Министерство науки и высшего образования РФ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина) Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева Институт проблем машиноведения РАН Российское вакуумное общество им. акад. С. А. Векшинского Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого Еuro-Asian Cooperation of National Metrology Institutions (Евро-Азиатская кооперация национальных метрологических институтов – KOOMET) TÜBITAK UME – National Metrology Institute, Turkey (Национальный метрологический институт, Турция)

> 21–23 июня 2022 Санкт-Петербург, Россия

June 21–23, 2022 St. Petersburg, Russia 29th All-Russian Conference with International Participation «VACUUM TECHNIQUE AND TECHNOLOGY – 2022»



Труды 29-й Всероссийской научно-технической

конференции с международным участием

«ВАКУУМНАЯ ТЕХНИКА

и ТЕХНОЛОГИИ – 2022»

21–23 июня 2022 г. Санкт-Петербург Вакуумная техника и технологии – 2022. Труды 29-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. 21–23 июня 2022 г./ под ред. Д. К. Кострина и С. А. Марцынюкова. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2022. – 298 с.

ISBN 978-5-7629-3044-4

Труды составлены по материалам докладов, представленных на 29-ю Всероссийскую научно-техническую конференцию с международным участием. В материалах докладов изложены результаты исследований в области физики вакуума, вакуумметрии, масс-спектрометрии и контроля герметичности. Рассмотрены актуальные вопросы получения вакуума, создания вакуумного оборудования и разработки новых технологических процессов. Особое внимание уделено решению задач вакуумной техники в формировании пленок и покрытий плазменными и смежными методами, изучению свойств покрытий и методам их исследования, новым материалам покрытий, в том числе наноматериалам, новым областям их использования, разработке современного оборудования и технологических процессов, применению вакуумных технологий в промышленности и научных исследованиях и, в частности, в атомной промышленности, металлургии и добывающих отраслях.

Организационный комитет

Потрахов Н. Н., д. т. н., проф., СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Россия, Санкт-Петербург – председатель Кострин Д. К., к. т. н., доц., СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Россия, Санкт-Петербург Марцынюков С. А., к. т. н., доц., СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Россия, Санкт-Петербург Гук К. К., к. т. н., асс., СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Россия, Санкт-Петербург Холопова Е. Д., асс., СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Россия, Санкт-Петербург

Программный комитет

Шелудько В. Н., д. т. н., СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Россия, Санкт-Петербург – председатель Нестеров С. Б., д. т. н., проф., Российское вакуумное общество, Россия, Москва – сопредседатель Розанов Л. Н., д. т. н., проф. СПбПУ Петра Великого, Россия, Санкт-Петербург – сопредседатель Полянский В. А., д. т. н., проф., ИПМаш РАН, Россия, Санкт-Петербург – сопредседатель Чернышенко А. А., к. т. н., ФГУП "ВНИИМ им. Д. И. Менделеева", Россия, Санкт-Петербург – сопредседатель Кузнецов В. Г., д. т. н., ИПМаш РАН, Россия, Санкт-Петербург – сопредседатель Шаповалов В. И., д. т. н., проф., СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Россия, Санкт-Петербург – сопредседатель Ahmedov Haci, Ph. D., προφ., TÜBITAK UME - National Metrology Institute, Turkey, Gebze Белянин А. Ф., д. т. н., проф., ЦНИТИ "Техномаш", Россия, Москва Бурмистров А. В., д. т. н., проф., КНИТУ, Россия, Казань Желонкин Я. О., ООО «ФЕРРИ ВАТТ», Россия, Казань Жировов Е. В., АО «Криогенмонтаж», Россия, Москва Зарвин А. Е., к. ф.-м. н., доц., НГУ, Россия, Новосибирск Капустин Е. Н., к. т. н., АО «Вакууммаш», Россия, Казань Коваль Н. Н., д. т. н., проф., Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия, Томск Колесник Л. Л., к. т. н., доц., Российское вакуумное общество, Россия, Москва Колозинская И. А., ст. научн. сотрудник, ННЦ «Институт метрологии», Украина, Харьков Лозован А. А., д. т. н., проф., МАИ, Россия, Москва Лучинин В. В., д. т. н., проф., СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Россия, Санкт-Петербург Мигранов М. Ш., д. т. н., проф., УГАТУ, Россия, Уфа Миронов С. Г., д. ф.-м. н., Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, Россия, Новосибирск Новопашин С. А., д. ф.-м. н., Институт теплофизики СО РАН, Россия, Новосибирск Одиноков В. В., д. т. н., проф., ОАО НИИТМ, Россия, Москва Панфилов Ю. В., д. т. н., проф., МГТУ им. Н. Э. Баумана, Россия, Москва Пахаруков Ю. В., д. ф.-м. н., проф., Тюменский индустриальный университет, Россия, Тюмень Пронин А. Н., ФГУП «ВНИИМ им. Л. И. Менделеева». Россия, Санкт-Петербург Ринкевич А. Б., член корр. РАН, Институт физики металлов УрО РАН, Россия, Екатеринбург Сушенцов Н. И., к. т. н., доц., ПГТУ «ВОЛГАТЕХ», Россия, Йошкар-Ола Тетерук Р. А., к. т. н., ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», Россия, Санкт-Петербург Фомин В. М., академик РАН, Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, Россия, Новосибирск

> Ответственность за достоверность сведений и сохранение государственной или корпоративной тайны несут авторы публикаций

Содержание

Секция «Вакуумная техника»	
К вопросу о создании инверсной функции распределения свободных электронов и абсолютной отрицательной проводимости в газовых разрядах низкого давления	8
А. М. Астафьев, Е. А. Богданов, А. А. Кудрявцев, К. М. Рабаданов	
Многофункциональный комплекс для диагностики нелокальной плазмы <i>А.М. Астафъев. А.С. Чириов. А. А. Кудряецев</i>	12
Использование лицамического ракуума для исследования кинетики нуклеании	16
и испарения кластеров	10
К. А. Дубровин, С. А. Новопашин	
О размерах сверхзвуковых недорасширенных газовых струй в условиях развитой конденсации	20
К. А. Дубровин, А. Е. Зарвин, В. В. Каляда, А. С. Яскин	
Исследование скорости испарения активного вещества металлопористого катода методом пьезоэлектрического резонанса	24
А. С. Емельянов, Р. Ю. Богачев, С. Д. Журавлев, Т. М. Крачковская, В. И. Шестеркин, К. В. Шумихин	
Перспективы вакуумного машиностроения в России	27
Е. Н. Капустин, А. В. Бурмистров	
Использование поверхностных акустических волн для создания газовых микро-	33
В. В. Косьянчук	
Численное исследование вынужденных колебаний пластины в слое разреженного газа В В Косьянчук А. Н. Якунчиков В. А. Пожалостин	37
Исследование отечественного первичного измерительного преобразователя вязкостного вакумметра	41
Р Э Кувандыков Р А Тетепук А А Чернышенко	
Расчет проводимости щелевых каналов винтового вакуумного насоса в вязкостном	46
режиме	
Использование антифрикционного покрытия для повышения эффективности	50
миниатюрных электромагнитных пропорциональных газовых клапанов	50
А. С. Ломакин, С. П. Бычков, А. А. Копылов	
Система многопозиционной откачки мощных вакуумных ламп с минимизацией технологических потерь	56
Е. А. Максимов, Е. Д. Прялухин, Ф. А. Хюннев, А. К. Шануренко, А. М. Шерзаман	
Вакуумирование и испытание на герметичность корпуса вакуумной установки	59
Роботизированный комплекс вакуумных установок в виде кластерной системы	64
нанесения пленок методом магнетронного распыления	01
В. В. Одиноков, Г. Я. Павлов, А. В. Шубников	
Стратегические проекты развития МГТУ им. Н. Э. Баумана и импортозамещение вакуумного оборудования	68
Ю. В. Панфилов, И. А. Родионов, Л. Л. Колесник, А. С. Бабурин	
Стабилизация давления внутри вакуумной камеры с применением электронного регулятора лавления	73
С. В. Сажнев, А. Н. Ежков	

Планарный магнетрон с ротационным центральным анодом А П Семенов Л Б - Л Цыренов И А Семенова				
Реализация метода статического расширения в универсальном интеллектуальном гранспортируемом эталоне модульного типа для поверки и калибровки средств измерений низких абсолютных давлений и вакуума				
Д. Е. Сенатов, А. А. Чернышенко				
Полуавтоматизированная система для зондовой диагностики параметров плазмы А. С. Таланов, Д. К. Кострин, С. А. Марцынюков	89			
Источник нейтральных частиц для обработки диэлектрических поверхностей С. А. Трифонов, Д. К. Кострин, С. А. Марцынюков	92			
Имитатор теплового потока и имитатор солнечного излучения для перспективного стенда термовакуумных испытаний	95			
А. А. Филатов, А. А. Кишалов, А. А. Моисеев, П. Г. Смирнов, А. В. Хахленков, А. К. Шаров, А. А. Шевчук				
Моделирование и экспериментальная верификация оптико-физических характеристик одиночного источника имитаторов теплового потока для термовакуумных испытаний <i>А. А. Филатов, А. Кишалов, П. Г. Смирнов, А. А. Моисеев</i>				
Об оптимальных условиях формирования кластерных молекулярных пучков В.Э. Художитков, В. В. Каляда				
К вопросу о развитии системы метрологического обеспечения в области вакуумных измерений в настоящее время	107			
А. А. Чернышенко				
Исследования распределения магнитного поля в демпфере на основе многослойного магнитореологического эластомера для вакуумного оборудования <i>А К Шагимуратова А М Базиненков</i>	115			
Особенности формообразования микроструй жидкости в вакууме А. С. Яскин, В. В. Каляда, К. А. Дубровин, В. Э. Художитков	119			
Секция «Контроль герметичности»				
Определение потока газовыделения магнитоактивного эластомера Л. А. Иванова, А. М. Базиненков, В. С. Шербакова, В. П. Михайлов	124			
Устранение течей в вакуумных установках нестандартными методами <i>А.Ю. Кочетков</i>	128			
Контроль герметичности масс-спектрометрическим методом. Метрологические обеспечение и аттестация испытательного оборулования	131			
Д. М. Фомин				
Решение задач об истечении и теплообмене в вакуумной технике с учетом многоатомности газа	135			
А. Н. Якунчиков				
Секция «Вакуумная технология»				
Влияние давления в рабочей камере технологической установки на качество структуры,	141			

Влияние давления в рабочей камере технологической установки на качество структуры, 1 формируемой в поверхностном слое изделия при низкотемпературном плазменном упрочнении

Б. М. Бржозовский, Е. П. Зинина, В. В. Мартынов

Разработка покрытий для защиты авиационного остекления из поликарбоната				
от внешних факторов				
А. Ю. Буднев, О. Ф. Просовский, А. Н. Исамов, Ю. О. Просовский, В. А. Смольянинов				
Газоструйные вакуумные технологии: моделирование процессов формирования субнаноразмерных кластеров в газовой фазе				
Н. Ю. Быков, С. А. Фёдоров, А. И. Сафонов, С. В. Старинский, А. В. Булгаков				
Расчет изменения температуры в процессе быстрой термической обработки в вакууме С. П. Бычков, А. С. Ковалева	157			
Исследование аморфного припоя СТЕМЕТ 1108 для получения вакуумноплотных соелинений ЭВП СВЧ	161			
С. А. Вашин, В. А. Смирнов, А. Н. Пашков				
О дополнительных требованиях к структуре материала листов и лент из прецизионного сплава 29НК-ВИ для изготовления вакуумно-плотных деталей и узлов	166			
П. А. Головкин				
Влияние технологических факторов и качества применяемых материалов	171			
на электрические характеристики циклотронных защитных устройств				
Г. А. Жабин, А. Н. Пашков, В. В. Федотов				
Комбинированная установка лазерного нанесения металла	175			
Ю. Н. Завалов, А. В. Дубров, Е. С. Макарова, П. С. Родин, В. Д. Дубров				
Безокислительный способ получения водорода из метана	179			
А. Е. Зарвин, А. С. Яскин, К. А. Дубровин				
Влияние обработки в плазме на свойства и структуру пленок поливинилтриметилсилана А. В. Зиновьев, М. С. Пискарев, Е. А. Скрылева, Б. Р. Сенатулин, А. К. Гатин, А. Б. Гильман, А. И. Гайдар, А. А. Кузнецов	183			
Влияние термовакуумной обработки на магнитные свойства деталей пропорционального газового клапана	187			
Д. М. Иванков, С. П. Бычков, А. А. Копылов				
Влияние тока разряда на интенсивность линий в спектрах испускания при магнетронном распылении металлической мишенью в среле аргона	192			
Н. М. Иванов, В. И. Шаповалов				
Комплексный электронно-ионно-плазменный высокоскоростной метод борирования поверхности стали	196			
Ю. Ф. Иванов, В. В. Шугуров, Е. А. Петрикова, А. Д. Тересов, О. С. Толкачев, М. С. Петюкевич				
Влияние изотермического отжига в вакууме на дисперсию показателя поглощения пленок оксида вольфрама	200			
М. О. Иванцов, В. И. Шаповалов				
Анализ влияния размера фракции диоксида кремния на флуктуации скорости напыления и воспроизведение спектральных характеристик тонкопленочных интерференционных	204			
покрытий ЕВ-методом А. Н. Исамов, А. Ю. Буднев, О. Ф. Просовский, Ю. О. Просовский, В. А. Смольянинов				
Проблема молекулярных загрязнений при производстве приборов микро- и наноэлектроники	214			
Л. Л. Колесник, К. К. Веюкова, А. Е. Волнин, Г. С. Суховайн				
Моделирование спектров поглощения пленок для нахождения их оптических констант <i>Е. Н. Котликов, В. М. Андреев, Н. П. Лавровская, Г. В. Терещенко</i>	220			

О внутренних напряжениях металлических тонких пленок на эластичных материалах А. Д. Купцов, С. В. Сидорова, А. М. Базиненков, В. С. Щербакова				
Моделирование чистки внутривакуумных оптических элементов ITER высокочастотным разрядом	227			
3. Г. Люллин, Д. К. Кострин, Н. А. Бабинов, Л. А. Варшавчик, Е. А. Старовойтов, С. И. Когаков, Е. Е. Мухин				
Исследование износоустойчивых покрытий, полученных методом катодно-дугового испарения с использованием планарных катодов	231			
М. Ш. Мигранов, С. Р. Шехтман, Н. А. Сухова, А. С. Гусев				
Плазменное нанесение покрытий на основе порошков системы ZrO ₂ - Al ₂ O ₃ , полученных методом высокочастотного переплава	236			
А. Л. Митрофанов, А. А. Лозован, Н. А. Иванов, А. С. Ленковец				
Радиационный теплообмен в пористых метаматериалах	240			
А. А. Моисеев, С. Б. Нестеров, А. В. Савин, П. Г. Смирнов, А. А. Филатов				
Нанесение многослойных покрытий в технологии изготовления узлов вывода энергии СВЧ приборов с применением вакуумных установок типа «МАГНА ТМ»	244			
В. В. Одиноков, Р. А. Каракулов, В. В. Панин, Н. О. Качан				
Свойства и структура пленок полиэтиленнафталата, модифицированных в разряде постоянного тока	249			
М. С. Пискарев, А. В. Зиновьев, Е. А. Скрылева, Б. Р. Сенатулин, А. К. Гатин, А. Б. Гильман, А. А. Кузнецов				
Технология получения сложных многослойных интерференционных покрытий	253			
Ю. О. Просовский, О. Ф. Просовский, А. Ю. Буднев, А. Н. Исамов, В. А. Смольянинов				
Приготовление и микроволновые свойства спиновых клапанов CoFe/Cu/CoFe/FeMn А. Б. Ринкевич, М. А. Миляев, Е. А. Кузнецов, Д. В. Перов, В. В. Проглядо	259			
Cr _x Al(Si) _v C покрытия, полученные сочетанием дугового испарения композитного катода и деструкции углеводородов в тлеющем разряде	264			
А. П. Рубштейн, С. А. Плотников, А. Б. Владимиров, Ю. В. Корх				
Проблема расчета оптических констант подложек на основе кристалла сапфира В. А. Смольянинов, О. Ф. Просовский, Ю. О. Просовский, А. Ю. Буднев, А. Н. Исамов	268			
Влияние нагрева в разных средах на свойства нанопорошка фторида кальция С. Ю. Соковнин, В. Г. Ильвес, М. А. Уймин	274			
Влияние облучения импульсным электронным пучком на свойства нанопорошка фторила кальция	278			
С. Ю. Соковнин. М. Е. Балезин. В. Г. Ильвес. М. А. Уймин				
Особенности получения фотокаталитических тонких плёнок TiO ₂ методом магнетронного распыления	282			
Н. И. Сушенцов, Д. Е. Шашин, Е. В. Михеева, А. Д. Дьячков				
Вакуумная дистилляция цинка из полиметаллического концентрата, полученного при переработке бытовых отходов	286			
С. А. Требухов, В. Н. Володин, О. В. Уланова, А. В. Ниценко, Н. М. Бурабаева				
Особенности применения магнетронного распыления для повышения качества нанопленок	290			
В. А. Тупик, Д. К. Кострин, В. И. Марголин, В. С. Фантиков, Б. В. Фармаковский, И. С. Шолина				
Получение борилов метаплов в системе с горячим анолом	294			
В. В. Шугуров, Ю. Ф. Иванов, Е. А. Петрикова, И. И. Ажажа	<i>27</i> 4			

Вакуумная техника

К вопросу о создании инверсной функции распределения свободных электронов и абсолютной отрицательной проводимости в газовых разрядах низкого давления

А. М. Астафьев¹, Е. А. Богданов², А. А. Кудрявцев², К. М. Рабаданов²

 ¹ Кафедра физики Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 197376, Санкт-Петербург, Россия
 ² Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета, 199034, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: astafev-aleksandr@yandex.ru

Аннотация. Инверсия функции распределения электронов по энергиям (ФРЭ) при низких энергиях и абсолютная отрицательная электронная проводимость предсказаны и подтверждены численным моделированием газового разряда низкого давления в аргоне. Показано, что в отличие от локального приближения, использованного ранее для поиска инверсной ФРЭ, в реальной газоразрядной плазме на формирование ФРЭ существенное влияние оказывают члены с пространственными градиентами в кинетическом уравнении Больцмана.

Создание неравновесных газовых сред с инверсным распределением частиц по энергетическим состояниям представляет большой интерес для науки и практики. Так, предсказание и реализация инверсных заселенностей возбужденных состояний атомов и молекул позволили на практике создать обширный класс различных лазеров, нашедших множество технологических применений. В свою очередь, плазма с инверсной функцией распределения свободных электронов (ФРЭ) может иметь абсолютную отрицательную проводимость (АОП) и усиливать электромагнитные волны.

К сожалению, несмотря на большое количество работ на эту тему (подробнее см., например, обзор [1] и цитированную там литературу), эта важная проблема все еще остается не разрешенной. Результаты разных авторов недостаточно убедительны и допускают неоднозначную интерпретацию как «за», так и «против», а надежные экспериментальные свидетельства создания стационарной АОП свободных электронов также отсутствуют.

В наших недавних работах [2-5] было показано, что причиной сложившейся неопределенной ситуации во многом является тот факт, что поиски инверсной ФРЭ и АОП в литературе проводились на основе существенного упрощения задачи путем принудительной факторизации изотропной части функции распределения электронов $F_0(\mathbf{x}, v, t)$, зависящей пространственных координат \mathbf{x} , модуля скорости $v = |\mathbf{v}|$ (или энергии $w = mv^2/2$) и времени t в виде произвеления

$$F_0(\mathbf{x}, v, t) = n_e(\mathbf{x}, t) \cdot f_0(v, t), \qquad (1)$$

где $n_e(\mathbf{x},t)$ есть плотность электронов, которая зависит от пространственных координат **x** и времени *t*, а аргументом самой ФРЭ $f_0(v,t)$ является модуль скорости $v = |\mathbf{v}|$ (или кинетическая энергия электрона $w = mv^2/2$).

Следует подчеркнуть, что априорная факторизация (1) возможна только в идеализированном случае пространственно-однородной среды, когда для нахождения ФРЭ $f_0(v,t)$ используется редуцированное кинетическое уравнение Больцмана для электронов, в котором выбрасываются все члены с производным по пространственным координатам (включая самосогласованное амбиполярное поле).

