Министерство образования и науки Российской Федерации

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

ПРИМЕНЕНИЕ ФОРВАКУУМНЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Томск Издательство ТУСУРа 2017 УДК 621.9.048.7.06+ 621.315.61-047.84 ББК 32.851.1 Π764

Коллектив авторов:

Климов А.С., Медовник А.В., Юшков Ю.Г., Тюньков А.В., Зенин А.А., Казаков А.В., Золотухин Д.Б.

Применение форвакуумных плазменных источников Π764 электронов для обработки диэлектриков : моногр. / А.С. Климов [и др.]. – Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та систем упр. и радиоэлектроники, 2017. – 186, [2] с. ISBN 978-5-86889-773-3

Представлены новые возможности электронно-лучевой технологии, а именно применение электронного пучка для непосредственной обработки непроводящих материалов - диэлектриков. Рассмотрены процессы электронно-лучевой сварки, спекания, модификации и стерилизации поверхности, плавления, изготовления отверстий. Основное внимание уделено различным сортам керамик на основе оксидов алюминия, циркония, карбида кремния, а также полимерам.

Для разработчиков источников электронов, электронно-лучевых технологических установок, а также специалистов, использующих электронные пучки в решении прикладных задач. Полезна студентам и аспирантам высших учебных заведений, специализирующимся в областях вакуумной и плазменной электроники, разработки электронно-лучевого оборудования.

УДК 621.9.048.7.06+621.315.61-047.84 ББК 32.851.1

Научное издание

Климов Александр Сергеевич, Медовник Александр Владимирович, Юшков Юрий Георгиевич и др. ПРИМЕНЕНИЕ ФОРВАКУУМНЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ДИЭЛЕКТРИКОВ Монография Подписано в печать 06.12.17. Формат 60х84/16. Усл.-печ. л. 10,93. Тираж 200 экз. Заказ 504.

Томский государственный университет

систем управления и радиоэлектроники.

634050, г. Томск, пр. Ленина, 40. Тел. (3822) 533018.

ISBN 978-5-86889-773-3

- © Климов А.С., Медовник А.В., Юшков Ю.Г., Тюньков А.В., Зенин А.А., Казаков А.В., Золотухин Д.Б., 2017
- © Томск. гос. ун-т систем упр. и радиоэлектроники, 2017

Введение

Ускоренные потоки электронов – электронные пучки – находят широкое применение в технологиях обработки материалов в вакууме. Развитие вакуумной и электронной техники позволило получать высокомощные электронные пучки с энергией, достаточной для локального расплавления и испарения тугоплавких материалов и осуществления различных технологических процессов. Это послужило основанием для создания целой технологической отрасли, получившей название электронно-лучевая технология (ЭЛТ). К настоящему времени электронно-лучевая технология оказалась востребована во многих отраслях промышленности и ее совершенствование и развитие происходит значительными темпами. При этом совершенствуются не только сами источники электронов – электронные пушки, но и благодаря развитию электронной промышленности и расширению элементной базы происходит непрерывное улучшение источников электропитания электронных пушек, что повышает стабильность и продолжительность их работы. Кроме того, непрерывные научные исследования приводят к появлению совершенно новых способов использования электронного пучка – от возможности обработки нового класса материалов до использования в качестве стерилизатора в пищевой и фармацевтической промышленности. Указанные возможности в основном обусловлены особенностями электронного пучка, который по величине удельной мощности превосходит остальные источники нагрева, уступая по этому параметру лишь лазерному излучению. Именно концентрация высокой энергии на относительно малой площади позволяет получать значительные скорости нагрева локального участка облучаемого объекта без значительного влияния на прилегающую поверхность. Положением электронного пучка, а также его диаметром достаточно просто управлять, используя магнитные отклоняющие и фокусирующие катушки.

Традиционно для получения электронных пучков используются электронные пушки, содержащие в своей конструкции твердотельный термоэмиссионный либо плазменный катод. При этом необходимым условием для формирования электронного пучка является наличие вакуума, который, с одной стороны, может служить ограничением для обработки, например, больших объектов и поверхностей, с другой – позволяет значительно снизить загрязнение обрабатываемого изделия продуктами взаимодействия с окружающими газами, а также продлить срок службы источника с термокатодом. В то же время электронные пушки с плазменным катодом, т.е. использующие эмиссию электронов с плазменный границы, способны работать при более высоких, по сравнению с термокатодными, давлениях, не критичны к составу газовой атмосферы и изменению вакуумных условий, имеют больший ресурс и высокую плотность эмиссионного тока. А более высокая, по сравнению с термокатодными пушками, температура электронов пучка, ограничивающая значение его яркости, может быть в значительной степени нивелирована повышенной плотностью тока.

До настоящего времени основными материалами, для которых достаточно хорошо изучена и внедрена технология электроннолучевой обработки, являлись металлы и их сплавы. Эти материалы по своим электрическим свойствам относятся к проводникам и хорошо проводят электрический ток, в связи с чем электрический заряд, приносимый электронами пучка при обработке таких материалов, из-за создания собственного электрического поля стекает на заземленные стенки камеры через держатель либо устройства крепления. Иная ситуация имеет место при облучении непроводящих материалов – различного рода диэлектриков (керамика, стекло, полимеры и т.д.). Низкая электропроводность приводит к накоплению заряда в локальной области облучаемой поверхности диэлектрика, что в конечном счете может привести к дефокусировке, а также торможению электронного пучка от области прицеливания и снизить эффективность обработки за счет уменьшения энергии бомбардирующих электронов. Таким образом, при электронно-лучевой обработке диэлектриков требуется принятие специальных мер, позволяющих повысить скорость стекания заряда с их поверхности либо предотвращающих его накопление.

Одним из способов нейтрализации заряда может служить формирование потока ионов на облучаемую поверхность. Для

создания ионов может быть использован как сам электронный пучок, ионизирующий газовую атмосферу с формированием пучковой плазмы на пути до облучаемого объекта, так и ионы из газового разряда, зажигающегося между заряженным отрицательно объектом и заземленными стенками вакуумной камеры. Кроме того, при повышении температуры могут изменяться электрические свойства самого облучаемого объекта, а именно электропроводность, и накопление заряда в этом случае может значительно снизиться. Понятно, что эффективность нейтрализации будет зависеть от давления газа в рабочей камере, поскольку от давления зависит концентрация ионов пучковой и разрядной плазм. С ростом давления концентрация ионов повышается, что способствует эффективной нейтрализации заряда. Среди плазменных источников с возможностью независимого управления током и энергией электронного пучка наиболее высоким рабочим давлением обладают форвакуумные плазменные электронные источники [1-5]. Достигнутое такими источниками рабочее давление в 100 Па и более на несколько порядков превышает диапазон рабочих давлений традиционных плазменных электронных источников. Для создания такого давления необходим лишь механический форвакуумный насос, что упрощает систему откачки, а, кроме того, за счет формирования плотной пучковой плазмы создаются благоприятные условия для непосредственной электронно-лучевой обработки диэлектриков.

В данной монографии представлены новые возможности электронно-лучевой технологии, а именно применение электронного пучка для обработки непроводящих материалов – диэлектриков. Под обработкой подразумеваются сварка, спекание, модификация поверхности, плавление, изготовление отверстий, а также обеззараживание поверхностей – стерилизация. Основное внимание уделено различным сортам керамик на основе оксидов алюминия и циркония, безоксидных керамик на основе карбида кремния, а также полимерам.

Настоящая монография может представлять интерес для разработчиков источников электронов, электронно-лучевых технологических установок, а также для специалистов, использующих электронные пучки для решения прикладных задач. Она также может быть полезна для студентов, обучающихся на старших курсах, магистрантов и аспирантов высших технических учебных заведений, специализирующихся в областях вакуумной и плазменной электроники, разработки электронно-лучевого оборудования и его применения.

Авторы признательны и благодарны своим старшим коллегам – профессору Бурдовицину Виктору Алексеевичу и доценту Бурачевскому Юрию Александровичу, а также научному руководителю лаборатории плазменной электроники Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники, заведующему кафедры физики профессору Ефиму Михайловичу Оксу за внимательное прочтение рукописи и ценные замечания, которые существенно улучшили ее содержание.

Монографии по плазменным электронным источникам

1. Крейндель Ю.Е. Плазменные источники электронов / Ю.Е. Крейндель. – М. : Атомиздат, 1977. – 144 с.

2. Бугаев С.П. Электронные пучки большого сечения / С.П. Бугаев, Ю.Е. Крейндель, П.М. Щанин. – М. : Энергоатомиздат, 1984. – 112 с.

3. Плазменные процессы в технологических электронных пушках / М.А. Завьялов, Ю.Е. Крейндель, А.А. Новиков, Л.П. Шантурин. – М. : Энергоатомиздат, 1989. – 256 с.

4. Окс Е.М. Источники электронов с плазменным катодом: физика, техника, применения / Е.М. Окс. – Томск: Изд-во науч.техн. лит., 2005. – 156 с. / пер. на англ. язык. Oks E.M. Plasma Cathode Electron Sources – Physics, Technology, Applications. WILEY-VCH, 2006. – 172 p.

5. Форвакуумные плазменные источники электронов / В.А. Бурдовицин, А.С. Климов, А.В. Медовник, Е.М. Окс, Ю.Г. Юшков. – Томск : Изд-во Том. гос. ун-та, 2014. – 288 с.

1. ОБРАБОТКА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НЕПРЕРЫВНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Основные трудности, возникающие при электронно-лучевой обработке диэлектриков, связаны с низкой электро- и теплопроводностью данных материалов [1, 2]. Низкий (по сравнению с металлами) коэффициент теплопроводности диэлектрика и высокое значение мощности электронного пучка, концентрируемого на малой площади облучаемого изделия, приводят к образованию высоких температурных перепадов по объему, которые вызывают значительные остаточные термические напряжения, приводящие к растрескиванию образца в процессе облучения или по его окончании. Для устранения данной проблемы обработку диэлектриков производят с предварительным или сопутствующим подогревом заготовок, а для полного снятия напряжений после электроннолучевого облучения проводят отжиг изделий [3]. С низкой величиной электропроводности связано другое существенное отличие процесса обработки диэлектриков от обработки металлов, а именно возникновение на поверхности изделия отрицательного заряда [4], снижающего энергию электронов пучка, вызывающего расфокусировку [5] и искажение формы, а также увеличение диаметра пучка. В результате становится практически невозможно контролировать мощность, приносимую электронным пучком на образец, и место сосредоточения этой мощности на поверхности. Для снятия отрицательного заряда используются специальные условия облучения, например одновременное воздействие на поверхность электронными и ионными пучками, погружение обрабатываемого изделия в плазму, нанесение тонких металлических пленок [6] или

нагрев диэлектрика до температур, при которых появляется заметная электропроводность, обеспечивающая стекание заряда [3]. В качестве объекта для электронно-лучевой обработки наибольший интерес представляют различные типы технической керамики. Температура, при которой возникает заметная электропроводность для керамики таких типов, превышает 1500 °C, а ее достижение усложняет процесс обработки и не всегда применимо при соединении деталей сложной формы. Описанные методы снижения величины отрицательного заряда на поверхности диэлектрика требуют привлечения специального дополнительного оборудования, повышают время подготовки изделия, приводят к существенному усложнению, а следовательно, и удорожанию процесса обработки.

Распространение электронного пучка в газе форвакуумного диапазона давлений неизбежно сопровождается генерацией пучковой плазмы с концентрацией $10^{10}-10^{11}$ см⁻³, потока ионов из которой может быть достаточно для компенсации отрицательного заряда, приносимого электронным пучком.

1.1. Потенциал изолированной мишени

Эффективность электронно-лучевой обработки диэлектрических материалов во многом определяется долей мощности электронного пучка, попадающего на облучаемую поверхность. Понятно, что за счет зарядки эффективное значение мощности снижается вплоть до нулевого значения в случае облучения диэлектриков в условиях высокого вакуума. Поскольку определение потенциала диэлектрического материала технически достаточно сложная задача, моделирование процесса электронно-лучевого воздействия на диэлектрик было проведено на примере взаимодействия электронного пучка с изолированной металлической мишенью в предположении, что и в этом случае реализуется ситуация, когда электронному заряду, приносимому пучком так же, как и в случае диэлектрика, нет возможности стекать на заземленные стенки камеры. Ключевым вопросом моделирования являлась величина установившегося потенциала облучаемой электронами мишени. Экспериментально установлено, что при облучении в традиционной области давлений работы плазменных источников электронов (около 10^{-2} Па) изолированная металлическая мишень заряжается до потенциала, соответствующего полному ускоряющему напряжению.

Схема экспериментального макета, использовавшегося для определения потенциала изолированной металлической мишени, подвергающейся облучению электронным пучком в форвакуумной области давлений, представлена на рисунке 1.1.



Рисунок 1.1 – Схема эксперимента для определения потенциала изолированной металлической мишени

Ленточный электронный пучок 1 генерировался плазменным электронным источником 2, расположенным на боковой стенке вакуумной камеры. Для фокусировки электронного пучка использовалась прямоугольная магнитная катушка 3. После прохождения области фокусирующего поля электронный пучок частично попадал на изолированную мишень 4, потенциал которой относительно земли измерялся вольтметром 5. Основная часть пучка попадала на коллектор 6, на который можно было подавать напряжение смещения ϕ_k .

Энергия электронов пучка во всех экспериментах составляла 3 кэВ. Распространяясь в остаточной атмосфере вакуумной камеры, электронный пучок создавал вдоль своей траектории плазму 7.

В качестве мишени использовался вольфрамовый стержень (диаметр 2 мм и длина 10 мм), установленный на непроводящей подставке. Выбор материала мишени обусловлен исключением влияния разрушения мишени за счет нагрева электронным пучком. Ленточный электронный пучок лишь частично попадал на мишень, поскольку ширина пучка (10 см) значительно превышала диаметр мишени. Измерение потенциала плазмы осуществлялось с помощью одиночного зонда 8, представляющего собой медную проволоку длиной 5 мм и диаметром 0,5 мм, помещенную в керамический изолятор. Зонд располагался на 2 см ниже границы электронного пучка и был снабжен экраном, защищающим его приемную часть от попадания электронов пучка.

Исследования показали, что потенциал ϕ_f мишени при ее облучении электронным пучком в достаточно широких пределах можно изменять путем подачи смещения U_k на коллектор 6. При этом в интервале от -50 В до +70 В наблюдается линейная зависимость между потенциалом коллектора и потенциалом мишени. При более низких значениях смещения $U_k < -50$ В проявляется тенденция к насыщению (рисунок 1.2) [7].



Рисунок 1.2 – Зависимость потенциала мишени от потенциала коллектора при ускоряющем напряжении 3 кВ, токе пучка 400 мА, давлении 8 Па

Другими факторами, влияющими на потенциал изолированной мишени, являются давление, ток и энергия электронного пучка. Потенциал ϕ_f изолированной мишени с увеличением давления заметно снижается по абсолютной величине (рисунок 1.3), оставаясь отрицательным во всем диапазоне изменения давления.

В случае попадания электронного пучка на коллектор, находящийся под плавающим потенциалом, величина наводимого на мишень потенциала заметно выше (по абсолютной величине) и влияние давления в этом случае проявляется сильнее.



Рисунок 1.3 – Зависимость потенциала изолированной мишени φ_f от давления *p* для токов пучка I_b 380 мA (1); 550 мA (2) при ускоряющем напряжении 3 кВ: *a* – коллектор заземлен; δ – коллектор под плавающим потенциалом

Возрастание тока I_b пучка слегка снижает потенциал φ_f (рисунок 1.4 [8]).



Рисунок 1.4 – Зависимость потенциала изолированной мишени от тока пучка *I_b* при давлении 4 Па (1); 6 Па (2): коллектор заземлен (*a*); коллектор под плавающим потенциалом (*б*). Ускоряющее напряжение 3 кВ

Измерение потенциала зонда в режиме плавания показало, что во всех экспериментах он на 3–4 В превышает потенциал мишени. Рассчитанная по зондовой характеристике электронная температура составила 1–2 эВ, что позволило определить потенциал плазмы как $\varphi_p = \varphi_f + (2-3)kT_e$, т.е. потенциал мишени был ниже потенциала плазмы не более чем на 10 В.

При ускоряющем напряжении 3 кВ максимальная величина потенциала изолированной мишени при достаточно широком регулировании параметров электронного пучка и давления газа не превышала 100 В по абсолютной величине. Очевидно, что столь малые значения отрицательного потенциала изолированной мишени не могут привести к искажению траектории электронного пучка и тем более к его отклонению от изолированной мишени.

Полученные результаты позволили предположить, что и при облучении диэлектриков величина наводимого потенциала будет гораздо меньше ускоряющего напряжения.

1.2. Электронно-лучевая сварка керамических материалов

Высокое значение удельной мощности электронного пучка, генерируемого электронным источником, позволяет успешно применять такой пучок для переплава тугоплавких и цветных металлов с целью их очистки в вакууме, для сварки, размерной обработки широкого спектра электропроводящих материалов – в первую очередь металлов и их сплавов – для наплавки, напыления и термической обработки [9]. Концентрация сравнительно высокой мощности на малой площади (таблица 1.1) обусловливает локальный нагрев материалов, что особенно важно при обработке различных тугоплавких металлов и сплавов с минимальным изменением исходной структуры материала в зоне термического воздействия [10].

Использованию плазменных электронных источников для обработки металлических материалов посвящено достаточно большое число работ [11–14], вместе с тем возможности электронно-лучевой обработки гораздо шире и охватывают, помимо проводящих металлических материалов, также и диэлектрики. Как показано в предыдущем подразделе, генерация электронного пучка и облучение изолированной мишени в форвакуумной области давлений позволяют избежать накопления значительного заряда на облучаемом изделии, благодаря чему практически вся мощность электронного пучка идет на нагрев материала. Отсутствие накопления заряда – избавляет от необходимости принятия специальных мер по снятию заряда и повышает эффективность обработки. В этом плане электронно-лучевая обработка диэлектриков в форвакууме по сути ненамного отличается от обработки металлов.

Таблица 1.1 – Сравнительные характеристики некоторых источников нагрева

	Наименьшая	Наивысшая	
Источник тепла	площадь пятна	плотность мощности	
	нагрева, см ²	в пятне нагрева, Вт/см ²	
Ацетилено-кислородное	10^{-2}	$5 \cdot 10^4$	
пламя	10	5 10	
Электрическая дуга	10^{-3}	$1 \cdot 10^5$	
Электронный пучок	10^{-7}	$5 \cdot 10^8$	
Луч оптического	<10 ⁻⁷	$>5 \cdot 10^8$	
квантового генератора	<10	~3.10	

На рисунке 1.5 представлена фотография кварцевой пластинки толщиной 4 мм, подвергающейся облучению ленточным электронным пучком в форвакуумной области давлений.

Несмотря на то что электронный пучок попадает на непроводящую мишень, его траектория остается прямолинейной как до, так и после прохождения плоскости пластинки. Кроме того, взаимодействие электронов пучка с кварцем приводит к его плавлению именно в области попадания электронного пучка.

Возможность прогрева кварца до температуры плавления (размягчения) 1400 °С позволила перейти к сварке керамических материалов.

Схема экспериментальной установки для проведения сварки приведена на рисунке 1.6. Основной элемент установки – источник узкосфокусированного пучка электронов, конструкция и основные параметры которого описаны в [15]. При сварке керамических деталей трубчатой формы для предотвращения термомеханических

напряжений применялся разогрев области, прилегающей к сварному шву, вторым электронным пучком, для генерации которого служил электронный источник с идентичной конструкцией и параметрами либо источник ленточного электронного пучка [16] (рисунок 1.7).



Рисунок 1.5 – Облучение кварцевой пластинки ленточным электронным пучком при давлении 8 Па, ускоряющем напряжении 4 кВ, токе пучка 300 мА: 1 – электронный пучок; 2 – пучковая плазма; 3 – пластинка из кварцевого стекла

Второй источник формировал расфокусированный электронный пучок, что обеспечивало разогрев области шириной несколько сантиметров вблизи шва и более равномерное распределение температуры.

Для исследования формы и глубины проплава плоские образцы керамики подвергались облучению сфокусированным электронным пучком различной мощности и с различным временем экспозиции. После охлаждения образцы извлекались из вакуумной камеры и разрезались по переплавленной области. Наблюдение поперечного разреза в оптическом микроскопе МБС-10 позволяло измерить глубину h и диаметр d расплавленной зоны. Сравнение структуры переплавленного и исходного материала проводилось наблюдением шлифа области переплава в растровом электронном микроскопе Hitachi TM-1000. Сваренные образцы проверялись на стойкость к термоциклированию и на механическую прочность на излом.



- 1 полый катод;
- 2 анод; 3 эмиссионное окно;
- 4 эмиссионная плазма;
- 5 ускоряющий электрод;
- 6 электронный пучок;
- 7 магнитная фокусирующая система;

8 – обрабатываемая деталь; U_d, U_a – источники питания разрядного и ускоряющего промежутков

Рисунок 1.6 – Схема экспериментальной установки для проведения сварки керамических материалов



1 – полый катод; 2 – анод; 3 – эмиссионное окно; 4 – эмиссионная плазма; 5-ускоряющий электрод; 6 – электронный пучок; 7 – магнитная фокусирующая система; 8 – обрабатываемая деталь; 9-источник подогревного электронного пучка; $U_d, U_a -$ источники питания разрядного и ускоряющего промежутков



Термоциклирование проводилось путем нагрева образцов в муфельной печи с последующим выкладыванием на металлическую плиту.

Электронно-лучевому облучению подвергались пластинки различной толщины из керамики на основе талькошамотной смеси, фарфора, а также алюмооксидной керамики марки BK94-1 (22XC), BK95-1 (BГ-IV). Состав представленных типов керамики приведен в таблице 1.2 [18].

Таблица 1.2 – Химический состав керамики на основе оксида алюминия

Керамика	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO ₃	Cr ₂ O ₂	MnO	CaO
ВК94-1	94,4	2,5	0,03	0,48	1,96	-
ВК95-1	95,3	3,3			1,2	0,2

Исследование зависимости формы и глубины проплава (рисунок 1.8) в поперечных шлифах под воздействием электронного пучка показало, что с увеличением времени облучения глубина h проплава возрастает (рисунок 1.9).



Рисунок 1.8 – Фотография шлифа переплавленной области керамики ВК95-1. Диаметр пучка 4 мм, плотность мощности 8 кВт/см²



Рисунок 1.9 – Зависимость глубины проплава от времени. Плотность мощности электронного пучка 2 кВт/см²

Одновременно возрастает и отношение глубины h проплавленной области к ее диаметру d (рисунок 1.10).

Величина *h* возрастает и с повышением мощности пучка (рисунок 1.11), причем для двух типов керамик эти зависимости различаются. При одинаковых значениях времени облучения и удельной мощности для керамики ВК94-1 глубины проплавления заметно выше. Однако с повышением мощности глубина проплава для ВК95-1 растет быстрее.



Рисунок 1.10 – Отношение глубины *h* к диаметру *d* проплава от времени для различных типов керамик. Плотность мощности пучка 2 кВт/см²



Рисунок 1.11 – Зависимость глубины проплава от мощности пучка (*d*=8 мм, *t*=30 с)

Этим различиям можно найти объяснение, если учесть, что теплопроводность растет по мере увеличения в керамике доли Al_2O_3 [19].

Во всех экспериментах диаметр d расплавленной области превышал диаметр пучка и возрастал с течением времени, причем отношение h/d всегда было меньше единицы [20]. Попытки реализовать «кинжальное проплавление», т.е. сделать h/d >> 1 путем увеличения плотности мощности в пучке привели к образованию сквозных отверстий из-за вскипания расплава и его интенсивного испарения (рисунок 1.12).



Рисунок 1.12 – Поперечный срез области электронно-лучевого воздействия на керамику ВК94-1. Диаметр пучка 3 мм, плотность мощности 17 кВт/см². Длительность облучения 4 мин (*a*), 8 мин (*б*) [21]

Фотографии микрошлифов, полученные с помощью сканирующего микроскопа Hitachi TM-1000, указывают на заметное уменьшение пористости структуры после переплава (рисунок 1.13).

В то же время на границе переплавленной и исходной керамики оказываются сосредоточенными крупные поры. Это дает основание предположить, что прочность сварного шва определяется именно этой границей. Анализ спектров рентгеновской дифракции позволил прийти к выводу об обострении пиков, что может свидетельствовать об укрупнении размеров кристаллических областей после переплава керамики. Микрофотографии переплавленной и исходной поверхностей керамик ВК95-1 и ВК94-1 (рисунок 1.14) могут служить подтверждением выдвинутому предположению.



Рисунок 1.13 – Микрошлифы керамик ВК94-1 при P_{ya} = 1,5 кВт/см²; t = 20 с (a); ВК95-1 при P_{ya} = 1,6 кВт/см²; t =20 с (δ): 1 – исходный материал, 2 – переплавленная область

Этот результат прямо противоположен наблюдавшемуся в [22] измельчению структуры, происходящему при импульсной обработке керамики с высокими скоростями нагрева и охлаждения и, видимо, является особенностью облучения керамики в форвакууме.



Рисунок 1.14 – Образец двух керамик (ВК95-1 – ВК94-1), сваренный пучком с удельной мощностью $P_{yg} = 950 \text{ Bt/cm}^2$: *a* – фотография сварного шва; *б* – микрошлиф оплавленной области; микрошлиф неоплавленной области: *в* – ВК95-1; *г* – ВК94-1

Облучение керамических трубок непрерывным электронным пучком позволило осуществить их сварку. Последовательность операций представлена на рисунке 1.15.

Очищенные и обезжиренные торцы (рисунок 1.15,*a*) образцов стыковались (рисунок 1.15,*б*), фиксировались во вращающем устройстве и помещались в вакуумную камеру. Камера откачивалась до давления 8–10 Па, промывалась инертным газом в течение 5 мин, после чего включался электронный источник (рисунок 1.15,*в*). С целью минимизации термомеханических напряжений, возникающих в области, прилегающей к стыку свариваемых деталей, ее нагрев проводился равномерно в течение 10–15 мин (в зависимости от размеров деталей). Плотность мощности электронного пучка при прогреве изменялась от 200 Вт/см² до 1500 Вт/см². Электронно-лучевая сварка осуществлялась сфокусированным электронным пучком при плотности мощности на мишени 2000–2500 Вт/см². Режимы сварки приведены в таблице 1.3.



Рисунок 1.15 – Процесс сварки керамических трубок из ВК94-1: *а*, *б* – подготовленные и состыкованные образцы;

в – процесс нагрева электронным пучком; г – образцы после сварки

Таблица 1.3 – Режимы сварки изделий из алюмооксидной керамики

BK94-1	Ток пучка, А/ напряжение, кВ	Время, мин	Ток фокусировки луча, мА	Скорость перемещения луча по шву, мм/с
Прогрев	0,4/(3-5)	10	0,08	2
Сварка	0,4/6	3	0,12	0,95
Охлаждение	0,4/(6–2)	30	0,09	1,5
BK95-1	Ток пучка, А/ напряжение, кВ	Время, мин	Ток фокусировки луча, мА	Скорость перемещения луча по шву, мм/с
Прогрев	0,4/(3-5)	12	0,08	2,2
Сварка	0,4/7	3	0,12	0,9
Охлаждение	0,4/(6–2)	30	0,09	1,7

По окончании процесса сварки плотность мощности пучка снижалась. Скорости нагрева и остывания выдерживались равными друг другу. Дальнейшее остывание происходило в течение 10–15 мин в вакуумной камере без ассистирования электронным пучком.

При использовании различных вариантов крепления образцов осуществлялась сварка керамических деталей разных форм и размеров. Примеры сварки труб приведены на рисунках 1.16–1.18.





Рисунок 1.16 – Образец керамики на основе талько-шамотной смеси, сваренный пучком с удельной мощностью $P_{ya} = 660 \text{ Bt/cm}^2$: *а* – начальные образцы; *б* – процесс охлаждения; *в* – сварной образец

Сваренные образцы были испытаны на устойчивость к термоциклированию. Для этого они помещались в печь и нагревались от 20 °C до 900 °C за 2,5 ч. Затем осуществлялся цикл, включающий в себя выдержку при 900 °C в течение 20 мин, охлаждение на металлической плите до 20 °C, помещение в печь при температуре 600 °C, нагрев до 900 °C за 1 ч. Плоские и трубчатые образцы обоих типов керамик выдержали десять циклов «нагрев – охлаждение» без появления трещин в сварном шве.



Рисунок 1.17 – Керамические трубки, сваренные под углом 90 градусов



Рисунок 1.18 – Результат электронно-лучевой сварки: *а* – кремний; *б* – трубки из керамики ВК94-1

Измерения прочности на излом производились на разрывной машине 2167 Р-50. Расстояние между опорами 50 мм, скорость нагружения 10 мм/мин. Для керамики ВК94-1 прочность сваренных образцов составила (66±5) МПа, в то время как для исходного материала эта величина равнялась (136±11) МПа. Разрушение происходило, как правило, по границе между переплавленной областью и исходным материалом. Электронно-лучевая сварка трубчатых деталей позволяла получать соединения, остающиеся герметичными вплоть до 10⁻³ Па, что свидетельствует о вакуумной плотности сварного соединения.

1.3. Электронно-лучевая пайка металлокерамических узлов

Наиболее распространенным методом создания металлокерамических соединений является пайка [23]. Причем пайке, проводимой с использованием припоев, предшествует, как правило, операция металлизации керамики, заключающаяся в нанесении металлсодержащей пасты и ее последующем вжигании в керамику. Поскольку эта операция усложняет весь процесс, то предпринимаются попытки ее исключения [24]. Собственно пайка может осуществляться как нагревом в печи, так и использованием иных источников энергии, например лазерного луча [25]. Для предотвращения окисления металла и припоя пайку проводят в атмосфере инертного газа. Альтернативное решение состоит в проведении пайки в вакууме, причем в этом случае конкуренцию лазерному лучу может составить ускоренный электронный пучок, генерируемый форвакуумным плазменным источником [26].

Вопросы качества сварного соединения и разработка рекомендаций по электронно-лучевой сварке керамики с металлом рассмотрены в настоящем подразделе.

Для проведения пайки использовалась установка, подробно описанная в [27] и схематически изображенная на рисунке 1.19. Установка оснащалась плазменным электронным источником, работающим в непрерывном режиме при давлениях 5–20 Па. Давление регулировалось напуском газа (воздух, гелий) непосредственно в рабочую камеру. В экспериментах плотность мощности электронного пучка достигала 2 · 10⁴ Вт/см², что позволяло расплавлять и керамику, и металлы.

В качестве материалов для создания металлокерамических соединений использовались алюмооксидная керамика марки ВК94-1, керамика на основе талько-шамотной смеси, алюминий, титан ВТ-5, сталь 3, нержавеющая сталь. Соединяемые элементы представляли собой трубки. Образцы закреплялись в системе вращения с возможностью регулировки скорости в диапазоне от 1 до 30 оборотов в минуту, что позволяло осуществлять равномерный нагрев соединяемых деталей.



