биполярные потоки с зарядовой и токовой компенсацией .....	32
Андреев М.Н., Ковальский С.С., Корнилов С.Ю., Ремпе Н.Г. Устройство для диагностики электронного пучка.....	39
Мартенс В.Я. Возмущение плазмы отражательного разряда с полым катодом при извлечении из нее электронов .....	45
Воробьев М.С., Деятков В.Н., Дорошкевич С.Ю., Коваль Н.Н., Сулакшин С.А. Реакция параметров дугового разряда на отбор электронов из эмиссионной плазмы в ускорителе электронов с сетчатым плазменным катодом.....	50
Чан Ми Ким Ан, Коваль Т.В., Янюшкин Н.А. Моделирование транспортировки высокоинтенсивного ионного пучка с баллистической фокусировкой.....	58

### **II. ГЕНЕРАТОРЫ ПЛАЗМЫ, ЭЛЕКТРОННЫХ И ИОННЫХ ПУЧКОВ И ОБОРУДОВАНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ**

Игнатов Д.Ю., Лопатин И.В., Денисов В.В., Крысина О.В., Ахмадеев Ю.Х., Коваль Н.Н. Генерация плазмы в несамостоятельном тлеющем разряде с полым катодом для химико-термической обработки внутренней поверхности полостей протяженной и сложной формы .....	65
Астрелин В.Т., Кандауров И.В., Куркучеков В.В., Воробьев М.С. Численное моделирование и сравнение двух типов источников электронных пучков с плазменным катодом .....	70
Коваль Т.В., Тересов А.Д., Чан Ми Ким Ан, Москвин П.В. Экспериментальное и численное исследование импульсного воздействия электронного пучка на металлические мишени.....	76
Бакеев И.Ю., Климов А.С., Окс Е.М. Генерация узкофокусированных электронных пучков в форвакууме при эмиссии из одиночного отверстия.....	82
Завьялов М.А., Сапронова Т.М., Сыровой В.А. Сравнительный анализ характеристик диодов с электронно-ионными потоками .....	86
Балданов Б.Б., Семенов А.П., Ранжуров Ц.В. Источник объемной плазменной струи на основе слаботоchnого нестационарного разряда.....	92
Корнилов С.Ю., Ремпе Н.Г. Система с выводом электронного пучка в атмосферу на основе пушки с плазменным эмиттером.....	98
Воробьев М.С., Бакшт Е.Х., Коваль Н.Н., Тарасенко В.Ф., Дорошкевич С.Ю. Энергетический спектр электронного пучка большого сечения, генерируемый в ускорителе электронов с сетчатым плазменным катодом .....	106

### **III. НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ, ОСНОВАННЫЕ НА ПРИМЕНЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ И ИОННЫХ ПУЧКОВ И ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ**

Семенова А.А., Семенов А.П., Гудилин Е.А., Семенова И.А. Плазменные фотоннокристаллические наноструктуры SiO <sub>2</sub> -Ag: синтез осаждением на микросферы SiO <sub>2</sub> кластеров Ag распылением ионным пучком.....	114
---	-----