В результате такого упрощения исходной задачи, формирование ФРЭ определяется исключительно локальным балансом различных элементарных плазмохимических реакций их рождения и гибели. В такой упрощенной постановке задачи, нахождение инверсной ФРЭ и АОП сводится, по сути, к «химическому» балансу, т.е. поиску реакций взаимодействия электронов с атомами и молекулами, «выедающих» низкоэнергетическую область энергий на ФРЭ. В качестве таковых процессов в основном предлагаются процессы прилипания электронов к галогенам и другим сильно электроотрицательным газам, имеющим большое сечение прилипания при малых энергиях электронов (подробнее см. [1] и цитированную там литературу). Полагается, что преимущественная гибель электронов при малых энергиях за счет сильного прилипания будет приводить к формированию инверсной ФРЭ и АОП.

Однако, как показано в наших недавних работах [2-5], для интересующей практику АОП электронов ситуация не столь однозначна, поскольку эффективное прилипание с неизбежностью дает свой вклад в увеличение транспортной частоты рассеяния электронов, определяющей их подвижность и тем самым препятствует образованию АОП. На примере типичной смеси аргон-фтор в [5] показано, что при использовании реальных сечений столкновений, АОП электронов не реализуется даже для инверсной локальной ФРЭ.

Таким образом, отрицательная подвижность электронов оказывается достаточно тонким эффектом, так что получить стационарную АОП за счет только локального плазмохимического баланса рождения и гибели электронов затруднительно.

Как отмечено в [2-5], реальная лабораторная плазма ограничена т.е. и является пространственно-неоднородной. Поэтому на формирование ФРЭ могут оказывать значительную роль зависящие от пространственных градиентов слагаемых в уравнении Больцмана, в первую очередь, неоднородное самосогласованное электрическое поле. В этом случае ФРЭ является нелокальной, поскольку для ее нахождения следует решать полное кинетическое уравнение, зависящее как от энергии, так и от пространственных переменных. С одной стороны, это существенно усложняет процедуру решения кинетического уравнения Больцмана. С другой стороны – повышение числа степеней свободы системы приводит к появлению принципиально новых сценариев формирования ФРЭ. Так, результаты моделирования [2-4] указывают на формирование инверсной ФРЭ в переходной области от ФТП к положительному столбу тлеющего разряда.

В данной работе представлены критерии формирования инверсной ФРЭ в газовых разрядах низкого давления. Такой электрический разряд представляет собой самый знакомый, наиболее подробно исследованный и весьма практически важный плазменный объект. За полтора века интенсивного исследования накоплен огромный объем информации о его свойствах. Удобство и простота его реализации, несложная одномерная геометрия, удобство и дешевизна его экспериментального исследования сделали газовый разряд низкого давления традиционным пробным камнем для проверки новых идей и диагностик в физике газоразрядной плазмы.

Для получения АОП необходимо обеспечить инверсию ФРЭ в области малых энергий электронов w, где ФРЭ максимальна. Соответствующий критерий можно получить из анализа кинетического уравнения Больцмана вблизи нуля энергий. Нетрудно показать (подробнее см [2,3], что при w = 0 из кинетического уравнения следует, что должно выполняться условие

$$\left. \frac{\partial f_0}{\partial w} \right|_{w=0} = \frac{\nabla f_0|_{w=0} \cdot \mathbf{E}}{E^2} \ . \tag{2}$$

Из (2) следует, что в однородной плазме ($\nabla f_0 = 0$) в электрическом поле ($E \neq 0$) возрастание ФРЭ в нуле энергий невозможно: в этом случае $E^2 (\partial f_0 / \partial w) \Big|_{w=0}$. Этот факт свидетельствует в пользу уже высказанного выше мнения о бесперспективности поисков инверсии ФРЭ в локальном приближении.

В тоже время из (2) следует, что в неоднородной плазме ФРЭ будет иметь инверсию в окрестности нулевой энергии $((\partial f_0 / \partial w)|_{w=0} > 0)$ если скалярное произведение положительно $\nabla f_0|_{w=0} \cdot \mathbf{E} > 0$, то есть, когда f_0 возрастает в направлении электрического поля.

В случае, когда геометрия разряда имеет аксиальную симметрию, уравнение (2) упрощается на оси симметрии. В этом случае $\mathbf{E} = E_z \mathbf{e}_z$, $\nabla f_0 = (\partial f_0 / \partial z) \mathbf{e}_z$, где \mathbf{e}_z есть единичный вектор в направлении оси z, и следовательно, при $E \neq 0$ имеем:

$$\left(\partial f_0 / \partial w\right)\Big|_{w=0} = \left(\partial f_0 / \partial z\right)\Big|_{w=0} / E_z .$$
(3)

Из формулы (3) следует, что если электрическое поле в некоторой точке z_0 меняет знак, то $(\partial f_0 / \partial w)\Big|_{w=0}$ меняет знак тогда и только тогда, когда $(\partial f_0 / \partial z)\Big|_{w=0}$ не меняет знак. Если $(\partial f_0 / \partial z)\Big|_{w=0} < 0$ и $E_z < 0$ (что соответствует возрастанию потенциала), то $(\partial f_0 / \partial w)\Big|_{w=0} > 0$, то есть f_0 имеет инверсию.

Таким образом, условия инверсии ФРЭ следует искать вблизи точек обращения знака электрического поля и/или немонотонного изменения плотности плазмы.

Нетрудно убедиться, что такие условия могут быть реализованы в газовых разрядах низкого давления постоянного тока, который имеет сложную продольную структуру, состоящую из более-менее однородного положительного столба и областей с неоднородным распределением плотности зарядов. К последним областям относятся прикатодные области, включающие катодный слой КС, плазму отрицательного свечения ОС, фарадеева темного пространства ФДП и прианодные области AC анодного падения потенциала (подробнее см. [6]). При этом скорость ухода ионов на катод из КС и из ОС резко различается. Ионы из катодного слоя легко транспортируются к катоду сильным полем КС. С другой стороны, в плазме ОС перенос ионов к катоду происходит гораздо медленнее – за счет амбиполярной диффузии. Поэтому при сравнимой скорости образования зарядов в КС и ОС, в плазме ОС образуется большой максимум пик плотности зарядов, величина которого превышает соответствующие плотности зарядов как в КС, так и в ПС. В такой ситуации градиент плотности плазмы в сторону анода приводит к превышению соответствующего диффузионного тока над разрядным током ($eD_edN_e/dx > j_e$) и

вблизи точки максимума плотности плазмы электрическое поле меняет знак (первая точка обращения поля [6]. Поскольку плотность плазмы падает по направлению к положительному столбу, где электрическое поле снова прямое, то возникает вторая точка обращения поля (подробнее см [6]). За этой точкой выполняются условия (2,3) для формирования инверсной ФРЭ (подробнее см [2,3]).

Было выполнено самосогласованное кинетическое моделирование в газовом разряде в аргоне низкого давления с целью исследования формирования инверсной ФРЭ и абсолютной отрицательной проводимости электронов, Результаты моделирования (давление, p = 1 Topp, межэлектродное расстояние L = 10 сm, радиус R = 3.3 сm) представлены на рис.1

Видно, что после второй точки обращения электрического поля $(x = x_2)$ наблюдается выраженная область инверсии ФРЭ.

Таким образом, в работе представлены критерии формирования инверсной ФРЭ в газовых разрядах низкого давления, которые подтверждаются результами моделирования.



Рис. 1. Результаты расчета модели с диффузионной гибелью (p = 1Torr, L = 10 cm), аналогичные результатам работы. На левом графике представлены профили плотности электронов, $f_0(x, w = 0)$ и $\max_w f_0(x, w)$. На правом графике представлены профили электрического потенциала $\varphi(x)$, электрического поля E(x) и производной $(\partial \ln f_0 / \partial w) \Big|_{w=0} = (\partial f_0 / \partial w / f_0) \Big|_{w=0}$. Оранжевые вертикальные пунктирные линии на обоих графиках соответствуют двум точкам обращения электрического поля.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №22-22-00308 «Фундаментальные приложения нелокальной плазмы для исследования условий формирования инверсии ФРЭ и абсолютной отрицательной проводимости».

Литература

- [1] N. A. Dyatko. 2007 Journal of Physics: Conference Series 71, 012005
- [2] C. Yuan, J. Yao, E. A. Bogdanov, A. A. Kudryavtsev and Z. Zhou. 2020 *Phys. Rev. E*, **101**, 031202
- [3] Y. Chai, J. Yao, C. Yuan, E. A. Bogdanov, A. A. Kudryavtsev and Z. Zhou. 2021 *Plasma* Sources Sci. Technol. **30** 095006
- [4] C.Yuan, Y.Chai, E.A. Bogdanov, A.A. Kudryavtsev. 2022 IEEE Transactions on Plasma Science 50 DOI: 10.1109/TPS.2022.3173987
- [5] C.Yuan, Y.Chai, E.A. Bogdanov, A.A. Kudryavtsev. 2022 IEEE Transactions on Plasma Science 50 DOI: 10.1109/TPS.2022. 3174775
- [6] А.А. Кудрявцев, А.С. Смирнов, Л.Д. Цендин. *Физика тлеющего разряда*. СПб., Изд-во Лань, 2010. 512 стр.

Многофункциональный комплекс для диагностики нелокальной плазмы

А. М. Астафьев¹, А. С. Чирцов¹, А. А. Кудрявцев²

¹ Кафедра физики Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 197376, Санкт-Петербург, Россия ² Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета, 199034, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: astafev-aleksandr@yandex.ru

Аннотация. Приводится описание многофункционального комплекса для экспериментальных исследований газоразрядной плазмы стационарных и нестационарных разрядов. Измерение функции распределения электронов осуществляется с помощью специального блока автоматизированной зондовой схемы. Для оценки пространственного распределения характеристик газоразрядной плазмы имеется возможность подключения одновременно нескольких зондов различной конфигурации, а также передвигать их вдоль разрядной ячейки с помощью системы магнитов. Проведены измерения функции распределения электронов в разряде в гелии, на которых видны характерные пики метастабилей гелия на 14,5 и 19,8 эВ.

Физика неравновесной газоразрядной плазмы относится к весьма бурно развивающимся областям современной науки из-за огромного числа приложений в современных технологиях (производство наноматериалов, плазменная медицина, лазерная техника, плазменное травление интегральных микросхем, плазменная обработка материалов и т.д.). Однако фундаментальные основы в имеющейся литературе изложены главным образом на основе гидродинамического (fluid) подхода, когда при выводе основных уравнений полагается, что функция распределения электронов (ФРЭ) имеет стандартный (максвелловский) вид и определяется локальными значениями параметров в данной точке пространства и в данный момент времени. Однако правомерность использования любого варианта гидродинамически модели для описания процессов в газовых разрядах вызывает ряд серьезных возражений [1]. Так как при одном упругом столкновении с частицами газа электрон теряет лишь малую (*m/M* << 1) часть своей энергии, то длина энергетической релаксации электронов le велика и составляет величину примерно в 100 длин свободного пробега электронов l (т.е. $le \sim 100 l$). Поэтому условия, когда длина le > L и ФРЭ формируется в нелокальном режиме, сохраняются вплоть до значений параметра pL < 1-10смТорр (*p* – давление газа, *L* – характерный размер плазмы). Это означает, что если при низких давлениях (p < 1 Торр) практически все реально используемые плазменные объекты являются нелокальными, то и при атмосферных давлениях (р ~ 760 Торр) нелокальной является плазма с размерами $L \sim 0.1$ мм, соответствующими интенсивно исследуемых в последнее время микроразрядам [2-4].

Фундаментальной научной задачей, на решение которой направлены предполагаемые исследования, является разработка фундаментальных основ метода диагностики нелокальных электронов по току на стеночный зондовый электрод [5, 6] и создание инновационного детектора для хроматографии на его основе [7-9]. При решении поставленной задачи получит дальнейшее развитие кинетика электронов в нелокальной газоразрядной плазме высокого и низкого давлений. Поскольку в такой плазме электроны достигают границ разрядного объема, не успев прорелаксировать по энергиям в объеме, то различные группы электронов ведут себя независимо друг от друга (при своем движении к стенкам не успевают «перемешаться» за счет столкновений). Это новое направление в области физики и химии плазмы и плазмохимических технологий открывает возможность воздействовать не на весь ансамбль электронов, как в традиционном гидродинамическом режиме, а селективно лишь на те группы электронов, которые отвечают за тот или иной интересующий на практике процесс. Принципиальным является тот факт, что вид нелокальной ФРЭ существенно зависит от величины самосогласованного амбиполярного потенциала, запирающего электроны в плазменном объеме и обеспечивающем ее квазинейтральность. Запертые (тепловые) электроны, энергия которых меньше энергии амбиполярного потенциала (величина которого составляет несколько электронных температур Те), не могут уйти на стенки. Эти электроны релаксируют по энергиям в объеме и их ФРЭ имеет стандартный вид гладкой функции от энергии. В тоже время быстрые электроны, энергия которых превышает величину этого запирающего потенциала, в режиме свободной диффузии уходят на границы плазмы, не успев прорелаксировать по энергиям в объеме. В этом случае электроны, источники рождения которых имеют различные энергии появления, приходят на стенки с сохранением своей индивидуальной энергии рождения (образования). Примером могут служить реакции пенинговской ионизации метастабильных атомов основного газа атомами и молекулами примесей ($A^* + M \rightarrow M^+ + A + e\{Ef\}$) [10, 11]. Поскольку примеси имеют разные потенциалы ионизации *Ei*, то образующиеся пеннинговские электроны имеют различные энергии своего рождения Еf. В свою очередь, по энергии их появления легко определить потенциал ионизации примесей (Ei = Em - Ef) и тем самым провести их идентификацию. В качестве газаносителя желательно использовать гелий, энергии метастабильных атомов которого *Em* = 19.8 эВ достаточно ионизовать любую примесь (за исключением неона). Поскольку гелий является одним из наиболее часто используемых газом-носителем в хроматографических колонках, то естественным является разработка высокочувствительного детектора, который по сравнению с традиционными пламенно (плазменно)-ионизационными будет иметь дополнительную координату по энергии. Тем самым удастся повысить универсальность и аналитические возможности определения примесей хроматографическими методами. В свою очередь, обоснование и разработка методики измерения нелокальной ФРЭ по току на стенки, позволит существенно упростить традиционную методику измерения ФРЭ электрическими зондами Ленгмюра.

Собранный стенд включает в себя вакуумную камеру (рис. 1), которая имеет вакуумные электрические вводы, форвакуумный насос, позволяющий откачивать вакуумную камеру до остаточного давления менее 0,02 Торр, систему газонапуска для порционного напуска и смешения в вакуумной камере разных газов. Также стенд включает в себя широкодиапазонный вакуумметр Televac CC-10 и регулируемый источник постоянного напряжения для зажигания разряда GW Instek GPR-7100H05D. Поскольку предполагается проведение исследований газовых разрядов при повышенных давлениях (от десятков до сотен Topp), то давления остаточного воздуха в камере 0,02 Торр вполне достаточно и нет необходимости использования турбомоле-кулярного или паромасляного диффузионного насоса.



Puc. 1. Внешний вид вакуумной камеры и блока зондовой схемы Multifunctional plasma probe analyzer (MFPA)

Исследование газоразрядной плазмы производится с помощью уникальной автоматизированной многофункциональной зондовой диагностической системы "Multifunctional Plasma Probe Analyzer (MFPA)" для диагностики стационарной и распадающейся плазмы, которая управляется от персонального компьютера с предустановленным программным обеспечением, написанным на LabVIEW. Эта зондовая диагностическая система производит снятие вольтамперных характеристик (BAX) с дополнительного электрода (зонда), который располагается внутри разрядной ячейки между анодом и катодом, а в качестве опорного электрода используется анод. По снятым BAX и их производных по потенциалу в автоматизированном режиме определяются функции распределения (энергетические спектры) электронов газоразрядной плазмы. Последняя определяется второй производной вольтамперной характеристики зонда по напряжению [5, 6]. Зажигание разряда производится в специально собранной разрядной ячейке. Особенность ее конструкции состоит в том, что она позволяет изменять величину разрядного промежутка, использовать электроды различной геометрии, а также то, что все диэлектрические элементы конструкции выполнены из фторопласта, который при откачивании не выделяет газов. Кроме того, разрядная ячейка имеет специальные держатели, которые позволяют закреплять несколько зондов в разных местах и передвигать их вдоль разрядной ячейки с помощью системы магнитов.

В качестве примера работы многофункционального комплекса на рис. 2 представлены результаты измерения ВАХ и ее двух производных (рис. 2 слева) и ФРЭ (рис. 2 в центре и справа) в области темного фарадеева пространства разряда в гелии при давлении 1,1 Торр в режиме постоянного тока 17 мА с помощью молибденового цилиндрического зонда диаметром 50 мкм и длиной 10 мм. На рис. 2 (в центре) представлен общий вид полученной ФРЭ и ее часть неравновесная часть в увеличенном масштабе рис. 2 (справа). Как можно видеть из рис. 4, вдали от максвелловской части в области больших энергий возникает два характерных пика, которые очень хорошо соответствуют значениям энергий электронов, возникающих в реакциях $He^* + He^* \rightarrow He2^+ + e (14.5 \ 3B)$ и $He^* + e \rightarrow He + e (19.8 \ 3B)$ [11].



Рис. 2. Слева: модуль ВАХ зонда (красная кривая) и ее первая (зеленая кривая) и вторая (белая кривая) производная; в центре: общий вид ФРЭ в области темного фарадеева пространства тлеющего разряда в гелии при давлении 1,1 Торр и токе 17 мА; справа: неравновесная часть ФРЭ в увеличенном с характерными пиками гелия на 14.5 эВ и 19.8 эВ

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №22-22-20065 «Разработка комплекса СВЧ диагностики низкотемпературных атмосферных плазменных струй».

Литература

 J.M Hagelaar, L.C.Pitchford. Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models. Plasma Sources Sci. Technol. 2005, v.14, p.722–733.

- [2] A Fridman, A Chirokov, A Gutsol. Non-thermal atmospheric pressure discharges. Topical review. J. Phys. D: Appl. Phys., v. 38, R1–R24, 2005.
- [3] K.H.Becker, K.H.Schoenbach, J.G.Eden. Microplasmas and applications. Topical review. J. Phys. D: Appl. Phys., v. 39, p.R55–R70, 2006.
- [4] E.E.Kunhardt. Generation of Large-Volume, Atmospheric-Pressure, Nonequilibrium Plasmas. IEEE Trans.Plasma Sci., 2000, v.28, p.189-200.
- [5] В.И. Демидов, Н.Б.Колоколов, А.А.Кудрявцев. Зондовые методы исследования низкотемпературной плазмы. М., Энергоатомиздат, 1996, 238 с.
- [6] Blagoev A.B., Kolokolov, N.B., Kudrjavtsev A.A. Interaction processes with creation of fast electrons in the low temperature plasma. Physica Scripta, 1994, vol.50, p.371-402.
- [7] А.А.Кудрявцев, А.С. Чирцов, А.Б.Цыганов. «Способ определения состава газовых смесей и ионизационный детектор для анализа примесей в газах». Патент Российской Федерации, № 2422812. Заявка 2009143641/28 от 29.11.2009.
- [8] А.А. Кудрявцев, А.Б. Цыганов. Патент РФ 2217739 «Способ анализа газов и ионизационный детектор для его осуществления», Приоритет 18.10.2002.
- [9] A.A.Kudryavtsev, A.B.Tsyganov. Patent People's Republic of China ZL200380106502.2 "Gas analysis method and ionisation detector for carrying out said method", issued February 25, 2009.
- [10] Кудрявцев А.А., Смирнов А.С., Цендин Л.Д. Физика тлеющего разряда. СПб.: Лань, 2010. 512 с.
- [11] Райзер Ю.П. // Физика газового разряда. М.: Интеллект. 2009. 736 с.

Использование динамического вакуума для исследования кинетики нуклеации и испарения кластеров

К. А. Дубровин, С. А. Новопашин

Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, Россия.