Рисунок 1.19 – Схематическое изображение экспериментальной установки для проведения пайки металлокерамических узлов

Для определения совместимых пар металл – керамика были проведены предварительные эксперименты, суть которых состояла в следующем. На очищенные плоские керамические пластины помещались кусочки металла, которые затем нагревались электронным пучком в вакууме до расплавления металла либо керамики. Остуженные образцы извлекали из вакуумной камеры и проверяли наличие соединения. По итогам этих испытаний были выбраны пары: керамика BK94-1 и алюминий, керамика на основе талькошамотной смеси и титан BT-5.

Получение качественного соединения керамики ВК94-1 с алюминием оказалось затруднительным ввиду сложности образования сварного шва, несмотря на достаточно хорошую смачиваемость алюминием данного типа керамики. При достижении температуры плавления алюминий расплавлялся целиком и стекал с устройства крепления. На рисунке 1.20 представлена пара ВК94-1 и алюминий. Данный образец был нагрет до температуры порядка 600 °C, и на нем уже заметны следы сильных деформаций.



Рисунок 1.20 – Соединение керамики ВК94-1 и алюминия: слева – алюминий, справа керамика

Сварка керамики на основе талько-шамотной смеси с титаном проводилась в атмосфере гелия, поскольку данный металл активно взаимодействует (особенно в жидком состоянии) со всеми газами, составляющими атмосферу вакуумной камеры. Полученное соединение оказалось более прочным, однако сварной шов имел низкое качество вследствие наличия пор и несплавлений по всей его длине (рисунок 1.21).



Рисунок 1.21 – Соединение керамики на основе талько-шамотной смеси с титаном BT-5

Для получения герметичного соединения было принято решение использовать алюминий в качестве связующего материала между алюмооксидной керамикой ВК94-1 и титаном ВТ-5, содержащим, помимо титана, 5 % алюминия. Успешность такого подхода была обусловлена хорошей смачиваемостью алюминием как керамики, так и титана.

Трубчатые образцы керамики и титана имели внешние диаметры 12 и 11 мм соответственно. Диаметр и толщина алюминиевой прокладки составляла 13 и 1 мм соответственно. Образцы керамики и титана имели внутренний диаметр 9 мм. Перед пайкой все исходные материалы обезжиривались и закреплялись в системе вращения. Дополнительной обработки поверхностей соединяемых деталей не проводилось.

Для равномерного прогрева спаиваемых деталей и снижения перепада температур во время вращения был применен дополнительный источник электронов (сварочный пучок), позволяющий осуществлять контролируемый нагрев паяного шва с уменьшением перепада температур по керамике. Процесс получения металлокерамического соединения состоял из следующих стадий: очистка и обезжиривание образцов, установка в систему вращения, плавный нагрев места пайки широким пучком электронов и подогрев до требуемой температуры узким пучком, остывание. Нагрев стыка образцов осуществлялся в течение 15 мин путем плавного увеличения мощности прогревающего широкого пучка до 600 Вт, энергия электронов при этом составляла 6 кэВ. При нагреве образца до 500-600 °C включался остросфокусированный пучок и наводился непосредственно на стык металл – керамика. Далее путем плавного увеличения мощности остросфокусированного пучка температура доводилась до 700-800 °С.

При поддержании заданной температуры в течение 5 мин осуществлялась пайка. После этого мощность обоих электронных пучков (сварочного и прогревающего) снижалась, а следовательно, уменьшалась и температура образцов. Процесс снижения температуры длился 10 мин, что позволяло снизить механические напряжения в паяном стыке. На рисунке 1.22 представлены соединяемые образцы до и после пайки.



Рисунок 1.22 – Образцы до (слева) и после (справа) пайки: вверху титан ВТ-5, внизу керамика ВК94-1

Контроль качества соединения металла с керамикой осуществлялся измерением пределов прочности на излом и на разрыв с помощью разрывной машины 2167 Р-50, испытанием на устойчивость к термоциклированию и проверкой на герметичность, а также исследованием шлифов в растровом электронном микроскопе Hitachi TM-1000, снабженном энергодисперсионным микроанализатором QUANTAX50. Микроанализатор позволил определить относительное изменение концентрации элементов в поперечном направлении к границе металл – керамика.

Исследования полученных металлокерамических соединений методами растровой электронной микроскопии (рисунок 1.23) и рентгеноспектрального микроанализа (рисунок 1.24) выявили, что структура переходной зоны алюминий – керамика более резкая по сравнению с зоной алюминий – титан, это может свидетельствовать о частичном растворении титана в алюминии.

Прочность на разрыв полученного соединения, измеренная на разрывной машине по методу «трехточечного изгиба», составила 15–20 МПа, причем разрыв происходил по алюминию. Несмотря на то что указанные значения на порядок ниже прочности использованной для пайки алюмооксидной керамики, они могут оказаться достаточными для ряда металлокерамических узлов. Следует заметить, что подобное соединение «встык» применяется в технологиях достаточно редко, применение же соединения «внахлест» позволит значительно увеличить прочность получаемых соединений.



Рисунок 1.23 – Микрофотографии шлифов граничных областей соединения керамики с титаном через прослойку алюминия: 1 – керамика; 2 – алюминий; 3 – титан



Рисунок 1.24 – Распределение концентрации *п* элементов на границе керамика – алюминий – титан

Помимо измерения прочностных характеристик паяного соединения, были проведены испытания на термоциклирование. Для этого соединенные детали помещались в нагретую до 250 °C муфельную печь с последующей выдержкой в ней 15 мин, после чего образцы извлекались из печи и в течение 15 мин остывали при комнатной температуре – такой процесс повторялся 10 раз. Новых течей по результатам термоциклирования в образцах обнаружено не было. Для испытания на герметичность зажатые в специальной оснастке спаянные соединения помещались в емкость с водой и опрессовывались давлением до 3 атмосфер. В качестве рабочего газа использовался воздух. По наличию пузырьков воздуха можно было судить о наличии либо отсутствии течи.

Результаты испытаний на герметичность показали, что у образцов, температура нагрева которых была не выше 700 °С, герметичность отсутствовала (наблюдалась небольшая течь). Скорее всего, это связано с недостаточным прогревом спаиваемого шва. Образцы, нагретые в экспериментах свыше этой температуры (700–800 °С), сохранили свою герметичность и после 10 циклов термоциклирования, что позволяет судить о надежности получаемых соединений.

Представленная методика электронно-лучевой пайки металла с керамикой позволяет осуществлять контролируемый равномерный нагрев паяного шва и снизить перепад температур при вращении образца, что в конечном счете существенно улучшает воспроизводимость результатов. Следует отметить, что пайка двумя электронными пучками дает возможность исключить операцию металлизации керамики и получить металлокерамические соединения в едином технологическом цикле. Эти образцы имеют достаточную прочность, устойчивы к термоциклированию и сохраняют свою герметичность. Разработанная методика может быть применима при изготовлении различных металлокерамических узлов и изделий на производстве, где все технологические процессы автоматизированы.

1.4. Размерная обработка керамики

Применение электронного пучка, формируемого плазменным электронным источником, во многом определяется его удельной мощностью, которая, в свою очередь, зависит от диаметра электронного пучка, его энергии и тока. Исследования, проведенные с плазменным электронным источником на основе отражательного разряда [28], показали, что оптимизация геометрии ускоряющего промежутка электронного источника и подбор оптимальной фокусирующей системы позволяют получать электронные пучки, сравнимые по яркости с термокатодными пушками. При этом удается сфокусировать электронный пучок до субмиллиметрового размера.

Наиболее простой способ наращивания тока пучка состоит в увеличении площади эмиссионной поверхности, для уменьшения же диаметра пучка стремятся к эмиссии из одиночного отверстия, что значительно снижает ток пучка. Указанные параметры в значительной степени противоречивы. Таким образом, получение сфокусированного электронного пучка с высокой плотностью мощности в форвакуумной области давлений является актуальной задачей.

Эксперименты проводились с описанным ранее плазменным электронным источником, в аноде которого устанавливался перфорированный электрод из тантала толщиной 1 мм с одним или несколькими отверстиями диаметром по 0,75 мм, через которые осуществлялась эмиссия электронов. Изменение диаметра электронного пучка проводилось на расстоянии 20 см от ускоряющего электрода. Варьируемыми параметрами являлись площадь эмитирующей поверхности (число отверстий в перфорированном электроде), давление и род газа, ускоряющее напряжение, а также геометрия ускоряющего промежутка источника.

Результаты исследования влияния геометрии ускоряющего промежутка, а именно расстояния анод – экстрактор (рисунок 1.25), свидетельствуют о том, что получить минимальный диаметр пучка можно при расстоянии между анодом и экстрактором 12–18 мм (рисунок 1.26).

В дальнейших исследованиях расстояние между анодом и экстрактором устанавливалось равным 12 мм.

Варьирование числа отверстий от 25 до 1 в перфорированном эмиссионном электроде (аноде) показало, что уменьшение количе-

ства отверстий приводит к значительному уменьшению диаметра электронного пучка и величины его тока (рисунок 1.27).



Рисунок 1.25 – Схема взаимного расположения электродов ускоряющего промежутка



Рисунок 1.26 – Зависимость диаметра электронного пучка *d_b* от расстояния между анодом и экстрактором *D* при разном ускоряющем напряжении, давление 12 Па, ток пучка 30 мА

Для получения пучка с минимальным значением диаметра предпочтительнее использовать эмиссию из одиночного отверстия. Величина тока пучка при этом существенно уменьшается, однако плотность тока показывает тенденцию к росту. На рисунках 1.28–1.31 представлены результаты исследования зависимости диаметра и плотности тока электронного пучка от его тока и ускоряющего напряжения при использовании в качестве рабочего газа остаточной атмосферы вакуумной камеры.



Рисунок 1.27 – Зависимость диаметра (1) и тока (2) электронного пучка от площади эмитирующей поверхности



Рисунок 1.28 – Зависимость диаметра пучка от ускоряющего напряжения при разном токе пучка, давление 6 Па

Несмотря на снижение величины эмиссионного тока за счет уменьшения диаметра эмиссионного отверстия в перфорированном электроде, плотность тока пучка все же увеличивается (рисунки 1.29, 1.31). Замена остаточной газовой атмосферы на гелий, как и в случае эмиссии из множества отверстий, приводит к заметному уменьшению диаметра электронного пучка (рисунок 1.32).



Рисунок 1.29 – Зависимость плотности тока пучка от ускоряющего напряжения, давление 6 Па



Рисунок 1.30 – Зависимость диаметра пучка от ускоряющего напряжения, давление 8 Па



Рисунок 1.31 – Зависимость плотности тока пучка от ускоряющего напряжения, давление 8 Па

Влияние тока электронного пучка на его диаметр имеет свои особенности в области давлений форвакуумного диапазона. Как правило, увеличение тока пучка негативно сказывается на его фокусировке, приводя к увеличению диаметра пучка [29].



Рисунок 1.32 – Зависимость диаметра пучка от ускоряющего напряжения, рабочий газ – гелий

Эксперименты в атмосфере гелия при давлении 10 Па показали, что величина тока электронного пучка практически не влияет на его диаметр (рисунок 1.33).


Однако при повышении давления до 30 Па с увеличением тока пучка наблюдается небольшое уменьшение диаметра. Одна из возможных причин такого уменьшения при больших токах может быть связана с дополнительной фокусировкой пучка в результате искажения ускоряющего поля, вызванного проникновением пучковой плазмы в ускоряющий промежуток. Генерация плотной пучковой плазмы и ее заметное влияние на свойства эмиссионной плазмы, а также условия формирования и транспортировки электронного пучка представляют одну из характерных особенностей форвакуумных плазменных источников электронов. Другая причина уменьшения диаметра может быть связана со сжатием пучка собственным магнитным полем, что проявляется в области более низких давлений [30].

Несмотря на более высокие показатели давления (см. рисунки 1.28–1.32), форвакуумный плазменный источник электронов обеспечивает возможность фокусировки электронных пучков до субмиллиметровых размеров. При этом плотность мощности электронного пучка в кроссовере достигает 10⁵ Вт/см².

Достигнутый в форвакуумных плазменных источниках уровень плотности мощности электронного пучка оказывается достаточным для прецизионной обработки диэлектриков, в частности высокотемпературной керамики.

На рисунке 1.34 в качестве демонстрационного примера приведен результат использования форвакуумного плазменного



Рисунок 1.34 – Отверстие в алюмооксидной керамике, прожженное электронным пучком (ускоряющее напряжение 18 кВ, ток в пучке 15 мА)

источника электронов для прожигания отверстия в кубике толщиной 1,5 см из алюмооксидной керамики марки ВК95-1.

Таким образом, достигнутый уровень плотности мощности форвакуумных плазменных электронных пучков позволяет говорить о возможности применения его для прецизионной обработки керамических материалов.

Литература к разделу 1

1. Филачев А.М. Проблемы электронно-лучевой обработки диэлектриков / А.М. Филачев, Б.И. Фукс // Прикладная физика. – 1996. – № 3. – С. 39–46.

2. Complex investigations of effects of charging a polymer resist (PMMA) during electron lithography / E.I. Rau, E.N. Evstaf'eva, S.I. Zaitsev, M.A. Knyazev, A.A. Svintsov, A.A. Tatarintsev // Russian Microelectronics. – 2013. – Vol. 42, N 2. – P. 89–98.

3. Ольшанский Н.А. Сварка в машиностроении: справ. : в 4 т. / Н.А. Ольшанский, К.И. Зайцев. – М. : Машиностроение, 1978. – Т. 2. – 462 с.

4. Борисов С.С. Вычисления распределений по глубине энергии и заряда, выделенных при облучении мишени электронным пучком, в приближении дискретных потерь / С.С. Борисов, Е.А. Грачев, С.И. Зайцев // Прикладная физика. – 2007. – № 1. – С. 50–55.

5. Отклонение электронного пучка, вызванное зарядкой диэлектрических пленок на проводящей подложке / М.А. Князев, Э.И. Рау, А.А. Свинцов, А.А. Татаринцев, С.И. Зайцев // XVIII Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел: сб. материалов конференции. – Черноголовка : ИПТМ РАН Черноголовка, 2013. – С. 116.

6. Особенности формирования наночастиц серебра в фототерморефрактивных стеклах при электронном облучении / А.И. Игнатьев, А.В. Нащекин, В.М. Неведомский, О.А. Подсвиров, А.И. Сидоров, А.П. Соловьев, О.А. Усов // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81, № 5. – С. 75–80.

7. Климов А.С. Поведение керамических материалов при термической обработке электронным лучом / А.С. Климов, А.В. Барков // Физика твердого тела: сб. материалов XI Российской науч. студенческой конф. – Томск: Том. гос. ун-т. – 2008. – С. 167–170.

8. Климов А.С. О возможности применения электронного пучка для обработки диэлектрических материалов / А.С. Климов // Международная науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и моло-

дых ученых «Современные техника и технологии». – Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2008. – В 3 т. – Т. 3. – С. 66–68.

9. Рыкалин Н.Н. Основы электронно-лучевой обработки материалов / Н.Н. Рыкалин. – М. : Машиностроение, 1978. – 239 с.

10. Назаренко О.К. Электронно-лучевая сварка / О.К. Назаренко, Е.И. Истомин, В.Е. Локшин. – Харьков : Машиностроение, 1985. – 127 с.

11. Белюк С.И. Промышленное применение электронных источников с плазменным эмиттером / С.И. Белюк, И.В. Осипов, Н.Г. Ремпе // Известия вузов. Сер. Физика. – 2001. – Т. 44, №. 9. – С. 77–84.

12. Опыт применения пушек с плазменным катодом для электронно-лучевой сварки тепловыделяющих элементов атомных станций / В.И. Васильков, А.А. Кислицкий, Н.В. Онучин, Р.Д. Пчелкин, В.В. Рожков, А.В. Ушаков, А.В. Струков, Н.Г. Ремпе, И.В. Осипов // Автоматическая сварка. – 2002. – Т. 591, № 6. – С. 38–40.

13. Rempe N. A plasma-cathode electron source designed for industrial use / N. Rempe, I. Osipov // Review of Scientific Instruments. – 2000. – Vol. 71, N 4. – P. 1638.

14. Оборудование для электронно-лучевых технологических процессов / С. Ю. Корнилов, И.В. Осипов, А.Г. Рау, Н.Г. Ремпе // Приборы. – 2007. – Т. 84, № 6. – С. 8–12.

15. 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 ЖТФ. – 2016. – Т. 42, № 13. – С. 104–110.

16. Формирование ленточного электронного пучка форвакуумным плазменным источником электронов / А.С. Климов, В.А. Бурдовицин, А.А. Гришков, Е.М. Окс, А.А. Зенин, Ю.Г. Юшков // Прикладная физика. – 2015. – № 1. – С. 35–39.

17. Пат. 2434726 Российская Федерация, МПК В23К15/04. Способ электронно-лучевой сварки керамических деталей / Бурдовицин В.А., Климов А.С., Окс Е.М., Медовник А.В. – № 2009129422/02 ; заявл. 30.07.2009 ; опубл. 27.11.2011, Бюл. № 33. 18. Сварка в машиностроении: справ. : в 4 т. Т. 2 / под ред. А.И. Акулова / ред-кол. : Г.А. Николаев (предисл.) [и др.]. – М.: Машиностроение, 1978. – 462 с.

19. Rice R.W. Welding of ceramics: NRL Report No. 7085. – Washington, DC: Naval Research Laboratory, 1970.

20. Электронно-лучевая обработка керамики / А.В. Медовник, В.А. Бурдовицин, А.С. Климов, Е.М. Окс // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 3. – С. 39–44.

21. Особенности плавления керамики под воздействием электронного пучка / Е.В. Скробов, В.А. Бурдовицин, А.К. Гореев, А.С. Климов, Е.М. Окс // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – № 5. – С. 10–14.

22. Коваль Н.Н. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке / Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов // Известия вузов. Сер. Физика. – 2008. – Т. 51, № 5. – С. 60–70.

23. Ерошев В.К. Конструирование и технология изготовления паяных металлокерамических узлов: справ. материалы / В.К. Ерошев, Ю.А. Козлов, В.Д. Павлова. – М.: Энергия, 1988. – Ч. 1. – 280 с.

24. Nascimento R.M. Recent advances in metal-ceramic brazing / R.M. Nascimento, A.E. Martinelli, A.J.A. Buschinelli // Ceramica. – Vol. 49, N 312. – P. 178–198.

25. Виноградов Б.А. Получение многослойных металлокерамических соединений лазерной пайкой / Б.А. Виноградов, Г.П. Мещерякова, А.О. Кудрявцев // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2008. – № 2. – С. 250–268.

26. 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.

27. 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. 28. О параметрах электронного пучка пушки с плазменным эмиттером / С.Ю. Корнилов, Н.Г. Ремпе, А. Beniyash, N. Murray, Т. Hassel, C. Ribton // Письма в ЖТФ. – 2013. – Т. 39, № 19. – С. 1–8.

29. Корнилов С.Ю. 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.

30. Девятков В.Н. Генерация и транспортировка сильноточных низкоэнергетичных электронных пучков в системе с газонаполненным диодом / В.Н. Девятков, Н.Н. Коваль, П.М. Щанин // ЖТФ. – 1998. – Т. 68, № 1. – С. 44–48.

2. ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЕ СПЕКАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Традиционные технологии спекания керамических материалов основаны на контролируемом нагреве, проводимом в печах сопротивления - муфельных, индукционных и т.п. Основное преимущество данных способов нагрева заключается в возможности одновременной обработки большого числа изделий и относительно точного контроля температурно-временного режима. Недостатки традиционного подхода связаны с большой длительностью процесса и высокой температурой изотермической выдержки, необходимой для эффективного спекания. Указанные особенности приводят к росту зерен керамики за пределы субмикронных масштабов [1], что негативно сказывается на прочности готового изделия и особенно остро проявляется при спекании нового класса керамических материалов - нанокерамики - материала, спеченного из порошков с нанометровым размером частиц. Последнее обстоятельство стимулировало развитие новых нетрадиционных способов спекания, среди которых наибольшее распространение получило электроискровое (электроимпульсное) спекание [2], известное в зарубежной литературе как SPS (spark plasma sintering) [3, 4]. Разновидность SPS – «flash sintering» [5] – наиболее быстрое спекание (за единицы секунд), которое проходит при пропускании тока большой величины через керамический образец при повышенной температуре. Имеются данные по использованию для спекания лазерного луча [6], а также пучка электронов [7]. При спекании электронным пучком авторы работы [7] помещали керамический образец в электропроводящий тигель, облучаемый электронным пучком, что, однако, делает этот способ незначительно

отличающимся от спекания в печи, поскольку не происходит непосредственного контакта электронов пучка с поверхностью спекаемой керамики. Спекание непроводящей керамики при непосредственном облучении электронным пучком оказалось успешным лишь для электронов с энергией 2-4 МэВ [8]. Электроны пучка, проникая на значительную глубину в объем спекаемого материала, вызывают равномерный нагрев последнего. Уникальность и высокая стоимость технологического оборудования, используемого авторами, не позволили выйти на технологическое применение указанного способа. Тем не менее вопрос о применимости электронных пучков средних энергий (единицы и десятки килоэлектронвольт) остается открытым. Успешность применения элекпучка, генерируемого форвакуумным тронного плазменным источником, для сварки керамики показала перспективность использования такого метода нагрева для спекания керамических материалов. В данном разделе представлены результаты использования разработанного источника электронов для спекания оксидных и безоксидных типов керамики.

2.1. Спекание керамики на основе оксида циркония

Эксперименты по электронно-лучевому спеканию проводились с образцами, изготовленными из нанопорошка диоксида циркония, стабилизированного в высокотемпературной модификации добавкой оксида иттрия (TZ-3YS, TOSOH, Япония). Керамика на основе диоксида циркония обладает высокими значениями прочностных свойств, термостойкостью, биосовместимостью, что делает изделия из данного материала востребованными во многих отраслях промышленности. Кроме того, процессы, происходящие в данном материале при высокотемпературном воздействии, достаточно хорошо изучены. Циркониевая керамика – один из наиболее тугоплавких оксидных керамических материалов (температура плавления 2840 °C), что позволяет производить электронно-лучевое облучение его поверхности без риска проплавления и разрушения материала. Исследования прессовок исходного нанопорошка диоксида циркония, проведенные методами рентгенофазового анализа на установке XRD-7000 (Shimadzu, Япония), показали, что материал находится в высокотемпературной (тетрагональной) модификации. Согласно данным электронной микроскопии, проведенной на микроскопе JSM-7500FA (JEOL, Япония), выбранный для исследования порошок состоит из сегментов полых сфер размером до 0,4 мкм и толщиной стенок до 0,05 мкм.

Образцы YSZ были изготовлены в виде дисков (таблеток) диаметром 15 мм и толщиной 3 мм методом холодного статического и ультразвукового (УЗ) прессования. Давление прессования составляло от 240 до 800 МПа при мощности УЗ-воздействия от 0 до 4 кВт. Для проведения спекания образцы помещались в вакуумную камеру, откачиваемую механическим форвакуумным насосом до давления 1–5 Па, после чего в камеру напускался газ (воздух, гелий) до необходимого давления.

Процедура спекания была реализована в двух вариантах. Схема первого из них представлена на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Схема (*a*) и фотография (б) спекания с использованием одного электронного пучка: 1 – плазменный электронный источник; 2 – магнитная фокусирующая катушка; 3 – электронный пучок; 4 – спекаемый образец; 5 – держатель

Спрессованный компакт размещался на керамическом держателе. Электронный пучок облучал одну сторону компакта. Параметры пучка: энергия 10 кэВ, ток 100 мА. Длительность облучения на максимальной мощности пучка варьировалась в пределах от 10 до 30 мин. Температура образца в процессе спекания измерялась платина-платинародиевой термопарой. Спай термопары располагался на неподвергаемой облучению стороне компакта.

Ввиду малого значения коэффициента теплопроводности керамики ее прогрев с одной лишь стороны мог привести к нежелательным температурным градиентам по глубине образца, в связи с чем спекание проводилось расфокусированным электронным пучком. В этом случае прогревался не только спекаемый образец, но и держатель, на котором он был расположен. Посредством распространения тепла от держателя прогревалась не подверженная непосредственному облучению сторона керамики.

В результате электронно-лучевого спекания в течение 15 мин были получены достаточно прочные образцы, имеющие зернистую структуру (рисунок 2.2,*a*). Примечательно, что наибольшее значение параметра микротвердости по Виккерсу (1419 Hv) получилось в месте контакта термопары с поверхностью спекаемого образца (рисунок 2.2, δ).



Рисунок 2.2 – Структура спеченного керамического образца: *а* – лицевая сторона; *б* – место контакта образца с термопарой

Рентгенофазный анализ спеченных образцов показал наличие механической смеси двух фаз: моноклинной (*m*) и тетрагональной

(*t*). Их пикнометрическая плотность (р) и микротвердость (Hv) в зависимости от режимов спекания приведены в таблице 2.1.

При спекании циркониевой керамики пучком низкоэнергетических электронов наибольшие значения микротвердости и плотности были достигнуты при температуре спекания 1200 °C в течение 15 мин. Максимальная микротвердость составила 1420 Hv, при этом плотность достигала значения 5,34 г/см³, что несколько выше, чем при традиционном термическом спекании в печи сопротивления (последняя строка в таблице 2.1).

Таблица 2.1 – Характеристики циркониевой керамики, полученной при спекании пучком низкоэнергетических электронов

	0	Hv, кгс/мм ²			
Режим спекания	р, г/см ³	Нагрузка 0,3 кгс	Нагрузка 0,5 кгс	Нагрузка 1 кгс	
Электронно-лучевое, <i>T</i> =1000 °С, 15 мин	5,14	921/866	948/866	974/927	
Электронно-лучевое, <i>T</i> =1100 °С, 15 мин	5,22	1016/877	829/773	826/708	
Электронно-лучевое, <i>T</i> =1200 °С, 15 мин	5,34	1262/1293	1419/1306	1179/1166	
Термическое, <i>Т</i> =1300 °С, 3 ч	5,19	1116	1029	986	

Электронно-лучевое спекание позволяет получить образцы, не уступающие по прочностным свойствам образцам, изготовленным традиционным термическим способом. Время электронно-лучевого спекания, а также температура изотермической выдержки при этом значительно меньше, что несомненно является существенным преимуществом представленного способа спекания.

Исследование фазового состава спеченной диоксидциркониевой керамики не показало сколько-нибудь значительных изменений по сравнению с исходным материалом. Содержание низкотемпературной фазы после электронно-лучевой обработки не превышает предела разрешения метода (3 %). Несмотря на прогрев электронным пучком как держателя, так и самого образца в процессе спекания, спеченные керамические диски все же оказались деформированными (рисунки 2.3, 2.4). Основной причиной деформации, очевидно, является неравномерная усадка образца вследствие неравномерного нагрева. Аналогичные неоднородности при спекании были обнаружены и при облучении одним пучком алюмооксидной керамики, результаты спекания которой будут представлены далее.



Рисунок 2.3 – Образец керамики до (1) и после (2) спекания при одностороннем облучении электронным пучком



Рисунок 2.4 – Фотография скола облученного образца

Наблюдения поперечного скола в растровом электронном микроскопе показали заметное различие в структуре слоев, прилегающих к облучаемой стороне образца и противоположной ей. Вблизи облучаемой стороны структура плотная, состоящая из зерен размером 1–2 мкм (рисунок 2.5). У противоположной стороны картина близка к структуре исходного материала.

Для анализа причин наблюдаемых неоднородностей в структуре спеченного образца были проведены расчеты распределения температурного поля по его глубине в одномерном приближении. При этом радиальное распределение плотности тока электронного пучка предполагалось однородным, поскольку диаметр пучка в экспериментах превышал диаметр облучаемого компакта.



Рисунок 2.5 – Микрофотографии поверхностей спекаемого керамического образца: *а* – стороны, облученной электронным пучком; *б* – противоположной стороны

Таким образом, задача сводилась к рассмотрению теплопередачи через бесконечную пластину (рисунок 2.6), начальная температура которой принималась комнатной, источники тепловыделения внутри пластины отсутствовали.

Нестационарный перенос тепла описывался стандартным одномерным уравнением теплопроводности [9]:

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{T(x,t)}{C_v(T)\rho_m(T)} \right) + \frac{E_s(x,t)}{C_v(T)\rho_m(T)}, \qquad (2.1)$$

где λ – теплопроводность материала; C_v – объемная теплоемкость материла; ρ_m – плотность; T(x,t) – искомое распределение температуры.

Энергия E_s источника тепла представлялась в виде

$$E_{s}(x,t) = E_{b}(x,t) - E(x,t), \qquad (2.2)$$

где $E_b(x,t)$ – энергия, приносимая пучком; E(x,t) – энергия, затрачиваемая на излучение с поверхности.



Рисунок 2.6 – Теплопередача через бесконечную пластину, облучаемую электронным пучком

Поскольку глубина проникновения электронов в поверхность керамического материала не превышает нескольких микрометров, то в расчетах предполагалось, что все тепло выделяется в тонком слое вещества и источник тепла принимался поверхностным:

$$E_b(x,t) = \begin{cases} \frac{U_a}{\Delta} \cdot \frac{I_b}{S} \cdot t, & x \le \Delta; \\ 0, & x > \Delta, \end{cases}$$
(2.3)

где U_a – ускоряющее напряжение, кВ; I_b – ток пучка, А; Δ – тонкий слой, в котором выделяется вся энергия внедренных электронов, м; S – площадь облучаемой поверхности, м²; t – время воздействия, с.

Предполагалось, что основные потери тепла происходят за счет теплового излучения с поверхности облучаемого образца.

Потери тепла через крепления компакта и теплопроводность среды (вакуума) не учитывались:

$$E(x,t) = \begin{cases} \frac{\sigma \cdot T^4(x,t)}{\Delta} \cdot t, & x \le \Delta; \\ 0, & x > \Delta, \end{cases}$$
(2.4)

где σ – постоянная Стефана – Больцмана.

Поскольку смена рода керамики не влияла на наличие деформации в спекаемом компакте, то для построения расчетной модели в качестве анализируемого материала была выбрана алюмооксидная керамика. Теплофизические параметры такой керамики по экспериментальным данным меняются с увеличением температуры компакта [10], что было учтено при составлении модели. Плотность, в первом приближении, предполагалась линейно-зависящей от текущей температуры образца и изменялась от 2000 кг/м³ при комнатной температуре до 4000 кг/м³ при температуре спекания (1650 °C). Теплоемкость также принималась линейно-зависящей от температуры и менялась от 580 Дж/(кг · К) (при комнатной температуре) до 850 Дж/(кг · К) (при температуре 1200 °C). Теплопроводность считалась не зависящей от температуры. Представленное уравнение теплопроводности решалось численно, методом конечных разностей, с учетом граничных и начальных условий:

$$t = 0: \quad T = T_0, \quad 0 \le x \le L;$$

$$x = 0: \quad -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{U_a I_b}{S} + \alpha \sigma \left(T_e^4 - T^4\right), \quad t > 0;$$

$$x = L: \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \sigma \left(T_e^4 - T^4\right), \quad t > 0,$$

(2.5)

где T_e – температура окружающей среды, К.