Коваль Н.Н., Лопатин И.В., Крысина О.В., Ахмадеев Ю.Х., Игнатов Д.Ю., Рябчиков А.И., Сивин Д.О. Азотирование стали 40х в плазме несамостоятельного дугового разряда с накалимым катодом при импульсном ионном воздействии .....	122
Гаврилов Н.В., Каменецких А.С., Третников П.В., Чукин А.В. Влияние параметров ионного потока на структуру и свойства покрытий из $\alpha$ -оксида алюминия, получаемых в дуговом разряде реактивным анодным испарением с ионным сопровождением.....	126
Семенов А.П., Цыренов Д.Б.-Д., Семенова И.А., Смирнягина Н.Н. Синтез нанокристаллических покрытий TiN-Cu на принципе сопряжения процессов вакуумно-дугового испарения Ti и магнетронного распыления Cu в вакуумной установке ВУ-1Б .....	134
Климов А.С. Синтез объемных керамических изделий с использованием форвакуумного плазменного электронного источника .....	139
Балданов Б.Б., Семенов А.П., Ранжуров Ц.В. Применение барьерного коронного разряда постоянного напряжения для обработки полимерных пленок .....	143
Дашеев Д.Э., Смирнягина Н.Н. Электронно-лучевые процессы в синтезе боридных покрытий (FeB и Fe <sub>2</sub> B) в вакууме, их фазовый состав, строение и свойства .....	148
Иванов Ю.Ф., Крысина О.В., Петрикова Е.А., Тересов А.Д., Шугуров В.В., Иванова О.В., Клопотов А.А. Электронно-ионно-плазменное модифицирование поверхностного слоя стали 20X13: структура и свойства .....	153
Семенов А.П., Цыренов Б.О., Урханова Л.А., Семенова И.А., Смирнягина Н.Н., Дашеев Д.Э. Синтез углеродных наномодификаторов в плазме дугового разряда и структурообразование композиционных морозостойких материалов для гражданского, дорожного и промышленного строительства .....	160
Номоев А.В., Юмжапова Н.В. Композитные наночастицы: получение под облучением электронным пучком, моделирование процессов их образования молекулярно-динамическим методом .....	168
Чан Ми Ким Ан, Коваль Т.В. Моделирование азотирования стали 40X высокоинтенсивным сфокусированным ионным пучком.....	173
Лапуть О.А., Васенина И.В., Савкин К.П., Зуза Д.А., Курзина И.А. Модификация поверхностных физико-химических свойств поливинилового спирта. Влияние имплантации ионов серебра, электронной и плазменной обработки .....	178
Милонов А.С., Данжеев Б.А., Смирнягина Н.Н. Синтез и формирование слоев боридов ванадия (VB, V <sub>3</sub> B <sub>4</sub> , VB <sub>2</sub> ) на легированных штамповых сталях под воздействием электронных пучков в вакууме .....	185
Завьялов М.А., Кухто В.А., Левшенко М.Т. СВЧ безэлектродный разряд в установке комбинированного бактерицидного воздействия (СВЧ + УФ + озон) на микроорганизмы в пищевых продуктах .....	189
Лыгденов В.Ц., Номоев А.В., Бардаханов С.П., Ларина Т.В. Применение наноразмерных порошков диоксида кремния, созданных под облучением ускорителем электронов в лакокрасочных покрытиях из перхлорвинилового эмали ХВ-16.....	195
Сушенцов Н.И., Степанов С.А., Шашин Д.Е., Михеева Е.В. Исследование спектров пропускания и показателя преломления тонких пленок TiO <sub>2</sub> , синтезированных методом магнетронного распыления.....	201
Калашников С.В., Номоев А.В., Дармаев Т.Г. Численное моделирование потоков газа над поперечно колеблющейся пластиной в рамках модели разделения наночастиц по размерам .....	204
Халтанова В.М., Смирнягина Н.Н., Михаэлис А.В. Фазовые равновесия в системе Pb-Mo-O и синтез молибдата свинца PbMoO <sub>4</sub> распылением PbO и MoO <sub>3</sub> ионными пучками.....	209
Смирнягина Н.Н., Халтанова В.М., Дашеев Д.Э., Белоусов А.Н. Моделирование, СВС синтез и электронно-лучевая наплавка боридов хрома для поверхностного упрочнения углеродистых сталей .....	217
Смирнягина Н.Н., Цыренов Б.О., Дашеев Д.Э., Семенов А.П., Семенова И.А., Урханова Л.А., Лхасаранов С.А. Композиционные строительные материалы с использованием углеродных наномодификаторов.....	226

## **ПЛАЗМЕННАЯ ЭМИССИОННАЯ ЭЛЕКТРОНИКА**

Труды VI международного Крейнделевского семинара  
«Плазменная эмиссионная электроника»  
(г. Улан-Удэ, 3–8 августа 2018 г.)

Утверждено к печати ученым советом  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института физического материаловедения СО РАН

Научное издание

Статьи публикуются в оригинале (авторской редакции);  
стилистическому и научному редактированию не подвергались



Художник *Д. Т. Олоев*  
Верстка и макетирование *Г. В. Кашина*

Подписано в печать 15.06.2018 г. Формат 60×84 1/8.  
Печать офсетная. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.  
Усл. печ. л. 27,5. Уч.-изд. л. 26,0. Тираж 100. Заказ № 22.

Редакционно-издательский отдел Изд-ва БНЦ СО РАН  
670047 г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8.

Отпечатано в типографии Изд-ва БНЦ СО РАН  
670047 г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.