E-mail: sergeynovopashin@gmail.com

Аннотация. Динамический вакуум необходим для поддержания необходимого уровня давления в системах, в которых присутствуют стационарных источников газа. Зачастую это требует использования откачных систем, обладающих высокими скоростями откачки. В работе рассматривается применение динамического вакуума в устройствах и при проведении исследований при наличии сверхзвуковых источников газа. Наибольшее внимание уделено процессам конденсации и испарении кластеров. В работе рассмотрены как полученные результаты, так и перспективы дальнейших исследований.

Наличие стационарных источников газа в устройствах с пониженным давлением требует использования динамического вакуума, т.е. откачная система должна обладать определенной скоростью откачки для поддержания стационарного давления в рабочей камере. Одним из важных источников газа являются сверхзвуковые струйные течения. При истечении газа из сопел в окружающую среду с пониженным давлением реализуется хорошо известная структура ударных волн [1]. Эти ударные волны ограничивают область сверхзвукового течения, в которой параметры потока не «чувствуют» наличие окружающей среды и распределение этих параметров такое же, как и при истечении в вакуум. Для примера на Рис. 1 представлена структура ударных волн при истечении из звукового сопла при степени расширения (отношение давлений в форкамере сопла и в окружающем газе) равном десяти. На фотографии хорошо виден диск Маха (прямой скачок уплотнения) и висячие ударные волны (косые скачки уплотнения).



Рис. 1. Теневая фотография структуры ударных волн

При расширении газа в ядре струи происходит его адиабатическое охлаждение и зависимость давления от температуры может пересечь кривую насыщения жидкость – газ. В этих условиях расширение газа может сопровождаться процессом нуклеации, который приводит к формированию и росту кластеров. При этом в поток выделяется теплота конденсации, которая приводит к изменению параметров газовой компоненты, и, как следствие, может оказывать влияние на ударно-волновую структуру струи. Кроме того, взаимодействие кластеров с ударно-волновой структурой может приводить как к испарению, так и конденсации кластеров [2], в зависимости от целого комплекса параметров, определяющих течение. Перечислим основные параметры,

которые определяют как структуру сверхзвуковой струи, так и протекание процессов конденсации и испарения: свойства газа, геометрия сопла, степень расширения, число Рейнольдса, температура торможения, теплота фазового перехода. Отметим также, что для достаточно больших чисел Рейнольдса течение в сжатом слое может быть турбулентным, что конечно, окажет влияние на кинетику кластеров. Кроме этого, необходимо учитывать кинетические процессы, при столкновении кластеров с газовой компонентой.

Традиционно для исследования различных физических процессов используется ряд методов. Так, для визуализации течения используются оптические теневые методы [3] и визуализация с использованием послесвечения при возбуждении электронным пучком [4]. При этом, теневая диагностика доступна при давлениях выше значения 10 Па, а электронно-пучковая визуализация может быть использована при давлениях 10⁻³ – 10 Па. Для измерения локальных характеристик используется метод, основанный на рэлеевском рассеянии света [5], который позволяет измерить плотность газа, а также имеет ряд преимуществ для изучения конденсированных потоков. Это связано с тем, что интенсивность рассеяния на кластере, содержащем N молекул, возрастает как N^2 , либо как d^6 , где d – размер кластера. Наряду с визуализацией, электроннопучковая диагностика дает возможность измерять значительное количество параметров: атомарный состав потока (по характеристическому рентгеновскому излучению), плотность, скорость (по доплеровскому сдвигу спектральных линий), температуру (по заселенности колебательно-вращательных энергетических уровней молекул). Для примера, на Рисунке 2 показана зависимость интенсивности нормированного рассеянного сигнала от расстояния до среза сопла при различных давлениях торможения углекислого газа [6]: $1 - 1.98 \, 10^5 \, \text{Па}, 2 - 1.49 \, 10^5 \, \text{Па}, 3 - 1.49 \,$ $0.98\ 10^5\ \Pi a,\ 4-0.73\ 10^5\ \Pi a,\ 5-0.60\ 10^5\ \Pi a,\ 6-0.49\ 10^5\ \Pi a,\ 7-0.37\ 10^5\ \Pi a,\ 8-0.098\ 10^5\ \Pi a.$



Рис. 2. Конденсация CO₂: зависимость интенсивности нормированного рассеянного сигнала от расстояния до среза сопла при различных давлениях торможения

Отметим основные особенности. Во-первых, увеличение давления в форкамере сопла приводит к более быстрому началу процесса конденсации. Во-вторых, на некотором расстоянии от среза сопла рост сигнала (рост размера кластеров) достигает максимума, и затем наклон кривой приближается к наклону без конденсации (кривая 8). Это свидетельствует о том, что процессы роста кластеров затормаживаются вследствие возрастания разреженности с расстоянием и недостаточным количеством столкновений для формирования и роста кластеров. В частности, при минимальном давлении (кривая 8) процесс конденсации не реализуется, хотя, конечно, параметры состояния газа пересекают кривую насыщения. Отметим, что поведение кривых качественно характеризует конденсацию и не является универсальным для различных газов и геометрий сопел.

Эти измерения проведены в ядре струи при давлении окружающего газа таком, что положение прямого скачка уплотнения находится на расстоянии более десяти калибров от среза сопла. На Рисунке 3 приведен осевой профиль рассеянного сигнала для кривой 6 в область, включающую диск Маха [7]. Как видно из Рисунка 3, в диске Маха происходит скачок сигнала (кривая 1), связанный в основном с увеличением концентрации газовой компоненты. На некотором расстоянии за диском Маха кластеры испаряются, что приводит к падению сигнала вплоть до величины, близкой к значению для течения без кластеров (кривая 2). Увеличение давления торможения приводит к росту среднего размера кластеров в потоке. При прочих равных условиях зависимость от давления торможения $N \sim P^{2.6}$ [8].



10 N = 2400I/I, 4 2 10 300 4 150 2 50 10 2 0 2 4 6 8 C.MM

Рис. 3. Испарение кластеров за диском Маха

Рис. 4. Испарение кластеров размера N

Для сопоставления длины области, на которой происходит испарение кластеров различного размера, параметры газа за диском Маха должны быть близки друг к другу. Учитывая, что ударная волна в условиях проведения этих экспериментов сильная, параметры газа за ударной волной определяются давлением в окружающем пространстве. Поэтому, для создания условий, при которых при различных расходах газа через сопло давление фона было одинаковым (164 Па), были предприняты специальные усилия для поддержания таких условий динамического вакуума с использованием прецизионного ручного вентиля в вакуум проводе системы откачки.

В этих условиях степень расширения газа изменялась и расстояние от сопла до диска Маха. Также изменялось. Поэтому ось абсцисс на Рисунке 4 приведена в размерном виде. При использованных значениях давления торможения средний размер кластеров составлял (1(отсутствие кластеров), 8, 50, 150, 300, 2400). Привязка кривых по пространственной координате осуществлена по положению минимума сигнала перед ударной волной. Все величины нормированы на значение сигнала за фронтом ударной волны, где кластеры уже испарились. Рисунок 4 наглядно показывает, что для испарения кластеров большего размера требуется большее расстояние, что конечно связано с необходимостью испытать определенное количество столкновений с молекулами газовой фазы для того, чтобы обеспечить необходимую энергию для испарения кластеров. На Рисунке 5 представлена зависимость длины пробега кластеров от среднего размера кластера. Отметим, что график построен в логарифмических координатах, а полученная зависимость $L \sim \sqrt{N}$.

Следует отметить, что тематика формирования кластеров в сверхзвуковых струях и их взаимодействие с ударными волнами очень богата. Отметим три важных направления. Во-первых, гетерогенная конденсация (малая примесь легкоконденсирующейся компоненты может оказывать существенное влияние на основную компоненту [9]. Во-вторых, внесение зарядов в область конденсации может существенно изменить кинетику конденсации [10]. В-третьих, взаимодействие кластеров с косыми скачками уплотнения открывает широкий круг исследований [11].





Рис. 6. Объемный разряд

Кроме частного рассмотренного случая использования динамического вакуума для научных исследований при истечении сверхзвуковых затопленных струй существует много научных и прикладных задач, в которых есть необходимость поддерживать необходимый уровень давления при определенной скорости откачки. Среди наиболее важных прикладных направлений выделим плазмохимическое осаждение и обработку. В научном направлении изучение нелинейных процессов в газовых разрядах, сопровождающихся плазмохимическими реакциями, имеет большие перспективы. Для примера на Рисунке 6 представлена фотография свечения объемного тлеющего газового разряда в крупномасштабной установке ВИКИНГ, входящей в состав УНУ ВГК ИТ СО РАН. Объем камеры 140 м³, объем, занятый разрядом – более 50 м³. Фигура «космонавта» поставлена для масштаба.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-11-00080).

Литература

- [1] Crist S, Sherman P M, Glass D R, AIAA J., 4, 68-71, (1966)
- [2] Салтанов Г А, Минск Высшая школа, 480 (1972)
- [3] Кутателадзе С С, Новопашин С А и др., ДАН СССР, 295, 556-558 (1987)
- [4] Gochberg L A, Prog. Aerospace Sci., **33**, 431-480 (1997)
- [5] Новопашин С А, Перепелкин А Л, Ярыгин В Н, ПТЭ, 5, 158-159 (1986)
- [6] Новопашин С А, Перепелкин А Л, Ярыгин В Н, ЖПМТФ, 4, 143-146 (1987)
- [7] Новопашин С А, Перепелкин А Л, Ярыгин В Н, Физика кластеров, 169-172 (1987)
- [8] Востриков А А, Дубов Д Ю и др., Препринт ИТФ СО АН СССР № 150 (1986)
- [9] Востриков А А, Григорьев В В, Дубов Д Ю и др., ПЖТФ, **18**, 25-28 (1992)
- [10] Аборнев Е М, Жуковская В П, Нерушев О А, и др., ПЖТФ, 24, 21-25 (1998)
- [11] Дубровин К А, Зарвин А Е, Яскин А С, Каляда В В, ПЖТФ, 48 (12), 36-39 (2022)

О размерах сверхзвуковых недорасширенных газовых струй в условиях развитой конденсации

К. А. Дубровин^{1,2}, А. Е. Зарвин², В. В. Каляда², А. С. Яскин²

¹ Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, 4/1 ² Отдел прикладной физики, Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: akdubr@gmail.com

Аннотация. Рассмотрено влияние конденсации на форму и размеры сверхзвукового потока аргона, истекающего из сопла в разреженное пространство. Показано уширение «традиционной» сверхзвуковой струи с увеличением среднего размера кластеров. Найден вид поправочного коэффициента в известную эмпирическую модель Ашкенаса-Шермана для учёта влияния процесса конденсации. Обсуждены причины воздействия кластеров на газодинамику сверхзвукового потока, условия и ограничения такого эффекта.

1. Введение

Известно много теоретических и эмпирических моделей, описывающих процесс формирования газовых потоков за соплами различной конфигурации при истечении в разреженное или затопленное пространство [1-2]. К примеру, классическая работа Ашкенаса и Шермана [1] дает описание линейного размера сверхзвуковых струй от среза звукового сопла до диска Маха для различных газов, которое широко используют во всем мире. Однако изучение процесса формирования газовых кластеров, образующихся в процессе адиабатического истечения газа из сопла [3-4], вызвало необходимость определения влияния процесса конденсации на форму и геометрические размеры сверхзвуковых струй. Как показали исследования [5], продольные размеры струй, формируемых в затопленном разреженном пространстве, изменяются при вариации среднего размера кластеров. Одновременно было обнаружено, что вокруг кластированных потоков в определенных условиях формируется аномальная структура («след»), спутная традиционным «бочкам» [6], имеющая подобную первичному потоку форму, но с большими размерами. Как показали исследования и свойств этого дополнительного потока, причиной его возникновения являлось кластерообразование в первичной струе.

Целью настоящей работы является определение влияния кластеров на геометрию как первичного, так и спутного потока («следа»), а также получение поправок для модели [1], учитывающих процесс конденсации в сверхзвуковой струе.

2. Описание экспериментальной установки

Работа выполнена на лабораторном газодинамическом стенде ЛЭМПУС-2 [7]. В работе исследовался сверхзвуковой стационарный поток аргона. Для возбуждения свечения частиц струи использовался электронный пучок с энергией 10 keV. Инициируемое излучение газовых объектов регистрировалось камерой Nikon D7200 через оптическое окно. Ввиду наличия рассеяния пучка электронов на фоновых частицах, дрейфа вторичных электронов к заземленному соплу, а также присутствия долгоживущих уровней возбужденных частиц, излучение наблюдалось как вверх, так и вниз по потоку. Пример фотографии потока аргона приведен на рис. 1,а. Более яркие области изображения соответствуют более высокой локальной плотности газа. На рис.1,а хорошо видна традиционная веретенообразная структура первичной сверхзвуковой струи с более яркими кромками – областью боковых скачков уплотнения и зоной смешения. Как и следовало ожидать, при истечении газа из сверхзвукового сопла в затопленное пространство вместо традиционной струи с диском Маха формируется недорасширенная струя с Х-образной конфигурацией. Менее интенсивным свечением обладает обнаруженный при определенном наборе начальных газодинамических параметров спутный поток («след»). Однако при соответствующей вторичной обработке изображения: разбиении изображения, конвертированного в оттенки серого, на отдельные участки с относительно небольшими перепадом интенсивности излучения, их регулировании по яркости, контрастности, балансу белого и глубине темных и светлых участков, в результате можно получить значительно более информативное изображение той же самой струи (рис. 1,б), позволяющее анализировать геометрические размеры, форму и структурные особенности как первичного потока, так и следа. В настоящей работе анализировались данные поперечных размеров первичной струи и «следа» в области максимального поперечного сечения.



Рис. 1. Изображение сверхзвукового потока в условиях кластерообразования и в присутствии спутного кластерного потока: (а) – первичная фотография, (б) – после обработки изображения

3. Анализ результатов измерений

В качестве отправной точки для обобщения результатов по максимальному поперечному размеру струй используем предложенную в [1] формулу:

$$r_m / d_* = k \sqrt{N} , \qquad (1)$$

где r_m –радиус струи в максимальном сечении, d_* – диаметр сопла в критическом сечении, $N = P_0/P_{\infty}$ – отношение давлений торможения и фонового пространства, k – численный постоянный коэффициент. Эта эмпирическая модель получена в режимах, когда процессом кластеризации можно пренебречь. Для верификации зависимости (1) в условиях развитой конденсации проанализируем зарегистрированные результаты измерения радиуса традиционной первичной струи r_m (аналогичные процедуры были проведены и для кластерного «следа»). Возможность контролировать и варьировать начальные параметры истечения (P_0 , P_{∞} , T_0) позволила провести независимые серии измерений при изменении одного из параметров истечения и поддержании постоянными других.

Результаты измерений r_m в зависимости от $N^{0.5}$ при фиксированных P_0 и T_0 и вариации P_{∞} (рис. 2,а) показали хорошее соответствие с линейной моделью (1), поскольку изменение фонового давления не оказывает влияния на процесс кластерообразования в струе. В то же время измерения в зависимости от изменения P_0 , оказывающее непосредственное влияние на конденсацию газа, при фиксированных значениях T_0 и P_{∞} (рис. 2,б) не описываются линейной зависимостью, имея тенденцию к росту. Аналогичный результат наблюдается и при построении зависимости поперечных размеров первичной и спутной струй при изменении T_0 и фиксированных значениях P_0 и P_{∞} (рис. 2,в). Таким образом, коэффициент k формулы (1), постоянный в отсутствие конденсации или в отсутствие её изменения, возрастает с ростом давления торможения и уменьшением температуры торможения, следовательно, с ростом размера кластеров и доли конденсата, как для первичной струи, так и для кластерного «следа». На основе полученных данных можно определить значения коэффициента k для каждого результата измерений в зависимости от среднего размера кластеров $\langle S \rangle$, вычисленного по [3-4]. Полученная зависимость, аналогично [6], имеет два предела: нижний предел ($k_{min} = 0.113$) обусловлен постоянным значением коэффициентов в условиях отсутствия конденсации, а верхний ($k_{max} = 0.134$) – ограничением доли конденсата в струе, а также ограничением эффективности рассеяния мономерного фона на кластерных частицах струи.



Рис. 2. Изменение r_m в максимальном поперечном сечении при расширении из сверхзвукового сопла ($d_* = 0.24$ мм, диаметр выходного сечения $d_a = 1.55$ мм, длина диффузора L = 3 мм, расчетное число Маха $M_a = 8.6$). (a): вариация P_{∞} при фиксированных $P_0 = 0.4$ МПа, $T_0 = 42$ °С; (б): вариация P_0 при фиксированных $P_0 = 32$ °С; (в): вариация T_0 при фиксированных $P_0 = 0.6$ МПа и $P_{\infty} = 5$ Па (значение коэффициента k = 0.12)

Как показал проведенный анализ, полученные экспериментальные данные могут быть описаны формулой:

$$r_m/d_* = (k_{\min} + \Delta k \cdot (1 - e^{-(S)/q}))\sqrt{N}),$$
(2)

где $\Delta k = k_{\text{max}} - k_{\text{min}}$; q = 1650 - постоянный коэффициент, полученный при оптимизации зависимости. Сравнение поправки (2) с исходной зависимостью Ашкенаса-Шермана (1), полученной в мономерном потоке, представлено на рис. 3, наглядно демонстрирующем уширение традиционной струи с развитием конденсации в потоке.



Рис. 3. Сопоставление исходной зависимости Ашкенаса-Шермана (1), полученной в условиях истечения мономерного потока ($k = k_{\min} = 0.113$), с полученной в ходе исследования поправкой (2), учитывающей процесс конденсации, на примере измерений r_m при вариации P_0 и фиксированных $P_{\infty} = 6 \, \Pi a$, $T_0 = 32 \, \degree$ (рис. 2,6)

Следует подчеркнуть, что в работе приводятся результаты только для одной конфигурации сопла, однако имеющиеся на настоящий момент у авторов данные для нескольких сверхзвуковых сопел также удовлетворяют полученной обобщающей зависимости.

4. Выводы

На основе выполненных измерений были получены поправки в известную модель Ашкенаса-Шермана [1], учитывающие влияние процесса конденсации на геометрию традиционной сверхзвуковой струи и обнаруженного спутного кластерного потока. Установлено, что вид зависимости для кластерного «следа» оказался аналогичным, что свидетельствует о схожести газодинамических процессов, определяющих форму и геометрические параметры в традиционных сверхзвуковых потоках и в спутной кластерной струе, формируемой только в определенных условиях в процессе истечения традиционных струй с конденсацией. Установлены также некоторые отличия между традиционной и кластерной струями, однако следует констатировать, что увеличение кластеров в потоке в размерах приводит к дополнительному уширению как традиционной струи, так и «следа». Полученные эмпирические зависимости в аргоне позволяют оценивать влияние процесса конденсации на газодинамику сверхзвуковых струй при истечении в разреженную среду.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Прикладная физика» физического факультета НГУ при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №. 22-19-00750).

Литература

- H.Z. Ashkenas, F.S. Sherman, Rarefied Gas Dynamics, Proceedings of the 4th RGD Symposium (Academic Press, New York), V. 2, 84 (1966)
- [2] Н.И. Кисляков, А.К. Ребров, Р.Г. Шарафутдинов, ПМТФ, (2), 42-52 (1975)
- [3] O. Hagena, Surf. Sci., 106, 101–116 (1981)
- [4] S. Schütte, U. Buck, Int. J. Mass Spectrom, 220 (2), 183-192 (2002)
- [5] А.Е.Зарвин, А.С.Яскин, В.В. Каляда, Б.С. Ездин, ПЖТФ, 41 (22), 74-81 (2015)
- [6] К.А. Дубровин, А.Е. Зарвин, В.В. Каляда, В.Э. А.С. Яскин, ПЖТФ, 46 (7), 32-35 (2020)
- [7] A.E. Zarvin, V.V. Kalyada, V.Zh. Madirbaev, N.G. Korobeishchikov, M.D. Khodakov, A.S. Yaskin, V.E. Khudozhitkov, S.F. Gimelshein, IEEE Transactions on Plasma Sci., 45 (5), 819-827 (2017)

Исследование скорости испарения активного вещества металлопористого катода методом пьезоэлектрического резонанса

А. С. Емельянов, Р. Ю. Богачев, С. Д. Журавлев, Т. М. Крачковская, В. И. Шестеркин, К. В. Шумихин

Акционерное общество «Научно-производственное предприятие «Алмаз», 410033, г. Саратов, Российская Федерация

E-mail: emelyianovas@almaz-rpe.ru

Аннотация. Предложен способ измерения скорости испарения активного вещества металлопористого катода методом пьезоэлектрического резонанса. Представлены результаты исследований скорости испарения активного вещества с металлопористого катода при различных температурах эмитирующей поверхности.