Результатом расчета в рамках построенной модели является распределение по глубине температуры и плотности. На рисунках 2.7, 2.8 приведен пример температурного распределения, а также распределения плотности при заданных технологических параметрах облучения алюмооксидной керамики.

Полученные распределения говорят о существенном перепаде температуры и, соответственно, плотности по глубине спекаемого образца. Результаты расчетов также подтверждаются непосредственными измерениями температуры облучаемой и необлучаемой поверхностей.



Рисунок 2.7 – Распределение температуры в слое керамики (время облучения 25 мин) при различной плотности мощности пучка



Рисунок 2.8 – Распределение плотности в слое керамики (время облучения 25 мин) при различной мощности пучка

Для определения величины температурного перепада был проведен следующий эксперимент (рисунок 2.9). Керамический образец закреплялся в держателе, размещаемом на поворотном столике. Электронным пучком производился нагрев образца со скоростью 30 °С/мин до достижения температуры 1500 °С. Измерение температуры проводилось пирометром RAYTEK 1МН в диапазоне 650–3000 °С.



Рисунок 2.9 – Схема измерения перепада температуры: 1 – электронный источник; 2 – фокусирующая катушка; 3 – керамический образец; 4 – стопор; 5 – поворотный столик; 6 – пирометр; 7 – электронный пучок

При достижении установившейся температуры на облучаемой стороне компакта электронный пучок выключался, платформа поворачивалась на 180° и пирометр фиксировал температуру необлучаемой стороны. Время полуоборота платформы составило 1,25 с. График температуры, измеряемой пирометром, в зависимости от времени представлен на рисунке 2.10. Для неспеченного компакта перепад температуры по толщине составлял порядка

450 °C. Изменение времени выдержки при заданной температуре не приводило к существенному уменьшению температурного градиента.



Рисунок 2.10 – График температуры, измеряемой пирометром, в зависимости от времени (в момент времени *t* = 1599 с образец развернули на 180°)

Полученное значение перепада температур по толщине образца объясняет наличие деформации, обусловленной неравномерной усадкой при спекании с помощью одного плазменного источника электронов.

Для обеспечения однородности нагрева компакта был предложен способ спекания [11], заключающийся в одновременном двустороннем облучении компакта, а также различные варианты держателя компактов [12–14].

Предварительные расчеты показали, что в случае одновременного облучения спекаемого компакта с двух сторон идентичными электронными пучками существенно снижается температурный перепад по толщине образца (рисунки 2.11, 2.12) при тех же значениях удельной мощности электронного пучка и времени воздействия.

Схема способа и фотография рабочего объема во время спекания показаны на рисунках 2.13 и 2.14.







Рисунок 2.12 – Результаты расчета распределения плотности по толщине образца. Время облучения 25 мин

Таблетка компакта 1 располагалась в держателе 2 вертикально, две ее противоположные стороны одновременно облучались пучками 3, формируемыми двумя идентичными источниками 4.

Формирование электронных пучков осуществлялось путем эмиссии электронов газоразрядной плазмой, ускорением системой электродов и фокусировкой магнитными линзами. В процессе спекания мощность пучков плавно увеличивали от нуля до максимального значения в течение 70–80 мин путем подъема ускоряющего напряжения, увеличения тока пучка и фокусировки. После нагревания спекаемого образца удавалось регистрировать ток прибором, включенным между держателем 2 и заземленной камерой 5.



Рисунок 2.13 – Схема эксперимента по электронно-лучевому спеканию керамики



Рисунок 2.14 – Фотография процесса двухлучевого спекания

Длительность выдержки при максимальной мощности пучков варьировали в экспериментах от 20 до 60 мин, после чего мощность пучков плавно снижали до нуля в течение 30 мин. Затем следовало остывание образцов в вакууме в течение 10 мин, далее спеченные образцы керамики извлекали для дальнейших исследований. Чтобы оценить температуру образцов и первичную калибровку метода ее измерения, была определена зависимость температуры облучаемого объекта от параметров пучка. При прямом измерении температуры в процессе калибровки использовали термопару «Pt-PtRh», введенную в канал тестового керамического образца. Как и в предыдущем варианте, регулировка температуры образца осуществлялась изменением мощности электронных пучков.

Вид керамических образцов после спекания с двусторонним облучением (рисунок 2.15) заметно отличается от аналогичного вида при одностороннем облучении (см. рисунок 2.3). Усадка происходила равномерно без нарушения формы. Поверхность образцов керамики из диоксида циркония после электронно-лучевого спекания ровная глянцевая.



Рисунок 2.15 – Образец керамики до (1) и после (2) спекания при двустороннем облучении электронным пучком

Параметры спеченной керамики исследовались с помощью специально предназначенного для этих целей оборудования. Для измерения массы образцов использовались двухдиапазонные аналитические весы SHIMADZU AUW-220D с наибольшим пределом взвешивания 220 г/82 г и ценой деления 0,1 мг/0,01 мг (в зависимости от диапазона). Измерение плотности образцов осуществля-

лось гидростатическим взвешиванием в спирте. Рентгенофазовый анализ исследуемых порошков и спеченной керамики проводился на дифрактометре ARL X`TRA с использованием монохроматизированного Cu $K\alpha$ -излучения. Микротвердость по Виккерсу измерялась с использованием микротвердомера ZHV1M (Zwick, Германия) при изменении нагрузки на индентор от 300 до 1000 г. Время выдержки под нагрузкой составляло 10 с. На поверхность образцов наносилось 10 отпечатков индентора.

Измеренная плотность спеченной керамики находилась в пределах от 5,9 до 6,0 г/см³, что составляет 90–97,3 % от теоретической плотности материала.

Плотность вещества повышалась как с возрастанием суммарной мощности электронных пучков, так и с увеличением длительности облучения. Размер зерна в спеченной керамике составлял от 0,3 до 1,5 мкм против 50–100 нм в исходном порошке [15]. Это указывает на заметную агломерацию при спекании, причем возрастание плотности и увеличение размера зерна хорошо коррелируют между собой (рисунок 2.16).



Рисунок 2.16 – Зависимость среднего размера зерна *d* от относительной плотности керамики р/р₀, спеченной методом ЭЛС в различных режимах

Варьирование режимов электронно-лучевого спекания образцов из диоксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ), не приводило к нежелательному оплавлению и кристаллизации поверхностного слоя образца.

Результаты рентгенофазового анализа керамики показали, что она полностью состоит из тетрагональной модификации диоксида циркония, следы низкотемпературной модификации отсутствуют (рисунок 2.17).



Рисунок 2.17 – Рентгенограмма керамики, спеченной методом ЭЛС

Авторы работы [16] в своих исследованиях при термическом спекании керамики аналогичного состава обнаружили экстремальное влияние режимов ультразвукового прессования на размеры зерен в спеченном материале. Существует оптимальное значение мощности ультразвукового воздействия и давления прессования керамического компакта, при которых после спекания изделий в стандартных условиях (в атмосферной печи сопротивления при температуре 1500 °C) наблюдается формирование мелкозернистой структуры с приемлемым для конструкционного применения значением остаточной пористости.

Применение метода ультразвукового компактирования для подготовки компактов к электронно-лучевому спеканию, как и в

[16], показало уменьшение размеров зерен спеченной керамики (рисунок 2.18).



Рисунок 2.18 – Изображения поверхности спеченной керамики при различных временах спекания *t*, скомпактированных при различной мощности *W* ультразвукового воздействия: *a* – без спекания, *W*=0 кВт; *б* – без спекания, *W*=4 кВт; *в* – *t* = 20 мин, *W*=0 кВт; *c* – *t* = 20 мин, *W*=4 кВт; *д* – *t* = 60 мин, *W*=0 кВт; *e* – *t*=60 мин, *W*=4 кВт

Ультразвуковое прессование при максимальном значении мощности озвучивания 4 кВт позволило дополнительно уменьшить средний размер зерен на поверхности керамики с 2,4 до 0,7 мкм.

Высокое качество поверхности спеченных образцов, отсутствие трещин и оплавлений позволило провести измерение микротвердости без предварительной полировки. Как показали исследования, среднее значение поверхностной микротвердости по Виккерсу для образцов, спеченных в режимах *в*-*е* (см. рисунок 2.18), составило 13,74 Hv. Максимальное значение микротвердости 15,94 Hv было обнаружено на образце, изготовленном при мощности УЗ-воздействия 2 кВт и спеченном электронно-лучевым способом при продолжительности изотермической выдержки 20 мин.

Анализ поперечного скола спеченных образцов (рисунок 2.19) показал равномерную мелкозернистую структуру с минимальной остаточной пористостью. При этом средние величины зерна керамики и ее плотности имеют вполне устойчивую корреляцию (см. рисунок 2.16), характерную для обычного термического спекания.

Таким образом, электронно-лучевое спекание керамики на основе диоксида циркония при соответствующем выборе режимов облучения позволяет регулировать размеры зерен в объеме керамики в достаточно широких пределах от 0,7 до 24 мкм при сравнительно небольших отклонениях значений средней плотности (от 97,3 до 93,6 %).

Особенностью электронно-лучевого спекания также является немонотонная зависимость размеров зерен и плотности керамики от режимов электронно-лучевого воздействия. Зависимость плотности образцов от интегральной энергии их электронно-лучевого спекания имеет максимум при значениях 8 МДж (рисунок 2.20). Аналогичная зависимость наблюдается и для среднего размера зерна в объеме спеченных образцов.

Еще одной особенностью электронно-лучевого спекания является образование вблизи облучаемой электронным пучком поверхности керамики тонкого слоя с более рыхлой по сравнению с основным объемом материала структурой. Толщина слоя составляет порядка 10 мкм (рисунок 2.21).



Рисунок 2.19 – Изображения внутренней зеренной структуры керамики, спеченной при различных значениях энергии ЭЛС: *a* – 8,4 МДж; *б* – 5,5 МДж



Рисунок 2.20 – Зависимость среднего размера зерна *d* и относительной плотности керамики р/р₀ от энергии ЭЛС: 1 – размер зерна керамики; 2 – относительная плотность

Одна из причин возникновения такого слоя может быть связана с зарядкой поверхности порошка, из которого изготовлен компакт [17]. За счет кулоновской силы отталкивания сближение

частиц порошка при облучении может быть затруднено. При этом следов расслоения или откола такого слоя не обнаруживается.

Кроме того, размер указанного слоя и глубина индентирования при измерении упругопластических свойств и твердости показывают, что его прочностные свойства сравнимы со свойствами беспористой основы.



Рисунок 2.21 – Изображения поверхностной пористой структуры на сколе керамики YSZ, спеченной методом ЭЛС: на правом рисунке обозначен линейный размер *X* пористого слоя

Обнаруженное образование на высокоплотной керамике тонкого пористого слоя, имеющего прочную связь с основой, позволяет рассматривать процесс ЭЛС в качестве способа получения биосовместимой диоксидциркониевой керамики, для которой наличие такой поверхностной структуры субмикрокристаллической керамики для кардинального повышения ее биоактивности в настоящее время пытаются создать уже на спеченных образцах [18].

2.2. Спекание алюмооксидной керамики

В качестве объекта спекания использовались образцы алюмооксидной керамики в виде дисков (таблеток) диаметром 14 мм, толщиной 3–3,5 мм и весом 1,28–1,52 г, изготовленные методом прессования из гранулированного порошка оксида алюминия в фазе корунда. В состав исходного порошка входило не менее 98 % оксида алюминия в виде смеси двух фракций, отличающихся размером зерен, 96 % порошка составляла фракция с размером частиц порядка 1 мкм, оставшиеся 4 % представлял собой порошок с размером частиц до 0,1 мкм. В составе присутствовали также примеси оксидов магния и кремния. Давление прессования составляло 500 МПа.

Успешность применения спекания с использованием облучения электронными пучками двух противоположных сторон образцов циркониевой керамики позволила провести спекание керамики на основе оксида алюминия. Типичная временная зависимость температуры поверхности облучаемого образца в процессе спекания представлена на рисунке 2.22.



Рисунок 2.22 – Типичная диаграмма нагрев-выдержка-охлаждение спекаемого образца

Температурные режимы процесса спекания и параметры керамических компактов до и после электронно-лучевого спекания отображены в таблице 2.2.

После спекания геометрические размеры образцов уменьшились (рисунок 2.23). Результаты, представленные в таблице 2.2, свидетельствуют об уплотнении керамического материала после электронно-лучевого воздействия, что служит косвенным подтверждением прохождения процесса спекания. Наибольшее значение плотности было получено при температуре спекания 1400 °С и сорокаминутной выдержке. Таблица 2.2 – Сводная таблица параметров образцов и режимов спекания двумя пучками алюмооксидной керамики

Номер образца	Температура выдержки, °С	Время выдержки, мин	Плотность до спекания, г/см ³	Плотность после спекания, г/см ³			
1		20	2,686	3,318			
2	1350	40	2,767	2,953			
3		60	2,520	3,19			
4		20	2,556	3,153			
5	1400	1400 40		3,308			
6		60	2,658	3,279			
7		20	2,618	3,277			
8	1450	40	2,574	2,796			
9		60	2,631	2,749			
<i>Примечание</i> . Рабочий газ – воздух							

Визуальный осмотр не обнаружил наличия какой-либо деформации спеченных образцов – керамические диски усаживались равномерно, что еще раз подтверждает необходимость использования двухстороннего облучения при электронно-лучевом спекании.



Рисунок 2.23 – Образцы неспеченной (1) и спеченной (2) керамики: *а* – вид сверху; *б* – вид сбоку

Исследование зеренной структуры поперечного скола такой керамики с помощью растровой электронной микроскопии позво-

лило определить, что повышение интегральной энергии воздействия электронного пучка в процессе облучения с 1 до 1,5 МДж приводит к росту зерен до размеров порядка 5 мкм (рисунок 2.24).



Рисунок 2.24 – Микрофотография скола образца: *а* – интегральная энергия 1 МДж, температура 1000 °C; *б* – интегральная энергия 1,5 МДж, температура 1100 °C

2.3. Особенности спекания керамики на основе карбида кремния

Бескислородная керамика на основе карбида кремния отличается повышенной механической прочностью и износостойкостью при высоких температурах, обладает достаточно низким коэффициентом термического расширения, химической инертностью, биосовместимостью, коррозионной стойкостью, устойчивостью к радиационным воздействиям, хорошими показателями твердости и теплопроводности [19–21]. Керамика на основе карбида кремния требует высоких температур, а спекание без добавок при 2150–2200 °C не позволяет получать беспористые изделия как из-за низких коэффициентов диффузии, так и высокой летучести SiC при этих температурах. Таким образом, снижение температуры спекания SiC керамики является актуальной задачей. Особенности спекания керамики на основе карбида кремния представлены в данном разделе.

Образцы SiC были подготовлены одноосным прессованием при давлении 160–800 МПа при комнатной температуре. Средний размер частиц порошка составлял 100 мкм. Температура спекаемого образца, определяемая пирометром, менялась в пределах 1700–2000 °C. Каждый образец постепенно нагревался электронным пучком со скоростью 50 °C в минуту до температуры спекания, после чего производилась выдержка в течение 10 мин при неизменной температуре. Затем образец постепенно остужался, скорость остывания составляла также порядка 50 °C в мин.

Параметры образцов и режимы спекания SiC-керамики представлены в таблице 2.3. Рабочий газ – воздух, давление 6–10 Па. Спекание проводилось двумя пучками. Нагрев – от 30 до 40 мин, выдержка – 10 мин, остывание – 20–30 мин.

Номер образца	Температура выдержки, °С	Время выдержки, мин	Вес до спекания, г.	Вес после спекания, г	Толщина до спекания, мм	Толщина после спекания, мм	Диаметр до спекания, мм	Диаметр после спекания, мм	Плотность после спекания, г/см ³
1	1950	10	0,881	0,540	2,81	2,5	14,38	14	1,39
2	1900	10	0,881	0,530	2,77	2,3	14,47	13,9	1,51
3	1800	10	0,884	0,667	2,69	2,55	14,39	14,25	1,63
4	1700	10	0,875	0,713	2,76	2,65	14,41	14,2	1,7
5	1850	10	0,908	0,627	2,98	2,8	14,39	14	1,46

Таблица 2.3 – Параметры образцов до и после спекания

Геометрические размеры спеченных образцов взяты усредненные, так как после спекания образцы имеют овальную форму. Толщина на периферии и в центре образцов различна.

В отличие от кислородосодержащих керамик при спекании керамики на основе карбида кремния было обнаружено снижение плотности SiC (рисунок 2.25).

Средняя плотность на всех образцах до спекания была 1,9 г/см³. Низкая плотность означает существование пористой микроструктуры. Снимки, сделанные в сканирующем микроскопе (рисунок 2.26), подтверждают это предположение.



Рисунок 2.25 – Зависимость средней плотности ρ керамики SiC от температуры *T* при спекании электронным пучком. Продолжительность спекания 10 мин



Рисунок 2.26 – Структура керамики SiC при изотермической выдержке: 1700 °C (*a*); 1800 °C (*б*); 1850 °C (*b*); 1900 °C (*c*)

Еще одно отличие в поведении керамики SiC заключается в существенной радиальной неоднородности спеченного материала.

В средней части образца наблюдается плавление и перекристаллизация (рисунок 2.27,*a*), тогда как в окружающей ее зоне перед началом спекания (рисунок 2.27,*б*) этого нет. Известно, что при температуре 1700 °С удельное сопротивление карбида кремния составляет 0,05 Ом·м, то есть в пять раз выше, чем, например, оксида циркония (0,01 Ом·м). Для исходных образцов абсолютные значения кратно выше. Это может означать, что ток, протекающий по облученному образцу, может обеспечить дополнительный джоулев нагрев, отличающийся для различных материалов. Ток, распространяющийся от центра к периферии, может стать причиной неравномерного распределения температуры, что в конечном счете приводит к неоднородности свойств.



Рисунок 2.27 – Изображение структуры спеченной керамики SiC: a – центральная область; \overline{o} – периферийная область (T = 1700 °C)

С протеканием тока связана еще одна особенность электронно-лучевого спекания керамики на основе карбида кремния. По мере нагрева спекаемого керамического образца возможно появление заметной электропроводности, что при заземленном держателе образца должно обеспечить стекание заряда, вносимого электронным пучком. При достижении достаточно высоких температур не исключена и термоэлектронная эмиссия с поверхности керамики, которая обеспечивает дополнительный источник снятия отрицательного заряда. Далее представлены результаты экспериментов по определению условий, в которых реализуется тот или иной механизм зарядовой компенсации керамики, обрабатываемой электронным пучком.

Эксперименты проводились на установке (рисунок 2.28), оснащенной форвакуумным плазменным источником электронов 1. Более подробно электродная система и конструктивные особенности электронного источника, а также его параметры и характеристики описаны ранее.



Рисунок 2.28 – Схема экспериментальной установки (вид сверху)

Ускоренный электронный пучок 2 фокусировался магнитной линзой и наводился на обрабатываемую мишень с помощью магнитной системы отклонения пучка 3. Образец 4 карбида кремния скомпактирован из порошка (размер частиц 0,6–2,6 мкм) с трехпроцентным массовым содержанием нанопорошка (размер частиц 70–110 нм). Одноосное прессование проводилось при давлении 318 МПа без использования пластификаторов или связок. Образец помещался в держатель 5, обеспечивающий электрическую изоляцию образца от тепловых экранов 6. Для надежного электрического контакта образца 4 с прижимным болтом 7 на обратную поверхность образца термическим испарением был осажден слой меди 8 толщиной 1–2 мкм. Узел держателя с керамическим образцом закрывался защитным металлическим экраном 9. Измерение токов

осуществлялось амперметром, включенным в соответствующий участок цепи. Температура обрабатываемой электронным пучком поверхности образца измерялась пирометром 10 марки RAYTEK 1MH.

Экспериментальная система помещалась в вакуумную камеру 11, откачиваемую механическим форвакуумным насосом Вос Edwards 80M. Процесс нагрева и спекания керамического образца осуществлялся при давлении рабочего газа (воздуха) 6 Па плавным увеличением ускоряющего напряжения с 5 до 11 кВ и тока пучка с 10 до 100–150 мА.

На рисунке 2.29 представлена зависимость измеряемого в цепи держателя тока *I* через спекаемый керамический образец от температуры *T* его поверхности.



Рисунок 2.29 – Зависимость тока в цепи держателя образца от температуры (ускоряющее напряжение 5–11 кВ; ток пучка 10–150 мА)

Явно выделяются два участка зависимости. В начальной области первого участка при $T \le 1300$ °C ток через образец практически равен нулю. Дальнейшее повышение температуры вызывает появление тока в цепи держателя образца и его заметный рост. Скорее всего, наблюдаемый рост тока связан с возрастанием электрической проводимости спекаемой керамики. Второй участок кривой (см. рисунок 2.29) соответствует температурам свыше

1650 °С. С ростом T ток уменьшается и при дальнейшем увеличении температуры изменяет знак. Наиболее вероятной причиной наблюдаемой на втором участке зависимости тока через керамический образец от температуры является термоэлектронная эмиссия с поверхности образца.

О тепловой природе тока свидетельствует его достаточно медленный (в течение 4–5 с) спад через образец после выключения электронного пучка (рисунок 2.30).



Аргументом в пользу термоэлектронной эмиссии служит линейный характер зависимости $\ln(I/T^2)$ от 1/T, приведенной на рисунке 2.31 и отражающей связь плотности тока *j* и температуры *T* катода по известной формуле Ричардсона – Дэшмана [22]:

$$j = CT^2 \exp\left(-\frac{A}{kT}\right),\tag{2.6}$$

где C – константа, $A \cdot M^{-2} \cdot K^{-2}$; j – плотность тока, A/M^2 ; k – постоянная Больцмана, Дж/К; A – работа выхода материала катода, Дж.

Определенная по наклону прямой работа выхода *А* оказалась равной 2,7 эВ.

Для исследуемого материала наиболее вероятен активационный механизм проводимости [23], описываемый формулой

$$j = B \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right),\tag{2.7}$$

где ΔE – ширина запрещенной зоны, Дж.

Экспериментальная зависимость ln I от 1/T (рисунок 2.31) близка к линейной, что позволяет оценить ширину запрещенной зоны ΔE , величина которой составила 1,6 эВ. Следует отметить, что полученное из эксперимента значение работы выхода близко к табличному для монокристаллического карбида кремния (2,9 эВ) [24], в то время как ширина запрещенной зоны заметно отличается от табличной (4,5 эВ). Указанное отличие может быть связано с различиями в структуре кристаллического карбида кремния и скомпактированного порошка.



Рисунок 2.31 – Температурные зависимости тока через спекаемый образец в разных диапазонах температур: 1 – 800–1300 °C; 2 – 1650–1900 °C

Приведенные результаты дают основания к утверждению о влиянии электропроводности и термоэлектронной эмиссии на процессы компенсации заряда при облучении диэлектрических материалов электронным пучком. Не исключено, что рост электропроводности и протекание тока через компакт карбида кремния при
электронно-лучевом спекании является также причиной наблюдаемых отличий в структуре и свойствах материала по сравнению со спеканием в печи [25].

Литература к разделу 2

1. Шевченко В.Я. Техническая керамика / В.Я. Шевченко, С.М. Баринов. – М. : Наука, 1993. – 187 с.

2. Anisimov A.G. Conditions of powder synthesis and sintering using an electric-pulse method / A.G. Anisimov, V.I. Mali // Proc. IV International Scientific-practical conf. Research, Development and Applications of High Technologies in Industry. – 2007. – Vol. 10. – P. 83–87.

3. Field-Assisted Sintering Technology / Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology / O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann // Advanced Engineering Materials. – 2014. – Vol. 16, N 7. – P. 830–849.

4. Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review / R. Chaim, M. Levin, A. Shlayer, C. Estournes // Advances in Applied Ceramics. – 2008. – Vol. 107, N 3. – P. 159–169.

5. Yang D. Enhanced Sintering Rate of Zirconia (3Y-TZP) Through the Effect of a Weak dc Electric Field on Grain Growth / D. Yang, R. Raj, H. Conrad // J. Am. Ceram. Soc. -2010. - Vol. 93, N 10. - P. 2935-2937.

6. Direct laser sintering of silica sand / Y. Tang, J.Y.H. Fuh, H.T. Loh, Y.S. Wong, L. Lu // Materials and Design. -2003. - Vol. 8, N 24. - P. 623–629.

7. Пат. 2162457 Российская Федерация, МПК С04В35/468, С04В35/64. Способ изготовления полупроводниковой керамики на основе титаната бария / Зарапин В.Г., Васильева Л.В., Лугин В.Г., Башкиров Л.А., Жарский И.М. – № 99110819/03 ; заявл. 13.05.1999 ; опубл. 27.01.2001, Бюл. № 3.

8. Анненков Ю.М. Технология получения оксидной нанокерамики методами высокоинтенсивного воздействия / Ю.М. Анненков, А.С. Ивашутенко // Известия вузов. Сер. Физика. – 2011. – Т. 54, № 1/2. – С. 37–39.

9. Лыков А.В. Теория теплопроводности / А.В. Лыков. – М. : Высшая школа, 1967. – 600 с.

10. Хасанов О.Л. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева. – Томск : Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2008. – 212 с.

11. Пат. 148124 Российская Федерация, МПК С04В 35/64 (2006.01). Держатель образцов для электронно-лучевого спекания непроводящей керамики / Климов А.С., Зенин А.А., Окс Е.М. – № 2014126025/03 ; заявл. 26.06.2014 ; опубл. 27.11.2014, Бюл. № 33.

12. Пат. 158153 Российская Федерация, МПК С04В 35/64 (2006.01), Н01Ј 37/20 (2006.01). Приспособление для размещения спекаемых компактов / Климов А.С., Зенин А.А., Окс Е.М. – № 2015120904/03 ; заявл. 1.06.2015 ; опубл. 20.12.2015, Бюл. № 35.

13. Пат. 159299 Российская Федерация, МПК H01G 4/12 (2006.01), С23С 14/00 (2006.01). Приспособление для размещения спекаемого компакта / Климов А.С., Зенин А.А., Окс Е.М. – № 2014147948/07 ; заявл. 27.11.2014 ; опубл. 10.02.2016, Бюл. № 4.

14. Пат. 165959 РФ, МПК С04В 35/64 (2006.01), H01J 37/20 (2006.01). Устройство крепления прессованных образцов непроводящей керамики для электронно-лучевого спекания / Климов А.С., Казаков А.В., Зенин А.А., Окс Е.М. – № 2016114845/03; заявл. 15.04.2016; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 31.

15. Казаков А.В. Электронно-лучевой синтез диоксидциркониевой керамики / А.В. Казаков, А.С. Климов, А.А. Зенин // Доклады ТУСУР. – 2012. – Т. 2, № 26. – С. 186–189.

16. Lower sintering temperature of nanostructured dense ceramics compacted from dry nanopowders using powerful ultrasonic action / O. Khasanov, U. Reichel, E. Dvilis, A. Khasanov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2011. – Vol. 18. – P. 082004.

17. Потенциал диэлектрической мишени при ее облучении импульсным электронным пучком в форвакуумной области давлений / В.А. Бурдовицин, А.В. Медовник, Е.М. Окс, Е.В. Скробов, Ю.Г. Юшков // ЖТФ. – 2012. – Т. 82, № 10. – С. 103–108.

18. Всероссийский интеллектуальный форум – олимпиада по нанотехнологиям: лекции [Электронный ресурс] // Нанотехнологическое сообщество «Нанометр». – Режим доступа: http://www.nanometer.ru/lecture.html (дата обращения: 21.02.16).

19. Watari K. High Thermal Conductivity Non-Oxide Ceramics / K. Watari // J. Ceram. Soc. Jpn. – 2001. – Vol. 109, N 1265. – P. 7–16.

20. Jang B.K. Influence of microstructure on the thermophysical properties of sintered SiC ceramics / B.K. Jang, Y. Sakka // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 463, N 1. – C. 493–497.

21. Riedel R. Handbook of Ceramic Hard Materials / R. Riedel. – Wiley: VCH, 2000. – P. 683.

22. Добрецов Л.Н. Эмиссионная электроника / Л.Н. Добрецов, М.В. Гомоюнова – М. : Наука, 1966. – 564 с.

23. Стильбанс Л.С. Физика полупроводников / Л.С. Стильбанс. – М. : Советское радио, 1967. – 451 с.

24. Properties of silicon carbide / ed. by G.L. Harris. – London: United Kingdom: IEEE, 1995. – N 13. – 282 pp.

25. Sintering of oxide and carbide ceramics by electron beam at forevacuum pressure / E. Dvilis, O. Tolkachev, V. Burdovitsin, A. Khasanov, M. Petyukevich // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 116. – P. 012029.

3. МОДИФИКАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ В ФОРВАКУУМНОМ ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ

Импульсная электронно-лучевая модификация материалов относится к процессам воздействия концентрированными потоками энергии и состоит в быстром нагреве и последующем охлаждении тонкого поверхностного слоя [1]. Несмотря на то что толщина оплавленного поверхностного слоя не превышает нескольких микрометров, реальная протяженность модифицированного слоя оказывается существенно выше. Именно благодаря этой замечательной особенности при обработке металлов импульсным электронным пучком удается достичь существенного улучшения твердости и коррозионной стойкости поверхности [2, 3]. До последнего времени номенклатура материалов, подвергающихся электронно-лучевой импульсной обработке, ограничивалась металлами, сплавами и другими материалами с заметной проводимостью. Расширение области промышленного применения непроводящих материалов, в частности полимеров и высокотемпературных керамик, обусловило необходимость качественного улучшения их поверхностных свойств. Использование импульсных электронных пучков представляется одним из наиболее привлекательных методов решения этих задач.

В работах [4, 5] продемонстрирована возможность модификации (структурирования) поверхности металлокерамических и керамических материалов сильноточными низкоэнергетичными (до 25 кэВ) импульсными электронными пучками в диапазоне давлений $p = 10^{-2} - 10^{-1}$ Па, а в [6, 7] показана возможность обработки

полимеров электронным пучком с энергией 10 кэВ и плотностью тока 100 нА/см² в высоком вакууме ($p = 10^{-5}$ Па). Однако в этих работах процесс зарядки диэлектрической мишени не контролировался и дополнительные меры для компенсации заряда, повидимому, не предпринимались. Это означает, что пучковые электроны могли терять значительную долю энергии, что, безусловно, следует учитывать при рассмотрении влияния электронного пучка на поверхность диэлектрика.

3.1. Компенсации заряда мишени при импульсной электронно-лучевой обработке

В разделе 1 были представлены результаты по измерению потенциала изолированной металлической мишени при обработке непрерывным электронным пучком в форвакуумном диапазоне давлений. В этом разделе рассмотрены особенности компенсации заряда на поверхности диэлектриков и металлов при импульсной электронно-лучевой обработке в форвакууме.

Исследование воздействия импульсного электронного пучка на изолированную металлическую мишень, как и в случае использования непрерывного электронного пучка [8], может быть выбрано в качестве модельного эксперимента для изучения процессов электронно-лучевой обработки непроводящих материалов. Привлекательность такого подхода обусловлена возможностью прямого измерения потенциала на поверхности изолированной мишени, а следовательно, и оценки энергии электронов, достигающих этой поверхности. Переход в импульсный режим работы источников электронов предполагает существенное повышение тока электронного пучка. В этом случае следует ожидать и соответствующего повышения абсолютного значения потенциала изолированной мишени при воздействии электронного пучка.