Испарение активного вещества (АВ) металлопористого катода (МПК) является основной причиной, ограничивающей срок службы электровакуумных приборов СВЧ диапазона длин волн. Адсорбция АВ на электроды электронной пушки (сеточные электроды, анод и керамические изоляторы) приводит к нежелательной термоэлектронной эмиссии с сеточных электродов, ухудшению модуляционных параметров электронной пушки и формирует шумовой сигнал в ЛБВ или клистроне в паузе между импульсами [1]. С течением времени адсорбированная на обращенную к катоду поверхность управляющей сетки пленка активного вещества может достигать нескольких десятков микрометров [2]. При циклических включениях и выключениях тока происходят термические процессы нагрева и остывания управляющей сетки, приводящие к локальному отделению адсорбированной пленки от поверхности, замыканию теневой и управляющей сеток.

Таким образом исследование скорости испарения активного вещества МПК является актуальной задачей, направленной на прогнозирование долговечности работы электровакуумных приборов, в том числе СВЧ диапазона.

Известен способ Беккера для регистрации испарения бария с поверхности МПК, основанный на регистрации максимального значения плотности термоэмиссионного тока, которому соответствует одноатомная толщина пленки бария [3, 4]. Метод Беккера обладает высокой точностью, однако применим для исследования единичных образцов. В условиях серийного производства при необходимости контроля большого количества образцов этот метод неприменим из-за необходимости изготовления специальных макетов и сложной методики измерений. В этой связи возникает необходимость разработки метода и установки измерения скорости испарения с меньшими временными затратами и достаточной для прогнозирования долговечности точностью.

В данной работе исследована возможность использования в качестве масс-чувствительного элемента пьезоэлектрического датчика, который используется в установках вакуумного напыления тонких пленок.

Принцип действия данного способа основан на измерении отклонения частоты колебаний высоко добротного резонатора от резонансной при увеличении массы стенки резонатора в процессе напылении на неё молекул и атомов.

Изменение резонансной частоты связано с приращением массы стенки резонатора следующим соотношением: [5]

$$\Delta f = 2.3 \cdot 10^6 \cdot f \frac{2}{p} \cdot \frac{\Delta m}{S},\tag{1}$$

где: Δm – масса покрытия, c; f_p – частота, $M\Gamma u$; Δf – приращения частоты, Γu ; S_n – площадь покрытия, см².

Отсюда:

$$\Delta m = \frac{\left(4.35 \cdot 10^{-7} \cdot S_{\mu} \cdot \Delta f\right)}{f^2}.$$
(2)

Точность измерения приращения массы данным способом составляет 10^{-11} г/см². Так, например, для резонансной частоты $f = 6 M \Gamma u$ изменение частоты $\Delta f = 0, 6 \Gamma u$ вызывает приращение массы $\Delta m_{min} = 3,73 \cdot 10^{-9}$ *г*.

Поскольку резонансная частота датчика изменяется в результате нагрева, то для повышения точности измерений необходимо осуществлять градуировку резонансной частоты с учетом разогрева датчика при работающем накале МПК.

Исследование скорости испарения активного вещества с МПК проводились на макете электронной пушки с теневой и управляющей сетками для мощной импульсной ЛБВ (рис.1).



Рис. 1. Модель макета электронной пушки с пьезоэлектрическим датчиком: вид модели (а) и схема расположения элементов: 1 – катод, 2 – теневая сетка, 3 – управляющая сетка, 4 – макет анода, 5 – диафрагма, 6 – поверхность пьезоэлектрического датчика (б)

Пьезоэлектрический датчик регистрировал поток атомов и молекул активного вещества, проходящий через центральные отверстия диаметром 1,2 мм в теневой и управляющей сетах, а также через отверстие в диафрагме, установленной на расстоянии 1 мм за анодом электронной пушки.

В качестве измерительного преобразователя использовался резонатор АТ-среза с резонансной частотой 6 МГц. Время стабилизации частоты пьезоэлектрического датчика в данной конструкции электронной пушки составило 3 минуты после включения накала катода и 20 минут после его выключения.

Исследования скорости испарения проводились при различных температурах МПК и давлении остаточных газов не выше 4-5·10⁻⁷ *мм рт. ст.* (рис. 2).

Участок 1-2 соответствует изменению резонансной частоты в процессе разогрева датчика при включении накала МПК. На участке 2-3 уменьшение резонансной частоты обусловлено увеличением массы пьезоэлектрического элемента за счет напыления на него активного вещества. После выключения катода резонансная частота вновь резко падает (участок 3-4), что соответствует реакции датчика на снижение температуры и, спустя некоторое время, стабилизируется (точка 5).

Разница резонансных частот в точках 5 и 1 – и есть изменение резонансной частоты датчика Δf вследствие увеличения массы пьезоэлектрического элемента. Зная значение частоты в точке 1 (*f*) и точке 5 (Δf), можно определить массу напыленного активного вещества за время *t*.



Рис. 2. Изменение резонансной частоты датчика при различных температурах катода Результаты измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Скорости испарения при различных температурах катода

Температура, °С	f, MГц	Δf, Γų	<i>t</i> , <i>c</i>	υ, $\Gamma/cm^2 \cdot c$
1100	5,979297	3	1800	1,83·10 ⁻⁰⁹
1150	5,979294	8	1800	4,89·10 ⁻⁰⁹
1200	5,979285	22	1800	1,35·10 ⁻⁰⁸

Предложенный метод позволяет получать достоверные данные о скорости испарения активного вещества металлопористого катода и может быть применен в установках потокового контроля скорости испарения на производстве, а также для прогнозирования срока службы МПК с заданной рабочей температурой рабочей поверхности.

Литература

- Ю.А. Григорьев., Б.С. Правдин., В.И. Шестеркин. // Обзоры по электронной технике. Сер.
 1. Электроника СВЧ. 1987. Вып. 7(1246). М.: Изд-во ЦНИИ Электроника. 71 с.
- [2] Gardiner T.M. Long life gridded guns. // Int. Conf. on Microwave Tubes in Syst. Problems and Prospects. London. 1984. Oct. 22-24. P.47-49.
- [3] Дмитриева В. Н. Применение метода Беккера к измерению скорости испарения бария с катодов. / В. Н. Дмитриева // Вопросы радиоэлектроники, сер.1, Электроника. – 1960. – Вып. 5. – С. 129-135.
- [4] Кульварская В.С. Исследование скоростей испарения катодов из карбидов урана, циркония и их твердых растворов / В. С. Кульварская // Атомная энергия. Том 21. – 1966. – Вып. 5. – С. 368-375.
- [5] Малов В. В, Пьезорезонансные датчики / В. В. Малов 2-е изд., перераб. и доп. М.: Энергоатомиздат, 1983. 272 с.

Перспективы вакуумного машиностроения в России

Е. Н. Капустин¹, А. В. Бурмистров²

¹ АО «Вакууммаш», г. Казань

² ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань

Аннотация. Статья посвящена проблемам и перспективам развития вакуумного машиностроения в России. На конкретных примерах показаны перспективные направления развития вакуумной техники. Приведены примеры новых разработок АО «Вакууммаш».

Сегодня сложно представить нашу жизнь и промышленное производство без вакуума и вакуумных технологий. Количество применений вакуума увеличивается с каждым годом. А значит, увеличивается потребность и в технике, создающей и поддерживающей вакуум и в специалистах, способных эту технику разрабатывать и обслуживать. Поэтому роль вакуумного кластера, созданного в Казани, приобретает для государства важнейшее значение.

Последнее десятилетие АО «Вакууммаш» является флагманом российского машиностроения, инвестирующим в новое производство, в кадровый потенциал. В кратчайшие сроки разработаны и освоены инновационные продукты, без которых невозможно развитие многих отраслей промышленности.

В настоящий момент полученные компетенции приобретают особое значение. Перед АО «Вакууммаш» стоит задача расширять производство уже освоенных продуктов и разрабатывать новое перспективное оборудование, которое не производилось в России до настоящего времени. На первом месте расширение номенклатуры откачных средств, как сердца любой вакуумной системы, среди которых особое место занимают винтовые, двухроторные, турбомолекулярные насосы, а также разработка комплексов вакуумных насосов для использования в технологических процессах производства микроэлектронных компонентов.

У АО «Вакууммаш» для этого есть всё – современное производство, квалифицированный персонал, своя научная база. Совместно с КНИТУ (КХТИ) ведётся подготовка специалистов, способных заниматься разработкой новых видов вакуумной техники, в том числе большой производительности, которые являются товарами двойного назначения и находятся под контролем служб экспортного контроля и МАГАТЭ. Только такие специалисты способны обеспечить технологическую безопасность России.

И АО «Вакууммаш» готово взять на себя ответственность за разработку необходимых типов вакуумного оборудования.

В этой связи особое значение приобретает сотрудничество КНИТУ и АО «Вакууммаш». Сегодня нас связывает не только подготовка новых кадров и программы повышения квалификации для специалистов предприятия, но и совместные разработки.

Уже начиная с 2013 года КНИТУ и АО «Вакууммаш» начали реализацию совместных проектов по разработке и постановке на производство новейших образцов вакуумной техники. Это стало возможным благодаря тому, что на кафедре сформировался коллектив под руководством профессора Бурмистрова А.В., научные интересы которого сосредоточены в области прикладных задач, связанных с исследованиями и разработкой бесконтактных безмасляных вакуумных насосов, в частности двухроторных, спиральных и винтовых. Безусловно, что эти успехи были бы невозможны, если бы не АО «Вакууммаш». Несмотря на солидный возраст, Вакууммаш сегодня молодое и динамично развивающееся предприятие.

Исторически Вакууммаш производил вакуумные насосы, которые работают с использованием вакуумного масла. Это очень хорошие и надёжные насосы, но сегодня наука и промышленность предъявляют новые требования к вакууму – он должен быть без углеводородов. Поэтому сухие насосы занимают всё больше места на рынке.

Именно поэтому в 2013 году АО «Вакууммаш» совместно с КНИТУ при поддержке Министерства образования и науки РФ начали проект по разработке и созданию производства первого для себя безмасляного спирального вакуумного насоса [1, 2].В результате был создан типоразмерный ряд вакуумных спиральных насосов (НВСп) производительностью 4, 12, 35 и 60 м³/час и организовано высокотехнологичное серийное производство безмасляных спиральных вакуумных насосов. Самый большой в этой линейке насос –НВСп-60 показан на рис.1.



Рис. 1. Спиральный вакуумный насос НВСп -60

В процессе реализации проекта удалось не только улучшить удельные характеристики насосов, но и снизить стоимость спиральных насосов по сравнению с зарубежными аналогами благодаря оптимизации конструкции насоса и выбору оптимальных соотношений основных размеров роторного механизма (включая использование запатентованного профиля спирали) [3, 4], замещению дорогостоящих комплектующих иностранного производства на отечественные, в том числе собственного производства, например торцевых уплотнителей [5].

Продолжением работы по сухим вакуумным насосам стал самый амбициозный проект, вернее сразу три проекта, реализацию которых мы начали в 2018 году – это разработка принципиально новых для нас средств откачки – больших механических бустерных насосов (насосов Рутса) НВД, винтовых вакуумных насосов НВВ и турбомолекулярных вакуумных насосов НВТ [6, 7]. Была поставлена задача за три года разработать, испытать и начать производство всех трёх типов насосов. Задача необычайно сложная. Запланирована разработка следующих типоразмерных рядов насосов: НВВ 250 и 600 м³/ч, НВД 500, 1000, 2000, 4000 м³/ч, НВТ 160, 250,400. Первыми среди разрабатываемых насосов будут НВВ-630, НВД-2000 и НВТ-400.

Насосы Рутса хорошо известны и АО «Вакууммаш» даже производит небольшие типоразмеры. Теперь же стоит задача разработать новую линейку насосов для различных применений и с различными вариантами обратной связи по входному давлению – и с байпасной линией, и с частотным приводом (рис.2). Этот проект, пожалуй, наиболее проработан благодаря совместной работе с коллегами из технологического университета [8].

Винтовые вакуумные насосы (рис.3) - лидер среди всех видов безмасляной низко- и средневакуумной откачки. Этот тип насосов объединяет в себе все преимущества, присущие в отдельности остальным типам безмасляных насосов: высокая удельная быстрота действия на единицу массы, низкое предельное остаточное давление (до 0,5 Па) благодаря полному внутреннему сжатию, отсутствие существенных ограничений по быстроте действия. Винтовая машина - основной конкурент системам откачки с масляным уплотнением: пластинчато-роторным и золотниковым насосам. Особенности конструкции роторного механизма делают этот тип насосов невосприимчивым к загрязнениям и позволяют использовать их в «грязных» промышленных технологических процессах, а также для откачки сред, содержащих пары жидкостей, и даже капельную влагу.



Рис. 2. Двухроторный вакуумный насос НВД-1000



Рис. 3. Схема вакуумного винтового насоса

Однако, при всех преимуществах, этот насос никто в России до сих пор не производил. Имеющийся опыт по разработке и изготовлению винтовых компрессоров здесь использовать практически невозможно, так как профили винтов и сложность конструкции несопоставимы.

Турбомолекулярные насосы всем хорошо известны, а небольшой производительности даже производятся в России. Но для нас это абсолютно новый насос. Более того, было принято решение разрабатывать сразу большой насос производительностью 3 500 л/с и с приводом на магнитном подвесе. Такие насосы в России сейчас тоже не производятся. И проблема не только в отсутствии опыта, но и в полном отсутствии в стране производств современных подшипников, приводов, необходимых приборов и т.д. Это касается всех новых проектов.

Исторически сильное направление для AO «Вакууммаш» – струйные вакуумные насосы, к которым относятся диффузионные и бустерные паромасляные насосы. Несмотря на прогресс в развитии новых средств откачки, ставить точку в истории, например, диффузионных насосов, пока рано.

Вакууммаш разрабатывает и выпускает диффузионные и бустерные насосы уже 60 лет, в том числе последние 25 лет для компании Leybold GmbH. В 2020 году мы завершили проект по разработке нового типоразмерного ряда диффузионных вакуумных насосов с расширенных диапазоном работы – DIJ, так ка за последние десятилетие существенно поменялись области применения насосов и, соответственно, требования к ним.



Рис. 4. Макет вакуумного турбомолекулярного насоса НВТ-400

Сегодня диффузионный вакуумный насос – это насос чаще всего промышленного применения. И, чаще всего, это насос среднего вакуума. Уже почти никого (или только справочно) не интересует его остаточное давление, потому что подавляющее количество технологических процессов проходят именно при среднем вакууме. Более того, современный диффузионный насос должен начинать работу от 1,33 Па (1·10⁻² мм.рт.ст.), т.е. обладать возможностями бустерных насосов.

Кроме того, наряду с улучшенными характеристиками, к насосам предъявляются новые экономические и эксплуатационные требования такие как: снижение потребляемой мощности, снижение расхода охлаждающей воды, снижение количества заливаемой жидкости, удобство обслуживания и ремонта. Поэтому в последние годы на АО «Вакууммаш» идёт целенаправленная исследовательская и научная работа по улучшению характеристик диффузионных насосов, оптимизации их конструкции, снижению эксплуатационных расходов, в первую очередь электроэнергии.

Именно таким требованиям соответствует новый насос DIJ, способный устойчиво работать и обеспечивать максимальный поток откачиваемого газа при входном давлении 1·10⁻² мм.рт.ст. Разработаны и начато серийное производство насосов с условным проходом 320, 500, 630, 800, 1000 мм., подготовлена документация на насосы с условным проходом 250 и 400 мм. Наименование нового насоса DiJ для компании Leybold и НД-Э для российского рынка.

Насосы отличаются геометрией котла, позволяющей применять минимальное количество рабочей жидкости, новой конструкцией устройства для залива и слива рабочей жидкости. Нагревательные элементы новой конструкции позволяют производить их замену непосредственно на месте установки насоса.

Целенаправленная исследовательская и конструкторская работа позволила получить отличный результат: насосы не уступают по своим характеристикам лучшим мировым образцам, а порой их превосходят. Так по массовым характеристикам и энергоэффективности наши насосы превосходят конкурентов на 10-20 %.



Рис. 5. Семейство струйных вакуумных насосов: диффузионные насосы НД и НДЭ и бустерные насосы НВБМ

И, конечно, Вакууммаш не забывает о своих традиционных продуктах – вакуумных пластинчатороторных насосах 2HBP, водокольцевых вакуумных насосах BBH и агрегатах на их основе, вакуумных клапанах, вакуумных затворах со всеми видами приводов – и ручными, и электромагнитными, и электромеханическими и пневматическими. Идёт постоянная модернизация серийного оборудования, улучшение потребительских качеств, повышение надёжности

Таким образом, подводя итоги, следует ещё раз подчеркнуть, что АО «Вакууммаш» при тесном взаимодействии с КНИТУ находится сегодня на новом этапе инновационного развития. Создана инновационно-ориентированная система непрерывного высшего образования в области физики вакуума, вакуумной техники и технологии, что позволяет разрабатывать и производить действительно уникальные продукты. Работы предстоит ещё очень много. Но мы считаем, что очень важно заявить о наших амбициях и желании выйти на рынок с самыми современными продуктами. Убеждены, что, не смотря на исключительную сложность поставленных задач, мы справимся с ними и АО «Вакууммаш» в очередной раз подтвердит звание лидера российского вакуумного машиностроения, КНИТУ – звание лидера в подготовке специалистов вакуумщиков, а Казань – звание ВАКУУМНОЙ СТОЛИЦЫ РОССИИ.

Литература

[1] Капустин, Е.Н. Создание высокотехнологичного производства безмасляных спиральных вакуумных насосов в России / Е.Н. Капустин, А.Е. Капустин, А.В. Бурмистров, С.И. Саликеев // Вестник Казанского технологического университета. – 2014, Т.17. - № 19 -С. 280 -283.

- [2] Капустин, Е.Н. Этапы разработки типоразмерного ряда отечественных безмасляных спиральных вакуумных насосов/ Е.Н. Капустин, А.В. Бурмистров, С.И. Саликеев // Вакуумная техника и технология. –2015. Т. 25, № 2. С. 176-180.
- [3] Патент на изобретение. 2565342 Российская Федерация, МПК F04C 18/02 (2006.01), С1. Спиральная машина / Бурмистров А.В., Райков А.А., Саликеев С.И., Бронштейн М.Д., Капустин Е.Н.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО "КНИТУ", ОАО "Вакууммаш" - заявка № 2014146836; зарегистрировано 16.09.2015 – 4 с.
- [4] Патент на изобретение. 2616894 Российская Федерация, МПК D06F 39/00 (2006.01), С2. Спиральная машина / Бурмистров А.В., Райков А.А., Саликеев С.И., Бронштейн М.Д., Капустин Е.Н.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "КНИТУ", АО "Вакууммаш" - заявка № 2015138655; зарегистрировано 18.04.2017 – 3 с.
- [5] Капустин Е.Н. Разработка и освоение выпуска отечественных торцевых уплотнителей для безмасляных спиральных насосов / Е.Н. Капустин, А.А. Исаев, А.В. Тюрин, А.В. Бурмистров // Материалы VIII Международной научно-технической конференции «Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы - 2017», Казань. - 2017. – С. 34-38.
- [6] Бурмистров, А. В. Разработка нового типоразмерного ряда ДВН типа Рутс / А.В. Бурмистров, А.А. Райков, С.И. Саликеев, Е.Н. Капустин, А.А. Исаев // Наноиндустрия. Наноиндустрия. Спецвыпуск (2s, том 13). – 2020. – С. 54-61.
- [7] Бурмистров, А.В. Новые совместные разработки АО «Вакууммаш» и КНИТУ бесконтактных безмасляных вакуумных насосов./ А.В. Бурмистров, Е.Н. Капустин // Материалы Х Российской студенческой научно-технической конференции «Вакуумная техника и технология», Казань, 2021. – С.31-37.
- [8] Бурмистров А.В. Разработка двухроторного вакуумного насоса высокой производительности/ А.В. Бурмистров, С.И. Саликеев, А.А. Райков // Материалы IX Международной научно-технической конференции «Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы - 2018», Казань. - 2018. – С. 14-18.
- [9] Аляев В. А. Инновационно-ориентированная система непрерывного высшего образования в области физики вакуума, вакуумной техники и технологии /В. А. Аляев, А.В. Бурмистров, С. Б. Нестеров, Е.Н. Капустин // Сборник докладов и научных статей международной сетевой конференции Новые стандарты и технологии инженерного образования: возможности вузов и потребности нефтегазохимической отрасли» - Синергия -2017». – Казань: Изд-во «Бронто», - 2017. – 410с.

Использование поверхностных акустических волн для создания газовых микро- и нанонасосов

В. В. Косьянчук^{1,2}

¹ Лаборатория наномеханики, Научно-исследовательский институт механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119192, Москва, Россия

² Исследовательский центр нелинейной волновой механики и технологии, Институт машиноведения РАН им. А.А. Благонравова, 101990, Москва, Россия

E-mail: vasiliy ksnk@mail.ru

Аннотация. В данной работе проводилось численное исследование течения разреженного газа в микроканале со стенками, совершающими вынужденное волновое движение. Показано, что использование бегущих поверхностных акустических волн в микро- и наноканалах может приводить к движению газа в направлении распространения волн. Данный эффект может быть использован для создания принципиально новых микронасосов.

1. Введение

Поверхностные акустические волны в последнее время находят все больше приложении в микро- и нанотехнологиях. Изначально, такие устройства нашли применение в микрофлюидике [1] для управления потоком жидкости или отдельных капель, но позже нашлось и много других применений [2], таких как манипулирование клетками, акустофлюидика, зондирование, двумерные материалы. В последние годы ряд работ также был посвящена применению МЭМС с использованием ПАВ для фокусировки, структурирования и разделения твердых микрочастиц и клеток [3,4]. В то же время, предыдущее исследования автора [5,6] показали, что волновое движение поверхности можно использовать также и для управления **газовым** потоком в микроканалах. В частности, для разделения газовых смесей с разной молекулярной массой. В настоящей работе исследовано использование ПАВ в микро- и наноканалах для создания газовых микронасосов.

2. Постановки задач

Изучается свободномолекулярного течение газа в плоском микроканале высотой H и длиной L, соединяющем два резервуара. Стенки канала совершают вынужденные колебания по закону бегущей волны (см. рис.1):

$$y_{\pm}(x,t) = \pm \frac{H}{2} + A\cos(2\pi \frac{x-ut}{\lambda})$$

где A, λ — амплитуда и длина волны, $u = \lambda \omega$ — волновая скорость, ω — частота колебаний. Индексы \pm соответствуют верхней и нижней поверхностям соответственно. Температура T стенок канала и газа на входе считается постоянной. Давления на левом и правом торцах канала обозначаются p_1 и p_2 , соответственно. Требуется определить соотношение p_2/p_1 при наличии колебаний поверхности в установившемся режиме. Предполагается, что молекулы газа взаимодействуют со стенкой в соответствии с моделью Максвелла с полной аккомодацией энергии и импульса [7]. Т.к. течение свободномолекулярное, соударения между молекулами не учитываются



Рис. 1. Схема задачи

3. Метод решения

Рассмотрение свободномолекулярного режима течения позволяет использовать упрощенные методы моделирования, более экономичные по времени по сравнению с классическими. В данной работе используется вариант метода пробной частицы [8], который можно рассматривать как бесстолкновительное упрощение метода прямого моделирования Монте-Карло (DSMC) [8]. В данном подходе происходит независимый расчет огромного количества траекторий молекул и на их основании оцениваются интересующие средние характеристики. Расчет траектории для каждой молекулы состоит из следующих шагов:

1. Сгенерировать молекулу на левом торце с координатой y, скоростью \vec{v} и временем попадания в канал t, используя корректные физические распределения.

2. Найти точку столкновения молекулы со стенками канала

3. Сгенерировать скорость молекулы после столкновения в соответствии с моделью отражения

4. Повторять шаги 2-3, пока молекула не покинет канал через одно из сечений.

5. Посчитать количество N_p молекул, вышедших из канала через **правое** сечение.

На основании N_p оценивается вероятность прохождения молекулами через канал "слеванаправо" $P_{12} = N_p/N$, где $N = 10^9$ количество использованных в расчете пробных частиц (молекул). Аналогичным образом моделируется и оценивается вероятность пролета "справаналево" – P_{21} . Несложно показать, что отношение давлений на торцах канала p_2/p_1 в установившемся режиме определяется отношением P_{12}/P_{21} .

4. Результаты

Задача определяется следующими 4 безразмерными параметрами:

$$\frac{L}{H}, \frac{A}{H}, \frac{\lambda}{A}, \frac{u}{c}$$

где $c = \sqrt{2kT/m}$ – характерная тепловая скорость молекул. Значение L/H было зафиксировано равным 100, так как предыдущие исследования показали, что длина канала имеет только количественное, но не качественное влияние. Диапазон остальных параметров выбирался в соответствии со спецификой ПАВ. Учитывая характерные амплитуды линейных поверхностных акустических волн (до 1 Ангстрема [2]) и примерные размеры микроканалов и наноканалов [10нм – 1мкм] отношения A/H рассматривались в диапазоне [0.001 : 0.1]. Характерные значения λ/A для ПАВ – около 1000 и выше, поэтому в работе рассматривался диапазон [$10^2 : 10^5$]. Отношение u/c не может контролироваться и вообще говоря, определяется выбором материала поверхности (задающего скорость волны u) и состава газа (определяющего характеристическую тепловую скорость молекул газа c). В зависимости от выбора материала поверхности и типа газа отношение u/c может лежать в диапазоне [1 : 10], но в работе для изучения был взят немного более широкий диапазон [0.01 : 10]. Результаты для отношения давлений в резервуарах p_2/p_1 в стационарном состоянии при различных параметрах показаны на Рис. 1.

Как видно из Рис.2 эффект обнаруживается при $u/c \approx 1$ и выше, что соответствует значениям получаемых на практике. При этом эффект ослабевает с ростом λ/A и при значениях порядка 10^4 практически отсутствует. При $\lambda/A = 100$ отношение давлении может достигать 10-17. Но стоит учитывать что такие значения λ/A тяжело получить на практике – для этого необходимо использовать упругие материалы с более низкой скорость распространения волн u. Также эффект ослабевает с уменьшением A/H, при A/H < 0.01 изменения уже несущественны. Таким образом, прокачка газов будет наиболее эффективной в наноканалах ($A/H \approx 0.1$), но в микроканалах эффект также будет наблюдаться.



Рис. 2. Результаты расчетов. Отношение давлений в резервуарах в установившемся режиме при различных параметрах волнового движения стенок

До этого был рассмотрен случай, когда обе стенки канала совершают волновое движение, однако в существующих устройствах ПАВ чаще распространяется только по одной из границ [2]. На Рис. 3 представлено сравнение этих двух случаев. Видно, что при наличии волн только на одной из стенок эффект ослабевает, но всё еще наблюдается.



Рис. 3. Результаты расчетов. Отношение давлений в резервуарах в установившемся режиме в случае колебаний двух стенок (слева) и одной стенки (справа)

5. Заключение

На основании численных расчетов показано, что бегущие поверхностные акустические волны в микро- и нанокалах могут вызывать поток газа в направлении распространения волны, и следо-

вательно, могут быть использованы для создания газовых микро- и нанонасосов. Показано, что эффект ослабевает с увеличением отношения λ/A и для наличия эффекта необходимы значения этого отношения меньше 1000.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 21-71-00071) и с использованием ресурсов МСЦ РАН.

Список литературы

- [1] Friend J, Yeo L Y 2011 Reviews of Modern Physics 83 647
- [2] Delsing P, Cleland A N et al. 2019 Journal of Physics D: Applied Physics 52 353001
- [3] Destgeer G, Sung H J 2015 Lab on a Chip **15** 2722–38
- [4] Collins D J, Morahan B, et al. 2015 Nature communications 6 1–11
- [5] Kosyanchuk V, Yakunchikov A 2018 Microfluidics and Nanofluidics 22 60
- [6] Косьянчук В В, Якунчиков А Н 2018 Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа 3 87-97
- [7] Maxwell J C 1879 Philosophical Transactions of the royal society of London 170 231-56
- [8] Bird G A 1994 *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows* (London: Clarendon Press) p 1
Численное исследование вынужденных колебаний пластины в слое разреженного газа

В. В. Косьянчук^{2,3}, А. Н. Якунчиков^{1,2,3}, В. А. Пожалостин¹

¹ Механико-математический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

² Лаборатория наномеханики, Научно-исследовательский институт механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119192, Москва, Россия

³ Исследовательский центр нелинейной волновой механики и технологии, Институт машиноведения РАН им. А.А. Благонравова, 101990, Москва, Россия

E-mail: vasiliy ksnk@mail.ru

Аннотация. В данной работе проводилось численное исследование вынужденных колебаний пластины в закрытой области с разреженным газом. Исследовались основные факторы, определяющие силу, с которой газ действует на пластину. Варьировался размер пластины, частота колебаний, степень разреженности газа, температура пластины. Показано, что сила, с которой газ действует на пластину не всегда может быт определена по простым аналитическим выражениям.

1. Введение

Моделирование нестационарных течений разреженного газа привлекло большое внимание в последние годы в связи с развитием микроэлектромеханических систем (MEMS) и такими приложениями как, резонансные фильтры [1], датчики и сенсоры [2-5], вакуумные насосы [6]. При колебаниях подвижных MEMS-компонент в таких устройствах они воздействует на газовый слой, и наоборот. Газовый слой при этом действует как демпфер, а само явление называется демпфированием за счет сжатой газовой пленки. Большинство микроустройств работают в переходном по числу Кнудсена (0.1 < Kn < 10) режиме, когда расстояния между микрокомпонентами сравнимы со средней длиной свободного пробега молекул, и классическая газовая динамика не всегда может корректно описать поведение газа в таких режимах. Поэтому исследования проводится с помощью методов динамики разреженного газа. Подобные исследования проводились, например, в работах [7-12].

Цель данной работы – определить основные факторы, определяющие величину силы, с которой разреженный газ действует на осциллирующую в закрытом резервуаре пластину, и соотнести полученные результаты с существующими аналитическими оценками.

2. Постановки задач

Изучаются вынужденные гармонические колебания двумерной пластины размерами $l \times h$ ($h = 10^{-7}$ м) в слое разреженного газа (молекулярного азота) внутри закрытого двумерного резервуара размером $L \times H$, $H = 10^{-6}$ м (Рис. 1). В начальный момент пластина находится ровно посередине резервуара, как показано на рисунке. Пластина совершает вынужденные колебания в вертикальном направлении по закону $y_p = Asin(2\pi\omega t)$, где y_p – координата центра пластины, ω – частота колебаний, A – амплитуда колебаний (A = H/20 во всех расчетах). Частота колебаний рассматривается в диапазоне от 10^4 Гц до 10^6 Гц. В начальный момент времени газ находится в равновесном состоянии при температуре T = 300 K и давлении p (в расчетах варьировалось от 10^2 до 10^4 Па). Температуры стенок резервуара T_w и пластины T_p равны T (если не сказано обратное) и поддерживаются постоянными по времени. Изменение степени разреженности газа в задаче определяется изменением давления p_0 .



Рис. 1. Схема задачи

3. Метод решения

Исследование течения газа производилось с помощью численного метода прямого статистического моделирования Монте-Карло (Direct Simulation Monte Carlo – DSMC) [13]. Столкновение молекул происходило по модели переменных твердых сфер (VHS), а для учета обмена энергией между поступательными и вращательными степенями свободы использовалась модель из работы [14]. Выбор пар молекул для столкновения происходил по методике No-Time-Counter (NTC). Размер ячейки Δx брался равным $\lambda/3$, где λ – средняя длина свободного пробега молекул при давлении p_0 и температуре T_0 . Шаг по времени Δt брался равным dx/4c, где с = $\sqrt{2k_BT/m}$ – характерная тепловая скорость молекул (T_0 – температура, k_B – константа Больцмана, m – масса молекулы). Взаимодействие молекул газа с твердыми стенками (резервуара и пластины) происходило по модели Максвелла [15] с полной аккомодацией энергии и импульса. Расчетной величиной являлась зависимость удельной силы f (имеет размерность давления), действующей на единицу площади пластины в направлении y, от времени. Расчеты проводились на большом количестве периодов и затем усреднялись по периодам, чтобы получить зависимость f(t) на одном периоде.

4. Результаты

Было проведено исследование поведения f(t) для разных значений ширины пластины L/H (значение l бралось равным L - 2H), степени разреженности газа (определяемой давлением p) и частот вынужденных колебаний ω . Результаты представлены на рисунке 2. Также представлена аналитическая формула (черным пунктиром), соответствующая квазистационарному изотермическому процессу, в случае, когда перетекания газа из нижней части в верхнюю не происходит (если l = L).

$$\frac{f(t)}{p} = \frac{2y_p(t)}{H} = \frac{2A \cdot \sin(2\pi\omega t)}{H}$$
(1)

Видно, что в случае малой ширины пластины l/H и не очень высоких частот, наблюдается существенное отличие поведения f(t) от теоретических предсказаний. При этом, как с ростом частоты колебаний, так и с ростом l/H разница уменьшается. Также видно, что при больших частотах $\omega = 10^6$ Гц, решение также отличается от теоретической оценки и при этом начинает зависеть от давления газа в резервуаре (в случае низких частота, нормированная сила f от давления не зависит). Это объясняется тем, что при таких частотах, скорость колебаний становится ощутимой и вносит дополнительный, динамический вклад в силу давления на пластину. Величина этой силы на вертикальных границах дается выражением:

$$\frac{f_{add}(t)}{p} = 2\sqrt{\pi} \frac{\dot{y}_p(t)}{c} = 4\pi\sqrt{\pi} \frac{A\omega \cdot \cos(2\pi\omega t)}{c}$$
(2)

На основании (1) и (2) можно оценить, при каких значениях параметров, влияние этой составляющей будет ощутимым по сравнению с (1):

$$\frac{f_{add}(t)}{f(t)} \sim \frac{\omega H}{c}$$

Таким образом, степень вклада динамической силы определяется только размером резервуара и частотой колебаний и не зависит от их амплитуды или давления в резервуаре. Также стоит отметить, что влияние данных двух сил происходит в разных фазах, как следует из (1) и (2). Дополнительный вклад вносит также трение на боковых границах пластины, но оно заметно меньше. Сила трения как раз и вызывает зависимость профиля f(t) от давления при высоких частотах (Рис. 2)



Рис. 2. Полученные в расчетах профили нормированной силы *f*(*t*) на одном периоде колебаний для разных размеров пластины, частот колебаний и давлений газа в резервуаре



Рис. 3. Температура пластины в установившемся режиме при различных давлениях (слева). Профиль f(t) при различных температурах пластины (справа)

Дополнительно была изучена неизотермическая постановка, когда пластина может нагреваться за счет взаимодействия с газом. Были исследованы случаи давлений в диапазоне от 10^2 до 10^5 Па при l/H = 1000 и $\omega = 10^5$ Гц. Были получены значения температуры пластины в установившемся режиме (Рис. 3 слева), а также зависимости f(t) при таких температурах (Рис.3 спра-

ва). Как видно, максимальный нагрев наблюдается в переходном (по числу Кнудсена) режиме, при $p \approx 10^4$ Па, что приводит к наибольшему отклонению f(t) от теоретической оценки.

5. Заключение

На основании численных расчетов показано, что предложенная в [REF] формула для оценки силы действующей на осциллирующую в закрытом объеме пластину на практике не всегда оказывается применима, и может применяться только при достаточно больших отношениях ширины пластины к её толщине и промежуточных значениях частоты колебаний – не слишком малых, чтобы избежать существенного перетекания газа, но и не слишком больших, чтобы избежать влияния динамических сил. Также стоит аккуратно учитывать нагрев пластины во время работы, т.к. изменение температуры может существенно исказить результаты.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 20-71-10049) и с использованием ресурсов МСЦ РАН.

Литература

- [1] Ho C, Tai Y. 1998 Annual Review of Fluid Mechanics 30 579-612
- [2] Miau J et. al. 2005 Sensors and Actuators A: Physical 235 1-13
- [3] Seshia, A A et. al. 2002 Journal of Microelectromechanical Systems 11 784–93
- [4] Garshin A, Gorobey V, Kuvandykov R 2018 *IOP Conference Series: Materials Science and* Engineering **387** 012019
- [5] Kuvandykov R E, Teteruk R A 2020 *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **781** 012002
- [6] An S, Gupta N K, Gianchandani Y B 2014 *Journal of Microelectromechanical Systems* 23 406-16.
- [7] Hutcherson S, Ye W 2004 Journal of Micromechanics and Microengineering 14 1726–33
- [8] Bao M, Yang H 2007 Sensors and Actuators A: Physical 136 3–27
- [9] Tsuji T, Aoki K 2014 *Microfluidics and Nanofluidics* 16 1033–45
- [10] Yakunchikov A, Kovalev V, Kosiantchouk 2015 Microfluidics and Nanofluidics 6 1039-43
- [11] Kosyanchuk V V, Yakunchikov A N, Bryukhanov Y A, Konakov S A 2017 Microfluidics and Nanofluidics 7 116
- [12] Kosyanchuk V, Pozhalostin V 2022 European Journal of Mechanics-B/Fluids 92 90-9
- [13] Bird G A 1994 *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows* (London: Clarendon Press) p 1
- [14] Kosyanchuk V, Yakunchikov A 2021 Physics of Fluids 33 022003
- [15] Maxwell J C 1879 Philosophical Transactions of the royal society of London 170 231-56

Исследование отечественного первичного измерительного преобразователя вязкостного вакуумметра

Р. Э. Кувандыков, Р. А. Тетерук, А. А. Чернышенко

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», 190005, РФ, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

E-mail: ruskuw@mail.ru, r.a.teteruk@vniim.ru, vacuum@vniim.ru

Аннотация. В статье приводятся сведения о применении технологии микросистемной техники при разработке первичных измерительных преобразователей вакуумметров. Описывается проведенная в отделе государственных эталонов в области измерения давления федерального государственного унитарного предприятия всероссийского научноисследовательского института им. Д.И. Менделеева (ФГУП ВНИИМ) работа, направленная на создание отечественных вакуумметров.

ФГУП ВНИИМ проводит целый ряд разработок в области измерений низкого абсолютного давления газа, в частности: отечественных вакуумметров, основанных на различных методах измерения давления газа [1], [2]. В данной статье описываются экспериментальные исследования метрологических характеристик первичных измерительных преобразователей [3], изготовленных по технологии микросистемной техники, основанных на вязкостном методе измерения давления газа.

В настоящее время во всем мире активно проводятся работы по разработке, исследованию и внедрению преобразователей давления газа созданных по технологии микроэлектромеханических систем (МЭМС) [4]. Совместно с предприятием АО «Гирооптика», проводится разработка и исследование первичных измерительных преобразователей деформационного [5] [6], а также, вязкостного методов измерения давления газа, о котором и пойдёт речь в данной статье.

Вязкостные вакуумметры работают в диапазоне $5 \cdot 10^{-5} - 10^{5}$ Па и основаны на принципе измерения переноса количества движения [7]. Известен вязкостный вакуумметр SRG – 2CE [8] компании «MKS Instruments», со следующими метрологическими характеристиками:

- диапазон измерений, Па $5 \cdot 10^{-5} - 100;$ - относительная погрешность в диапазоне $5 \cdot 10^{-5} - 1$ Па, % $\pm (5 - 1,3);$ в диапазоне 1 - 100 Па, % $\pm 10.$ Из недостатков вакуумметра SRG – 2CE можно выделить:

- иностранное производство;

- большой вес (включая электронный измерительный блок, кабели, упаковка) достигает 6,5 кг;

- большой размер одного только электронного измерительного блока 480×380×9 см;

- большое значение погрешности в диапазоне 1–100 Па.

Совокупность точностных и эксплуатационных характеристик вязкостных вакуумметров позволяет использовать их в качестве рабочих эталонов первого или второго разряда в соответствии с ГОСТ 8.107–81 «Государственная система обеспечения единства измерений. Государственный специальный эталон и государственная поверочная схема для средств измерений абсолютного давления газа в диапазоне 1·10⁻⁸-1·10³ Па».