На рисунке 3.1 приведена схема для исследования взаимодействия импульсного электронного пучка с изолированной металлической мишенью в форвакуумном диапазоне давлений [9, 10]. Для генерации импульсного электронного пучка 1 использовался форвакуумный источник электронов 2, подробно описанный в работе [11]. Измерение потенциала ф изолированного коллектора 3 производилось при помощи резистивного делителя HVP-15HF, размещенного снаружи вакуумной камеры 4. Концентрация пучковой плазмы оценивалась по току насыщения на ионной ветви плоского измерительного электрода 5 размером 70 × 70 мм.



Рисунок 3.1 – Схема эксперимента по изучению процесса компенсации заряда

На измерительный электрод подавалось напряжение смещения U_p , а ток I_p электрода регистрировался с помощью резистора, подключенного к осциллографу Tektronix TDS 2004B.



Рисунок 3.2 – Схема измерения энергии пучка: 1 – медная пластина; 2 – терморезистор Для измерения энергии, приносимой на коллектор электронным пучком, использовался калориметр, представляющий собой медную пластинку толщиной 1 мм, закрепленную на терморезисторе КТМ-8 (рисунок 3.2).

Измерения тока коллектора со смещением проводились по схеме, представленной на рисунке 3.3.

На рисунке 3.4 показана зависимость тока коллектора электронного пучка от его потенциала [9, 10]. Как и следовало ожидать, при увеличении положительного смещения наблюдается рост тока, что обусловлено собиранием на коллектор электронов плазмы. Отрицательная ветвь характеристики содержит участок насыщения, на котором полный ток остается электронным.



Рисунок 3.3 – Схема измерения тока коллектора: 1 – электронный пучок; 2 – плазменный источник электронов; 3 – металлический коллектор; 4 – вакуумная камера



как функция потенциала коллектора $U_c (U_a = 10 \text{ кB}; p=8 \text{ Па}; S_c=500 \text{ см}^2)$

Это отражает тот факт, что ионов пучковой плазмы недостаточно для компенсации заряда, приносимого на коллектор электронным пучком. Вольтамперная характеристика измерительного электрода (рисунок 3.5) содержит четко выраженный участок насыщения на ионной ветви. При этом, как видно из рисунка 3.5, величина тока насыщения, а следовательно, и соответствующая ионному току плотность плазмы в случае изолированного коллектора примерно в два раза выше, чем при заземленном коллекторе.

Анализ типичных осциллограмм эволюции потенциала изолированного коллектора, а также импульсов токов разряда, эмиссии и измерительного электрода, приведенные на рисунке 3.6 [10], позволяют отметить ряд обстоятельств. Во-первых, формы импульсов разрядного тока I_d и тока I_e в цепи питания ускоряющего промежутка практически одинаковы, во-вторых, ток на ионной ветви измерительного электрода, находящегося под отрицательным потенциалом по отношению к стенкам вакуумной камеры, нарастает в течение ~10 мкс, оставаясь затем неизменным до окончания импульса.



Рисунок 3.5 – Зависимость тока I_p измерительного электрода от напряжения смещения U_p для заземленного (1) и изолированного (2) коллектора ($U_a = 10 \text{ kB}; p=8 \text{ Па}; I_e = 2,2 \text{ A}; S_c = 500 \text{ см}^2$)



Рисунок 3.6 – Типичные осциллограммы: 1 – ток эмиссии I_e (2 А/дел); 2 – потенциал изолированного коллектора φ (1000 В/дел); 3 – ток разряда I_d (4 А/дел); 4 – ток измерительного электрода I_p (5 мА/дел); U_a =10 кВ, p=8 Па, S_c =500 см², 5 мкс/дел

Потенциал коллектора испытывает резкий скачок в первую микросекунду до 2–3 кВ, а затем – плавный спад в 1,5–2 раза. Отмеченное поведение потенциала коллектора указывает на то, что механизм компенсации электронного заряда коллектора обусловлен процессами, протекающими в течение достаточно продолжительного (несколько микросекунд) времени. Установившееся к концу импульса значение потенциала ф изолированного коллектора возрастает с увеличением тока пучка и с уменьшением площади коллектора (рисунки 3.7, 3.8) [9, 10].

На основании экспериментальных результатов механизм компенсации отрицательного заряда электронного пучка на изолированной мишени может быть представлен следующим образом [9, 10]. В начале импульса тока ускоренный электронный пучок заряжает коллектор до таких высоких отрицательных значений потенциала, при которых в объеме вакуумной камеры между коллектором и заземленными стенками зажигается тлеющий разряд. Этот разряд поддерживается высоковольтным источником питания. Процесс токопереноса между изолированным коллектором и отрицательным полюсом источника питания осуществляется электронным пучком. В результате зажигания разряда плотность плазмы вблизи коллектора повышается (см. рисунок 3.5) и ионов из плазмы оказывается теперь достаточно для компенсации зарядки изолированной мишени ускоренным электронным пучком.



Рисунок 3.7 – Зависимости тока измерительного электрода $I_p(a)$ для заземленного (1) и оторванного (2) коллектора и потенциала φ изолированного коллектора (δ) от тока эмиссии I_a . Площадь коллектора $S_c = 500 \text{ см}^2$



Рисунок 3.8 – Зависимости тока измерительного электрода $I_p(a)$ для заземленного (1) и оторванного (2) коллектора и потенциала φ изолированного коллектора (δ) от тока эмиссии I_a . $S_c=250$ см²

Количественные оценки наблюдаемых зависимостей могут быть проведены на основе следующих простых соображений [9, 10]. Пусть n_0 – концентрация плазмы, создаваемой электронным пучком при заземленном коллекторе. Очевидно, что эта величина зависит от тока пучка. При этом, как показывают исследования [12], эта зависимость нелинейная. Положим $n_0 = A \cdot I_b^{0,5}$, где A – постоянный для заданного давления газа коэффициент. В случае

изолированного коллектора или диэлектрической мишени облучаемая поверхность приобретает отрицательный потенциал ф. Между плазмой и поверхностью формируется слой пространственного заряда, падение напряжения на котором практически равно ф. По сути дела, система – облучаемая поверхность и стенка вакуумной камеры – становится разрядным промежутком. Ускоренные в слое ионы, попадая на коллектор, выбивают из него электроны. Вклад в электронный поток с коллектора может вносить и вторичная электронно-электронная эмиссия, а также упруго отраженные электроны пучка. Однако, как следует из представленных далее калориметрических измерений, практически вся энергия электронного пучка высаживается на коллекторе. Поэтому доля упруго отраженных от коллектора электронов пучка достаточно мала. Эмитируемые поверхностью коллектора электроны набирают энергию в слое и затем растрачивают ее на ионизацию и возбуждение газовых молекул, поддерживая тем самым необходимую концентрацию *п* плазмы. Базовым соотношением может служить равенство нулю полного тока на облучаемую поверхность

$$I_i - I_b + I_{\gamma b} + I_i = 0, \qquad (3.1)$$

где I_i , I_b , $I_{\gamma b}$, $I_{\gamma i}$ – токи ионов из плазмы, электронов пучка, электронно-электронной эмиссии, а также ионно-электронной эмиссии соответственно. Слагаемые левой части равенства (3.1) могут быть представлены следующим образом: $I_i = en_{\Sigma}v_iS_c$, где n_{Σ} – полная концентрация плазмы; v_i – скорость ионов; S_c – площадь коллектора; $I_{\gamma b} = \gamma_e I_b$, $I_{\gamma i} = \gamma_i I_i$, где γ_e , γ_i – коэффициенты электронно-электронной и ионно-электронной эмиссии. Подставляя эти величины в выражение (3.1), получаем

$$(1+\gamma_i)en_{\Sigma}v_iS_c = (1-\gamma_e)I_b.$$
(3.2)

Полагаем $n_{\Sigma} = n_0 + n$, где n – концентрация плазмы, создаваемой за счет разряда между облучаемой поверхностью и стенкой камеры. Для оценки n сделаем допущение о том, что электроны, возникшие вследствие электронно-электронной и ионно-электронной эмиссии, полностью растрачивают энергию, приобретенную в слое, на ионизацию газа. Тогда величина *n* может быть найдена из соотношения баланса

$$\frac{I_{\gamma b} + I_{\gamma i}}{e} \cdot \frac{\varphi}{W_i} = n v_i S_p , \qquad (3.3)$$

где W_i – энергия (в потенциальных единицах), затрачиваемая на образование одной ионно-электронной пары; S_p – площадь поверхности плазмы, с которой она теряет ионы. Подставляя в формулу (3.3) выражения для токов и разрешая ее относительно *n*, получаем

$$n = \frac{\varphi \gamma_e I_b}{e v_i (W_i S_p - \gamma_i S_c \varphi)}.$$
(3.4)

Подставляя формулу (3.4) в выражение (3.2) и разрешая ее относительно φ , получаем выражение, удобное для анализа:

$$\varphi = \frac{W_i S_p}{\frac{\gamma_e I_e}{ev_i} \cdot \frac{1}{\frac{(1 - \gamma_e)I_b}{(1 + \gamma_i)ev_i S_c} - AI_b^{0,5}} + \gamma_i S_c}$$
(3.5)

Расчетные кривые представлены на рисунке 3.9 при следующих значениях параметров [10]: $W_i = 36$ B; $S_p = 0.5$ м²; $\gamma_e = 0.1$; $\gamma_i = 0.1$; $v_i = 2.9 \cdot 10^3$ м/с; $A = 5.4 \cdot 10^{16}$ м⁻³A^{-0.5}.

Абсолютные значения потенциала φ удовлетворительно совпадают с экспериментальными значениями, несмотря на простоту модели. Формула (3.5) правильно описывает наблюдаемые зависимости φ от тока пучка и площади S_c коллектора. Вместе с тем расчет дает более сильную, чем в эксперименте, зависимость φ от S_c .

На рисунке 3.10 представлена зависимость энергии пучка, выделяемой за один импульс, от ускоряющего напряжения для заземленного и изолированного коллектора. Отсутствие различий между энергией, вносимой пучком при различных режимах включения коллектора, позволяет сделать вывод, что рост потенциала коллектора прекращается за счет потока ионов, а не вследствие отражения электронов.



Рисунок 3.9 – Потенциал φ изолированного коллектора как функция тока I_e эмиссии для различной площади S_c коллектора: 1, 3 – 250 см²; 2 – 500 см²; 4 – 300 см²; 1, 2 – эксперимент, 3, 4 – расчет (U_a =10 кВ, p=8 Па)



Рисунок 3.10 – Энергия *Q*, выделяемая за один импульс, от ускоряющего напряжения *U_a*, для заземленного (1) и изолированного (2) коллектора

Результаты проведенных экспериментов [9, 10] дают убедительные основания полагать, что при обработке электронным пучком изолированной мишени компенсация отрицательного заряда осуществляется положительными ионами, источником которых является плазма тлеющего разряда, который возникает между мишенью и заземленными стенками вакуумной камеры. Основная причина, обеспечивающая реализацию указанного механизма, – сравнительно высокое давление газа в рабочем объеме.

Однако модельный эксперимент по облучению изолированной металлической мишени импульсным электронным пучком не отражает особенностей обработки диэлектрических материалов. При электронном облучении металлического или иного проводящего объекта поведение приносимого пучком электрического заряда представляется вполне очевидным, поскольку заряд либо стекает с объекта при его заземлении, либо сосредоточивается на поверхности, если этот объект изолирован. Совершенно иная ситуация возникает при облучении диэлектрического объекта, поскольку уже при энергиях в несколько килоэлектронвольт электроны внедряются на глубину нескольких микрометров и их дальнейшее поведение определяется подвижностью, а также напряженностью электрического поля в поверхностном слое. Процесс релаксации заряда электронного пучка в поверхностном слое диэлектрика является одним из факторов, определяющих, наряду с зарядовой компенсацией ионами из пучковой плазмы, установившееся значение потенциала на поверхности, а следовательно, и реальное значение энергии электронов, воздействующих на эту поверхность. Поэтому определение установившегося потенциала на поверхности диэлектрика, облучаемого электронным пучком в области повышенных давлений, представляет научный интерес.

Поскольку прямые измерения потенциала на поверхности диэлектрика, облучаемого электронным пучком, практически невозможны, потенциал определялся двумя косвенными методами [13]: методом «конденсатора» и по результатам измерения энергии вторичных электронов, выбитых с поверхности диэлектрика. В экспериментах в качестве диэлектрического материала использовалась алюмооксидная керамика. Выбор данного материала для исследований связан прежде всего с широким применением этого материала в современной технике. Сущность метода «конденсатора» состоит в восстановлении потенциала на поверхности путем интегрирования измеренного тока зарядки и разрядки диэлектрика в переходных процессах при воздействии импульсного электронного пучка. Схема эксперимента представлена на рисунке 3.11 [13].



Рисунок 3.11 – Схема измерений потенциала коллектора методом «конденсатора»

Диэлектрическая пластина 3 размещена на металлическом держателе 4, заземленном через измерительный резистор 5. В течение времени зарядки поверхности диэлектрической пластины электронным пучком 2 по резистору 5 протекает электрический ток, приносящий на держатель 4 заряд, равный заряду на диэлектрической пластине и противоположный ему по знаку. Типичная осциллограмма сигнала *I* с резистора 5 при облучении пучком керамики толщиной 1 мм представлена на рисунке 3.12. На этой осциллограмме четко различимы участки накопления и стекания заряда. Интегрирование зависимости тока I(t), протекающего через измерительный резистор 5 с учетом его сопротивления, позволяет восстановить временную зависимость Q(t) накопления заряда в диэлектрике. При известной емкости структуры это дает возможность рассчитать потенциал поверхности диэлектрика. Определение емкости было произведено путем сравнения потенциала, измеренного по энергии вторичных электронов и по восстановлению Q(t). Метод тестировался на изолированном металлическом коллекторе. Как видно из осциллограмм, представленных на рисунке 3.13, потенциалы, измеренные двумя способами, удовлетворительно совпадают.



Рисунок 3.12 – Осциллограмма тока через измерительный резистор при импульсном электронном облучении. Ускоряющее напряжение 5 кВ; плотность тока пучка 1 А/см²; толщина керамической мишени 1 мм; длительность импульса пучка 125 мкс

Метод определения поверхностного потенциала керамической мишени по энергии вторичных электронов ранее использовался в [14]. Вместе с тем в отличие от [14] для определения энергии вторичных электронов в форвакуумном диапазоне давлений применялся не электростатический, а магнитный анализатор [13]. Необходимость такой замены вызвана сравнительно высоким давлением газа в камере, при котором возможно возникновение разряда между электродами электростатического анализатора. Схема

эксперимента приведена на рисунке 3.14 [13]. Импульсный электронный пучок 1 бомбардирует керамическую мишень 2. Вторичные электроны 3, выбитые пучком с мишени, ускоряются потенциалом, наведенным на поверхности керамики пучком, и, пройдя диафрагму 4, попадают в магнитный энергоанализатор 5, сигнал U которого регистрируется осциллографом.



Рисунок 3.13 – Измеренный потенциал изолированного металлического коллектора (1) и восстановленный потенциал керамического образца (2). Ускоряющее напряжение 5 кВ; плотность тока пучка 1 А/см²; толщина керамической мишени 1 мм; длительность импульса пучка 125 мкс



Рисунок 3.14 – Схема измерений энергии вторичных электронов с помощью магнитного энергоанализатора

Характеристика энергоанализатора, т.е. зависимость тока коллектора от тока магнитной отклоняющей системы, представляла

собой кривую с максимумом. Измерения осуществлялись по положению максимума этой характеристики. Калибровка энергоанализатора производилась при использовании металлической изолированной мишени. Замена металлической мишени на диэлектрическую при неизменных остальных условиях эксперимента позволяла произвести измерения как энергии вторичных электронов, так и потенциала, вносимого пучком на мишень. Для наблюдения за поведением заряда, инжектированного в диэлектрик, металлическая мишень закрывалась пластиной алюмооксидной керамики ВК100. Определение сигнала с резистора в этом случае позволяло оценивать заряд, накапливаемый в диэлектрике. Измерения потенциала керамики методом «конденсатора» и методом вторичных электронов дают удовлетворительное совпадение результатов в пределах 15 % от измеренной величины (рисунок 3.15) [13].



Рисунок 3.15 – Зависимость измеренных потенциалов ф от ускоряющего напряжения: изолированного металлической коллектора (1); диэлектрической пластины методом вторичных электронов (2) и методом «конденсатора» (3). Ток пучка 20 А; давление 4 Па; длительность импульса 225 мкс

В форвакуумной области давлений при облучении керамики непрерывным электронным пучком потенциал, наводимый на поверхности керамики, отрицателен, а его абсолютная величина оказывается много меньше ускоряющего потенциала источника. Для изолированной металлической мишени при ускоряющем напряжении (10-15) кВ в непрерывном режиме работы форвакуумного плазменного источника электронов из-за относительно небольшого значения тока пучка этот отрицательный потенциал не превышает нескольких сотен вольт [8], тогда как в импульсном режиме при существенно более высоких токах пучка он может достигать нескольких киловольт [11]. Компенсация зарядки мишени электронным пучком обеспечивается ионным потоком из плазмы. Компенсирующий ионный поток, в свою очередь, включает в себя ионы пучковой плазмы, образованной в пространстве дрейфа электронного пучка, а также ионы из плазмы разряда, возникающего во время прохождения пучка между отрицательно заряженной мишенью и заземленными стенками вакуумной камеры. В результате торможения электронов в слое пространственного заряда у поверхности мишени энергия, выделяемая электронным пучком на ее поверхности, несколько снижается. Но это уменьшение может быть частично или полностью скомпенсировано потоком ионов на мишень, которые ускоряются в этом слое пространственного заряда. Именно относительно малое значение отрицательного потенциала на поверхности мишени обусловливает возможность ее эффективной электронно-лучевой обработки в форвакуумной области давлений.

Так же как и для изолированной металлической мишени [9, 10, 15], абсолютная величина отрицательного потенциала на непроводящей керамической мишени возрастает с повышением тока пучка и ускоряющего напряжения (см. рисунок 3.15 и рисунок 3.16). В то же время в отличие от изолированной металлической мишени для керамики не обнаружено зависимости измеряемого потенциала от площади мишени [13]. Обратим также внимание на тот факт, что в равных условиях электронно-лучевого воздействия керамика приобретает больший отрицательный потенциал по отношению к потенциалу металлической мишени.

Увеличение давления газа снижает абсолютное значение отрицательного потенциала поверхности диэлектрической мишени

(рисунок 3.17) [13]. При давлении рабочего газа более 8 Па установившийся потенциал непроводящей керамической мишени не превышает 10% от величины ускоряющего напряжения, что исключает отражение электронов пучка от мишени отрицательным зарядом, вносимым на ее поверхность самим пучком.



Рисунок 3.16 – Зависимость потенциала диэлектрической пластины φ от тока пучка. Ускоряющее напряжение 13 кВ; давление 4 Па; длительность импульса 225 мкс



Рисунок 3.17 – Зависимость потенциала ф диэлектрической пластины от давления *p* газа. Ток пучка 20 А; ускоряющее напряжение 15 кВ; длительность импульса 225 мкс; частота повторения импульсов 1 Гц

Анализ механизма установления потенциала диэлектрической мишени может быть произведен на основе соображений, аналогичных тем, которые использовались в случае изолированной металлической мишени [9, 10]. Суть их сводится к следующему. Потенциал мишени оказывается установившимся при условии равенства нулю полного тока на мишень. Это достигается при условии, что ток электронов пучка становится равным току ионов из плазмы с учетом поправок на вторичные процессы (см. формулу 3.5).

Наблюдаемое в эксперименте [13] более высокое абсолютное значение отрицательного потенциала диэлектрической поверхности по отношению к потенциалу изолированной металлической мишени может быть объяснено меньшей площадью S_t мишени. В случае изолированной металлической мишени поверхностью, «принимающей» ионы, компенсирующие внесенный пучком отрицательный заряд, является вся поверхность мишени, тогда как для диэлектрической мишени эта поверхность ограничена областью с высоким отрицательным зарядом, примерно равной поперечному сечению пучка.

Отдельного обсуждения заслуживают осциллограммы тока в цепи зарядки – разрядки диэлектрической мишени (см. рисунок 3.12). Поскольку площади под соответствующими участками кривой представляют собой электрические заряды, накапливаемые в мишени и уходящие из нее, то при сравнении площадей получается, что внедренный в поверхность заряд оказывается примерно в два раза больше уходящего заряда. Поскольку от импульса к импульсу осциллограммы повторяют свою форму, то это может означать, что накопленный заряд успевает частично релаксировать за время импульса, а за полный разряд поверхности ответственны гораздо более медленные процессы, происходящие в промежуток между импульсами.

С целью получения представлений о механизмах релаксации внедренного заряда в [13] была предпринята попытка расчета поведения заряда с учетом возможных процессов. В качестве базового было взято уравнение полного тока:

$$\operatorname{rot}\vec{H} = \vec{j} + \vec{j}_{\text{bias}} + \vec{j}_b, \qquad (3.6)$$

где j, j_{bias} , j_b – плотности тока проводимости, тока смещения и тока инжектированных в поверхность электронов.

Применение к уравнению (3.6) оператора дивергенции дает выражение

$$\operatorname{div}\left(\vec{j}+\vec{j}_{\text{bias}}+\vec{j}_{b}\right)=0, \qquad (3.7)$$

что для одномерного случая означает независимость полного тока от пространственной координаты. Это дает основанияе для записи рабочего уравнения в виде

$$\varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} + j(x,t) + j_b(x,t) = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial E_L(t)}{\partial t}, \qquad (3.8)$$

где E(x,t) – напряженность электрического поля на поверхности мишени, а $E_L(t)$ – напряженность поля на обратной стороне диэлектрической мишени.

Предполагается, что инжектированный заряд распределяется равномерно в слое толщиной R, где R – средняя глубина пробега электронов в веществе.

Для этого j_h представляется в виде

$$j_b = \begin{cases} j_0 \left(1 - \frac{x}{R} \right), \ x < R, \\ 0, \ x > R, \end{cases}$$
(3.9)

где j_0 – плотность тока пучка на входе в поверхность керамики.

Плотность тока проводимости может быть представлена в виде

$$j(x,t) = \mu \rho E(x,t) + \sigma_{rad} E(x,t)$$
, (3.10)

где ρ и μ – плотность заряда в диэлектрике и его подвижность, σ_{rad} – радиационная проводимость диэлектрика.

Для упрощения записи уравнений и анализа их решений заряд электронов предполагается положительным. С учетом известного соотношения $\rho = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial x}$ уравнение принимает окончательный вид:

$$\frac{\partial E(x,t)}{\partial t} + \mu \frac{\partial E(x,t)}{\partial x} E(x,t) + \frac{\sigma_{\text{rad}}}{\varepsilon \varepsilon_0} E(x,t) + \frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} j_0 \left(1 - \frac{x}{R}\right) = \frac{\partial E_L(t)}{\partial t}.$$
 (3.11)

Для $E_L(t)$ может быть записано очевидное соотношение:

$$\frac{\partial E_L(t)}{\partial t} = \frac{j_0}{\varepsilon \varepsilon_0}.$$
(3.12)

Граничные условия можно определить как: E(x,0) = 0, поскольку в начальный момент времени заряд в диэлектрике отсутствует; E(0,t) = 0, так как обратная сторона диэлектрика примы-

кает к заземленному металлическому электроду; $\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial x}\Big|_{x=L} = 0$

из-за возможности стекания заряда на заземленной электрод. Для учета влияния компенсации внедренного заряда электронов зарядом ионов из плазмы были использованы следующие соображения. В отсутствие ионной компенсации стационарное распределение заряда в диэлектрике устанавливается за время, примерно равное 0,1 мкс, а время формирования плазмы разряда, возникающего между диэлектрической мишенью и заземленными стенками вакуумной камеры, составляет единицы микросекунд [10]. Это означает, что расчет распределения инжектированного заряда с учетом ионной компенсации следует начинать с распределения, полученного без учета ионов. Поскольку динамика формирования ионного слоя вблизи поверхности диэлектрической мишени не вполне ясна, то в настоящей работе было принято допущение мгновенного формирования такого слоя с концентрацией ионов, обеспечивающей равенство нулю полного тока на мишень.

Решение уравнения (3.11) производилось численно с использованием пакета программ Mathematica [16]. Распределение напряженности электрического поля в диэлектрике и распределение объемной плотности заряда в диэлектрике толщиной L = 1 мм для разных моментов времени от начала импульса тока пучка представлены на рисунках 3.18 и 3.19.



Рисунок 3.18 – Распределение напряженности электрического поля в диэлектрике по глубине для разных моментов времени от начала импульса тока пучка: 1 – 10 нс; 2 – 500 нс ($U_{vc\kappa} = 15 \text{ kB}$; $j_0 = 20 \text{ A/cm}^2$, L = 1 мм)



Рисунок 3.19 – Распределение объемной плотности заряда в диэлектрике по глубине для разных моментов времени от начала импульса тока пучка: 1 - 10 нс; 2 - 500 нс $(U_{yck} = 15 \text{ kB}; j_0 = 20 \text{ A/cm}^2, L = 1 \text{ мм})$ [13]

Полученные результаты могут быть прокомментированы следующим образом. На начальном этапе облучения диэлектрика, т.е. до появления ионной компенсации, напряженность поля на облучаемой поверхности остается равной нулю. Это обусловлено расположением на обратной стороне диэлектрика заземленной металлической пластины. По мере удаления от облучаемой поверхности напряженность поля нарастает. Инжектированный электронный заряд под действием этого поля «продвигается» в глубь диэлектрика, и при используемой плотности тока за время, равное примерно 0,1 мкс, устанавливается стационарное распределение заряда. Инжекция заряда прекращается из-за потенциала, приобретаемого облучаемой поверхностью. Однако часть заряда может либо накапливаться на обратной стороне диэлектрической мишени, либо, что более вероятно, стекать с нее на металлический электрод.

Таким образом, в форвакуумной области давлений в процессе облучения непроводящей керамики электронным пучком наводимый на ее поверхности отрицательный потенциал по абсолютной величине оказывается много меньше соответствующей энергии ускоренных электронов, что не может приводить к отражению электронов пучка от поверхности внесенным в нее зарядом. Абсолютная величина отрицательного потенциала, внесенного пучком на поверхность непроводящей керамической мишени, возрастает с увеличением тока пучка и ускоряющего напряжения электронного источника, но резко снижается с повышением давления рабочего газа. Инжектированные в керамику электроны оказываются способными распространиться на достаточно большую глубину (доли миллиметров) и оставаться в материале в течение времени, в несколько раз превышающего длительность импульса облучения. Появляющиеся при этом поля и потенциалы не вызывают электрического пробоя диэлектрика и не препятствуют «передаче» энергии от электронного пучка к облучаемой мишени.

3.2. Применение импульсных электронных пучков для обработки керамических материалов

Эффективная импульсная электронно-лучевая обработка диэлектриков реализуется лишь при создании условий для нейтрализации отрицательного заряда, накапливаемого на поверхности обрабатываемого изделия при его бомбардировке ускоренными электронами.

Поскольку, как было показано в предыдущем подразделе, в форвакуумном диапазоне давлений при облучении непроводящей мишени импульсными электронными пучками установившийся плавающий потенциал мишени не превышает десятой доли от величины ускоряющего напряжения, то это открывает возможность непосредственной импульсной обработки керамических материалов электронным пучком с заданной энергией.

Эксперименты по воздействию низкоэнергетичных импульсных электронных пучков на диэлектрики проводились на установке, схема которой представлена на рисунке 3.20.



Рисунок 3.20 – Схема экспериментальной установки для импульсной электронно-лучевой обработки диэлектриков

Генерация низкоэнергетичного широкоапертурного пучка осуществлялась с помощью форвакуумного импульсного источника электронов с плазменным катодом [18, 19]. Плазменный источник электронов 1 устанавливался на вакуумной камере 2, которая откачивалась механическим форвакуумным насосом 3. Рабочее давление p = 5-10 Па регулировалось непосредственным напуском рабочего газа (воздух, аргон) в вакуумную камеру. Электропитание плазменного источника осуществлялось с помощью импульсного блока питания разряда 4 и высоковольтного источника ускоряющего напряжения 5, обеспечивающего формирование электронного пучка 6. Электронный источник обеспечивал генерацию цилиндрического пучка с эмиссионной поверхности диа-метром 90 мм. Блок питания разряда позволял варьировать длительность импульсов тока τ_d в диапазоне от 30 до 1000 мкс с частотой следования импульсов v = 0,1-50 Гц. Высоковольтный источник обеспечивал ускоряющее напряжение $U_a = 0-15$ кВ. Плотность тока электронного пучка изменялась варьированием тока І_d разряда. Фокусировка электронного пучка собственным магнитным полем, а в некоторых случаях с помощью внешнего магнитного поля, обеспечивала плотность тока пучка вплоть до 20 А/см². Облучаемые диэлектрические образцы 7 размещались на специальном держателе 8, который устанавливался на систему перемещения. Для предотвращения попадания электронного пучка на необработанные образцы устанавливался защитный экран 9 с диаметром отверстия 30 мм.

Для обработки керамических материалов в экспериментах использовались импульсы с длительностью порядка 50 мкс при частоте их следования в единицы герц. Такой режим обработки не приводил к раскалыванию керамики из-за резкого нагрева и позволял легко измерять количество импульсов, число которых варьировалось от 50 до 500. Ускоряющее напряжение электронного источника поддерживалось постоянным и равным 15 кВ. Давление остаточного газа (воздуха) составляло 8–10 Па. При таких параметрах электронного пучка и величине остаточного давления установившийся за время импульса плавающий потенциал изолированной мишени хотя и оставался отрицательным, но по своей абсолютной величине не превышал 1–2 кВ, что составляло 10–15 % от величины ускоряющего напряжения.

В качестве тестируемого объекта использовались пластины толщиной 1 мм из керамики ВК95-1 на основе оксида алюминия. Морфология поверхности изучалась с помощью трехмерного бесконтактного профилометра Micro Measure 3D Station. Твердость измерялась микротвердомером Виккерса ZHV1-М. Сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM1000, а также оптические микроскопы MБС-10 и JJ-Optics Digital Lab были использованы для определения толщины модифицированного слоя.

Как показали эксперименты, обработка керамических пластин даже в режиме одиночных импульсов с плотностью энергии выше 10 Дж/см² приводила к растрескиванию пластин из-за возникающих термических напряжений. В связи с этим был выбран частотно-периодический режим облучения (1 Гц), в котором плотность энергии в импульсе 10 Дж/см² была определена как максимально допустимая. Результатом облучения керамики электронным пучком стало образование в приповерхностной области слоя со структурой, отличной от структуры исходного материала (рисунок 3.21) [20].