В последние десятилетия во всем мире проводятся исследования МЭМС вакуумметров вязкостного типа [9], [10]. Опытный образец отечественного первичного измерительныого преобразователя давления вязкостного типа производства АО «Гирооптика» выполнен по конструкции двухмассового МЭМС гироскопа [11], эскиз преобразователя (вид сверху) изображён на рисунке 1.



электроды поддержания колебаний —

Рис. 1. Эскиз первичного измерительного преобразователя, реализующего вязкостный метод измерения давления газа и изготовленного по технологии МЭМС

При исследовании метрологических характеристик опытного образца преобразователя использовался программно-аппаратный комплекс (ПАК) [12] в составе вакуумметрической установки (условные графические изображения выполнены согласно [13]), изображенной на рисунке 2. В качестве эталонного вакуумметра использовался датчик давления мембранно-ёмкостный Баратрон 690 производства компании «MKS Instruments» из состава Государственного первичного специального эталона (ГСПЭ) единицы давления для области абсолютных давлений в диапазоне 1·10⁻⁶ – 1·10³ Па (ГЭТ 49 – 2016).

Вакуумирование измерительного объема CV осуществлялось с помощью форвакуумного N и турбонасоса NR. Под управлением ПАК дискретно, последовательно, в порядке возрастания устанавливались точки давления газа (в качестве газа использовался воздух) с интенсивностью не менее 5 точек на декаду в соответствии с МИ 140-89 [14], протоколировались показания эталонного вакуумметра (P1) и исследуемого вязкостного преобразователя (P2). В результате были получены зависимости (градуировочные характеристики) показаний вязкостного преобразователя (в условных единицах (уе)) от давления в измерительной камере CV. На основании обработки серий градуировочных характеристик были установлены метрологические характеристики, приведённые в таблице 1.

Таблица 1.	Результаты исследования метрологических характеристик
	вязкостного МЭМС преобразователя

Диапазон, Па	Относительная погрешность, %
$10^{-2} - 10^{2}$	±5
$10^2 - 10^4$	±10



ПК – персональный компьютер; ПО – программное обеспечение; СV – измерительная камера; VF1- управляемы электромагнитный клапан.

Рис. 2. Структурная схема вакуумметрической установки

Была исследована зависимость показаний вязкостного МЭМС преобразователя от рода газа (азот и аргон), в качестве эталонного вакуумметра также использовался Баратрон, показания которого не зависят от рода газа, одна из серий показана на рисунке 3.

Разница показаний преобразователя по аргону относительно показаний по азоту в зависимости от давления газа, показана в четвертом столбце таблицы 2.

В настоящее время проводится обработка экспериментальных данных и сравнение их с теоретическими моделями первичного измерительного преобразователя, также есть планы по расширению диапазона измерений, увеличению точности, по исследованию работы преобразователя с другими газами (например, с гелием), о чём будет доложено в следующих работах.



Рис. 3. Зависимость показаний вязкостного МЭМС преобразователя от давления в измерительной камере

Р, Па	Азот, уе	Аргон, уе	Разность показаний по аргону относительно показаний по азоту, %
101	1,70E+04	1,52E+04	-10,6
306	7,91E+03	7,06E+03	-10,8
506	6,03E+03	5,54E+03	-8,1
704	5,31E+03	4,89E+03	-7,9
902	4,86E+03	4,43E+03	-8,8
1000	4,68E+03	4,27E+03	-8,8

Таблица 2. Результаты исследования зависимости от рода газа

Подводя итоги, еще раз подчеркнем, что разработка и исследование отечественных вакуумметров критически важна для метрологического обеспечения страны в области вакуумных измерений в условиях международных санкций.

Литература

- [1] Гаршин А Я, Горобей В Н, Кувандыков Р Э 2017 Резонансный вакуумметрический преобразователь, созданный по технологии МЭМС. *Труды 24-й всероссийской научнотехнической конференции «Вакуумная техника и технологии* с. 51-3.
- [2] Горобей В Н, Израилов Е К 2011 Эталонный мембранно-емкостный манометр низких абсолютных давлений Измерительная техника, № 4,. с. 70-3.
- [3] ГОСТ5197-85. Вакуумная техника. Термины и определения. М.: Издательство стандартов. 13 с.
- [4] Калинкина М Е, Пирожникова 2020 О И Микроэлектромеханические системы и датчики. Санкт-Петербург *Университет ИТМО*.
- [5] Горобей В Н, Конаков С А, Кувандыков Р Э, Попова И В 2018 Технология изготовления

микромеханического преобразователя низкого абсолютного давления газа Труды 25-й Всероссийской научно-технической конференции с междунарожным участием "ВАКУУМНАЯ ТЕХНИКА и ТЕХНОЛОГИИ - 2018", с. 128-31.

- [6] Кувандыков Р Э, Чернышенко A A 2021 Некоторые особенности разработки деформационно-частотного вакуумметра Труды 28-й Всероссийской научнотехнической конференции с международным участием "Вакуумная техника и технологии-2021", с. 80-5.
- [7] Розанов Л Н 1990 Вакуумная техника. Москва: Высшая школа.
- [8] SRG. Вакуумметр вязкостный. Руководство по эксплуатации.
- [9] Blech J J 1983 On isothermal squuze film, *Lubr. Technol*, pp. 615-20.
- [10] Tenholte D, Kurth S 2008 A MEMS friction vacuum gauge suitable for high temperature environment 2008 *Sensors and Actuators*, pp. 168-72.
- [11] Лестев А М, Попова И В 1998 Современное состояние теории и практических разработок микромеханических гироскопов *Гироскопия и навигация*, № 3. с. 81-94.
- [12] Кувандыков Р Э, Чернышенко A A 2021 Модернизация программно-аппаратного комплекса отдела государственных эталонов в области измерения давления для проведения калибровки вакуумметров и разработка поверочного тренажера *Труды 28-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием "Вакуумная техника и технологии-2021*", с. 73-9.
- [13] ГОСТ 2.796-95. ОБОЗНАЧЕНИЯ УСЛОВНЫЕ ГРАФИЧЕСКИЕ В СХЕМАХ. Москва: Издательство стандартов.
- [14] МИ 140-89. Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Вакуумметры. Методика поверки. Москва: НПО «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева».
- [15] ГОСТ8.271-77 "Государственная система обеспечения единства измерений. Средства измерений давления. Термины и определения".
- [16] Гаршин А Я, Горобей В Н, Кувандыков Р Э К расчету уравнения измерений МЭМС вакуумметрического преобразователя 2018 Труды 25-й Всероссийской научнотехнической конференции с междунарожным участием "ВАКУУМНАЯ ТЕХНИКА и ТЕХНОЛОГИИ - 2018", с. 125-7.
- [17] Горобей В Н, Кувандыков Р Э, Тетерук Р А 2019 Резонансный вакуумметр Законодательная и прикладная метрология, № 6 с. 24-6.
- [18] Кувандыков Р Э, Тетерук Р А 2019 Разработка и исследования вакуумметров с чувствительными элементами, изготовленными по технологии МЭМС Наноиндустрия. Труды 26-й научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника» Республика Крым, ТОК «Судак», 2019. с. 69-77.

Расчет проводимости щелевых каналов винтового вакуумного насоса в вязкостном режиме

А. А. Ласкин, А. А. Райков, С. И. Саликеев, А. В. Бурмистров

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия, Республика Татарстан, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68

E-mail: burm @kstu.ru

Аннотация. Представлен метод расчета проводимости щелевых каналов безмасляного винтового насоса. Для расчета проводимости треугольной щели между винтовыми роторами в пакете Ansys Fiuent проведены численные эксперименты по определению массового расхода при различных геометрических параметрах, давлениях газа на входе и выходе из щели. Показано, что увеличение шага винтового ротора приводит к увеличению обратных перетеканий через треугольную щель. Сопоставление результатов численных экспериментов с расчетом по формуле проводимости малой диафрагмы показало, что различие не превышает 6%, что позволило рекомендовать использование данной формулы для расчета проводимости треугольной щели в математической модели безмасляного винтового вакуумного насоса.

1. Введение

Насосы вакуумные винтовые (HBB) на данный момент являются, пожалуй, самым востребованным и в то же время, самым перспективным видом механических безмасляных насосов низкого и среднего вакуума. Они обеспечивают одну из самых высоких производительностей (до 2000 м³/ч), низкое предельное остаточное давление порядка 1 Па, не столь требовательны к чистоте откачиваемой среды, как, например, спиральные насосы, позволяют откачивать парогазовые смеси, среды, содержащие мелкие твердые включения, и не требуют агрегатирования с форвакуумными насосами [1].

Существует несколько разновидностей профилей роторов, применяемых в вакуумных насосах: симметричный циклоидальный, асимметричный профиль Quimby, образованный с одной стороны циклоидой, с другой – эпициклоидой, а также различные вариации однозубых роторов, образованных эвольвентами и дугами окружностей. Особенностью симметричного профиля, наиболее часто применяемого на практике, является наличие значительных перетеканий через треугольную щель, образующуюся между винтовыми роторами.

Поскольку в винтовых вакуумных насосах отсутствует масляное уплотнение, на откачные характеристики определяющее влияние оказывают величины обратных перетеканий через щелевые каналы. Перетекания в роторном механизме винтового насоса можно разделить на несколько типов по виду каналов (рис. 1): 1) радиальный зазор (между расточкой корпуса и выступом ротора); 2) межроторный зазор (между основаниями и выступами роторов); 3) профильный зазор (между профильными частями роторов); 4) треугольная щель (между расходящимися боковыми частями роторов).

Для расчета откачных характеристик успешно применяется математическое моделирование рабочего процесса. Наиболее детально описать процессы, происходящие в насосе, позволяет моделирование при помощи CFD пакетов [2]. Однако, учитывая большое количество зазоров, их резкий переход в рабочие камеры большого объема и большую протяженность рабочего процесса требуется высокая сеточная дискретизация. Это приводит к значительным затратам вычислительной мощности и длительности процесса расчета. Другим вариантом является «камерный» метод [3], в котором рассматриваются усредненные параметры газа в рабочем объеме.

Данный метод основан на системе дифференциальных уравнений состояния газа в системе с переменной массой, поэтому для его использования необходимо знать величины обратных перетеканий через зазоры.



Рис. 1. Схема рабочей области винтового насоса

В работе [4] проводилось расчетное и экспериментальное исследование перетеканий в винтовом насосе. Была получена хорошая сходимость эксперимента и расчета в пакете ANSYS CFX с использованием метода Immersed Solid. Однако использование этого метода при низких давлениях будет вносить погрешность из-за особенности построения пристеночной сетки. Также в работе рассматривался только общий поток перетеканий, что не дает представления о влиянии каждого из зазоров на рабочий процесс. В работе [5] описана модель мультифазного винтового насоса. Приводятся формулы для расчета перетеканий по каждому из направлений, однако они применимы только для насосов с масляным уплотнением.

Практически все каналы HBB представляют собой щели переменного в направлении перетекания сечения, имеющие в некотором месте минимальный зазор. Для таких каналов разработан и на спиральных, кулачково-зубчатых и двухроторных насосах успешно апробирован метод, названный универсальным методом расчета проводимости [6, 7], работающий в молекулярном, переходном и вязкостном режимах течения газа.

Исключение составляет так называемая треугольная щель, образованная расходящимися поверхностями роторов, и вносящая самый весомый вклад в обратные перетекания. Для данной щели определение расхода газа возможно при использовании CFD моделирования. В настоящей работе использовался пакет Ansys Fluent [8]. В качестве расчетной области при моделировании перетеканий рассматривался участок двух соседних рабочих объемов, соединенных треугольной щелью (рис. 2). Расчет был проведен для различных конфигураций щелей при изменении шага ротора от 23,5 до 140 мм.

В расчетной области была построена сетка, содержащая около 100 тыс. многогранных элементов (polyhedral) и 10 граничных слоев. В качестве граничных условий были заданы давление на входе и выходе из канала, отсутствие скольжения на стенках, либо учет температурного и скоростного скачка при низких давлениях. Для высоких давлениях использовалась k-є модель турбулентности, при низких – поток считался ламинарным.



Рис. 2. Сеточная модель расчетной области

В результате расчета были получены распределения скоростей, температур и давлений в расчетном объеме, а также массовый расход газа через щелевой канал.

На рис. З показан график зависимости проводимости канала от величины перепада давлений. Проводимость находилась исходя из массового расхода *G* через канал в виде

$$U = \frac{G R T}{M (P_{\rm BX} - P_{\rm BbIX})}$$

где R – универсальная газовая постоянная, M, T – молекулярная масса и температура газа, P_{BX} , P_{BbIX} – давление на входе и выходе из канала.



Рис. 3. Зависимость проводимости от перепада давлений при различном шаге винта

В математической модели насоса удобно использовать аналитические выражения для расчета перетеканий. Поэтому на рис. 3 представлено сопоставление результатов численных экспериментов с расчетом по формуле проводимости малой диафрагмы

$$\mathbf{U} = \mathbf{F} \frac{\tau^{1/k}}{1-\tau} \sqrt{\left(1 - \tau^{\frac{k-1}{k}}\right) \frac{2k}{k-1} \frac{RT}{M}}$$

где F- площадь входного сечения канала, т- отношение давлений между выходом и входом в канал, k- показатель адиабаты.

Как видно из графика, расход газа через треугольную щель практически соответствует расходу газа, рассчитанному по формуле проводимости малой диафрагмы. Наибольшее расхождение не превышает 6%.



Рис. 4. Зависимость проводимости от шага ротора при различных перепадах давлений

На рис. 4 показана зависимость проводимости щели от шага ротора. Следует отметить, что увеличение шага ротора приводит к существенному росту проводимости треугольной щели и зависимость практически линейна. Причем величины перетеканий превышают перетекания через все остальные каналы.

Полученные данные по проводимости треугольной щели позволяют дополнить математическую модель рабочего процесса винтового вакуумного насоса.

Литература

- [1] Хабланян М.Х. Вакуумная техника. Оборудование, проектирование, технологии, эксплуатация. Ч.2. Вакуумные насосы: учеб. Пособие. / М.Х. Хабланян, Г.Л. Саксаганский, А.В. Бурмистров // Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. 300 с.
- [2] Kovacevic A. Modelling of twin-screw machines by use of CFD / A. Kovacevic, S.Rane, N.Stosic // Positive Displacement Machines. 2019. P. 423.
- [3] Ohbayashi T. Study on the performance prediction of screw vacuum pump / T. Ohbayashi, T. Sawada, M. Hamaguchi, H. Miyamura // Applied Surface Science. 2001. V. 169. P. 768.
- [4] Zhang W. Experimental and Numerical Analysis on Flow Characteristics in a Double Helix Screw Pump / W. Zhang, Q. Jiang ,G. Bois, H. Li, X. Liu, S. Yuan, Y. Heng // Energies.-2019, Vol.12(16).- 3420.
- [5] Shive J. Leakage flow modeling for multiphase twin screw pumps. Thesis. USA, Texas A&M University, 2015, 135 p.
- [6] Salikeev S. Non-contact vacuum pumps. A general-purpose method for conductance calculation of profile slot channels / S. Salikeev, A. Burmistrov, M. Bronshtein, M. Fomina // Vakuum in Forschung und Praxis. - 2014. - Vol. 26. - Is. 1. – P. 40-44.
- Burmistrov, A. Conductance Calculation Of Slot Channels with Variable Cross Section. From molecular to viscous flow regime / A. Burmistrov, S. Salikeev, M. Bronshtein, M. Fomina, A. Raykov // Vakuum in Forschung und Praxis. 2015. Vol. 27. Is. 1. P. 36-40.
- [8] Ansys, Inc. license file for Kazan National Research Technology University c/n 657938

Использование антифрикционного покрытия для повышения эффективности миниатюрных электромагнитных пропорциональных газовых клапанов

А. С. Ломакин, С. П. Бычков, А. А. Копылов

Московский Государственный Технический Университет им Н.Э. Баумана, 105005, г. Москва, Россия

E-mail: bychkov@bmstu.ru

Аннотация. В данной статье приведены результаты экспериментального исследования эффективности антифрикционного покрытия в пропорциональных газовых клапанах. Проведен сравнительный анализ данных, полученных на клапане с антифрикционным покрытием и без него. Сформулированы выводы об эффективности работы клапан с применением АФП.

1. Введение

Миниатюрные электромагнитные пропорциональные газовые клапаны (МЭПГК) широко применяются в современной медицинской технике (аппаратах ИВЛ и ингаляционного наркоза, стоматологических установках и др.), топливных системах и охлаждающих контурах, регуляторах расхода газа.

Такие клапаны позволяют регулировать расход газа от 0 до 100% от номинального максимального расхода в зависимости от скважности управляющего электрического сигнала. Управляющим сигналом служит ШИМ-сигнал, представляющий собой нелинейный электрический процесс, при котором под действием модулирующего сигнала изменяется длительность (ширина) прямоугольного импульса несущего (исходного) сигнала.

В рамках программы импортозамещения ведется разработка российских МЭПГК, однако характеристики полученных прототипов не соответствуют характеристикам оригинальных устройств. Требуется анализ причин такого несоответствия и последующая доработка конструкции.



Рис. 1. Конструкция пропорционального клапана (а) и поверхность якоря (б): 1 – Катушка индуктивности, 2 – Якорь, 3 – Корпус, 4 – Сердечник, 5 – Плоская пружина, 6 – Тарелка клапана, 7 – Седло клапана, 8 – Втулка, 9 – Сопло, 10 – Стопорная гайка, 11 – Входное отверстие, 12 – Выходное отверстие, 13 – Регулировочный винт, 14 – Резиновые уплотнения. *b* – Рабочий зазор

В данной работе представлены результаты экспериментов по улучшения выходных характеристик МЭПГК за счет снижения трения в рабочем узле клапана (рисунок 1а) посредством нанесения антифрикционного покрытия (АФП) на поверхность якоря (рисунок 1б). Предыдущие результаты были представлены ранее [1]. Основными характеристиками, по которым была проведена оценка эффективности предложенного решения, являются максимальный выходной расход газа, площадь петли гистерезиса и линейность работы клапана.

2. Экспериментальное исследование предложенного метода

Для оценки предложенного решения была проведена серия экспериментов по измерению выходных характеристик российского прототипа с АФП и без него. Измерения проводились на лабораторном стенде испытаний (рисунок 2). Эксперимент состоял из 10 отдельных опытов (5 с АФП и 5 без), каждый из которых включал в себя 3 параллельных наблюдения при разных значениях скважности: от 25% до 99% – открытие клапана и от 99% до 20% – закрытие. Дальнейшая оценка результатов проводилась по средним значениям каждого опыта.



Рис. 2. Лабораторный стенд испытаний пропорционального клапана

Для уменьшения влияния погрешности настройки клапана опыты проводились поочередно на одном клапане с переустановкой якоря: 1-й опыт - с якорем без АФП, 2-й – с АФП, 3-й - без АФП, 4-й – с АФП и т.д.

В таблице 1 представлены значения расхода газа, полученные для клапанов с АФП и без него.

По средним значениям получены соответствующие графики зависимости расхода газа от скважности (рисунок 3), а также построена диаграмма разброса значений расхода газа относительно среднего (рисунок 4).



Рис. 3. График зависимости расхода газа от скважности для клапана без АФП (слева) и с АФП (справа) соответственно

Сирони	Среднее без АФП					Среднее с АФП						
ПОСТІ	Номер опыта							Номер	опыта			
пость	1	2	3	4	5	Q_{cpeg}	1	2	3	4	5	Q _{сред}
25	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
30	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
35	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.1
40	0.0	0.0	0.0	0.0	1.6	0.3	0.0	0.0	0.0	0.2	2.0	0.4
45	0.0	0.0	0.0	0.0	4.1	0.8	0.0	0.1	0.0	2.3	7.4	2.0
50	0.0	0.0	0.6	0.0	9.3	2.0	0.0	1.3	1.2	9.5	17.8	6.0
55	0.1	0.2	3.1	0.0	17.6	4.2	0.2	5.5	4.0	19.8	27.9	11.5
60	1.3	2.0	7.5	0.0	26.8	7.5	2.5	16.0	8.8	31.1	42.8	20.2
65	3.6	7.0	18.9	0.1	43.1	14.5	7.5	27.3	18.4	44.5	57.8	31.1
70	8.2	15.2	35.6	2.5	57.1	23.7	16.3	42.6	28.4	57.5	71.6	43.3
75	17.5	34.5	41.3	8.9	71.1	34.7	25.8	56.9	42.6	69.7	85.4	56.1
80	27.1	41.8	54.1	18.9	80.4	44.4	39.8	70.8	56.8	81.0	96.3	68.9
85	42.9	56.6	69.3	32.5	91.1	58.5	55.3	84.2	71.8	92.3	108.6	82.4
90	60.4	73.9	83.6	47.4	108.3	74.8	72.0	99.1	85.1	105.4	122.6	96.8
95	84.2	98.2	100.6	72.0	122.0	95.4	95.2	125.0	112.5	123.8	133.9	118.1
99	121.4	139.3	123.2	111.3	131.0	125.2	139.3	164.3	126.8	131.5	136.3	139.6
95	109.8	114.3	121.4	85.1	128.6	111.8	129.8	136.9	125.0	127.4	133.3	130.5
90	67.8	82.7	95.2	54.5	122.0	84.5	84.2	109.5	113.1	105.1	125.6	107.5
85	45.7	63.4	73.6	35.2	100.6	63.7	63.1	90.2	83.6	93.9	110.7	88.3
80	29.3	46.5	60.1	20.8	88.7	49.1	45.5	74.1	66.2	82.1	97.6	73.1
75	17.5	32.0	45.2	11.2	74.9	36.2	30.3	60.4	47.9	70.3	87.2	59.2
70	8.6	18.3	31.7	5.1	62.9	25.3	19.0	44.7	33.4	58.3	73.4	45.8
65	4.2	10.4	20.3	1.1	46.6	16.5	9.0	29.2	20.5	44.8	60.2	32.7
60	1.9	4.9	9.1	0.0	31.5	9.5	3.5	17.5	9.8	31.3	44.6	21.3
55	0.5	1.1	5.1	0.0	19.3	5.2	0.6	8.3	4.8	20.1	30.5	12.9
50	0.0	0.1	2.3	0.0	13.0	3.1	0.1	2.9	1.5	9.3	20.1	6.8
45	0.0	0.0	0.7	0.0	8.4	1.8	0.0	0.6	0.1	3.3	9.6	2.7
40	0.0	0.0	0.1	0.0	4.8	1.0	0.0	0.0	0.0	0.7	3.3	0.8
35	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.1	1.0	0.2
30	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
25	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
20	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Таблица 1. Средние значения расхода газа для клапанов с АФП и без



Рис. 4. Диаграмма разброса значений расхода газа относительно среднего для клапана без АФП (слева) и с АФП (справа) соответственно

3. Оценка результатов измерений

Значения максимального расхода газа, ширины петли гистерезиса и линейности работы исследуемых клапанов сравнивались со значениями оригинального клапана ASCO 202, для которого максимальный, экспериментально выявленный выходной расход газа равен 133,9 л/мин. График зависимости расхода от скважности представлен на рисунке 5.



Рис. 5. График зависимости расхода газа от скважности для оригинального клапана ASCO 202

 Сравнив значения максимального выходного расхода Q^{c AΦΠ}_{max}, полученные для клапана с AΦΠ со значениями Q^{6es AΦΠ}_{max} для клапана без AΦΠ и Q^{opuruнan}_{max} для оригинального клапана, получили:

$$\frac{Q_{max}^{cA\Phi\Pi} - Q_{max}^{6e_3 A\Phi\Pi}}{Q_{max}^{6e_3 A\Phi\Pi}} \cdot 100\% = = 11,5\%;$$
(1)

$$\frac{Q_{max}^{c\,A\Phi\Pi} - Q_{max}^{opuruhan}}{Q_{max}^{opuruhan}} \cdot 100\% = = 4,3\%; \tag{2}$$

Как видно из формул (1) и (2), значение максимального расхода газа для клапана с АФП увеличилось на 11,5% по сравнению со случаем без АФП. Более того, удалось достичь большего расхода, чем в оригинальном клапане (расход увеличился на 4,3%).

2) Для оценки площади петли гистерезиса методом численного интегрирования по средним значениям были получены площади под участками графиков, соответствующими этапам увеличения и уменьшения скважности. В таблице 4 представлены полученные значения площади петли гистерезиса для каждого рассматриваемого клапана (рисунок 6).



Рис. 6. Площадь петли гистерезиса для клапана без АФП, с АФП и оригинала ASCO 202

Таблица 4.	Площадь	петли	гистер	резиса
------------	---------	-------	--------	--------

Без АФП	С АФП	Оригинал	
$S_{6e3 A\Phi\Pi} = 236,33$	$S_{c A \Phi \Pi} = 224,47$	<i>S</i> _{оригинал} = 155,38	

Как видно из таблицы 4, площадь петли гистерезиса для клапана с АФП по сравнению с клапаном без АФП уменьшилась более чем на 5%.

3) Оценка линейности работы клапана проводилась по средним значениям для этапов увеличения и уменьшения скважности. Для каждого графика была получена прямая его линейной аппроксимации, после чего найдено среднее абсолютное отклонение кривой расхода от соот-



ветствующей аппроксимирующей прямой (3). Соответствующие графики представлены на рисунке 7.

Рис. 7. Кривые, полученные по средним значениям расхода газа для этапов увеличения и уменьшения скважности и их линейные аппроксимации

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^{n} |d_i|}{n};\tag{3}$$

где d_i – значение отклонения кривой расхода от аппроксимирующей прямой для *i*-го значения скважности.

В таблице 5 представлены значения средних абсолютных отклонений для каждого клапана.

, , ,		
Без АФП	С АФП	Оригинал
$\bar{d}_{\text{без АФП}} = 15,84$	$\bar{d}_{c A \Phi \Pi} = 14,54$	$\bar{d}_{ m opuruhan} = 5,75$

Таблица 5. Средние абсолютные отклонения

Как видно из таблицы 5, среднее абсолютное отклонение графика расхода от аппроксимирующей прямой для клапана с АФП по сравнению с клапаном без АФП уменьшилось практически на 9%.

4. Выводы

В ходе обработки результатов проведенного эксперимента был обнаружен заметный эффект увеличения среднего выходного расхода газа в случае с АФП, однако присутствует значительный разброс данных от опыта к опыту, что, в свою очередь, требует дальнейшей работы по определению причин. В процессе эксперимента также было замечено превышение максимального расхода по сравнению с импортным аналогом более чем на 4%.

Величина площади петли гистерезиса по-прежнему больше, чем у оригинального клапана, однако ее все же удалось уменьшить более чем на 5% по сравнению с клапаном без АФП.

Аналогичная ситуация наблюдалась с линейностью работы клапана – для оригинала она гораздо более явная, чем для исследуемого клапана. Хотя для клапана с АФП удалось уменьшить по величине среднее абсолютное отклонение от аппроксимирующей прямой почти на 9%.

Таким образом, представленные результаты позволяют сделать вывод о необходимости выявления причин несоответствия разрабатываемого клапана зарубежному образцу и проведения работы по их устранению.

Возможными причинами такого несоответствия могут быть недостаточные магнитные характеристики деталей магнитозамкнутого контура, несовершенство конструкции используемой пружины, в том числе в части применяемого материала, а также чрезмерно большие допуски на размеры используемых в МЭПГК деталей.

Литература

- [1]Пропорциональный клапан[Electronic resource].URL:http://www.aplisensor.com.ua/solenoid-valves/proporcionalnyj-klapan.html(accessed:19.12.2021).19.12.2021).
- [2] Ломакин А.С., Иванков Д.М. Анализ пропорциональных клапанов, применяемых в аппаратах ИВЛ // Всероссийская научно-техническая конференция «Студенческая научная весна: Машиностроительные технологии»: материалы конференции, 6-9 апреля, 2021, Москва, МГТУ им. Н.Э.Баумана. М.: ООО «КванторФорм», 2021. URL: https://studvesna.ru/?go=articles&id=3250 (дата обращения: 05.04.2021).
- [3] ASCO | Серия 202-preci | Пропорциональные клапаны [Electronic resource]. URL: https://www.emerson.ru/ru-ru/catalog/automation-solutions-ru-ru/fluid-controlpneumatics/microfluidic-valves/asco-202-preci-ru-ru (accessed: 19.12.2021).

Система многопозиционной откачки мощных вакуумных ламп с минимизацией технологических потерь

Е. А. Максимов¹, Е. Д. Прялухин¹, Ф. А. Хюннев¹, А. К. Шануренко², А. М. Шерзаман¹

 ¹ Акционерное общество «СЕД-СПб» пр. Энгельса, 27, 194156, Санкт-Петербург, Россия
 ² СПбГЭТУ «ЛЭТИ» ул. Профессора Попова, 5, 197376, Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. Рассмотрен технологический процесс откачки мощных импульсных ламп с оксидным катодом. Приведены основные параметры ламп, особенности построения подогревного катода и критические этапы его формирования в процессе откачки.

На предприятии, в ходе подготовки к организации массового выпуска мощных импульсных модуляторных триодов с оксидным катодом, проведены работы по модернизации откачных постов типа УП-20, заключающиеся во введении системы индивидуальных высоковакуумных трактов откачки, включающих датчики контроля вакуума, подключенные к процессорной системе управления технологическим процессом.



Puc. 1

На рис. 1 приведена технологическая камера, снаряженная к откачке Инливилуальные для каждой откачиваемой лампы турбомолекулярные насосы с производительностью 40-80 л/с, соединены с лампой жесткими обогреваемыми трубопроводами, подключенными к штенгелям приборов. Диаметр жесткого штенгеля – 10 мм при длине не более 120 мм. Откачиваемый объем лампы около 700 мл. Это обеспечивает достаточно высокий темп, как на этапе предварительной форвакуумной откачки, так и при двухнасосной цепи основной откачки. Имеющиеся в камере откачки 6 позиций для установки 6 ламп, имеют индивидуальные высоковакуумные датчики, работающие с безмасляным форвакуумным насосом. На оболочке каждой лампы укрепляются 2 термопары – одна на ее ножке, другая на аноде. Лампы также подключаются к индивидуальным источникам накала катода, имеющим дискретную с малым шагом регулировку, контролируемую процессором.

В качестве главного устройства управления системой используется ПЛК Segnetics SMH4, обеспе-

чивающий требуемый уровень эргономики, возможностей управления и контроля системы, а также являющийся перспективным для дальнейшего развития и улучшения серии производственных установок.

Алгоритм его работы программируется по принципу функциональных блочных диаграмм, программная среда проста в освоении, имеет обширный справочный раздел и не требует высокой квалификации персонала как для первичного программирования, так и для дальнейшего сервисного обслуживания. Программное обеспечение периодически дополняется новыми функциями, например, возможностью архивирования хода и результатов, а также аварийных

журналов на SD-карту, USB-носитель или сервер по интерфейсу Ethernet. Дополнительные модули позволяют управлять необходимым числом исполнительных элементов.

Использованы дополнительные модули дискретных выходов на основе симисторов MR-061 и модули с унифицированными аналоговыми выходами 0...10 В, совмещённые с блоками электромеханических реле MR-504. Дискретные выходы рассчитаны на длительный ресурс работы в качестве коммутаторов переменного напряжения. Дискретные входы контроллера применяются для аварийной остановки системы в случаях отсутствия сетевого напряжения (сигнал с РКФ), охлаждающей воды на выходе или для аварийной остановки системы ручным способом. Так как TMH требуют поддержания вакуума на выходе, то есть работы форвакуумного насоса, для их сохранности требуется осуществлять определённый цикл мероприятий при аварийном прерывании рабочего цикла. Поэтому в установке применено резервирование, в частности, линии питания клапанов форвакуумной откачки системы и спирального насоса.

В целях исключения окислительных процессов оболочки ламп, в камере откачки поддерживается форвакуумный уровень давления, не превышающий 10-15 Па. По окружности стенок камеры размещены ТЭНы либо нагреватели из нержавеющей стали, обеспечивающие внешний нагрев ламп до температур не менее 500° С. Стенки камеры водоохлаждаемые, обеспечивающие минимизацию внешнего теплообмена. Автоматический контроль давления в откачиваемых приборах и форвакуумных линиях реализован с помощью модуля ввода аналоговых сигналов ОВЕН МВ110-220.8АС, на который приходят унифицированные сигналы 0...10 В от датчиков вакуума. Величина напряжения передаётся по протоколу Modbus в контроллер, где преобразуется в значение вакуума в единицах Па или мм. рт. ст.

Температура элементов откачиваемых электровакуумных приборов измеряется термопарами хромель-алюмель (тип К) и передаётся в виде термо-ЭДС измерителям температуры OBEH TPM138, осуществляющим преобразование значения показаний термопар в величину температуры. В дальнейшем это значение по протоколу Modbus передаётся в контроллер, осуществляющий управление тиристорным регулятором нагрева камеры. Измерение температуры анода и ножки прибора осуществляется независимо двумя устройствами. Приборы на передней панели имеют индикацию показателей температуры на каждом измерительном канале, что используется для визуального контроля хода технологического процесса.

Триоды, проходящие откачку на указанных постах, предназначены для коммутации высоковольтных, до 30-35 кВ импульсов с токами до 50 А и длительностью до 50 мкс. Они имеют электронно-оптическую систему тетродного типа при внутриламповом соединении второй сетки и подогревного бипотенциального катода, имеющего активную эмитирующую поверхность в 33 см², расположенную на 48-ми профилированных канавках кремнисто-никелевого керна с высотой профиля 0,4 мм. Плотность нанесения трехкомпонентного карбоната составляет около 18-20 мг на см². Поверхность керна предварительно матируется лазерной обработкой, а после нанесения карбонатной массы с биндером на основе полибутилметакрилата CH₂C(CH₃)(COOC₄H₇)₄ и растворителем с изоамилацетатом C₅H₁₁COOCH₃ [1], зона активной ячейки оконтуривается с распылением излишков карбонатной массы лазерной проработкой, предотвращающей возможность неустойчивой эмиссии в процессе службы прибора (рис 2).

Процесс откачки после выхода на высоковакуумный режим акцентирован на обеспечение химического преобразования карбонатного покрытия катодов в активный оксидный слой. С момента перехода от холодной откачки к использованию внешнего прогрева, когда в течение 20-30 минут откачивается линия ламп и камера до давлений: $2-3*10^{-3}$ Па – лампы и 13 Па – камера. Подъем температуры внешнего нагрева создает условия, при достижении температур в $100...200^{\circ}$ С на корпусах ламп, для разложения биндера с получением широкого спектра газов, как простых составов: H_2 , CO, CO₂, CH₄; так и высокомолекулярных составляющих. Темп повышения температуры ограничивается уровнем давления в приборах не более 0,1 Па. По окончании разложения биндера и начале диссоциации карбоната Са, давление в приборах не превышает $3*10^{-4}$ Па. Лампы, не обезгаженные до требуемого уровня вакуума, дальнейший этап откачки не проходят и отключаются от своего высоковакуумного насоса для дальнейшего де-

монтажа с вакуумной системы и анализа о возможности повторного режима их откачки. При этом на корпусах ламп фиксируется температура 470-500° С.

На рис. 2(*a*) изображен участок катода, обработанный с использованием лазерной технологии, на рис. 2(б) - участок катода, обработанный с помощью электроэрозионной технологии.



Puc. 2(a)

Рис. 2(б)

При снижении мощности нагрева камеры по истечении 3-х часов на подогреватели катодов ламп подается 45% уровня тока накала, обеспечивающего начало разложения всех трех карбонатов. В этом режиме скорость повышения тока накала подогревателей составляет около одного процента в минуту при условии ограничения по уровню вакуума в лампах не хуже 3*10⁻² Па. С учетом нарастания интенсивности газоотделения при диссоциации карбонатов на уровне токов накала 70-80% суммарное время данного этапа откачки составляет 2,5...4 ч. Выдержка на стопроцентном токе накала при температуре ножки и анода не более 480 – 500° С позволяет зафиксировать уровни вакуума не хуже 3*10⁻⁴ Па. В этом режиме происходит активирование катода на уровне его рабочей температуры 850-870° С. Поддержание требуемого уровня вакуума позволяет предотвратить окислительные реакции на керне катода и элементах структуры ламп. Тепловой режим камеры и источники накала ламп выключаются и происходит процесс остывания при работе вакуумных трактов. Фиксируемый через 3 часа уровень вакуума в лампах составляет не менее 2*10⁻⁴ Па, что обеспечивает высокую электрическую прочность [2] и при температуре около 40...50° С производится пережим штенгеля. Уровень технологических потерь на откачке, включая повторную откачку ламп не превышал 7%. Переданные на последующие операции по высоковольтной тренировке и метрике лампы обеспечивали коммутируемые импульсы анодного тока на уровнях 109-120% норм ТУ.

Заключение

Разработанная система многопозиционной откачки позволила на базе индивидуального контроля по вакууму и тепловому режиму ламп с управляющим процессором Segnetics SMH4, обеспечить повышение производительности поста на 40% и снизить безвозвратные потери приборов до 2...3%.

Аналогичные системы, предназначенные для раболты с лампами для непрерывных режимов работы, будут внедрены в ближайшее время.

Литература

- [1] Исследование и применение некоторых соединений в качестве заменителей коллоксилина / Сборник. Электронное приборостроение, выпуск 4, 1967, С. 227-235.
- [2] Адсорбционное газосодержание отпаянных высоковольтных ЭВП и интенсивностьэлектрических пробоев / Вашин С.А. Корепин Г.Ф. / Сборник. Вакуумная техника и технология, том 25, № 2, 2015, С. 129-130.

Вакуумирование и испытание на герметичность корпуса вакуумной установки

С. Б. Нестеров¹, Е. В. Жировов², А. М. Зверев², А. В. Кобзев²

¹ Москва, РНТВО им. академика С.А. Векшинского

² Москва, АО «Криогенмонтаж»

E-mail: sbn1108@yandex.ru, 7070630@mail.ru

Аннотация. На техническом комплексе космодрома Восточный специалисты подрядной организации под руководством Центра эксплуатации объектов наземной космической инфраструктуры и его филиалов — Космический центр «Восточный» и НИИ стартовых комплексов им В.П. Бармина (входят в Госкорпорацию «Роскосмос») приступили к пуско-наладочным работам системы технологического вакуумирования комплекса вакуумной установки.

Для создания необходимой среды внутри установки необходимо более 30 вакуумных насосов пяти типов. Первая партия таких насосов была поставлена на космодром в декабре 2021 года. Все они изготовлены на отечественных предприятиях в городах Казань и Омск.

В понедельник, 28 марта 2022 года, специалисты предприятий Роскосмоса приступили к настройке аппаратуры, отработке запорной арматуры (всех клапанов и заглушек технологической системы вакуумирования) и к пробным включениям вакуумных насосов. Следующий этап, который начнётся в первых числах апреля, — создание первого технологического вакуума.

Вакуумная установка длиной 14 метров и диаметром 9 метров — это агрегат, необходимый для проверки на герметичность отсеков пилотируемых транспортных кораблей и других космических аппаратов. Внутри неё имитируется давление, с нагрузкой на все элементы конструкции корабля, аналогичное тому, которое создается в орбитальном полете. Это позволяет оценить механическое взаимодействие элементов до старта и посмотреть, как ведет себя конструкция в космическом вакууме».

Источник: www.roscosmos.ru

Основные технические характеристики корпуса вакуумной установки:

внутренний диаметр герметизируемого объема – 9 м;

- длина цилиндрической части герметизируемого объема 14м;
- рабочее давление в герметизируемом объеме, не более 1,3·10⁻³ Па (1,0x10⁻⁵ мм рт. ст.);
- норма герметичности не более 6,7·10⁻³ Па·м³/с (50,25 мкм рт. ст. л /с).

Для проведения испытаний корпуса камеры в соответствии с методиками проведения испытаний на герметичность, специалистами АО «ЦЭНКИ» и АО «ВАКУУММАШ» разработана Технологическая система вакуумирования (ТСВ).

В состав ТСВ входит:

- вакуумное откачное оборудование;
- электрооборудование ТСВ;

- пневмооборудование ТСВ;

- система оборотного водоснабжения ТСВ.