Рисунок 3.21 – Поперечный скол керамики, обработанной электронным пучком. Плотность энергии в импульсе 10 Дж/см²; общее количество импульсов 300

Толщина этого модифицированного слоя возрастала с увеличением числа импульсов (рисунок 3.22) [20]. Совокупность предварительных экспериментов дает основание утверждать, что толщина этого слоя увеличивается при увеличении ускоряющего напряжения, длительности импульса, частоты их следования и плотности тока в фокусе. При мощности в пучке ниже определенного значения слой исчезает. Указанные результаты позволяют идентифицировать этот слой как область плавления керамики при воздействии импульсного электронного пучка.



Рисунок 3.22 – Толщина переплавленного слоя керамики как функция числа импульсов: 1 – расчет (см. далее); 2 – эксперимент. Плотность энергии в импульсе 10 Дж/см²

Модифицированная поверхность керамики заметно сглаживалась (рисунки 3.23, 3.24) [20], что может указывать на оплавление острых пиков. Еще один результат состоит в повышении твердости приповерхностного слоя (рисунок 3.25) [18, 20]. Этот результат не относится к категории неожиданных, поскольку аналогичный эффект наблюдался, например, в работе [21] и объяснялся структурно-фазовыми изменениями при плавлении и последующей кристаллизации. Но поскольку плавление поверхностного слоя протекает за времена, много меньшие периода следования импульсов, то возрастание толщины модифицированного слоя с увеличением числа импульсов требует объяснения. С этой целью было проведено моделирование тепловых процессов в керамике при воздействии на ее поверхность ускоренного электронного пучка [20].



Рисунок 3.23. Профилограммы поверхности керамики до (*a*) и после (б) облучения. Плотность энергии в импульсе 10 Дж/см², число импульсов 100



Рисунок 3.24 – Профиль керамического образца до (*a*) и после (б) облучения

Поскольку модификация поверхности керамики вызвана тепловым действием электронного пучка, то при проведении моделирования целесообразно оценить характер распределения температуры в облучаемом образце как для одиночного импульса, так и для серии импульсов.



Рисунок 3.25 – Распределение микротвердости *Н* по глубине *х* образца. Плотность энергии в импульсе 10 Дж/см²; число импульсов 100

Задача решалась в одномерном приближении с учетом следующих допущений: импульс электронного тока имеет прямоугольную форму; энергия электронов E_0 соответствует ускоряющему напряжению.

Для распределения потерь энергии *Е* электрона по глубине *х* облучаемого материала использовалась аппроксимация [22]:

$$\frac{dE(x)}{dx} = -\frac{E_0}{R} \exp\left(-\frac{x}{R}\right),$$
(3.13)

где *R* – глубина, на которой теряется 99 % энергии электрона.

Величина R рассчитывалась с использованием полуэмпирического соотношения [23], основанного на методе Монте-Карло. С учетом приведенных допущений распределение удельной объемной энергии, вводимой в твердое тело в течение времени t одиночного импульса, определяется соотношением

$$E(x,t) = \frac{dE}{dx}\frac{j}{q}t, \qquad (3.14)$$

где j – плотность тока в пучке.

Распределение температуры рассчитывалось путем решения нестационарного уравнения теплопроводности с источником тепла

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \frac{\lambda}{C_{\nu}\rho} \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} + \frac{1}{C_{\nu}\rho} E_s(x,t) , \qquad (3.15)$$

где λ, *C_ν* и ρ – теплопроводность, объемная теплоемкость и плотность керамики.

Энергия E_s источника тепла представлялась в виде

$$E_{s}(x,t) = E_{b}(x,t) - E_{ph}(x,t),$$
 (3.16)

где $E_b(x,t)$ – энергия, приносимая пучком, а $E_{ph}(x,t)$ – энергия, затрачиваемая на фазовые переходы. В свою очередь E_{ph} может быть представлена выражением

$$E_{ph}(x,t) = L_m \cdot \beta \big(T(x,t) - T_m \big) + L_v \cdot \beta \big(T(x,t) - T_v \big), \qquad (3.17)$$

где L_m , T_m , L_v , T_v – скрытые теплоты и температуры плавления и испарения соответственно. Уравнение (3.15) решалось численно методом конечных разностей [24]. Весь диапазон температур разбивался на равные интервалы $\Delta T = 1$ К. Функция β равнялась нулю для всех $T \neq T_m$ и единице при $T = T_m$. Для использования этой функции был разработан специальный программный код.

Результаты расчетов [20] дали основания утверждать, что за время между импульсами в 1 с температура выравнивается по всему объему облучаемого образца, если его толщина порядка 1 мм. От импульса к импульсу эта температура возрастает примерно на единицы градусов. Таким образом, для каждого последующего импульса повышается уровень, от которого рассчитывается распределение температуры. Это обстоятельство и вызывает возрастание толщины переплавленной области. На рисунке 3.26 приведены рассчитанные температурные профили, которые устанавливаются после 100 и 500 импульсов соответственно. На каждой из кривых четко выделяются два участка, из которых левый описывает расплавленную, а правый – нерасплавленную область. Указанное обстоятельство дало возможность построить зависимость толщины расплавленной области от числа импульсов (кривая 1 на рисунке 3.22). Видно, что характер расчетной зависимости согласуется с экспериментальными результатами.



Рисунок 3.26 – Пространственное распределение температуры к концу последнего импульса при числе импульсов 100 (1) и 500 (2). Плотность энергии в импульсах одинаковая и равна 10 Дж/см²

Сопоставление экспериментальных и расчетных зависимостей указывает на целесообразность достижения необходимого эффекта воздействия в многоимпульсном режиме облучения с пониженной плотностью энергии в импульсе. Такой режим позволяет избежать механического разрушения образца, наблюдаемого из-за возникающих напряжений в случае одиночных импульсов с высокой плотностью энергии. Достигаемое значение температуры в приповерхностной области облучаемого объекта повышается по мере набора импульсов. В зависимости от выбранных параметров электронного пучка кривая распределения температуры по глубине к концу импульса оказывается либо монотонно спадающей, либо содержащей участки постоянной температуры, соответствующие фазовым переходам. Увеличение энергии в импульсе приводит не к возрастанию толщины расплавленной области, а к более резкому повышению температуры и, как следствие, к уносу вещества за счет испарения. Указанное обстоятельство позволяет сделать вывод о том, что для увеличения глубины модифицированной области предпочтительнее использовать увеличение количества импульсов, а не повышение энергии пучка в импульсе.

В другом цикле исследований использовались образцы керамики М7, массовый состав: Al₂O₃ - 94 %, 6 % - Fe₂O₃ (не более 0,08 %), CaCO₃, SiO₂, связка (парафин, воск), плотность 3.5 г/см³. Образцы имели форму дисков диаметром 25 мм и толщиной 3 мм. В экспериментах реализовывались два режима облучения [25], отличающиеся частотой повторения импульсов тока пучка f. В первом случае величина f была 1 импульс/с, во втором -1 импульс/мин. Выбор для второго случая столь продолжительного временного промежутка между импульсами был связан с необходимостью обеспечения условий для полного остывания обрабатываемого керамического образца в промежутке между импульсами тока пучка. Исследование морфологии поверхности образцов осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа высокого разрешения JSM-7500FA (JEOL), причем одновременно с помощью приставки энергодисперсионного элементного анализа проводилась оценка поверхностной сегрегации после электронно-лучевой обработки. Испарение керамики в процессе обработки импульсным электронным пучком изучалось взвешиванием образцов на аналитических весах до и после облучения

В таблице 3.1 приведены результаты взвешивания керамических образцов до и после обработки различным числом импульсов (ток эмиссии 50 А, ускоряющее напряжение 10 кВ, давление 4 Па). Как можно заметить, при числе импульсов, равном 10, и периоде следования 1 с уноса материала не наблюдается. Большее число импульсов облучения вызывает заметное снижение массы образца. Вместе с тем при увеличении периода следования импульсов до 60 с унос материала не зафиксирован даже при 100 импульсах облучения. Результаты измерения уноса массы керамики при частоте следования импульсов 1 Гц представлены в таблице 3.2 [25].

Таблица 3.1 – Масса керамических образцов до и после облучения

Номер образца	Период	Масса исходная,	Macca	Macca	Масса по-		
	следования		после 10	после 30	сле 100		
	импульсов,		импульсов,	импульсов,	импульсов,		
	с	1	Г	Г	Г		
1	1	4,125	—	_	4,080		
2	1	4,330	4,330	—	—		
3	60	4,240	—	—	4,240		
4	1	4,340	—	4,330	_		
Примечание. Ток эмиссии 50 А, ускоряющее напряжение 10 кВ, давле-							
ние 4 Па							

Таблица 3.2 – Унос массы керамических образцов в зависимости от числа импульсов при частоте их следования 1 Гц

Число импульсов	10	30	100
Унос массы, мг	0	10	45

Отсутствие уноса массы даже при 100 импульсах облучения и частоте следования импульсов ниже 1 импульса/мин подтверждает сделанный на основании расчетов в работе [21] вывод о решающей роли температуры всего образца, которая возрастает с увеличением числа импульсов пучка. Начиная с некоторого импульса пучка на поверхность керамики, ее поверхностный слой успевает прогреться до температуры, превышающей температуру испарения, что и вызывает унос вещества.

Снимки, выполненные в растровом микроскопе, позволяют проследить эволюцию трансформации поверхности керамики. Структура исходной поверхности керамики (рисунок 3.27) состоит из преимущественно равноосных зерен размером от 0,5 до 7 мкм и содержит полости, обеспечивающие остаточную пористость до
10 %. Облучение исследуемого материала электронным пучком при числе импульсов равном 10 и частоте их следования 1 Гц не приводит к уносу материала керамики за счет испарения, но существенным образом изменяет вид поверхности [25]. Она представляет собой застывший после расплавления слой (рисунок 3.28), причем на поверхности этого слоя обнаруживаются чешуйки размером порядка 100 мкм (рисунок 3.28,*a*).



Рисунок 3.27 – Поверхность исходной керамики. Увеличение: *a* – 200; *б* – 10000 раз



Рисунок 3.28 – Поверхность керамики, обработанная 10 импульсами. Плотность энергии в импульсе 10 Дж/см². Частота следования импульсов 1 Гц. Увеличение: *a* – 50; *б* – 5000 раз

Рассмотрение поверхности образцов при большем увеличении (рисунок 3.28, б) позволяет заметить в этих чешуйках существование плотно упакованных областей размером в единицы микрометров. Это дает основание к предположению о рекристаллизации после плавления исходных кристаллитов.

На поверхности образцов, подвергнутых облучению ста импульсами (рисунок 3.29,*a*), наблюдаются два типа участков: на одних переплавленный слой присутствует, а на других этот слой удален.



Рисунок 3.29 – Поверхность керамики, обработанная 100 импульсами. Плотность энергии в импульсе 10 Дж/см². Частота следования импульсов 1 Гц. Увеличение: *a* – 200; *б* – 25000 раз

Переплавленный слой плотно упакован вытянутыми элементами длиной 0,5–1,5 мкм и поперечным размером 0,1– 0,2 мкм. Эти участки, по-видимому, ответственны за повышение микротвердости обработанных образцов. Аналогичная структура обнаруживается и на поперечном сколе облученных образцов (рисунок 3.30), это дает основание к выводу о том, что кристаллиты вытянуты в направлении, перпендикулярном поверхности [25]. Обратим внимание на тот факт, что в [7] характерные размеры кристаллитов, образованных при обработке керамики импульсным электронным пучком, определены как 40–50 нм. Если не принимать во внимание недостаточную точность используемого в этом случае экспериментального оборудования, то остается предположить: такое расхождение связано с различным составом обрабатываемых керамик.



Рисунок 3.30 – Скол поверхностной области керамики. Количество импульсов 100. Частота повторения импульсов 1 Гц. Ток эмиссии 50 А; ускоряющее напряжение 10 кВ; давление 6 Па

На рисунке 3.31 представлены спектры характеристического излучения исходной (*a*) и обработанной (*б*) электронным пучком керамики [25]. Приведенные спектры позволяют выявить существенное снижение интенсивности пика кремния (пик – 1,74 кэВ) и кальция (пик – 3,7 кэВ) в облученной керамике по сравнению с исходной. Энергодисперсионный элементный анализ исследуемой керамики до и после электронно-лучевой обработки также подтверждает эффект поверхностной сегрегации примесей – оксидов кремния и кальция, присутствующих в исходных образцах в количестве до одного атомного процента. После электронно-лучевой обработки в рекристаллизованном слое наблюдается существенное снижение содержания диоксида кремния вплоть до неразличимых используемым методом значений. Указанный эффект может быть

объяснен первоочередным испарением этих примесей при плавлении керамики под воздействием электронного пучка.



Рисунок 3.31 – Спектры характеристического рентгеновского излучения исходной (*a*) и обработанной (*б*) керамики. Количество импульсов 100; частота повторения импульсов 1 Гц; ток эмиссии 50 А; ускоряющее напряжение 10 кВ; давление 6 Па; плотность энергии в импульсе 3 Дж/см²

Таким образом, результаты проведенных исследований показали технические возможности импульсной электронно-лучевой модификации поверхности различных диэлектриков, в частности различных керамик. Использование для этих целей форвакуумных плазменных источников электронов обеспечивает энергетическую эффективность воздействия на диэлектрики, при которой отражение быстрых электронов пучка несущественно. Сопоставление экспериментальных и расчетных зависимостей указывает на целесообразность достижения необходимого эффекта воздействия в «многоимпульсном» режиме облучения с плотностью энергии в импульсе не превышающей 10 Дж/см². Такой режим позволяет избежать механического разрушения образца, наблюдаемого из-за возникающих термических напряжений в случае одиночных импульсов с высокой плотностью энергии. Температура в приповерхностной области облучаемого объекта повышается по мере набора импульсов. В зависимости от выбранных параметров электронного пучка кривая распределения температуры по глубине к концу импульса оказывается либо монотонно спадающей, либо содержащей участки постоянной температуры, соответствующие фазовым переходам.

Увеличение энергии в импульсе приводит не к возрастанию толщины расплавленной области, а к более резкому повышению температуры и, как следствие, к уносу вещества за счет испарения. Указанное обстоятельство позволяет сделать вывод о том, что для увеличения глубины модифицированной области предпочтительнее использовать увеличение количества импульсов, а не повышение энергии пучка в импульсе.

3.3. Обработка полимерных материалов

Перспективными материалами, которым в настоящее время уделяется все большее внимание, являются различные полимеры, что обусловлено их широким применением в мировом промышленном производстве – от медицины до аэрокосмической отрасли [26]. В частности полиолефины [27], такие как полиэтилен, полипропилен и их сополимеры, имеют отличные объемные физические и химические свойства, удобны в использовании, недороги и легки в производстве, кроме того, они безопасны для человека. В то же время достаточно часто полимер, обладая необходимыми свойствами и параметрами, может не иметь дополнительных свойств, без которых его технологическое применение становится нецелесообразным. Полиолефины, например, практически не обладают специальными поверхностными качествами [27, 28], такими как печатные свойства, гидрофильность, шероховатость, смазочные свойства, избирательная проницаемость и адгезия микроорганизмов, что подчеркивает необходимость модификации поверхности полимеров для их специального применения. В частности модификация поверхности представляет особый интерес для медицины, так как реакция организма на имплантат, изготовленный из полимеров, определяется в основном его поверхностными свойствами.

Однако синтезировать полимеры с разными объемными и поверхностными свойствами достаточно сложно, поэтому на протяжении многих лет проводятся исследования и поиски новых методов, которые обеспечат достижение необходимых поверхностных свойств полимеров. Для модификации поверхности полимеров используют химические реагенты [29], коронный разряд [30], гамма-излучение [31], ионные пучки [32], электронные пучки с высокой (0,2–3 МэВ) энергией [33] и другие методы [28]. При этом наиболее интенсивно развиваются пучковые и пучково-плазменные методы модификации полимеров, так как ионизирующие излучения являются одним из эффективных способов модифицирования полимерных материалов, поскольку вследствие высокой молекулярной массы полимера даже сравнительно небольшие дозы излучения могут вызвать существенное изменение его свойств [34]. В промышленности радиационное облучение широко используется как для сшивки полимеров при производстве изоляторов, термоусаживающихся материалов и других полимерных изделий, так и для расщепления цепей с целью улучшения процесса переработки полимеров [35]. Ионизирующее облучение существенно изменяет поверхностные характеристики полимеров, в частности смачиваемость поверхности и ее адгезию [31].

Поскольку полимеры в основном являются диэлектриками [27], то для их обработки низкоэнергетичными (единицы и десятки килоэлектронвольт) электронными пучками в традиционном диапазоне давлений ($p < 10^{-1}$ Па) необходимо дополнительно создавать специальные условия для компенсации отрицательного заряда на поверхности диэлектрического полимера, что усложняет конструкцию оборудования и не всегда обеспечивает контроль процесса зарядки диэлектрической поверхности. Генерация низкоэнергетичных электронных пучков в форвакуумном диапазоне давлений от единиц до десятков паскалей позволила решить проблему накопления отрицательного заряда на поверхности обрабатываемой диэлектрической мишени, поскольку, как было показано выше (ранее), в форвакууме обеспечивается нейтрализация поверхностного заряда.

Исследования модификации полимерных материалов импульсным электронным пучком осуществлялись на той же экспериментальной установке, используемой для обработки керамических материалов (см. рисунок 3.20), описание которой представлено в подразделе 3.2.

Облучаемые полимерные образцы так же размещались на специальном держателе, который устанавливался на систему перемещения. В качестве материалов для образцов использовались полиэтилен и полипропилен, относящиеся к классу полиолефинов, а также поликарбонат и политетрафторэтилен (ПТФЭ). Выбор данных материалов обусловлен отличными свойствами этих полимеров и их широким применением в промышленности и медицине [26].

Облучаемые полимерные образцы были выполнены в виде пластин толщиной 1 мм и размером 10×15 мм либо 20×20 мм. Облучение образцов проводилось как одиночными импульсами тока, так и небольшими сериями импульсов. Ток I_b и, соответственно, плотность тока j_b электронного пучка регулировались током I_d разряда, а рабочее давление p = 5-10 Па – непосредственным напуском рабочего газа (воздух, аргон) в вакуумную камеру. Длительность импульсов тока τ_d варьировалась в диапазоне от 30 до 600 мкс, а ускоряющее напряжение U_a – от 4 до 10 кВ.

Гидрофобные свойства поверхности оценивались измерением величины краевого угла θ , который образуется на границе «твердое тело – жидкость (вода)». Методика измерения краевого угла заключалась в нанесении капли воды на поверхность образца с последующим определением ее высоты h_k и диаметра d_k , которые фиксировались в течение определенного времени. По полученным геометрическим параметрам вычислялось изменение краевого угла θ во времени:

$$\cos \theta = \frac{\left(\frac{d_k}{2}\right)^2 - h_k^2}{\left(\frac{d_k}{2}\right)^2 + h_k^2},$$
 (3.18)

где *d_k* – диаметр капли; *h_k* – высота капли.

Морфология поверхности обработанных образцов изучалась методами растровой электронной микроскопии на приборе Hitachi TM-1000 и атомно-силовой микроскопии на приборе Solver HV. Измерение ИК-спектров поглощения осуществлялось с помощью прибора Nicolet 6700 с применением методики нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Механические свойства обработанных полимерных образцов определялись путем снятия профилограмм с использованием трехмерного бесконтактного профилометра MicroMeasure 3D Station и измерения износостойкости на приборе Micro-ScratchTester MST-S-AX-0000.

Облучение образцов из полиэтилена, которые представляли собой пластинки толщиной 1 мм и размером 20×20 мм², осуществлялось импульсным электронным пучком с энергией 10 кэВ ($U_a = 10$ кВ) при токе пучка $I_b = 20$ А. Частота следования импульсов составляла 1 Гц. В процессе облучения полиэтилена контролировалась доза D облучения, которая задавалась длительностью τ_d и количеством N импульсов.

После облучения полиэтилена электронным пучком, при дозе облучения $D = 3 \cdot 10^6$ Гр, в образцах обнаруживалось потемнение. На рисунке 3.32 представлены ИК-спектры НПВО [36], преобразованные в оптическую плотность $d_{\text{опт}}$, для исходного (1) и облученного (2) образцов. Анализ показал, что в ИК-спектре облученного электронным пучком образца появляется максимум на частоте 1714,8 см⁻¹, которая характерна для карбонильной группы С=О. На частоте 2900 см⁻¹ наблюдается уширение полосы СНколебаний, и также появляются сигналы карбоксильных групп (1710–1680 см⁻¹). Кроме того, в спектре появляется широкая полоса валентных ОН-колебаний (3550–3300 см⁻¹), что говорит о наличии адсорбированной воды, т.е. об увеличении полярности полимера.



Рисунок 3.32 – ИК-спектры, преобразованные в оптическую плотность $d_{\text{опт}}$, для образца из полиэтилена до (1) и после (2) облучения электронным пучком при $D = 3 \cdot 10^6 \text{ Гр}$

Анализ профиллограмм, представленных на рисунке 3.33, позволяет прийти к выводу о сглаживании поверхности полиэтилена при воздействии электронного пучка. В то же время измерение коэффициента трения и износостойкости, осуществленные на приборе Micro-ScratchTester MST-S-AX-0000, не позволили обнаружить заметных изменений в поверхностных свойствах полиэтиленовых образцов.

Исследования гидрофильности образцов показали [36], что облучение импульсным электронным пучком приводит к изменению смачиваемости поверхности полимерных материалов. Для исходных (необработанных) образцов из полиэтилена краевой угол θ за 10 мин снижался на 25°, а для обработанного электронным пучком образца – на 16° (рисунок 3.34). При этом для облученного и необлученного (исходного) образцов существенна разница начальных углов θ в момент, когда капля только была нанесена (при t = 0–10 с). Полученные данные свидетельствуют об



увеличении гидрофильности полиэтилена после облучения его поверхности импульсным электронным пучком.





Рисунок 3.34 – График зависимости краевого угла θ от времени *t* для исходного (1) и облученного (2) образцов ($D = 3 \cdot 10^6$ Гр). Материал: полиэтилен

При облучении образцов из поликарбоната также обнаружено изменение смачиваемости поверхности [36]. Кроме того, для дан-

ного материала динамика изменения краевого угла θ зависела от дозы D облучения электронным пучком. В таблице 3.3 представлены данные динамики краевого угла θ капли воды на поверхности образцов из поликарбоната при различных дозах D облучения. Полученные данные свидетельствуют о повышении гидрофильности поверхности поликарбоната, облученного электронным пучком.

Таблица 3.3 – Изменение краевого угла θ капли с течением времени на поверхности образцов из поликарбоната при различных дозах *D* облучения электронным пучком

Доза облучения	$D = 3 \cdot 10^6 \Gamma \mathrm{p}$	$D = 2,5 \cdot 10^7 \Gamma \mathrm{p}$	D = 0 Гр (Исходный)	
<i>t</i> , мин	θ, градусы	θ, градусы	θ, градусы	
0	72,64	62,59	82,22	
1	66,04	59,91	77,31	
3	58,26	50,77	69,71	
5	44,25	44,95	63,55	

Эксперименты по воздействию одиночных импульсных электронных пучков на поверхность образцов из полипропилена марки ПП 21030-16N осуществлялись при неизменном ускоряющем напряжении $U_a = 8$ кВ, а плотность энергии w_b импульса изменялась варьированием плотностью j_b и длительностью τ_d тока электронного пучка. Плотность тока j_b пучка контролировалась соответствующим изменением тока I_b пучка. В экспериментах амплитуда тока I_b пучка достигала 36 A, а длительность τ_d импульсов изменялась в диапазоне 50–400 мкс.

При облучении образцов одиночными низкоэнергетичными электронными пучками обнаружено, что поверхность полипропилена преобразуется [37, 38]. При этом по мере увеличения вводимой энергии w_b степень изменения поверхности полипропилена увеличивается, и при достижении $w_b = 2,0$ Дж/см² на ней проявляются одинаково ориентированные протяженные «холмы», разделенные «впадинами». На рисунках 3.35,a и 3.36,a представлены полученные с помощью микроскопа Hitachi TM-1000 микрофотографии поверхностей полипропиленовых образцов, которые показывают, что энергия w_b импульса влияет на изменение расстояния между соседними «холмами». При увеличении плотности энергии пучка с 4,8 до 7,0 Дж/см² расстояние изменяется с 10–12 мкм (рисунок 3.35,a) до 25–30 мкм (рисунок 3.36,a) соответственно. Изображения, полученные с помощью атомно-силового микроскопа Solver HV (рисунок $3.35,\delta$ и $3.36,\delta$), позволили оценить перепад высот h_h между «холмами» и «впадинами». Перепад высот h_h между «холмами» и «впадинами». Перепад высот h_h возрастает от 1–2 мкм при плотности энергии пучка 2,0 Дж/см² до 5 мкм и более при энергии импульса свыше 4,8 Дж/см².



Рисунок 3.35 – Микрофотография (*a*) и трехмерный вид (*б*) поверхности облученного полипропилена ($w_b = 4,8 \text{ Дж/см}^2$) [37]

Более детальные исследования показали, что характер изменения перепада высот h_h между «холмами» и «впадинами» неодинаково зависит от плотности j_b и длительности τ_d импульса тока пучка [38]. При постоянной длительности τ_d ($\tau_d < 300$ мкс) импульса увеличение плотности тока j_b пучка приводит к росту перепада высот h_h (рисунок 3.37,*a*). В то же время при постоянной плотности тока j_b электронного пучка величина h_h немонотонно

зависит от длительности τ_d импульса (рисунок 3.37,*б*). Стоит отметить, что зависимость h_h от j_b , вероятно, также немонотонна, однако превышение плотностью тока величины $j_b = 5$ A/см² приводит к распылению (испарению) поверхности полимерных образцов.







Рисунок 3.37 – Зависимость перепада высот h_h между «холмами» и «впадинами» от плотности j_b тока электронного пучка при $\tau_d = 150$ мкс (*a*) и от длительности τ_d импульсов тока пучка при $j_b = 3$ А/см² (б). Параметры: p = 5 Па, $U_a = 8$ кВ

Измерение краевых углов θ смачивания поверхности методом растекающейся капли показало, что динамика изменения угла

зависит от ориентации «холмов» и «впадин» на поверхности полимера [37, 38]. В таблице 3.4 представлены динамика изменения ширины d_k и высоты h_k капли воды, а также изменение краевых углов θ в течение 5 мин. Было выявлено, что капля воды преимущественно растекалась вдоль ориентации «впадин», о чем свидетельствует увеличение основания (ширины) вдоль «впадин» с течением времени, в то время как ширина капли поперек «впадин» оставалась практически неизменной. Вдоль «холмов» и «впадин» краевые углы заметно уменьшались в среднем в 1,2 раза, в то же время поперек «холмов» углы также уменьшались, однако данное изменение главным образом связано с уменьшением высоты капли h_k за счет продольного растекания при неизменной ширине.

N	BIOTI (XOTMOR) H (BERTHUN)		Поперек «холмов» и «впа-					
11	Вдоль «холмов» и «впадин»			дин»				
t,	d_k ,	h_k ,	θ, гра-	d_k ,	h_k ,	θ, гра-		
МИН.	усл.ед.	усл.ед.	дусы	усл.ед.	усл.ед.	дусы		
0	6,1	2,5	78,68	5,0	2,5	90,00		
1	6,2	2,5	77,77	5,0	2,5	90,00		
3	6,4	2,3	71,41	5,0	2,3	85,23		
5	6,8	2,2	65,81	5,0	2,2	82,70		
Примечание. $w_b = 6,0 \text{Дж/см}^2$								

Таблица 3.4 – Динамика изменения параметров капли

При облучении образцов из полипропилена одиночными (N = 1) импульсами уноса вещества в пределах точности измерений (1 мг) обнаружено не было. В то же время при облучении образцов сериями импульсов (N = 30) характер изменений поверхности сохранялся, однако при этом наблюдалось уменьшение массы, например при $w_b = 6,0$ Дж/см² и N = 30 унос массы составлял в среднем 5 мг [38].

Возникновение шероховатостей на поверхности полимеров под действием электронных пучков средних энергий наблюдалось несколькими авторами [7, 39]. В частности, в работе [39] наблюда-

лось появление хаотически расположенных столбчатых структур на поверхности оргстекла, что авторы связывали с образованием сшивок полимерных цепей. Наблюдаемые в настоящей работе развитые периодические структуры на поверхности полипропилена, возникающие при воздействии импульсного электронного пучка, значительно отличаются от морфологии поверхностей модифицированных полимеров, которые были исследованы в работах [7, 39].

В работах [40, 41] наблюдалась направленная ориентация поверхностных неровностей на модифицированной поверхности кремния, покрытого оксидной пленкой. В этих работах поверхность кремниевых образцов подвергалась воздействию лазерных и ионных пучков с длительностями импульса в несколько десятков наносекунд, что позволило авторам сделать предположение о возникновении поверхностных волн на границе «оксид кремния расплавленный кремний», которые затвердевают после прекращения действия импульса излучения. Однако в настоящей работе возникновение ориентированных структур на поверхности полипропилена вследствие поверхностных волн маловероятно, так как длительности т_d импульсов электронного пучка на три порядка больше. Кроме того, оценки, выполненные согласно предложенной в [41] теории, показали, что в соответствии с поверхностным натяжением и плотностью полипропилена пространственный период неровностей поверхности должен быть порядка сотни микрометров, однако структур с таким периодом в эксперименте не наблюдалось.

Поскольку основной эффект воздействия электронных пучков средних энергий на материалы состоит в их нагреве [42], более вероятный механизм наблюдаемого изменения морфологии поверхности полипропилена заключается в расплавлении приповерхностного слоя с возможным появлением пузырьков газа и их разрывом [43]. После импульса тока данная структура затвердевает за время, сопоставимое с длительностью импульса, в результате чего формируется ориентированная развитая поверхность.

Ориентированное положение неровностей на поверхности, повидимому, обусловлено структурой исходного материала. О влиянии структуры исходного материала свидетельствует тот факт, что «холмы» и «впадины» на поверхности модифицированных пластин, выполненных из одного исходного листа полипропилена, имеют одинаковую пространственную ориентацию (рисунок 3.38).



Рисунок 3.38 – Микрофотографии поверхности образцов из полипропилена после облучения одиночным импульсом (*a*) и серией импульсов N = 10 (б): 1 – исходная поверхность; 2 – область, подвергшаяся воздействию электронного пучка

Проведенная ИК-спектроскопия образцов показала, что облучение импульсным электронным пучком не приводит к существенному изменению спектров поглощения полипропилена [44].

В экспериментах по облучению импульсным электронным пучком полимеров также использовались образцы, выполненные из ПТФЭ. Режимы облучения пластин из ПТФЭ были аналогичны режимам, используемым при обработке полипропилена.

На рисунках 3.39 и 3.40 (при большем увеличении) представлены микрофотографии поверхности исходного (*a*) и обработанного электронным пучком (б) образцов из политетрафторэтилена.

Экспериментально установлено, что при облучении образцов из ПТФЭ импульсным электронным пучком при достижении плотностью вводимой энергии величины порядка $w_b = 3 \text{ Дж/см}^2$ поверхность полимера преобразуется [44]. В отличие от полипропилена под действием электронного пучка с энергией 8 кэВ поверхность ПТФЭ становится более гладкой, при этом обработанная поверхность полимера приобретает глянец. При большем увеличении (см. рисунок 3.40) на микрофотографиях видно, что после облучения электронным пучком на поверхности ПТФЭ остаются лишь наиболее глубокие царапины и впадины, которые, очевидно, присутствовали и на поверхности исходного полимера, но были менее заметны из-за шероховатой структуры.



Рисунок 3.39 – Микрофотографии поверхности ПТФЭ до (*a*) и после (б) обработки импульсным электронным пучком с $w_b = 3 \text{ Дж/см}^2$



Рисунок 3.40 – Микрофотографии поверхности ПТФЭ до (*a*) и после (б) обработки импульсным электронным пучком с $w_b = 3 \text{ Дж/см}^2$

Наиболее вероятной причиной наблюдаемого изменения морфологии поверхности ПТФЭ является расплавление приповерхностного слоя полимера с последующим затвердеванием за время, сопоставимое с длительностью импульса. При больших плотностях вводимой энергии помимо расплавления наблюдается испарение материала, что, по-видимому, также обеспечивает сглаживание поверхности полимера.

Исследования обработанных электронным пучком пластин из политетрафторэтилена с помощью ИК-спектроскопии не выявили существенных изменений в спектрах поглощения образцов.

Таким образом, экспериментальные исследования показали, что импульсные низкоэнергетичные электронные пучки, генерируемые в форвакуумном диапазоне давлений, могут быть использованы для эффективной поверхностной модификации диэлектрических полимерных материалов.

Литература к разделу 3

1. Proskurovsky D.I. Application of Low-Energy, High-Current Electron Beams for Surface Modification of Materials / D.I. Proskurovsky, V.P. Rotstein, G.E. Ozur // Proc. of 11th Intern. Conf. on High-Power Particle Beams (Prague, Czech Rep., June 10–14, 1996). – 1996. – Vol. 1. – P. 259–262.

2. Proskurovsky D.I. Use of Low-Energy, High-Current Electron Beams for Surface Treatment of Materials / D.I. Proskurovsky, V.P. Rotstein, G.E. Ozur // Surface & Coatings Technology. – 1997. – Vol. 96, N 1. – P. 117–122.

3. Surface Treatment of WC-Co dies with Low Energy High Current Electron Beam Irradiation Preparation / S.V. Grigoryev, N.N. Koval, K.V. Shalnov, K. Uemura // Proc. of 8th Conf. on Modif. of Materials (Tomsk, Russia). – 2006. – P. 255–257.

4. Коваль Н.Н. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке / Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов // Известия вузов. Сер. Физика. – 2008. – Т. 51, № 5. – С. 60–70. 5. Овчаренко В.Е. Модификация поверхностного слоя металлокерамического сплава при импульсном электронно-пучковом облучении в азотсодержащей плазме газового разряда / В.Е. Овчаренко, Ю.Ф. Иванов, А.А. Моховиков // Контроль. Диагностика. – 2012. – № 3. – С. 52–56.

6. Surface modification study of low energy electron beam irradiated polycarbonate film / R. Nathawat, A. Kumar, V. Kulshrestha, M. Singh, V. Ganesan, D. M. Phase, Y.K. Vijay // Applied Surface Science. – 2007. – Vol. 253, N 14. – P. 5985–5991.

7. XPS and AFM surface study of PMMA irradiated by electron beam / R. Nathawat, A. Kumar, N.K. Acharya, Y.K. Vijay // Surface & Coatings Technology. – 2009. – Vol. 203, N 17. – P. 2600–2604.

8. 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.

9. Electron beam treatment of non-conducting materials by a forepump-pressure plasma-cathode electron beam source / V.A. Burdovitsin, A.S. Klimov, A.V. Medovnik, E.M. Oks // Plasma Sources Science and Technology. – 2010. – Vol. 19, N 5. – P. 055003.

10. Электронно-лучевая обработка керамики / А.В. Медовник, В.А. Бурдовицин, А.С. Климов, Е.М. Окс // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 3. – С. 39–44.

11. Источник электронов с плазменным катодом для генерации сфокусированного пучка в форвакуумном диапазоне давлений / В.А. Бурдовицин, И.С. Жирков, Е.М. Окс, И.В. Осипов, М.В. Федоров // Приборы и техника эксперимента. – 2005. – № 6. – С. 66 – 68.

12. Бурдовицин В.А. Параметры «плазменного листа», генерируемого ленточным электронным пучком в форвакуумной области давлений / В.А. Бурдовицин, Е.М. Окс, М.В. Федоров // Известия вузов. Сер. Физика. – 2004. – № 3. – С. 74–77.

13. Потенциал диэлектрической мишени при ее облучении импульсным электронным пучком в форвакуумной области давлений / В.А. Бурдовицин, А.В. Медовник, Е.М. Окс, Е.В. Скробов, Ю.Г. Юшков // ЖТФ. – 2012. – Т. 82, № 10. – С. 103–108.

14. Рау Э.И. Механизмы зарядки диэлектриков при их облучении электронными пучками средних энергий / Э.И. Рау, Е.Н. Евстафьева, М.В. Андрианов // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 4. – С. 599–607.

15. Гаврилов Н.В. Влияние параметров электронного пучка и ионного потока на скорость плазменного азотирования аустенитной нержавеющей стали / Н.В. Гаврилов, А.И. Меньшаков // ЖТФ. – 2012. – Т. 82, № 3. – С. 88–93.

16. Лернер Э.Ю. Пакет МАТНЕМАТІСА: первые уроки / Э.Ю. Лернер, О.А. Кашина. – Казань : КГУ, 2001. – 26 с.

17. Carter C.B. Ceramic materials: science and engineering / C.B. Carter, M.G. Norton. – New York: Springer Science & Business Media. – 2007. - 716 p.

18. Форвакуумный плазменный источник импульсных электронных пучков / Ю.Г. Юшков, В.А. Бурдовицин, А.В. Медовник, Е.М. Окс // Приборы и техника эксперимента. – 2011. – № 2. – С. 85–88.

19. Форвакуумный импульсный плазменный источник электронов на основе дугового разряда / А.В. Казаков, В.А. Бурдовицин, А.В. Медовник, Е.М Окс // Приборы и техника эксперимента. – 2013. – № 6. – С. 50–53.

20. Модификация поверхности керамики импульсным электронным пучком, генерируемым форвакуумным плазменным источником / В.А. Бурдовицин, Е.М. Окс, Е.В. Скробов, Ю.Г. Юшков // Перспективные материалы. – 2011. – № 6. – С. 1–6.

21. Индуцированные сильноточным импульсным пучком низкоэнергетических электронов структурно-фазовые изменения в приповерхностных слоях корундо-циркониевой керамики / А.П. Суржиков, Т.С. Франгульян, С.А. Гынгазов, Н.Н. Коваль // Перспективные материалы. – 2008. – № 3. – С. 64–70.

22. Мухин К.Н. Экспериментальная ядерная физика / К.Н. Мухин. – М. : Энергоиздат, 1983. – Т. 1. – 616 с.

23. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / под ред. Гоулдстейна Дж. [и др.]. – М. : Мир,1984. – Т. 1. – 304 с.

24. Березин И.С. Методы вычислений / И.С. Березин, Н.П. Жидков – М. : Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1959. – Т. 2. – 620 с.

25. Структура поверхности алюмооксидной керамики при облучении импульсным электронным пучком / В.А. Бурдовицин, Э.С. Двилис, А.В. Медовник, Е.М. Окс, О.Л. Хасанов, Ю.Г. Юшков // ЖТФ. – 2013. – Т. 83, № 1. – С. 117–120.

26. Kondyurin A. Ion beam treatment of polymers: application aspects from medicine to space / A. Kondyurin, M. Bilek. -2^{nd} ed. – Amsterdam: Elsevier, 2014. -259 p.

27. Handbook of polyolefins: 2nd edition, revised and expanded / Edited by C. Vasile. – New York : Marcel Dekker, 2000. – 1000 p.

28. Long Term Properties of Polyolefins / ed. by A.C. Albertsson. – Berlin : Springer, 2004. – P. 231–294.

29. Chen W. Chemical surface modification of poly (ethylene terephthalate) / W. Chen, T.J. McCarthy // Macromolecules. -1998. - Vol. 31, N 11. - P. 3648–3655.

30. Park S.J. Effect of corona discharge treatment on the dyeability of low-density polyethylene film / S.J. Park, J.S. Jin // Journal of Colloid and Interface Science. -2001. - Vol. 236, N 1. - P. 155-160.

31. Guven O. An atomic force microscopic study of the surfaces of polyethylene and polycarbonate films irradiated with gamma rays / O. Guven, A. Alacakir, E. Tan // Radiation Physics and Chemistry. – 1997. – Vol. 50, N 2. – P. 165–170.

32. Gavrilov N. Structure of polyethylene after pulse ion beam treatment / N. Gavrilov, D. Yakusheva, A. Kondyurin // Journal of Applied Polymer Science. – 1998. – Vol. 69, N 6. – P. 1071–1077.

33. Gheysari D. The effect of high-energy electron beam on mechanical and thermal properties of LDPE and HDPE / D. Gheysari, A. Behjat, M. Haji-Saeid // European Polymer Journal. – 2001. – Vol. 37, N 2. – P. 295–302.

34. Гордиенко В.П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов / В.П. Гордиенко. – Киев : Наукова думка, 1986. – 176 с.

35. Clough R.L. High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging application / R.L. Clough //

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. -2001. - Vol. 185, N 1 - P. 8-33.

36. Модификация поверхности полимерных материалов импульсным электронным пучком / А.В. Казаков, А.С. Климов, А.С. Смаилов, А.В. Медовник, Ю.Г. Юшков, И.Ю. Бакеев // Доклады ТУСУР. – 2013. – Т. 30, № 4. – С. 75–78.

37. Структура поверхности полипропилена при облучении импульсным электронным пучком в форвакуумном диапазоне давлений / А.В. Казаков, А.С. Смаилов, В.А. Бурдовицин, А.В. Медовник, Е.М. Окс // Доклады ТУСУР. – 2014. – Т. 34, № 4. – С. 56–59.

38. Processing of Polypropylene by Low-energy Pulsed Electron Beam from Forevacuum Plasma Source / V. Burdovitsin, A. Kazakov, A. Medovnik, E. Oks, I. Puhova, A. Smailov // Key Engineering Materials. – 2015. – Vol. 683. – P. 95–99.

39. Microscopic studies of electron and ion irradiated polymeric films / V. Kulshrestha, G. Agarwal, K. Awasthi, D. Vyas, Y. K. Vijay // Microscopy: Science, Technology, Applications and Education. – 2010. – Vol. 3. – P. 1696–1703.

40. Волнообразные микроструктуры, формируемые на границе раздела SiO₂/Si при воздействии мощного ионного пучка / В.С. Ковивчак, Т.В. Панова, О.В. Кривозубов, Н.А. Давлеткильдеев, Е.В. Князев // Письма в ЖТФ. – 2013. – Т. 39, № 3. – С. 11–17.

41. Lu Y.F. Theoretical analysis of laser-induced periodic structures at silicon-dioxide/silicon and silicon-dioxide/aluminum interfaces / Y.F. Lu, J.J. Yu, W.K. Choi // Applied Physics Letters. – 1997. – Vol. 23, N 23. – P. 3439–3440.

42. Электронно-лучевая обработка материалов / В.Н. Алехнович, А.В. Алифанов, А.И. Гордиенко, И.Л. Поболь. – Минск : Белорусская наука, 2006. – 319 с.

43. Self assembled structures on fluoro-polymers induced with laser light at 157 nm / Z. Kollia, E. Sarantopoulou, A.C. Cefalas, S. Kobe, P. Argitis, K. Missiakos // Applied Surface Science. – 2005. – Vol. 248, N 1. – P. 248–253.

44. Modification of Polymer Materials by Electron Beam Treatment / I.V. Puhova, K.V. Rubtsov, I.A. Kurzina, A.V. Kazakov, A.V. Medovnik // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 670. – P. 118–125.

4. ПЛАЗМЕННО-АССИСТИРОВАННОЕ ОСАЖДЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ И БОРСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОМ ИСПАРЕНИИ

В настоящее время все больший научный и практический интерес вызывает получение защитных покрытий, улучшающих эксплуатационные свойства деталей механизмов и устройств, подвергающихся интенсивному тепловому либо механическому воздействию. Существует несколько способов напыления проводящих и диэлектрических материалов: газотермическое напыление, вакуумно-дуговое нанесение покрытий, вакуумное напыление [1-3]. Однако большинство этих способов требуют либо громоздкого и дорогостоящего оборудования, либо оказываются малоэффективными за счет относительно небольшой скорости роста покрытий. Одним из альтернативных способов получения покрытия является электронно-лучевое испарение с последующей конденсацией в вакууме металлов и неметаллов [4, 5]. При электроннолучевом вакуумном нанесении покрытий нагрев и испарение вещества осуществляются в результате теплового действия электронов, бомбардирующих испаряемую мишень. Основное преимущество электронно-лучевого испарения заключается в непосредственном нагреве испаряемой поверхности, т.е. той области, где формируется поток пара, благодаря чему могут быть реализованы высокие скорости испарения тугоплавких металлов (тантала, молибдена и других) [6]. Другим преимуществом является отсутствие контакта испаряемого материала с материалом тигля, за счет чего значительно повышается чистота осаждаемой пленки. Данным методом успешно получают покрытия из металлов [7]. Электронно-лучевое испарение диэлектриков связано с рядом трудностей, основная из которых состоит в зарядке поверхности электронами пучка [8] и образованием, в итоге, тормозящего электрического поля. Процесс испарения, как правило, осуществляют в вакууме при давлении $10^{-2} - 10^{-4}$ Па, что связано с использованием электронных пушек с термокатодом [4], критичным к величине давления и составу газовой атмосферы. При работе в таком диапазоне давлений необходимо принятие специальных мер по предотвращению зарядки облучаемой поверхности и снятию отрицательного заряда. В качестве такой меры может быть использован поток ионов на испаряемую поверхность [9], что, однако, приводит к усложнению технологической установки. Переход в область более высоких давлений 1-100 Па позволяет устранить проблему накопления заряда на диэлектрической мишени и эффективно воздействовать на диэлектрические материалы [10].

Данный раздел посвящен обзору работ по формированию покрытий из паровой фазы расплавленной мишени на подложку. В качестве материала мишени использовались фрагменты алюмооксидной керамики марки ВК95-1 [10] и бора чистотой 99,9 %. Отдельное внимание уделено исследованию поверхности полученных покрытий и элементному составу.

4.1. Получение керамических покрытий

Исследования по уносу массы испаряемой керамики, а также угловое распределение паров испаренного материала осуществлялись на экспериментальной установке (рисунок 4.1) [11], оснащенной вакуумной камерой, плазменными источниками электронов и системами электропитания и диагностики. Вакуумная камера представляла собой полый прямоугольный параллелепипед с рабочим объемом 0,2 м³, сваренный из нержавеющей стали. Толщина стенок камеры составляла 20 мм и подбиралась из учета эффективной защиты персонала от рентгеновского излучения, возникающего при торможении электронов пучка с энергией до 25 кэВ при их попадании на коллектор либо электроды электронного источника. Стенки камеры изготавливались полыми – для

охлаждения их проточной водой. Наблюдение процессов, происходящих в камере, осуществлялось через смотровое окно, выполненное в водоохлаждаемой дверце.



Рисунок 4.1 – Внешний вид экспериментальной установки: 1 – источники электропитания разрядного и ускоряющего промежутков; 2 – плазменные электронные источники; 3 – вакуумная камера; 4 – измерительное оборудование и система управления

Необходимый уровень вакуума создавался с использованием только механического форвакуумного насоса Boc Edwards E2M80 со скоростью откачки 80 м³/ч. Коммутация вакуумной системы осуществлялась с помощью вакуумного вентиля ВРП-40 и вакуумного электромагнитного клапана ВКЭМ-40.

Форвакуумный плазменный электронный источник, функционирующий в диапазоне рабочих давлений 5–15 Па и ускоряющих напряжений 5–20 кВ, обеспечивал генерацию непрерывного электронного пучка с током до 100 мА. Фокусировка и отклонение электронного пучка осуществлялись магнитным полем фокусирующей и отклоняющей катушек соответственно. В качестве испаряемых мишеней использовались цилиндрические образцы алюмооксидной керамики марки ВК94-1. Электронно-лучевое испарение керамических образцов проводилось при давлениях 7–12 Па следующим образом: испаряемые образцы диаметром 8 и высотой 6 мм размещались на графитовых тиглях, устанавливаемых в секционированное перемещающее устройство (рисунок 4.2, показана одна секция). Каждая секция устройства представляла собой закрытую прямоугольную полость с отверстием для прохождения электронного пучка. В верхней части секции имелась возможность установки подложки, по толщине пленки на которой можно было судить о скорости осаждения.



Рисунок 4.2 – Схема эксперимента по электронно-лучевому испарению: 1 – полый катод; 2 – анод; 3 – эмиссионный электрод (перфорированная пластина); 4 – ускоряющий электрод (экстрактор); 5 – фокусирующий соленоид; 6 – магнитная система отклонения; 7 – электронный пучок; 8 – стеклянные подложки; 9 – испаряемый образец; 10 – графитовый тигель [11]

С целью предотвращения разрушения образца за счет термомеханических напряжений его нагрев осуществлялся в течение 10–15 мин путем плавного увеличения плотности мощности электронного пучка от 50 до 1000 Вт/см². Скорость испарения керамики рассчитывалась путем измерения потери массы облучаемого образца за время облучения. Постоянство плотности тока, приходящегося на облучаемый образец при разных рабочих давлениях газа в области транспортировки электронного пучка, обеспечивалось специально подобранными значениями тока фокусирующей катушки, позволяющими получать электронный пучок с фиксированным значением диаметра.

Экспериментальные зависимости скорости уноса массы облучаемого материала от параметров электронного источника и давления в вакуумной камере представлены на рисунках 4.3–4.4.



Рисунок 4.3 – Скорость уноса массы при электронно-лучевом испарении в зависимости от тока пучка. Ускоряющее напряжение 8 кВ, давление: 12 Па (1), 7 Па (2)

Видно, что скорость испарения повышается с ростом удельной мощности пучка, это может быть связано как с повышением температуры в расплавленной при облучении пучком области, так и с ростом площади этой области. Предельная плотность мощности электронного пучка при испарении алюмооксидной керамики составила 1000 Вт/см². При превышении указанной плотности мощности происходило интенсивное испарение керамики с образованием брызг и осколков, осаждение которых на пленке приводило к нарушению ее однородности и растрескиванию (рисунок $4.5,\delta$). Испарение при меньшей плотности мощности позволяло сформировать ровную пленку на всей поверхности подложки (рисунок 4.5,a).



Рисунок 4.4 – Скорость уноса массы при электронно-лучевом испарении в зависимости от тока пучка. Ускоряющее напряжение 10 кВ, давление: 12 Па (1), 7 Па (2)



Рисунок 4.5 – Микрофотографии поверхности пленок, полученных при различных плотностях мощности: *a* – 800 BT/см²; *б* – 1050 BT/см²

Энергодисперсионный спектр (рисунок 4.6) показал наличие алюминия и кислорода с незначительным содержанием кремния как материала подложки.



Рисунок 4.6 – Элементный состав пленки. Плотность мощности пучка 800 Вт/см², время напыления 10 мин

Измерение толщины пленок, осаждаемых на полусферической поверхности, в центре которой расположен испаряемый образец, позволило определить угловое распределение паров испаренного материала (рисунок 4.7). Основная масса испаренного материала осаждается достаточно равномерным слоем в телесном угле 90°. Изменение параметров электронного пучка и давления в вакуумной камере практически не влияло на вид распределения.

Скорость роста пленок, рассчитанная по толщине напыленного слоя, в зависимости от времени изменялась в пределах 0,03–0,1 мкм/мин и определялась главным образом давлением в вакуумной камере, эффективность процесса испарения при этом составляла 2,7 · 10⁻⁶ г/Дж, что является довольно хорошим показателем для метода электронно-лучевого испарения.

Исследования параметров, характеристик и состава пучковой плазмы в процессе испарения проводились на экспериментальной установке, внешний вид которой приведен на рисунке 4.8.



Рисунок 4.7 – Угловое распределение паров испаренного материала. 1 – плотность мощности 400 Вт/см²; давление 10 Па;

2 – плотность мощности 600 Вт/см², давление 8 Па



Рисунок 4.8 – Экспериментальная установка:

1 – форвакуумный плазменный источник электронов;

2 – вакуумная камера; 3 – блок электропитания;

- 4 патрубок для откачки квадрупольного масс-спектрометра RGA-100;
 - 5 термопарный вакуумметр; 6 квадрупольный масс-спектрометр RGA-100; 7 – фланец для ионизационного вакуумметра ПМИ-2

Схема эксперимента представлена на рисунке 4.9. Электронный пучок 3 с током до 200 мА и энергией 2–15 кэВ создавался форвакуумным источником электронов 1. Электроны извлекались из плазмы тлеющего разряда с напряжением горения 300–500 В и током 100–400 мА. В эксперименте пучок был сфокусирован до диаметра 4–6 мм магнитным полем фокусирующей системы источника. В качестве коллектора электронов 9 использовался диск, выполненный из стали диаметром 50 мм. На коллектор помещался графитовый тигель 8 с фрагментом алюмооксидной керамики (мишень 7).



Рисунок 4.9 - Схема экспериментальной установки

Электронный пучок на пути к керамической мишени транспортировался через пространство вакуумной камеры, заполненное воздухом при давлении 2–12 Па, и создавал плотную пучковую плазму 4. Под воздействием высокоэнергетичного электронного пучка производился нагрев, испарение и частичная ионизация испаренного материала мишени 6. Нейтрализация зарядки поверхности керамики происходила благодаря ионам, поступающим на поверхность керамики из пучковой плазмы.

Испаренный с поверхности мишени материал осаждался на экспериментальные образцы 5 (подложки), которые располагались радиально симметрично относительно оси распространения электронного пучка. Материалом подложек являлся кремний и титан. Расстояние от оси пучка до подложки составляло 5 см и 9 см. Температура поверхности образцов контролировалась быстродействующим оптическим пирометром. Вакуум в камере поддерживался спиральным механическим безмасляным форвакуумным насосом ISP-500С. Одновременно с процессом напыления проводился мониторинг масс-зарядового состава пучковой плазмы с помощью модифицированного квадрупольного масс-спектрометра RGA-100, функционирующего в режиме анализатора масс ионов пучковой плазмы, созданной при давлениях порядка единиц и десятков паскалей. Конструкция и принцип работы модифицированного масс-спектрометра подробно изложены в [12]. В целях обеспечения возможности мониторинга масс-зарядового состава на коллектор электронного пучка дополнительно подавался положительный потенциал U_k величиной 30 В.

Исследования масс-зарядового состава ионов показали, что состав ионной компоненты плазмы при прочих неизменных параметрах эксперимента зависит от мощности пучка (рисунок 4.10).

Видно, что при низком значении плотности мощности пучка, недостаточной для испарения керамики, плазма содержит в основном ионы напускаемого рабочего газа и остаточной атмосферы. С повышением плотности мощности до значений, достаточных для испарения керамики, в ионном масс-спектре появляются ионы, характерные для материала мишени (рисунок 4.10,6). Наблюдаемый пороговый характер масс-спектров ионов пучковой плазмы можно пояснить в рамках следующей простой модели испарения алюмооксидной керамики (Al₂O₃).



а – до испарения керамики (плотность мощности пучковой плазмы. а – до испарения керамики (плотность мощности пучка 0,3 кВт/см², ток 20 мА); б – в процессе испарения керамики (плотность мощности пучка 2 кВт/см²)

В качестве исходных положений модели примем следующее. Электронный пучок диаметром d, площадью поперечного сечения S_b , током I_b и энергией U_a , задаваемой источником ускоряющего напряжения, распространяется в газе при давлении p, равном 1–15 Па, и комнатной температуре T_g в результате ударной ионизации молекул газа создает пучковую плазму с концентрацией n_{ig} и электронной температурой T_e .

Считаем, что пучок проходит путь $l_b = 20$ см по оси цилиндрической камеры радиусом $R_{ch} = 15$ см. Электронная температура упомянутой газовой плазмы считается равной 1 эВ, что типично для пучковой плазмы в форвакууме [13]. Концентрацию пучковой плазмы n_{ig} можно оценить по формуле

$$n_{ig} = \frac{\sigma_{iN_2} (U_a) n_b n_g \sqrt{2 e U_a / m_e} S_b l_b}{0.4 S_l \sqrt{2 k T_e / M_{N_2}}},$$
(4.1)

где $\sigma_{iN_2}(U_a)$ – сечение ионизации молекулы азота электронным ударом, зависящее от энергии пучка [14] и для $U_a = 7$ кэВ имеющее величину $4,8 \cdot 10^{-22}$ м⁻²; n_b – концентрация электронов в пучке; n_g – концентрация молекул газа; e, m_e – заряд и масса электрона; $S_l = 2\pi R_{ch}^2 + \pi R_{ch}l$ – площадь, с которой плазма теряет ионы; k – постоянная Больцмана; M_{N_2} – масса молекулы азота.

Ускоренный и сфокусированный электронный пучок после прохождения слоя газа попадает на мишень, выполненную из алюмооксидной керамики Al_2O_3 , что приводит к нагреву, плавлению и испарению материала мишени. Считаем, что потеря тепла керамической мишени при ее нагреве до довольно высоких температур происходит в основном за счет уноса лучистой энергии. Сказанное позволяет записать простое уравнение баланса энергий и выразить температуру керамики T_c как функцию плотности мощности пучка:

$$T_c = \sqrt[4]{I_b U_a / S_b \sigma},\tag{4.2}$$

где о-постоянная Стефана – Больцмана.

Считаем, что при нагреве керамической мишени до температуры испарения T_{cev} (3250 K) ее материал начинает испаряться, причем каждая молекула Al₂O₃ разлагается под пучком на 2Al и 3O, унося энергию связи $\omega = 31$ эB. С учетом сказанного, а также считая, что испаряющиеся частицы обладают тепловой скоростью, соответствующей T_{cev} , концентрацию испаренных пучком молекул можно оценить как:

$$n_c = \frac{I_b U_a - \sigma T_{cev}^4 S_b}{\omega S_b \sqrt{8kT_{cev}/\pi M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}},$$
(4.3)

где $M_{\rm Al_2O_3} \approx 101,96$ а. е. м. – масса молекулы $\rm Al_2O_3$.

Концентрацию образовавшихся под воздействием пучка атомов алюминия и кислорода можно примерно определить с учетом массовых долей соответствующих атомов в молекуле:

$$n_{\rm Al} = 2/5 n_c, \quad n_{\rm O} = 3/5 n_c, \quad (4.4)$$

а концентрацию ионов алюминия и кислорода, образующихся под воздействием пучка, рассчитаем по формуле

$$n_{i\alpha} = \frac{\sigma_{i\alpha} n_b n_\alpha \sqrt{2eU_a/m_e S_b l_b}}{0.4\sqrt{2kT_e/M_\alpha} S_l},$$
(4.5)

где индекс а соответствует сорту ионов (Al, O).

Таким образом, состав и концентрация пучковой плазмы будет зависеть от плотности мощности энергии, доставляемой пучком к керамической мишени. При низких уровнях плотности мощности, меньших, чем необходимо для испарения керамики, состав ионов пучковой плазмы будет газовый, а концентрация газовых ионов в плазме будет определяться выражением (4.1). С повышением уровня плотности мощности до величин, достаточных для испарения керамики, в пучковой плазме начнут появляться ионы продуктов испарения керамики (Al, O), концентрация которых (определяемая выражением (4.5)) будет расти с ростом плотности мощности пучка. Сказанное иллюстрируется рассчитанной зависимостью суммарной концентрации пучковой плазмы от температуры керамической мишени (рисунок 4.11).



Рисунок 4.11 – Расчетная концентрация ионов пучковой плазмы до испарения (горизонтальный участок) и в процессе испарения алюмооксидной керамики. Давление 5 Па, ток пучка 50 мА, энергия пучка 7 кэВ
Исследования микроструктуры образовавшейся на поверхности подложек пленки и ее элементного состава проводились на растровом электронном микроскопе TM-1000 (Hitachi, Япония), оснащенном системой энергодисперсионного микроанализатора SwiftED (Bruker, Германия). Толщина тонких пленок (до 1 мкм) определялась с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4 по стандартной методике. Для более толстых пленок использовался трехмерный бесконтактный профилометр (Micro Measure 3D Station) с диапазоном измерения до 80 мкм.

Как видно из рисунка 4.12,*a*, на поверхности исходного образца присутствуют следы проката, которые остаются после технологического процесса при изготовлении фольги. На рисунке 4.12,*в* представлен тот же образец, но уже с нанесенным покрытием из алюмооксидной керамики. Очевидно, что поверхность образца значительно сглаживается в результате заполнения пор и дефектов материалом распыляемого образца.



Рисунок 4.12 – Снимок поверхности: *a* – исходный образец, титановая фольга; *в* – нанесенный слой керамики

На рисунке 4.13 представлены профили поверхности исходного образца и образца с осажденным на него покрытием; измерения проводились на трехмерном бесконтактном профилометре (Micro Measure 3D Station), предназначенном для таких практических приложений, как анализ морфологии поверхности, определение структурных и фазовых составляющих сталей, цветных металлов, диэлектрических включений в металлах. Видно, что на исходном образце амплитуда неровности по глубине составляет порядка 1,2 мкм, а в результате осаждения покрытия амплитуда снизилась до 0,8 мкм, что составляет более 30 %. Ширина пиков также уменьшилась более чем на 60 %, что говорит об уменьшении шероховатости поверхности.



Рисунок 4.13 – Профиль поверхности: *а* – исходный образец, титановая фольга; *б* – нанесенный слой керамики

На рисунке 4.14 представлен поперечный срез образца титана с нанесенным на него керамическим покрытием. Элементный состав фиксировался по толщине всего образца.

Следует отметить постоянство элементного состава покрытия по толщине, что свидетельствует о стабильности и равномерности процесса его нанесения. Отсутствие элементов подложки в покрытии на глубине порядка 1 мкм и малом времени напыления покрытия (1 мин) говорит о высокой скорости роста формируемого на подложке покрытия.



Рисунок 4.14 – Фотография поперечного среза титана с нанесенным керамическим покрытием и элементный состав. Параметры эксперимента: $I_e = 150$ мА, $U_a = 10$ кВ, P = 5 Па

Полученное покрытие в основном состоит из атомов алюминия и кислорода (рисунок 4.15). Присутствие атомов кремния может объясняться тем, что в этом же цикле экспериментов в непосредственной близости от титановых образцов на держателе присутствовали подложки из кремния, которые также подвергались температурному воздействию со стороны мишени, нагреваемой электронным пучком.

Обращает на себя внимание тот факт, что полученное методом электронно-лучевого испарения в условиях форвакуума покрытие керамики увеличивает исходную твердость поверхности титанового образца более чем в 3 раза (рисунок 4.16).

Результаты проведенных исследований показали эффективность использования электронного пучка для испарения алюмооксидной керамики в форвакуумном диапазоне давлений. Постепенный нагрев облучаемых образцов позволяет избежать термомеханических напряжений, приводящих к разрушению образца. При этом максимальная скорость испарения составляет 0,4 г/ч при плотности мощности электронного пучка 1000 Bт/см².



Рисунок 4.15 – Элементный состав покрытия по глубине



Рисунок 4.16 – Микротвердость исходного образца из Ті и напыленного на нем слоя Al₂O₃

Ограничением скорости испарения является интенсификация процесса испарения с образованием капельной фракции в испаренном материале. Обнаружено значительное возрастание (примерно в 3,5 раза) микротвердости образца вследствие нанесения на его поверхность керамического покрытия с равномерным распределением элементного состава по глубине.

4.2. Осаждение борсодержащих покрытий

Борирование представляет собой процесс диффузионного насыщения поверхности металлов и сплавов бором, приводящий к упрочнению поверхностных свойств этих материалов, обеспечивающий снижение износа и повышение коррозионной стойкости [15].

По сравнению с другими методами насыщения поверхности материалов бором, ионное борирование [16] в плазме тлеющего разряда, инициируемого в области давлений ниже атмосферного, отличается экологической чистотой и высокой эффективностью. Однако возможности регулирования процессов борирования в тлеющем разряде ограничены условиями функционирования и диапазоном допустимых значений параметров разряда.

Благодаря возможности независимого регулирования тока электронного пучка и энергии электронов, электронно-лучевое испарение с последующей ионизацией материала испаряемой мишени обеспечивает генерацию плазмы, параметры которой варьируются в более широких пределах [17]. Создание на основе этого подхода эффективного генератора плазмы непроводящих твердотельных веществ, в том числе и бора, для последующего использования в ионно-плазменных технологиях модификации связано опять же с необходимостью решения проблемы нейтрализации зарядки поверхности диэлектрика ускоренными электронами. В данном подразделе представлены экспериментальные данные по напылению борсодержащих покрытий плазменным источником электронов.

Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 4.17.

Описанный выше форвакуумный плазменный источник электронов 1 формировал непрерывный электронный пучок 3 с током до 0,1 А и энергией до 15 кэВ. Рабочий диапазон давлений электронного источника (2–10 Па) регулировался напуском в вакуумную камеру гелия. Использование гелия обеспечивало более высокую прочность ускоряющего промежутка. Вместе с тем из-за относительно высокого предельного давления остаточная газовая атмосфера содержала заметное количество воды, кислорода, азота и углеводородов.



Рисунок 4.17 - Схема экспериментальной установки

Ток пучка электронного источника определялся током разряда I_d , имеющим величину порядка 0,2–0,5 А при напряжении горения 300–500 В. Электронный пучок фокусировался магнитным полем короткой фокусирующей системы до диаметра порядка 5 мм и испарял твердотельную мишень бора 7, помещенную в углубление графитового тигля 8. В результате ионизации ускоренными электронами в вакуумной камере генерировалась пучковая плазма 6, ионный состав которой исследовался модернизированным квадрупольным анализатором RGA-100 [12]. Входная апертура анализатора располагалась на уровне подложки 5 напротив нее

в 3 см от оси пучка. Объем спектрометра откачивался турбомолекулярным насосом до давления порядка 0,01 Па.

Ионно-плазменный синтез покрытия осуществлялся на титановую прямоугольную подложку 5 площадью 1 см², установленную на расстоянии 3 см от верхней грани тигля и ориентированную параллельно оси пучка. Энергия ионов, бомбардирующих подложку, регулировалась напряжением смещения $U_b = -30$ В, приложенным относительно заземленной вакуумной камеры.

Контроль температуры распыляемой мишени осуществлялся оптическим пирометром 10 фирмы Raytek, размещенным за пределами вакуумной камеры. Измерения проводились через сапфировое окно 11, расположенное непосредственно на фланце вакуумной камеры.

Одной из особенностей бора при комнатных температурах является высокое электрическое удельное сопротивление (~10⁶ Ом · см), которое спадает с ростом температуры [18]. Очевидно, что увеличение плотности мощности электронного пучка приводит к нагреву обрабатываемых материалов. Поэтому при обработке электронным пучком мишени бора следует ожидать особенностей, связанных со спецификой материала, и учитывать их при последующем выборе оптимального режима испарения мишени бора для формирования борсодержащих покрытий.

В качестве испаряемой мишени был выбран фрагмент бора, изготовленный методом горячего прессования, чистотой 99,9 %, толщиной 3 мм и площадью обрабатываемой поверхности 0,5 см². На рисунке 4.18 приведена временная зависимость температуры образца бора при его электронно-лучевом облучении. Условно полученную зависимость можно разделить на ряд характерных участков (точки A–F).

Предварительно, во избежание растрескивания, образец бора прогревался до температуры 1100 К электронным пучком с током порядка 20 мА, а затем ток пучка монотонно повышался с 20 мА (точка А) до 80 мА (точка Е), которая соответствует моменту разрушения образца. В этот момент времени, соответствующий точке Е, электронный источник выключался. Участок Е–F характеризует

остывание коллектора с расположенными на нем фрагментами мишени бора.



образца электронным пучком: $I_b = 80 \text{ мA}; D_b = 5 \text{ мм}; U_{acc} = 10 \text{ кB}, P=7 \Pi a$

Видно, что при увеличении тока пучка, а следовательно, и его плотности мощности температура на участке А–D возрастает. Рост температуры по мере ее увеличения замедляется, что может объясняться ростом радиационного излучения, в предположении, что нагретая мишень излучает как абсолютно черное тело. При достижении температуры плавления в 2300 К (точка D) температура образца перестает расти и даже несколько снижается, что может быть обусловлено охлаждением образца за счет испарения атомов с его поверхности. И наконец, при достижении током пучка величины 80 мА происходит разрушение образца (E).

Следует отдельно отметить наличие трех участков с разными наклонами на начальном участке зависимости: А–В и С–D, а также резкий рост на участке В–С. Это может быть связано с физической особенностью бора. Как уже упоминалось ранее, при низких температурах бор является практически непроводящим материалом, а при высоких (1500 К и более) приобретает практически металлическую проводимость. Поскольку в твердом теле перенос энергии более эффективно осуществляется свободными электронами проводимости, то это позволяет объяснить особенности поведения зависимости на участке А-D. При нагреве образца на участке А-В бор является слабо проводящим, а наиболее нагрет, в основном, участок мишени в фокусе электронного луча. Потенциал поверхности мишени в этих условиях [19] составляет порядка единиц киловольт, что вызывает торможение и уменьшение энергии электронов. При достижении точки В проводимость бора становится достаточной для стекания заряда, приносимого пучком на мишень, и поверхностный потенциал мишени резко снижается, энергия электронов возрастает до величины, определяемой ускоряющим напряжением (10 кэВ). Это вызывает резкое повышение температуры (участок В-С), прогревается и начинает излучать вся площадь мишени. Поскольку радиационные потери пропорциональны площади тела S и его температуре T как ST^4 , рост температуры замедляется (C-D). Однако, поскольку ток пучка, а следовательно, и мощность нагрева увеличиваются, то температура образца достигает температуры плавления (D).

Зависимость плотности мощности электронного пучка от температуры, построенная на основании зависимости, представленной на рисунке 4.18, приведена на рисунке 4.19, точка начала плавления образца обозначена стрелкой.



Рисунок 4.19 – Температура мишени бора от плотности мощности электронного пучка: $I_b = 80$ мА; $D_b = 5$ мм; $U_{acc} = 10$ кВ; P = 7 Па

Таким образом, по мере увеличения плотности мощности электронного пучка происходит нагрев мишени из бора, расплав его поверхности и унос материала. Визуально процесс расплава и испарения происходил следующим образом: вблизи мишени возникало яркое свечение, а на ее поверхности – образования в виде кратеров.

Наряду с испарением мишени наблюдалась трансформация масс-зарядового состава ионов плазмы, генерируемой пучком электронов. До испарения мишени в спектре регистрировались ионы напускаемого газа (гелий) и ионы остаточной атмосферы (водород, вода). Наибольшей амплитудой обладали пики ионов гелия и воды. При испарении бора, т.е. достижении определенной пороговой мощности, наряду с ионами гелия и ионами молекул остаточной атмосферы (водород, вода), в пучковой плазме регистрировались и ионы бора (рисунок 4.20).



Рисунок 4.20 – Масс-зарядовый состав ионов пучковой плазмы: $I_b = 80$ мА; $U_{\rm acc} = 10$ кВ; P = 7 Па

Как видно из этого рисунка, в установившемся режиме при постоянной плотности мощности пучка наибольшей амплитудой в масс-зарядовом спектре обладает пик ионов гелия. Очевидно, что наличие большого количества ионов гелия связано с использованием его в качестве рабочего газа. Наличие пика наибольшей амплитуды в начале масс-зарядовой шкалы связано с так называемым эффектом «zero blast» [20] и обусловлено техническими особенностями работы анализатора в начале сканирования. Присутствие в спектре пика ионов бора с амплитудой лишь в два раза меньшей пика ионов напускаемого газа позволяет полагать, что плазма, формируемая при взаимодействии электронного пучка с газовой атмосферой и парами бора, весьма привлекательна с точки зрения осуществления процессов борирования. Крайне интересным для различного рода технологий является получение плазмы с содержанием бора близким или равным 100 %. Увеличение плотности мощности пучка, вкладываемой в мишень бора, как показали предыдущие эксперименты (см. рисунок 4.19), не способствует росту доли ионов бора в плазме, так как уже при плотности мощности порядка 30 Вт/мм² температура образца практически не изменяется. Решение данной задачи требует отдельных исследований с доработкой масс-спектрометрического оборудования.

В режиме генерирования пучковой плазмы с содержанием ионов бора осуществлялся процесс осаждение паров бора на титановую подложку. Качественный анализ покрытия показал (рисунок 4.21), что в формируемом покрытии присутствуют атомы бора, кислорода, углерода и азота.



Рисунок 4.21 – Элементный состав поверхности образца, полученный методом оже-спетроскопии с поверхности образца (*a*) и по глубине (*б*)

Существенное количество бора (порядка 30–35 %) вдоль всей толщины покрытия свидетельствует об успешном применении форвакуумного электронного источника для испарения бора и осаждения однородного борсодержащего покрытия. Наличие атомов газа связано с присутствием большого количества газов в остаточной атмосфере в форвакуумном диапазоне давлений, а следовательно, их перемешиванием с атомами и ионами бора. Возможным путем уменьшения газовых атомов в формируемом покрытии является нагрев подложки.

Следует отметить постоянство элементного состава покрытия по его толщине, что указывает на стабильность и равномерность процесса его нанесения. Отсутствие элементов подложки в покрытии на глубине порядка 1 мкм и малом времени напыления покрытия (1 мин) свидетельствуют о высокой скорости роста формируемого на подложке покрытия. Обращает на себя внимание тот факт, что полученное методом электронно-лучевого испарения в условиях форвакуума покрытие бором увеличивает исходную твердость поверхности титанового образца более чем в 10 раз (рисунок 4.22).



полученного покрытия на основе бора

Фотография поверхности экспериментального образца из титана с осажденным покрытием представлена на рисунке 4.23. После минуты напыления частично изолированные микрокристаллы верхнего слоя трансформировались в гладкий сплошной поликристаллический слой с плоской поверхностью.



Рисунок 4.23 – Фотография поверхности покрытия на основе бора

Видно, что на поверхности образца имеются микротрещины, которые, по-видимому, связаны с термическими напряжениями, возникающими в процессе нанесения покрытия.

Результаты проведенных исследований показали принципиальную возможность генерирования борсодержащей плазмы, формируемой форвакуумным электронным источником, применительно к созданию покрытий на основе бора. Малое содержание ионов бора в пучковой плазме (порядка 10 %) требует дальнейших отдельных исследований, направленных на увеличение доли ионов бора в плазме, для расширения области применения форвакуумного электронного источника. Несмотря на малое содержание ионов бора в пучковой плазме, концентрация атомов в формируемом покрытии существенна (порядка 35 %), что говорит о формировании покрытий преимущественно за счет осаждения нейтральных атомов. Анализ синтезированных покрытий показал, что метод электронно-лучевого осаждения бора в среде форвакуума обладает высокой скоростью напыления при сохранении однородности распределения элементов по толщине.

Обнаружено значительное возрастание (примерно в 10 раз) микротвердости образца вследствие нанесения на его поверхность борсодержащего покрытия с равномерным распределением элементного состава по глубине. Во избежание термоупругих разрушений мишени бор нужно прогревать до температуры примерно 1000 К, а затем скорость роста температуры должна составлять около 20 К/с. Было показано, что образцы бора плавятся при достижении плотности мощности приблизительно 35 Вт/мм², а разрушаются при 45 Вт/мм².

Литература к разделу 4

1. Mattox D.M. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control / D.M. Mattox. – Westwood, N.J.: Noyes Publications, 1998.

2. Warm spraying – a novel coating process based on high-velocity impact of solid particles / S. Kuroda, J. Kawakita, M. Watanabe, H. Katanoda // Sci. Technol. Adv. Mater. – 2008. – Vol. 9. – P. 033002.

3. Brown I.G. Cathodic arc deposition of films / I.G. Brown // Annual Rev. Mat. Sci. – 1998. – Vol. 28. – P. 243.

4. Harsha K.S.S. Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films / K.S.S. Harsha. – Great Britain: Elsevier, 2006. – 400 p.

5. Laukaitis G. Deposition of YSZ Thin Films Using Electron Beam Evaporation Technique / G. Laukaitis, J. Dudonis, D. Milcius // Materials science. – 2005. – Vol. 11, N 3. – P. 268–271.

6. Schiller S. Deposition by electron beam evaporation with rates of up to 50 μ m s⁻¹/ S. Schiller, G. Jäsch // Thin Solid Films. – Vol. 54, N 1. – P. 9–21.

7. Nanostructured alumina films by E-beam evaporation / I. Neelakanta Reddya, N. Sridharab, P. Berac, C. Anandanc, A. Kumar Sharmab, A. Dey // Ceramics International. – Vol. 41, N 9. – Part A. – P. 10537–10546.

8. Electron beam treatment of non-conducting materials by a forepump pressure plasma-cathode electron beam source / V.A. Burdovitsin, A.S. Klimov, A.V. Medovnik, E.M. Oks // Plasma Sources Sci. Technol. – 2010. – Vol. 19. – P. 055003.

9. Moncrieff D. Charge neutralisation of insulating surfaces in the SEM by gas ionization / D. Moncrieff, V.N.E. Robinson, L.B. Harris // J Phys D Appl Phys. – 1978. – Vol. 11. – P. 2315–2325.

10. Burdovitsin V.A. On the possibility of electron-beam processing of dielectrics using a forevacuum plasma electron source / V.A. Burdovitsin, A.S. Klimov, E.M. Oks // Technical Physics Letters. -2009. - Vol. 35, N 6. - P. 511-513.

11. Электронно-лучевое испарение керамики в форвакуумном диапазоне давлений / А.С. Климов, А.А. Зенин, Е.М. Окс, М.В. Шандриков, Ю.Г. Юшков // Прикладная физика. – 2016. – № 3. – С. 40–44.

12. Modified quadrupole mass analyzer RGA-100 for beam plasma research in forevacuum pressure range / D.B. Zolotukhin, A.V. Tyunkov, Yu.G. Yushkov, E.M. Oks // Review of scientific instruments. – 2015. – Vol. 86. – P. 123301.

13. Theoretical overview of the large-area plasma processing system (LAPPS) / W.M. Manheimer, R.F. Fernsler, M. Lampe, R.A. Meger // Plasma Sources Sci. Technol. – 2000. – Vol. 9, N 3. – P. 370–386.

14. Hwang W. New model for electron-impact ionization cross section for molecules / W. Hwang, Y.-K. Kim, M.E. Rudd // J. Chem. Phys. – 1996. – Vol. 104, N 8. – P. 2956.

15. Ворошнин Л.Г. Борирование промышленных сталей и чу-гунов / Л.Г. Ворошнин. – Минск : Беларусь, 1981. – 205 с.

16. Генерация плазмы бора в вакуумной дуге с катодом из гексаборида лантана / А.Г. Николаев, Е.М. Окс, В.П. Фролова, Г.Ю. Юшков // Письма в ЖТФ. – 2015. – Т. 41, № 18. – С. 30–37.

17. Модификация поверхности керамики импульсным электронным пучком, генерируемым форвакуумным плазменным источником / В.А. Бурдовицин, Е.М. Окс, Е.В. Скробов, Ю.Г. Юшков // Перспективные материалы. – 2011. – № 6. – С. 1–6.

18. Boron ion beam generation using a self-sputtering planar magnetron / A. Vizir, A. Nikolaev, E. Oks, K. Savkin, M. Shandrikov, G. Yushkov // Rev. Sci. Instrum. – Vol. 85, N 2. – P. 02C302.

19. Форвакуумные плазменные источники электронов / В.А. Бурдовицин, А.С. Климов, А.В. Медовник, Е.М. Окс, Ю.Г. Юшков. – Томск : Изд-во Том. гос. ун-та, 2014. – 288 с.

20. Paternoster C. Structural and mechanical characterization of nanostructured titanium oxide thin films deposited by filtered cathodic vacuum arc / C. Paternoster, I. Zhirkov, M.-P. Delplancke-Ogletree // Surface & Coatings Technology. – 2013. – Vol. 227. – P. 42–47.

5. ГЕНЕРАЦИЯ ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

В предыдущих разделах показана возможность непосредственной электронно-пучковой обработки в форвакууме как плоских (стеклянные или полимерные пластины), так и выпуклых (керамические трубки) диэлектрических объектов. До настоящего момента вопросам возможности пучково-плазменной обработки внутренней поверхности полых диэлектрических объектов (сосуды, пробирки, контейнеры) с применением форвакуумных плазменных источников электронов не уделялось должного внимания. В последнее время наблюдается интерес к генерации плазмы внутри трубок [1], контейнеров и сосудов [2–5], изготовленных из диэлектрических материалов (полимеры и стекло). Плазма внутри цельнодиэлектрических объектов, таких как контейнеры и бутылки, создается с целью улучшения параметров внутренней поверхности: биосовместимости [1], отслаиваемости [6], газобарьерных свойств [2-5], а также для ее стерилизации [5, 7-9]. Для генерации плазмы в объеме, ограниченном диэлектрическими стенками, традиционно используется импульсный тлеющий [1, 4, 5] и высокочастотные (ВЧ и микроволновый) разряды [2, 9]. Импульсный тлеющий разряд довольно простой и дешевый, однако он подразумевает получение плазмы с очень высоким (порядка нескольких киловольт) потенциалом относительно стенок, что неизбежно приводит к ионному распылению стенок и загрязнению плазмы его продуктами. Пример применения импульсного тлеющего разряда приведен в [5] (рисунок 5.1): внутренняя поверхность сосуда, выполненного из полиэтилентерефталата (ПЭТ), модифицировалась

и стерилизовалась воздействием ионов из плазмы импульсного тлеющего разряда в магнитном поле.



Рисунок 5.1 – Схема эксперимента для модификации ПЭТ бутылки

Частота подачи напряжения от 1 до 10 кГц, давление в сосуде 10⁻² Па. Длительность обработки порядка 30 с.

К одному из наиболее широко распространенных способов генерации низкотемпературной плазмы внутри диэлектрических объемов можно отнести индуктивный ВЧ-разряд. Характерной особенностью такого разряда является тот факт, что возбуждаемые переменным магнитным полем токи, текущие в плазме, являются вихревыми, а это снимает проблему замыкания электрической цепи и удаления электрического заряда из диэлектрического объема. Кроме того, ввиду значительно меньшей емкостной связи между плазмой и электродами потенциал плазмы относительно стенок (десятки-сотни вольт [10]) все же значительно ниже величин, характерных для импульсного тлеющего разряда. Несмотря на значительную степень проработки технологии стерилизации предметов и сосудов плазмой индуктивного ВЧ-разряда, позволяющего создавать плотную (10¹⁰-10¹² см⁻³) пространственно однородную плазму для стерилизации трехмерных предметов и различных сосудов, к числу существенных недостатков этого метода следует отнести необходимость согласования импедансов генератора и плазменной нагрузки [11], существование «паразитной» емкостной связи с электродами, а также наличие оптимума способности плазмы поглощать доставляемую от генератора мощность [12]. Преимущества форвакуумных источников электронов, среди которых следует особо отметить их уникальную способность непосредственной обработки диэлектрических материалов любой формы как непрерывным, так и импульсным электронным пучком, делают привлекательным их использование для создания пучковой плазмы в диэлектрической полости. Однако в литературе отсутствуют публикации, посвященные возможности создания плазмы инжекцией электронного пучка внутрь диэлектрического сосуда в форвакууме. Этот факт делает актуальной постановку задачи об исследовании параметров и режимов генерации пучковой плазмы внутри диэлектрических сосудов с помощью форвакуумного источника электронов. В предлагаемом разделе изложены физические особенности генерации пучковой плазмы в диэлектрических полостях, демонстрируется применение такого способа генерации плазмы для стерилизации сосудов.

5.1. Физические аспекты генерации пучковой плазмы при инжекции электронного пучка в диэлектрическую полость

Инжекция электронного пучка внутрь диэлектрического объема, не содержащего специальных электродов, предназначенных для обеспечения токопереноса, осложнена накоплением отрицательного заряда на внутренних стенках полости и, как следствие, торможением ускоренного электронного пучка. Проблема иллюстрируется результатами эксперимента (рисунок 5.2,*a*), демонстрирующими зависимость потенциала коллектора, размещенного на дне полости, от энергии пучка при его инжекции как в высоком вакууме, так и в форвакуумной области давлений.

Обратим внимание на тот факт, что при низких давлениях (рисунок 5.2, *a*, кривая 4) потенциал изолированного коллектора в полости практически достигает величины ускоряющего напряжения (энергии пучка). Для более высоких давлений (форвакуумная область) при инжекции электронного пучка в кварцевую полость плавающий потенциал изолированного коллектора φ_c остается отрицательным и понижается с ростом ускоряющего напряже-

ния U_a , однако абсолютное значение φ_c оказывается намного меньше U_a .



Рисунок 5.2 – Зависимость потенциала φ_c изолированного коллектора от ускоряющего напряжения U_a для разных давлений: 1 – 8 Па; 2 – 4 ПА; 3 – 2 ПА; 4 – 0,01 Па (*a*). Свечение плазмы (воздух) внутри кварцевой полости при энергии 7 кэВ, давлении 1,5 (*б*) и 4 Па (*в*). Ток пучка 20 мА [13, 14]

При энергиях пучка 6–7 кэВ и относительно низком давлении примерно 1,5 Па инжекция электронного пучка в сосуд приводила к образованию плазмы только в области, непосредственно прилегающей к месту ввода электронного пучка (рисунок 5.2, δ). С повышением давления больше некоторого порога в 2–3 Па плазма образовывалась во всей полости и заполняла весь ее объем (рисунок 5.2, ϵ). С дальнейшим повышением давления интенсивность свечения плазмы пропорционально увеличивалась с током и энергией пучка.

Для сравнения величин потенциалов дна и боковых стенок кварцевой полости внутрь полости вдоль ее продольной оси были введены 4 тонких кольцевых электрода шириной 1 см и диаметром 4 см, а на дно был помещен коллектор. Результаты измерения плавающих потенциалов этих электродов приведены на рисунке 5.3.

Видно, что при более высоких давлениях (5–8 Па) потенциалы электродов на боковой стенке практически равны потенциалу кол-

лектора, однако с понижением давления модуль потенциала коллектора многократно превышает потенциал стенок.



Рисунок 5.3 – Плавающие потенциалы кольцевых электродов (1–4) и коллектора (5), размещенных внутри кварцевой полости. Энергия пучка 3 кэВ, ток пучка 25 мА (воздух)

Параметры плазмы в полости в целях выявления особенностей ее генерации могут быть исследованы традиционной зондовой методикой. Зондовая диагностика параметров плазмы (концентрация, температура электронов и потенциал плазмы) была выполнена с использованием одиночного плоского зонда Ленгмюра. Для исследования пространственного распределения параметров плазмы, создаваемой пучком как при его свободном распространении в камере, так и при инжекции внутрь диэлектрической или проводящей полости, применялась зондовая «линейка». Она представляла собой набор из 5 зондов, установленных вдоль оси пучка на расстоянии около 4 см друг от друга. Схема экспериментальной установки для зондовой диагностики параметров пучковой плазмы в диэлектрической полости изображена на рисунке 5.4.

Распространяющийся в вакуумной камере 1 электронный пучок 2 генерировал пучковую плазму 3. В случае инжекции пучка в полость 4 плазма создавалась внутри полости. Диэлектрическая полость представляла собой кварцевую колбу длиной 20 см, с внутренним диаметром 4 см и толщиной стенок 2 мм. Для исследования продольного распределения параметров пучковой плазмы были сконструированы 5 плоских зондов Ленгмюра, которые монтировались на планке с примерно равным интервалом (~4 см) между ними, образуя «линейку» зондов.



Рисунок 5.4 – Схема экспериментальной установки зондовой диагностики плазмы в диэлектрической полости

Для измерения параметров плазмы внутри полости 4 зонды вводились внутрь полости через отверстия диаметром 6 мм в ее боковой стенке. Диаметр плоской медной принимающей поверхности 7 каждого зонда был 3 мм, для защиты приемной поверхности от пучковых электронов был применен цилиндрический экран 8, находящийся под плавающим потенциалом. Выбор плоской формы токособирающей поверхности зонда обусловлен спецификой рассматриваемой задачи – именно плоский зонд представляется наиболее подходящим для решения противоречивой задачи: с одной стороны, обеспечения необходимой площади контакта поверхности зонда с пучковой плазмой, с другой – экранирования этой поверхности от быстрых пучковых электронов. Для минимизации влияния загрязнения принимающей поверхности зондов на результаты измерения после нескольких измерений проводилась чистка этих поверхностей мелкой наждачной бумагой. Принимающие поверхности зондов располагались на расстоянии 15 мм от оси пучка, при этом средний зонд находился примерно на половине высоты полости (около 10 см). Зонды были жестко фиксированы относительно пучка и стенок камеры, а полость можно было извлекать. Для оценки радиального распределения потенциала и концентрации плазмы как внутри полости, так и без нее, был сконструирован манипулятор, к которому крепился зонд. Манипулятор позволял перемещать одиночный зонд в радиальном направлении на расстояние от 0 до 20 мм от оси пучка и на фиксированном расстоянии (на полувысоте) от дна полости. В ходе экспериментов проводились сравнения параметров плазмы внутри полости и в условиях свободной транспортировки электронного пучка (без полости).

Различия в условиях транспортировки пучка в свободном пространстве и при его инжекции в объем, ограниченный диэлектрическими стенками кварцевой полости, иллюстрируются результатами измерений плавающего потенциала φ_f зонда и концентрации плазмы *n*, представленными на рисунке 5.5.



Рисунок 5.5 – Зависимость плавающего потенциала зонда Ленгмюра (*a*) и концентрации плазмы (б) от давления газа: 1 – при свободном распространении пучка; 2 – при инжекции пучка в полость. Энергия пучка 3 кэВ; ток пучка 20 мА [13]

При распространении пучка в свободном пространстве камеры φ_f близок к нулю и снижается с ростом давления. В случае инжекции пучка в полость при минимальном давлении φ_f отрицателен, но затем заметно повышается с ростом давления. Поскольку поведение φ_f отражает поведение потенциала плазмы, то наблюдаемые тенденции в изменении φ_f с повышением давления при свободном распространении пучка и при инжекции пучка в полость могут быть связаны с доминированием различных факторов в процессах удержания и потерь плазменных электронов. В отличие от потенциала, концентрация плазмы в обоих случаях растет с повышением давления (рисунок 5.5, δ), однако в полости ее концентрация выше.

Влияние энергии пучка на продольный профиль концентрации пучковой плазмы в диэлектрической полости для случая, когда плазма полностью занимает ее объем, показывают зависимости n(z), приведенные на рисунке 5.6.



Рисунок 5.6 – Продольные профили концентрации плазмы в диэлектрической полости: *a* – при токе пучка 20 мА; давлении газа 5 Па и различных энергиях пучка: 1 – 2 кэВ; 2 – 5 кэВ; 3 – 8 кэВ; б – при энергии пучка 5 кэВ; токе пучка 20 мА и различных давлениях газа: 1 – 13 Па; 2 – 5 Па; 3 – 2,5 Па [14]

Измеренные в эксперименте профили распределения концентрации плазмы свидетельствуют о том, что при низких энергиях пучка наиболее высокая концентрация плазмы наблюдается в области инжекции пучка. Повышение энергии пучка до величины порядка 5 кэВ сглаживает продольный профиль концентрации и делает его довольно однородным. При дальнейшем повышении энергии концентрация плазмы в области закрытого торца полости начинает превышать концентрацию вблизи места инжекции пучка. На рисунке 5.6,6 показано влияние давления газа на профили концентрации. Видно, что зависимость профилей от давления схожа с зависимостью от энергии – имеется определенное оптимальное давление, которое обеспечивает наибольшую однородность плазмы. Эти эксперименты показывают, что оптимизация энергии пучка и давления газа позволяет снизить продольную неоднородность плазмы в полости до 10 %. Изменение тока пучка приводит к пропорциональному изменению абсолютных величин концентрации пучковой плазмы в полости, но слабо влияет на ее профиль.

Особенности токопрохождения и анализ баланса токов при инжекции электронного пучка в диэлектрическую полость изучались в отдельном эксперименте, схема которого приведена на рисунке 5.7.



Рисунок 5.7 – Схема эксперимента

В ходе эксперимента экстрактор 1 источника был изолирован от вакуумной камеры 8 и заземлен через амперметр 9. Сфокусированный электронный пучок 2 энергией 3 кэВ, током $I_e = 30$ мА и диаметром 4–6 мм сквозь апертуры в керамическом экране 4 и металлической диафрагме 5 направлялся в кварцевую полость 3. Для регистрации возможного стекания заряда по поверхности полости она помещалась в металлическую оболочку 7 и ставилась под отодвигаемую заслонку 6. Вся конструкция находилась внутри

вакуумной камеры 8, заземленной через амперметр 13, измеряющий ток I_{ch} с камеры на землю. Рабочим газом служил воздух при давлении 7,5 Па. Все электроды установки были заземлены через токовые приборы 9–13. Для выяснения влияния на токораспределение самих стенок полости в отдельной серии экспериментов вместо полости под заслонку помещалась квадратная керамическая пластина примерно такой же площади ($S_{plate} \approx 13 \text{ см}^2$), как и дно полости ($S_{bottom} \approx 12,6 \text{ см}^2$).

В исходном состоянии (см. рисунок 5.7,*a*) кварцевая полость 3 была прикрыта заслонкой 6, поэтому ток пучка стекал по заслонке, создавая в ее цепи ток I_{sh} , который регистрировался амперметром 11. Рассеянные и отраженные пучковые электроны и пучковая плазма создавали электронные токи (I_{ex} , I_{sc} , I_{sk} , I_{ch}) на все прочие электроды. При отодвигании заслонки (см. рисунок 5.7, δ) электронный пучок проникал внутрь диэлектрической полости. В этом случае все амперметры, кроме амперметра 11 заслонки, регистрировали приращения электронного тока, при этом сумма всех приращений на электроды практически равнялась убыли тока на заслонку. Величины добавок тока при отодвигании заслонки, для случаев инжекции пучка в полость и облучения плоской керамической пластины, приведены на рисунке 5.8.



Рисунок 5.8 – Распределение тока электронного пучка при инжекции в диэлектрическую полость (*a*); облучении плоской керамической пластины (б) [15]

Как видно из рисунка 5.7,*a*, при инжекции пучка в кварцевую полость электронный поток из нее направляется к открытому торцу полости и замыкается на заземленные электроды (экстрактор 1 источника и вакуумную камеру 8). Токи на эти электроды в абсолютных значениях примерно равны. Напротив, при облучении керамической пластины в отсутствие диэлектрических стенок, как следует из рисунка 5.8,*б*, большая часть тока замыкается на стенки вакуумной камеры в различных направлениях. Вместе с тем в эксперименте не обнаружено значительного стекания заряда по внешней поверхности кварцевой полости, поскольку приращение тока на металлическую оболочку кварцевой полости оказалось крайне мало ($\Delta I_{sk} \approx 20$ –50 мкА).

Результаты эксперимента указывают на заметное влияние формы облучаемого диэлектрического объекта на распределение тока по электродам и свидетельствуют о том, что обратный поток электронов из полости сосредоточен в основном в плазменном столбе, созданном электронным пучком.

Численное моделирование плазмы в кварцевой полости на основе балансовой модели [14] позволяет дать следующее объяснение особенностям свечения плазмы, приведенным на рисунке 5.2,6 и 5.2,6. При повышенных энергиях пучка (около 7 кэВ) и пониженных давлениях (примерно 1,5 Па) количество ионов, приходящих с границы плазмы на закрытый торец (дно) полости, недостаточно для компенсации пучковых и плазменных электронов, поэтому дно приобретает относительно высокий отрицательный потенциал порядка 1–1,5 кВ [13] и нижняя граница плазмы сдвигается от дна по направлению к открытому торцу полости. Темное пространство на рисунке 5.2,6 представляет собой слой пространственного заряда. Оценка протяженности этого слоя, выполненная по формуле, полученной с помощью совместного решения уравнений Чайлда-Ленгмюра и Бома [10, 16]:

$$l = \left(\varepsilon_0 / n\right)^{1/2} \left(\phi_p - \phi_b\right)^{3/4} / \left(ek T_e\right)^{1/4}$$
(5.1)

для p = 1,5 Па; $n \approx 1 \cdot 10^9$ см⁻³, $T_e \approx 2,8$ эВ и $(\varphi_p - \varphi_b) = 1,5$ кВ, дает величину $l \approx 45$ мм, которая согласуется с наблюдаемой в эксперименте величиной $l \approx 90$ мм. Так как плазма в этом случае занимает только часть полости, то этот режим с практической точки зрения не интересен. Рост давления увеличивает концентрацию плазмы и тем самым снижает разность потенциалов между плазмой и дном полости, а это приводит к сужению слоя до нескольких миллиметров и заполнению плазмой почти всего объема полости (рисунок 5.2,*в*).

Расчеты показывают, что факт повышения концентрации плазмы и температуры электронов плазмы в полости можно объяснить внесением в пучковую плазму дополнительной энергии за счет ускорения вторичных электронов в слое между стенкой полости и плазмой. Для относительно низких давлений (2,5-3,5 Па) различие в величинах Т_е гораздо сильнее, чем для высоких (8-13 Па), что может быть связано с быстрым увеличением падения напряжения в слое при понижении давления из-за уменьшения компенсирующего электроны ионного потока из плазмы. Снижение T_e с ростом *р* можно объяснить снижением энергии, вносимой вторичными электронами ввиду уменьшения падения напряжения в слое вблизи закрытого торца (дна) полости (см. рисунок 5.3), а также с увеличением потерь энергии на столкновения с молекулами газа. Повышенная концентрация плазмы в полости может быть вызвана появлением дополнительного источника ионизации (ударная ионизация ускоренными в слое «полость - плазма» вторичными электронами, выбитыми частицами с поверхности полости), повышением выхода ионизации плазменными электронами в результате возрастания T_e, а также затруднением условий ухода заряда из полости, поскольку усложняется путь уноса заряда. Возможная причина отрицательного потенциала плазмы, находящейся внутри кварцевой полости, вероятно, заключается в необходимости обеспечения плазмой компенсирующего пучок электронного потока с открытого торца полости на заземленный электрод (экстрактор) источника.

Для точного описания физических механизмов, ответственных за продольные профили концентрации плазмы в кварцевой полости (см. рисунок 5.6), необходимо дальнейшее усложнение модели, которая бы учитывала пространственные неоднородности пучка и плазмы. Однако упомянутым профилям концентрации можно дать следующее качественное объяснение. Концентрация плазмы в полости может быть рассмотрена как функция продольной координаты z в виде суммы двух членов: $n(z) = n_1(z) + n_2(z)$, где $n_1(z)$ – концентрация, обусловленная ионизацией газа пучковыми и плазменными электронами; $n_2(z)$ – добавка к концентрации, вызванная ионизацией газа вторичными электронами, эмитированными из дна полости и ускоренными в падении напряжения $\left(\phi_p - \phi_b\right)$ вблизи дна полости. Поэтому зависимость $n_1(z)$ снижается в результате рассеяния пучка и релаксации его энергии, а $n_2(z)$ растет в продольном направлении, и ток пучка на полость сопоставим с потоками вторичных электронов, ускоренных в придонном слое. Результирующее распределение n(z) зависит от относительных вкладов $n_1(z)$ и $n_2(z)$. Следует отметить, что абсолютное значение потенциала дна полости растет с увеличением энергии (см. рисунок 5.2,а), и так же ведет себя разность потенциалов $(\phi_p - \phi_b)$ с ростом U_a . При низких (2–3 кэВ) энергиях пучка (см. рисунок 5.6, *a*, кривая 1), вклад $n_2(z)$ незначителен, и n(z) снижается с продольной координатой, как и для плазмы, созданной при свободном распространении пучка в камере. Повышение энергии пучка до 8 кэВ увеличивает $(\phi_p - \phi_b)$ и, как следствие, вклад $n_2(z)$, что приводит к росту концентрации плазмы вблизи дна полости (см. рисунок 5.6, а, кривая 3). Спад концентрации при повышенных давлениях (см. рисунок 5.6, б, кривая 1) можно объяснить уширением пучка в результате соударений с молекулами газа. При более низких давлениях (см. рисунок 5.6,6, кривая 3) этот процесс ослаблен. При оптимальных условиях вклады $n_1(z)$ и $n_2(z)$ сбалансированы, что приводит к относительно однородному продольному профилю концентрации плазмы (см. рисунок 5.6, кривая 2).

Таким образом, инжекция непрерывного пучка электронов с энергией до 10 кэВ в диэлектрическую полость обеспечивает в форвакуумном диапазоне давлений (2–15 Па) генерацию пучковой плазмы во всем объеме полости. Неоднородность распределения концентрации плазмы в продольном направлении полости определяется энергией электронов и давлением газа, а в радиальном направлении не превышает 10-15 %. При повышенном давлении (8-15 Па) и энергиях пучка 2-3 кэВ наблюдается спад концентрации плазмы в глубь полости, а при давлениях 2-5 Па и повышенных энергиях пучка (5-8 кэВ) отмечается рост концентрации в глубь полости. Оптимизация энергии пучка и давления газа позволяет снизить продольную неоднородность плазмы в полости до 10 %. Концентрация и температура электронов пучковой плазмы в диэлектрической полости в 1,5-2,0 раза превышает соответствующие параметры плазмы, создаваемой при распространении пучка в свободном пространстве. Тестовые эксперименты с металлической полостью, а также результаты моделирования показывают, что факт более высокой температуры электронов и концентрации плазмы в полости может быть обусловлен внесением в плазму дополнительной энергии вторичными электронами, ускоренными в пристеночных и придонных слоях полости.

5.2. Пучково-плазменная стерилизация диэлектрических сосудов

Проблема стерилизации сосудов актуальна для фармацевтической, пищевой, химической промышленности и медицины и требует от соответствующих технологий высокого бактерицидного эффекта, надежности и производительности. Помимо традиционных методов стерилизации (нагрев, воздействие химических веществ) активно развиваются технологии плазменной стерилизации, позволяющие стерилизовать чувствительные к нагреву и химическим реагентам изделия как при атмосферном давлении [17], так и при их размещении внутри вакуумных камер при давлении газа 1-100 Па [18]. К настоящему моменту плазменная стерилизация изделий из диэлектрических материалов (стекло, пластик) осуществляется с помощью различных видов газовых разрядов, таких как барьерный [17, 19] и безэлектродный ВЧ-разряд [18, 20]. Однако, как отмечают авторы [20], генерация плазмы с помощью барьерного разряда позволяет стерилизовать исключительно плоские предметы. Несмотря на значительную степень проработки технологии стерилизации предметов и сосудов плазмой безэлектродного ВЧ-разряда, позволяющего создавать плотную (10⁹-10¹¹ см⁻³) пространственно однородную плазму для стерилизации трехмерных предметов [20] и различных сосудов [4, 5], к числу недостатков этого метода следует отнести низкую эффективность передачи энергии от источника к плазме, а также проблему согласования генератора и плазменной нагрузки [11]. Стерилизацию с применением электронного пучка, инжектируемого внутрь сосуда и создающего внутри него плазму, можно отнести к числу современных прогрессивных методов стерилизации, поскольку этот метод дает возможность эффективно стерилизовать широкий ассортимент сосудов без их нагрева до высоких температур и воздействия вредных химических веществ. К числу серьезных недостатков существующих методов электронно-лучевой стерилизации [21, 22] относится необходимость значительно повышать энергию формируемого электронного пучка (не менее несколько сотен килоэлектронвольт) ввиду малых длин пробега электронов в воздухе атмосферного давления, а это влечет за собой создание специальных мер по защите персонала от ионизирующего излучения и предъявляет повышенные требования к источникам питания. Все перечисленное значительно повышает цену аппаратуры. Преимущества форвакуумных источников электронов [23], среди которых следует особо отметить их уникальную способность непосредственной обработки диэлектрических материалов [24] любой формы как непрерывным, так и импульсным электронным пучком с энергией до 20 кэВ при давлении 1-100 Па в

атмосфере различных газов (воздух, Ar, N₂, O₂ и др.), а также продемонстрированная выше возможность создания плотной $(10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-3})$ пучковой плазмы в сосуде при инжекции внутрь него электронного пучка низких энергий (2–8 кэВ) при давлениях порядка десятка паскалей, стимулировали исследование возможности стерилизации внутренних поверхностей диэлектрических сосудов воздействием пучковой плазмы и электронного пучка в форвакууме.

В ходе экспериментов использовались стеклянные медицинские сосуды объемом 10 мл и полипропиленовые стаканы объемом 60 мл, каждый из которых в процессе эксперимента располагался под источником соосно с пучком электронов (рисунок 5.9).



Рисунок 5.9 – Схема эксперимента (*a*); фотография процесса стерилизации (б) [25]

Рабочим газом служил воздух при давлении 8 Па, давление в вакуумной камере 4 регулировалось изменением потока воздуха, подаваемого непосредственно в камеру, откачка выполнялась механическим спиральным форвакуумным насосом ISP-1000С. Состав рабочего газа отслеживался с помощью квадрупольного газового анализатора 5 RGA-100, внутри которого турбомолекулярным насосом обеспечивался высокий вакуум на уровне 10⁻² Па. При подаче ускоряющего напряжения U_a от 3 до 6 кВ, приложенного между анодом 2 и ускоряющим электродом 3, из плазмы разряда 6 через сетку в аноде извлекался непрерывный цилиндрический электронный пучок 7 с током, оцениваемым по току І, в цепи источника ускоряющего напряжения и равным 50 мА. Диаметр пучка был около 5–10 мм. Магнитная система 8 предназначалась для фокусировки пучка. Над сосудом была установлена заслонка 9, которая определяла начало и конец сеанса и в закрытом состоянии предотвращала проникновение электронного пучка в сосуд. Длительность каждого сеанса облучения т составляла 5 с. Характерное время срабатывания заслонки было порядка 0.2–0.5 с. После вывода источника на режим заслонка открывалась и запускался секундомер, с помощью которого контролировалась длительность сеанса облучения. Электронный пучок проникал в цилиндрический сосуд 10 и создавал внутри него пучковую плазму 11. Для эксперимента использовались два типа сосудов – стеклянные сосуды объемом 10 мл и пластиковые (полипропиленовые) объемом 60 мл. Стеклянные сосуды имели внутренний диаметр $d_1 = 20$ мм и высоту $h_1 = 55$ мм, полипропиленовые – $d_2 = 36$ мм и высоту $h_2 = 62$ мм, центр дна каждого сосуда при их размещении в камере совмещался с осью источника электронов. После 5 с облучения заслонка закрывалась и ускоряющее напряжение выключалось. В процессе эксперимента проводилось от 1 до 18 сеансов.

Для оценки стерилизующего эффекта на внутреннюю поверхность (на дно и стенки) сосуда наносилась суспензия 12 плотности 1–2 стандарта мутности по МакФарланду, содержащая $1 \cdot 10^9$ КОЕ/мл бактерий кишечной палочки штамма Е. coli ATCC 25922. Приготовление микробной взвеси и инокуляция сосуда и контрольной чашки Петри были выполнены по стандартной методике, которая заключалась в следующем. Культуру Е. coli выращивали на простом агаре в течение суток. Через сутки с культуры Е. coli готовили смыв в физиологическом растворе по стандарту мутности 1–2 по МакФарланду (около $1 \cdot 10^9$ КОЕ/мл). Полученную суспензию наносили с помощью стерильного тампона на дно и стенки сосуда, затем сосуд помещался в камеру и подвергался сеансам пучково-плазменного воздействия. По завершении всех сеансов сосуд извлекался из камеры и отправлялся на бактериологическое исследование.

Отбор проб с поверхности простерилизованного сосуда проводили методом смывов. С внутренней поверхности (отдельно со дна и со стенок) делали смыв в 2 мл 0,5 %-го сахарного бульона с помощью стерильных тампонов. Полученные смывы инкубировали при 32 °C в течение 7 суток на среде Эндо в отдельной чашке Петри. Каждая серия опытов сопровождалась контролем – сравнением степени прорастания смыва с не подвергавшимся пучковоплазменному воздействию посевом Е. coli на среде Клиглера. В случае, если образец поверхности сосуда, с которого сделан смыв, был не стерилен, в соответствующем секторе чашки Петри наблюдался рост культуры Е. coli (рисунок 5.10).



Рисунок 5.10 – Чашка Петри, содержащая смывы со стерильных (1, 4) и нестерильных (2, 3) участков сосуда [25]

В качестве основного параметра была выбрана энергия, которая вносилась в сосуд за все сеансы облучения:

$$E_{\Sigma} = I_e U_a \cdot n \cdot \tau \,, \tag{5.2}$$

где n – количество сеансов облучения, которое выбиралось таким, чтобы для разных энергий пучка U_a сохранить примерно одинаковую энергию E_{Σ} .

Для оценки эффективности стерилизации вычислялась усредненная плотность энергии D_E

$$D_E = \frac{E_{\Sigma}}{S},\tag{5.3}$$

где *S* – площадь внутренней поверхности сосуда.

Эксперименты проводились при постоянном давлении p = 8 Па и токе эмиссии $I_e = 50$ мА для трех разных энергий пучка (3; 4,5 и 6 кэВ). Степень стерилизации определялась как отношение числа стерильных участков сосуда к общему числу участков в каждой серии.

Результаты эксперимента по стерилизации стеклянных и полипропиленовых сосудов приведены в таблицах 5.1 и 5.2 соответственно.

Как следует из таблиц 5.1–5.2, доля стерильных образцов растет с увеличением количества сеансов облучения при любых энергиях пучка. С повышением средней суммарной дозы степень стерилизации достигает 100 %, причем эффективно стерилизуется как дно сосуда, так и его стенки. Следует отметить, что видимых деформаций поверхности полипропиленовых сосудов не происходило при энергии пучка 3 кэВ при любом количестве сеансов облучения. Во всех случаях контрольный посев с культурой Е. coli, не подвергавшийся стерилизационному воздействию, показывал активный рост.

Типичный результат измерения температуры медной пластины на дне полости, полученный с помощью термопары, приведен на рисунке 5.11.

Таблица 5.1 – Результат стерилизации стеклянного сосуда, инокулированного E.coli

<i>U</i> _a , кВ	Число сеан-	<i>D_E</i> , Дж∕см²	Результат		Число стериль- ных образцов /
	сов <i>n</i>		Дно	Стенки	всего образцов
3	1		стерильно	нестерильно	
4,5	1	0,2–0,4	нестерильно	стерильно	3/6
6	1		стерильно	нестерильно	
3	4		стерильно	стерильно	
4,5	3	0,8	стерильно	нестерильно	4/6
6	2		стерильно	нестерильно	
3	9		стерильно	стерильно	
4,5	6	1,7	стерильно	стерильно	5/6
6	3		стерильно	нестерильно	
3	18		стерильно	стерильно	
4,5	12	3,5	стерильно	стерильно	6/6
6	8		стерильно	стерильно	

Таблица 5.2 – Результат стерилизации полипропиленового сосуда

<i>U</i> _a , кВ	Число	D_E ,	Результат		Число сте- рильных об-
	сеан-	Дж/см ²	Дно	Стенки	разцов / всего образцов
3	1	0,1–0,2	нестерильно	нестерильно	0/6
4,5	1		нестерильно	нестерильно	
6	1		нестерильно	нестерильно	
3	4	0,4	стерильно	стерильно	2/6
4,5	3		нестерильно	нестерильно	
6	2		нестерильно	нестерильно	
3	6	0,56	нестерильно	стерильно	4/6
4,5	4		стерильно	нестерильно	
6	3		стерильно	стерильно	
3	12	1,12	нестерильно	стерильно	
4,5	8		стерильно	стерильно	5/6
6	6		стерильно	стерильно	
3	16	1,5	стерильно	стерильно	
4,5	11		стерильно	стерильно	6/6
6	8		стерильно	стерильно	
Видно, что температура превышает величину 100 °C, которая обычно используется в паровых стерилизаторах, и длительность облучения, достаточная для пучково-плазменной стерилизации (порядка 3 мин), существенно ниже, чем в паровом стерилизаторе (40 мин – 3 ч).



Рисунок 5.11 – Температура пластины на дне колбы после разного числа сеансов облучения. Давление 8 Па, ток пучка 40 мА, энергия пучка 9 кВ

Следует, однако, отметить, что повышение тока пучка до 90 мА и длительности сеанса облучения сверх 3–5 с приводит к значительному росту температуры (до 300 °C). Данный эффект является нежелательным, поэтому актуальным является дальнейшее снижение температуры поверхности облучаемого сосуда.

Масс-спектры рабочего газа, полученные с помощью RGA-100, свидетельствуют о присутствии в составе газа как значительного числа молекулярного азота и кислорода, так и более низкого количества атомарного азота и кислорода, которые, как отмечают авторы [26], обусловливают бактерицидные свойства плазмы. С увеличением числа сеансов, а следовательно, и времени воздействия активных компонент плазмы на клетки микробов возрастает стерилизующий эффект. Результаты измерения оптических спектров говорят о наличии в спектре плазмы ультрафиолетового излучения, также способствующего стерилизации.

Таким образом, инжекция электронного пучка током 10-100 мА и энергией 2-8 кэВ, формируемого форвакуумным плазменным источником непрерывного электронного пучка, в диэлектрический (стеклянный или полипропиленовый) сосуд с образованием внутри него пучковой плазмы в форвакуумной области давлений (2-15 Па) может быть использована для пучковоплазменной стерилизации внутренней поверхности сосуда. Результаты экспериментов по стерилизации на примере воздействия на культуру E.coli позволяют утверждать, что с использованием упомянутого метода возможна организация режимов стерилизации стеклянных и полипропиленовых сосудов объемом порядка нескольких десятков миллилитров без видимых повреждений их поверхности. Обнаруженная зависимость степени стерилизации от усредненной плотности энергии, внесенной внутрь сосуда, позволяет предполагать существование режимов эффективной стерилизации стеклянных сосудов, а также стимулирует поиск режимов стерилизации термочувствительных пластиковых сосудов. Вероятным стерилизующим фактором является совокупное воздействие химически активных ионов, УФ-излучения и нагрева, имеющих место при пучково-плазменном воздействии на сосуд.

Литература к разделу 5

1. Inner surface modification of the tube-like elements for medical applications / R. Major, J.M. Lackner, K. Gorka, P. Wilczek, B. Major // RSC Advances. – 2013. – Vol. 3. – P. 11283–11291.

2. Deilmann M. Pulsed microwave plasma polymerization of silicon oxide films: Application of efficient permeation barriers on polyethylene terephthalate / M. Deilmann, S. Theiß, P. Awakowicz // Surf. Coat. Technol. – 2008. – Vol. 2. – P. 1911–1917.

3. Silicon Oxide Permeation Barrier Coating and Plasma Sterilization of PET Bottles and Foils / M. Deilmann, H. Halfmann, S. Steves, N. Bibinov, P. Awakowicz // Plasma Process. Polym. – 2009. – Vol. 6. – P. S695–S699.

4. Surface modification of PET film by plasma-based ion implantation / N. Sakudo, D. Mizutani, Y. Ohmura, H. Endo,

R. Yoneda, N. Ikenaga, H. Takikawa // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. – 2003. – Vol. 206. – P. 687–690.

5. Simultaneous Sterilization With Surface Modification Of Plastic Bottle By Plasma Based Ion Implantation / N. Sakudo, N. Ikenaga, F. Ikeda, Y. Nakayama, Y. Kishi, Z. Yajima // AIP Conference Proceedings. – 2011. – Vol. 1321, N 266. – P. 266–269.

6. Perez-Roldan M. J. Surface chemistry of PET for enhancing its antifouling properties / M.J. Perez-Roldan, D. Debarnot, F. Poncin-Epaillard // RSC Adv. – 2014. – Vol. 6, N 266. – P. 64006–64013.

7. European patent EP 1 229 068 B1, IntCl: C08J 7/00, H01J 37/32, B65D 1/00, C23C 16/00. Method and apparatus for modifying the inner surface of containers made of polymeric compound / N. Sakudo. – EP20020002554; appl. 4.02.2002; published 07.08.2002, Bulletin 2002/32. – 20 p.

8. European patent EP 0 773 166 A1, IntCl: B65D 1/00. Carbon film-coated plastic container / N. Kazufumi, K. Beer Kabushiki Kaisha. – EP19950927996; appl. 9.08.1995; published 14.05.1997, Bulletin 1997/20. – 25 p.

9. Low-pressure microwave plasma sterilization of polyethylene terephthalate bottles / M. Deilmann, H. Halfmann, N. Bibinov, J. Wunderlich, P. Awakowicz // J. Food Prot. – 2008. – Vol. 71, N 10. – P. 2119–2123.

10. Lieberman M.A. Principles of plasma discharges and Materials Processing / M.A. Liebermann, A.J. Lichtenberg. – New-York: Wiley, 1994. – 572 p.

11. Conrads H. Plasma generation and plasma sources / H. Conrads, M. Schmidt // Plasma Sources Sci. Technol. – 2000. – Vol. 9, N 4. – P. 441–454.

12. Kral'kina E.A. Low-pressure radio-frequency inductive discharge and possibilities of optimizing inductive plasma sources // UFN. -2008. - Vol. 51, N 5. - P. 519–540.

13. Золотухин Д.Б. Генерация пучковой плазмы форвакуумным источником электронов в объеме, ограниченном диэлектрическими стенками / Д.Б. Золотухин, В.А. Бурдовицин, Е.М. Окс // ЖТФ. – 2015. – Т. 85, № 5. – С. 142–144.

14. Zolotukhin D.B. Generation of uniform electron beam plasma in a dielectric flask at fore-vacuum pressures / D.B. Zolotukhin, V.A. Burdovitsin, E.M. Oks // Plasma Sources Sci. Technol. – 2015. – Vol. 25, N 2. – P. 015001.

15. Золотухин Д.Б. О пути замыкания тока при инжекции электронного пучка в диэлектрическую полость / Д.Б. Золотухин // Материалы Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Научная сессия ТУСУР-2015». – Томск: В-Спектр, 2015. – Ч. 2. – С. 347–349.

16. Окс Е.М. Источники электронов с плазменным катодом: физика, техника, применения / Е.М. Окс. – Томск : Изд-во НТЛ, 2005. – 216 с.

17. Sterilization of Staphylococcus Aureus by an Atmospheric Non-Thermal Plasma Jet / L. Xiaohu, H. Feng, G. Ying, Z. Jing, S. Jianjun // Plasma Science and Technology. – 2013. – Vol. 13, N 5. – P. 439–442.

18. Ar + NO microwave plasmas for Escherichia coli sterilization / J.L. Hueso, V.J. Rico, J.E. Frias, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipe // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2008. – Vol. 41, N 9. – P. 092002.

19. Miao H. The Effect of Air Plasma on Sterilization of Escherichia coli in Dielectric Barrier Discharge / H. Miao, G. Yun // Plasma Science and Technology. – 2012. – Vol. 14, N 8. – P. 735–740.

20. A double inductively coupled plasma for sterilization of medical devices / H. Halfmann, N. Bibinov, J. Wunderlich, P. Awakowicz // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. – Vol. 40, N 14. – P. 4145–4154.

21. Cleghorn D.A. Sterilization of plastic containers using electron beam irradiation directed through the opening / D.A. Cleghorn, J. Dunn, S.V. Nablo // Journal of Applied Microbiology. – 2002. – Vol. 93, N 6. – P. 937–943.

22. Возможность стерилизации перевязочных средств с помощью сильноточных импульсно-периодических электронных пучков прямого действия на примере раневой абсорбирующей повязки / 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.

23. Burdovitsin V.A. Fore-vacuum plasma-cathode electron sources / V.A. Burdovitsin, E.M. Oks // Laser and particle beams. – 2008. – Vol. 26, N 4. – P. 619–635.

24. Electron beam treatment of non-conducting materials by a fore-pump-pressure plasma-cathode electron beam source / V.A. Burdovitsin, A.S. Klimov, A.V. Medovnik, E.M. Oks // Plasma Sources Sci. Technol. -2010. - Vol. 19, N 5. - P. 055003.

25. Sterilization of dielectric containers using a fore-vacuum pressure plasma-cathode electron source / D. Zolotukhin, V. Burdovitsin, E. Oks, A. Tyunkov, Yu. Yushkov // Journal of Physics: Conference Series. – 2015. – Vol. 652. – P. 012044.

26. Sterilization of E. coli bacterium in a flowing N2–O2 postdischarge reactor / S. Villeger, S. Cousty, A. Ricard, M. Sixou // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2003. – Vol. 36, N 13. – P. L60–L62.

Введение	3
1. ОБРАБОТКА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НЕПРЕРЫВНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ	7
1.1. Потенциал изолированной мишени	8
1.2. Электронно-лучевая сварка керамических материалов	13
1.3. Электронно-лучевая пайка металлокерамических узлов	25
1.4. Размерная обработка керамики	31
Литература к разделу 1	38
2. ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЕ СПЕКАНИЕ	
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	42
2.1. Спекание керамики на основе оксида циркония	43
2.2. Спекание алюмооксидной керамики	62
2.3. Особенности спекания керамики на основе карбида кремния	65
Литература к разделу 2	73
З МОЛИМИКАНИЯ ЛИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	
3. МОДИФИКАЦИИ ДИЗЛЕК П И ЧЕСКИХ МАТЕЛИАЛОВ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ	
В ФОРВАКУУМНОМ ЛИАПАЗОНЕ ЛАВЛЕНИЙ	76
3 1 Компенсации заряда мищени, при импульсной	70
электронно-лучевой обработке	77
3.2 Применение импульсных электронных пучков	
лля обработки керамических материалов	99
3.3. Обработка полимерных материалов	113
Литература к разделу 3	126
4. ПЛАЗМЕННО-АССИСТИРОВАННОЕ ОСАЖДЕНИЕ	
КЕРАМИЧЕСКИХ И БОРСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИИ	122
ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОМ ИСПАРЕНИИ	132
4.1. Получение керамических покрытии	140
4.2. Осаждение оорсодержащих покрытии	. 149
Литература к разделу 4	. 158
5. ГЕНЕРАЦИЯ ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ ОБРАБОТКИ	
ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛЫХ	
ДИЭЛЕКТРИКОВ	161
5.1. Физические аспекты генерации пучковой плазмы	
при инжекции электронного пучка в диэлектрическую полость	. 163
5.2. Пучково-плазменная стерилизация диэлектрических сосудов	. 174
Литература к разделу 5	. 182

Оглавление

Об авторах

Климов Александр Сергеевич ик лаборатории плазменной электроники кафедры физики Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. Научные интересы: исследование процессов эмиссии электронов из плазмы газового разряда, создание и применение плазменных источников технологических пучков, разработка технологий электронно-лучевой обработки диэлектрических материалов. Автор (соавтор) более 120 научных публикаций, 12 патентов и 2 свидетельств о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Медовник Александр Владимирович кандидат технических наук, доцент кафедры физики Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. Научные интересы: исследование процессов импульсной эмиссии электронов из низкотемпературной плазмы тлеющего и дугового разрядов, создание и применение источников мощных пучков электронов для модификации непроводящих материалов. Автор (соавтор) более 90 научных публикаций, 4 патентов и 6 свидетельств о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры физики Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. Научные интересы: исследование процессов генерации, транспортировки и практического применения мощных электронных пучков, генерируемых в форвакуумной области давлений, а также свойств низкотемпературной пучковой плазмы. Автор (соавтор) более 80 научных публикаций, автор 6 патентов.

Зенин Алексей Александрович троники. Научные кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории плазменной электроники кафедры физики Томского государственного университета систем управления и радиоэлектронных пучков, генерируемых форвакуумными плазменными источниками электронов, применительно к вопросам прецизионной обработки диэлектриков. Автор (соавтор) более 80 научных публикаций, 9 патентов РФ на изобретения и полезные модели и 2 свидетельств о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Тюньков Андрей Владимирович кандидат технических наук, доцент кафедры физики Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. Научные интересы: исследование процессов генерации, транспортировки и практического применения мощных электронных пучков, генерируемых в форвакуумной области давлений, а также свойств низкотемпературной пучковой плазмы. Автор (соавтор) более 30 научных публикаций, 4 патентов и свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Казаков Андрей Викторович ки. Научные интересы: исследование импульсного дугового разряда, изучение процессов генерации импульсных электронных пучков из низкотемпературной плазмы, создание и применение источников электронных пучков с плазменным катодом. Автор (соавтор) более 50 научных публикаций, 3 патентов и свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Золотухин Денис Борисович кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории плазменной электроники кафедры физики Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. Научные интересы: исследование процессов генерации, диагностики и возможности применения электронно-пучковой газовой и многокомпонентной пучковой плазмы, создаваемой форвакуумным плазменным источником электронов. Автор (соавтор) более 60 научных публикаций, 4 патентов РФ и 4 свидетельств о регистрации программ для ЭВМ.