На полностью собранной на месте эксплуатации ТСВ специалистами АО «Криогенмонтаж», АО «Вакууммаш», АО "НТК "КРИОГЕННАЯ ТЕХНИКА" и АО «ЦЭНКИ» выполнена отладка в объеме требований технических условий.

Состав вакуумного откачного оборудования (разработчик и изготовитель АО «Вакууммаш», г. Казань, генеральный директор Капустин Евгений Николаевич):

Наименование	Параметры
Насос вакуумный винтовой НВВ-630 (2 шт.)	
Быстрота действия при рабочем давлении 500 Па (4 мм рт. ст.), м ³ /ч	630
Предельное остаточное давление, Па (мм рт. ст.)	5 (3,8x10-2)
Наибольше рабочее давление, кПа (мм рт. ст.)	107 (800)
Масса, кг (не более)	800
Мощность электродвигателя, не более кВт	15
Охлаждение	водяное
Насос вакуумный двухроторный НВД-2100 (2 шт.)	
Быстрота действия при рабочем давлении 30 Па, (2x10 ⁻¹ мм рт. ст.), м ³ /ч	2100
Предельное остаточное давление, Па (мм рт. ст.)	$6,7x10^{-1}(5x10^{-3})$
Наибольше рабочее давление, кПа (мм рт. ст.)	10 мм
Масса, кг (не более)	480
Мощность электродвигателя, не более кВт	15
Охлаждение	водяное
Агрегат вакуумный двухроторный АВД-50/10 (2 шт.)	
Быстрота действия при рабочем давлении 30 Па, (2x10 ⁻¹ мм рт. ст.), м ³ /ч	200
Предельное остаточное давление, Па (мм рт. ст.)	$6,7x10^{-1}(5x10^{-3})$
Наибольше рабочее давление, кПа (мм рт. ст.)	107 (800)
Масса, кг (не более)	80
Мощность электродвигателя, не более кВт	5
Охлаждение	воздушное
Насос вакуумный турбомолекулярный НВТ-400 (2 шт.)	
Быстрота действия при рабочем давлении 1х10 ⁻² Па,	3200
(7,5x10 ⁻⁵ мм рт.ст.), л/с	
Предельное остаточное давление, Па (мм рт. ст.)	$6,0x10^{-6} (4,5x10^{-8})$
Наибольше рабочее давление, кПа (мм рт. ст.)	$1,3(1x10^{-2})$
Масса, кг (не более)	180
Мощность электродвигателя, не более кВт	1,9
Охлаждение	водяное

Состав вакуумного откачного оборудования (разработчик и изготовитель АО «НТК «Криогенная техника», г. Омск, генеральный директор Громов Анатолий Владимирович):

Наименование	Параметры
Насос вакуумный криогенный НВК Ду 630-К (1 шт.)	
Быстрота действия по аргону (азоту) в диапазоне давлений	12
от 5×10^{-2} до от $1,33 \times 10^{-2}$ Па, м ³ /с, не менее	
Предельное остаточное давление, Па (мм рт. ст.)	$1,3x10^{-3}(1,0x10^{-5})$
Наибольше давление запуска, Па (мм рт. ст.)	$5(3,8x10^{-2})$
Масса, кг (не более)	285
Мощность, потребляемая от сети переменного трехфазного тока	16,5
Охлаждение	водяное
Время выхода на режим, мин	90
Насос вакуумный криогенный НВК Ду 900-30 (1 шт.)	
Быстрота действия по аргону (азоту) в диапазоне	30
давлений от $1,33 \times 10^{-3}$ до от $5,0 \times 10^{-2}$ Па, м ³ /с, не менее	
Предельное остаточное давление, Па (мм рт. ст.)	$1,3x10^{-4} (1,0x10^{-6})$
Наибольше давление запуска, Па (мм рт. ст.)	$5(3,8x10^{-2})$
Масса, кг (не более)	360
Мощность, потребляемая от сети переменного трехфазного тока	16,5
Охлаждение	водяное
Время выхода на режим, мин	260

Целью отладки на месте эксплуатации являлись проверка совместного функционирования и работоспособности составных частей TCB, проверка взаимодействия его механизмов, устранение выявленных конструктивных и производственных недостатков.

Последовательность запуска откачного оборудования при вакуумировании корпуса вакуумной установки:

Тип насоса	Количество	Давление запуска, Па (мм рт. ст.)	Время от начала вакуумирования корпуса
HBB-630	2	100 000 (760)	0
НВД-2100	2	4400 (33)	3
НВК Ду 630-К	1	1x10 ⁻¹ (7,5x10 ⁻⁴)	7
НВК Ду 900-30	1	1x10 ⁻¹ (7,5x10 ⁻⁴)	7
НВТ-400 (ф/в АВД-50/10)	2	5,0x10 ⁻⁴ (7,5x10 ⁻⁵)	8,5

График вакуумирования корпуса вакуумной установки представлен на рисунке 1. За 12 часов корпус вакуумной установки отвакуумирован до остаточного давления 2,5х10⁻⁴ Па (1,9х10⁻⁶ мм рт. ст.).



Рис. 1. График вакуумирования корпуса вакуумной установки объёмом 850 м³



Рис. 2. График зависимости суммарного потока газовыделения от внутренних поверхностей изделия и потока натекания через течи от времени



Рис. 3. Корпус и крышка вакуумной установки

Проведен контроль нормы герметичности корпуса вакуумной установки манометрическим методом. Через определенные промежутки времени сняты показания вакуумметра (вакуумметр комбинированный МЕРАДАТ-ВИТ, преобразователь манометрический ионизационный ПМИ-2) и построен график зависимости суммарного потока газовыделения от внутренних поверхностей изделия и потока натекания через течи от времени (рисунок 2). Суммарный поток газовыделения рассчитывается по формуле:

$$Q = \frac{\Delta P}{\Delta t} \times V$$

V – расчетный объем корпуса, м³; ΔP – изменение давления за время наблюдения, Па; Δt – время наблюдения, с

Суммарный поток газовыделения от внутренних поверхностей изделия и поток натекания через течи в корпус камеры, измеренный манометрическим методом, составляет $6,2x10^{-4}$ м³ Па /с, при норме герметичности $6,7x10^{-3}$ м³ Па /с и менее.

На примере реализации вышеизложенной работы подтверждается эффективность применения вакуумного оборудования отечественного производства для выполнения ответственных и сложных проектов.

Роботизированный комплекс вакуумных установок в виде кластерной системы нанесения пленок методом магнетронного распыления

В. В. Одиноков, Г. Я. Павлов, А. В. Шубников

АО «Научно-исследовательский институт точного машиностроения», 124490, Москва, Зеленоград, Панфиловский проспект, дом 10

E-mail: vodinokov@niitm.ru

Аннотация. Представлен роботизированный кластерный комплекс для обработки пластин диаметром 150-200 мм в режиме «из кассеты в кассету» с технологическими модулями магнетронного распыления с ВЧ смещением стола крепления пластин и с внешним магнитным полем. Кластерная система предназначена для нанесения в едином вакуумном цикле многослойных структур, в том числе диффузионного, барьерного медного слоев (TaN-Ta-Cu, Ti-TiN-Cu) при формирования металлизации и контактов с конформным заполнением высокоаспектных структур при производстве электронной компонентной базы.

1. Введение

В разработке и производстве современной электронной компонентной базы (СБИС, МЭМС и др.) при нанесении многослойных металлсодержащих слоев широко применяются кластерные системы с технологическими модулями магнетронного распыления [1]. Для конформного покрытия высокоаспектных ступеней, щелей и отверстий используется магнетронное распыление с повышенной ионизацией распыляемого материала (Ionized physical vapor deposition - IPVD) [2]. Процессы IPVD реализуются с применением мощных магнетронов на постоянном (selfionized plasma - SIP) и импульсном (high power impulse magnetron sputtering -HiPIMS) токах. Также IPVD процессы обеспечиваются введением дополнительных источников плазмы в виде СВЧ (ECR-MS) и ВЧ (ICP-MS) разрядов в области между мишенью магнетрона и пластиной. Весьма перспективным является подача ВЧ смещения на пластины в магнитном поле внешних электромагнитных катушек[3].

Разработана автоматизированная кластерная система индивидуальной обработки пластин диаметром 150-200 мм по принципу «из-кассеты-в-кассету» с четырьмя технологическими модулями магнетронного распыления с возможностью ВЧ смещения пластин и формирования заданного магнитного поля с использованием двух внешних электромагнитных катушек. Кластерная система предназначена для конформного нанесения в едином вакуумном цикле многослойных металлических пленок на высокоаспектные структуры, в том числе нанесения адгезионного, барьерного и медного слоев (TaN-Ta-Cu, Ti-TiN-Cu) при формировании медной разводки и сквозных контактов через кремниевые пластины (Through Silicon Via -TSV). Источники питания магнетронов мощностью до 10 кВт позволяют проводить распыление мишени в режимах постоянного и импульсного тока (HiPIMS). Установка имеет систему предварительной очистки пластин путем термического обезгаживания и ВЧ ионно-плазменного травления. Кластерная система имеет многоуровневую компьютерную систему управления транспортом и технологическими модулями по заданной технологической программе с использованием собственного программного обеспечения, включая возможностью управления процессами в "on line" режиме.

2. Описание кластерной системы

2.1. Схема кластерной системы

Основой кластерной системы (Рис. 1,2) является высоковакуумный транспортный модуль (1), который имеет шесть портов с вакуумными затворами. К двум портам подключены шлюзовые





Рис. 1. Схема кластерной системы

Рис. 2. Фото кластерной системы

камеры загрузки (3) и выгрузки (4) пластин, а к остальным четырем портам подключены технологические модули магнетронного распыления различной модификации (5) и (6). Загрузка и выгрузка пластин в/из шлюзов (3) и (4) проводится трех-координатный атмосферный манипулятор из модуля (2) загрузки-выгрузки пластин с двумя параллельными портами для кассет (150 мм) или СМИФ контейнеров (200мм) и блоком ориентации пластин, размещенным между этими портами. Шкафы (7) обеспечивают питание и управление технологическими модулями (5) и (6), а шкаф (8) – управление транспортной системой и установкой в целом. Чиллеры (9), (10) и (11) обеспечивают независимую от внешних условий жидкостную термостабилизацию узлов установки. Вакуумные модули (1,3,4,5,6) снабжены высоковакуумными системами откачки на основе турбомолекулярных насосов и сухих форвакуумных насосов, которые обеспечивают достижения предельного вакуум 2,5х10-5Па.

2.2. Транспортная система

Транспортная система обеспечивает программируемое перемещение пластин от позиции ручной загрузка/выгрузка кассеты атмосферного модуля (2) до загрузки-выгрузки технологических модулей из вакуумного модуля (1). Система обеспечивает кинематическую производительность до 50 пластин в час. Вакуумный манипулятор, размещенный в вакуумном модуле (1), обеспечивает транспортировку пластин по заданной программе в/из шлюзовых камер (3) и (4) в/из технологические модулей (5) и (6) в условиях вакуума (2,5х10⁻⁵Па). Шесть портов вакуумного модуля (1) снабжены вакуумными затворами для герметизации модуля от технологических и шлюзовых модулей. Вакуумная система также включает высоковакуумный затвор, систему плавной откачки и систему плавного напуска газов через фильтры для уменьшения привносимой дефектности. К модулю подключены датчики ионного и термоэмиссионного вакуумметра для контроля форвакуума и высокого вакуума.

Трех-координатный атмосферный манипулятор размещенный в обеспыленном боксе атмосферного модуля (2) с классом чистоты 4ИСО в зоне перемещения пластин, обеспечивает в загрузку ориентированных пластин из кассеты (СМИФ контейнера) в камеру шлюза (3) и выгрузку обработанных пластин из шлюза (4) в кассеты (СМИФ контейнеры). Кассеты или СМИФ контейнеры с пластинами в горизонтальном положении рабочей поверхностью вверх установлены в защищенных от пыли портах с механизмом программируемого вертикального перемещения снабженной датчиком картирования (mapping), который обеспечивает автоматическое определение позиций пластин, а также наличие сдвоенных и неправильно вставленных пластин. Столики держателей пластин всех модулей транспортной системы и технологических модулей снабжены штыревой системой снятия и установкой пластин с/на манипуляторы.

2.3. Система предварительной очистки пластин

Шлюзовой модуль загрузки (3) обеспечивает прием, предварительный нагрев в условиях высокого вакуума (1х10-4Па) (дегазацию), ионно-плазменную очистку (травление оксида кремния 5–10 нм/мин) в ВЧ плазме инертного (Ar) или реактивного газа при рабочем давлении 0,5-40 Па, высоковакуумную откачку и передачу пластины при заданной температуре в вакуумный модуль (1). Пластина устанавливается на тонкое керамическое кольцо, которое защищает от распыления металлический столик и обеспечивает равномерный нагрев пластины от периферии к центру с точностью не хуже +/-3°C в диапазоне от 40 до 250°C. К столику через согласующее устройство подключен ВЧ генератор с частотой 13,56 МГц и мощностью не менее 600 Вт.

2.4. Система охлаждения пластин

Шлюзовой модуль разгрузки (4) обеспечивает прием пластины из вакуумного модуля (1), ее охлаждение до 45°С, напуск атмосферы и выгрузку пластины в кассету атмосферного модуля (2).

2.5. Технологические модули

Технологические модули (Рис.1(5,6) предназначены для конформного нанесения металлических пленок методом магнетронного распыления с ВЧ смещением столика держателя пластины в магнитном поле двух внешних электромагнитных катушек на пластины диаметром 150 и 200 мм.



Рис. 3. Разрез камеры технологического модуля: 1- Привод перемещения штырей,2- Нижний неподвижный фланец, 3 Подача рабочего газа в камеру, 4 Прижимное кольцо, 5. Экран, 6. Фланец для подъёма магнетрона, 7. Блок магнетрона, 8. Заслонка, 9. Патрубок подключения вакуумной системы, 10. Рабочий стол, 11. Механизм перемещения штырей, 12. Канал подачи газа под пластину, 13. Привод заслонки, 14. Сильфон, 15. Блок верхней катушки, 16. Блок нижней катушки

Рабочая камера технологических модулей (Рис.3) изготовленна из коррозионностойкой нержавеющей стали с каналами для подачи охлаждающей жидкости и состоит из неподвижного нижнего фланца (2) и подвижного магнетронного блока (6) для удобства проведения профилактических работ.

На неподвижной части рабочей камеры расположены фланцы, с окнами для контроля за магнетронным разрядом. Высоковакуумная откачная магистраль вакуумной системы подключается к рабочей камере через патрубок (9)и обеспечивает остаточное давление в камере не хуже $5 \cdot 10^{-5}$ Па, На магнетронном блоке (6) расположено магнетронное распылительное устройство (МРУ) (7) с вращающейся магнитной системой для повышения коэффициента использования материала мишени. К камере подключены газовые магистрали (3) с пневмоклапанами для подачи технологических газов, в которых зажигается магнетронный разряд. Процесс напыления может проводиться в трех режимах: в режиме постоянного тока, в импульсном режиме и в режиме с повышенной ионизацией. Для управления траекторией ионизированных атомов мишени на рабочий стол (10) с пластиной подается ВЧ-смещение. От запыления материалом мишени камеру защищает экран (5). Для напыления покрытий в режиме с повышенной ионизации распыленных атомов используются две электромагнитные катушки постоянного тока (15, 16). Заслонка (8) с помощью ее привода (13) закрывает поверхность пластины на время отпыла мишени магнетрона. После выхода МРУ на заданную мощность и установления в камере рабочего давления заслонка открывается, стол перемещает пластину к прижимному кольцу и происходит процесс нанесения покрытия.

2.6. Система управления

Система управления кластерной системой размещена в шкафах управления технологическими модуля и транспортной системой (Рис. 1 (7) (8) в виде промышленного компьютера и программируемого логического контроллера со специализированным программным обеспечение (ПО) на основе языка «СИ++» под управлением операционной системы WINDOWS 7. Система обеспечивает автоматическое и ручное управление системами и устройствами. Визуализацию состояния системы. Составление, хранение, исполнение рецептов технологических процессов. Автоматическое ведение протоколов проведения технологического процесса. Журнал аварийных ситуаций.. Разграничение доступа к функциям. Система соответствует стандартам SECS/GEM, SEMI E95

3. Выводы

Разработана и изготовлена кластерная система магнетронного распыления с ВЧ смещением столика держателя пластины в магнитном поле двух внешних электромагниных катушек для конформного нанесения многослойных металлических и металлосодержащих пленок при формировании металлизации, в том числе медной, на поверхности и в отверстиях высокоанизотропных структур пластин диаметром 150 и 200 мм.

Литература

- [1] Одиноков ВВ, Панфилов ЮВ 2011 Наноинженерия №11 с 7–18
- [2] Hopwood J 1998 Phys. Plasmas 5(5) pp 1624–31
- [3] Одиноков ВВ, Павлов ГЯ и др. 2015 Прикладная физика № 3 с.25-28

Стратегические проекты развития МГТУ им. Н. Э. Баумана и импортозамещение вакуумного оборудования

Ю. В. Панфилов, И. А. Родионов, Л. Л. Колесник, А. С. Бабурин

МГТУ им. Н.Э. Баумана, 105005 Москва, Россия

E-mail: panfilov@bmstu.ru

Аннотация. Представлены области, в которых МГТУ им. Н.Э. Баумана решает стратегические задачи своего развития. Сформулированы цель и первоочередные задачи направления «Вакуумное оборудование» в проекте Минобрнауки РФ «Научное приборостроение». Проанализированы потенциальные возможности отечественных компаний по импортозамещению вакуумного технологического оборудования и его элементной базы.

В июне 2021 года Минобрнауки РФ объявило о начале конкурсной программы развития университетов «Приоритет 2030». МГТУ им. Н.Э. Баумана в рамках этой программы заявил стратегические задачи в следующих областях: современные технологии (Bauman Deep Tech), экология (Bauman Green PLM), информатика и аналитика (Bauman Deep Analytics), Университет для университетов и Креативные индустрии [1] (рис. 1).



Puc. 1. Страница сайта <u>https://bmstu.ru</u>

В проекте Bauman Deep Tech проводятся исследования и разработки по высокотехнологичным направлениям: гибридные вычисления, фотоника, биотехнологии и мягкая материя, цифровое материаловедение, искусственный интеллект и робототехника. Целью проекта по экологии (Bauman Green PLM) является минимизация воздействия на природную среду углеводородов с учетом полного жизненного цикла продуктов производства и возможностей природных экосистем. Проект по информатике и аналитике (Bauman Deep Analytics) направлен на создание передовых интеллектуальных информационных систем и сервисов предиктивной, т.е. связанной с прогнозированием, аналитики для принятия решений на разных уровнях.

Проект «Университет для университетов» направлен на повышение качества высшего образования по инженерным направлениям и специальностям путем реализации совместных образовательных и научно-исследовательских программ на основе исследовательских и образовательных компетенций МГТУ им. Н.Э. Баумана и вузов-партнеров. Высокая стоимость и быстрое обновление современных инженерных инструментов, а также технологического и аналитического оборудования делает их труднодоступными для университетов и затрудняет их участие в прорывных исследовательских проектах. Поэтому, предлагается создание консорциума для университетов и предприятий, являющихся заказчиками R&D и работодателями для выпускников вузов, а также разработка совместных программ повышения квалификации, которые помогут соответствовать современным вызовам технологий и потребностям экономики.

Креативные индустрии предполагают создание лабораторий цифрового и промышленного дизайна, креативного программирования, научных коммуникаций и других лабораторий.

В начале 2022 года МГТУ им. Н.Э. Баумана было поручено возглавить направление «Вакуумное оборудование» в проекте Минобрнауки РФ «Научное приборостроение». Целью направления является формирование в России базовых компетенций и полного цикла разработки и производства вакуумного исследовательского оборудования, востребованного научными центрами и гибкими мелкосерийными производствами.

Задачами направления являются:

- Формирование научных и производственных компетенций для разработки и изготовления высокотехнологичного вакуумного исследовательского оборудования, а также его ключевых комплектующих;

- Формирование межуниверситетской программы исследований по направлению вакуумной техники и технологии (нанесение покрытий, МЭМС, наноинженерия, микротехнология, программно-аппаратные комплексы для управления вакуумным технологическим оборудованием);

- Создание вокруг университетов, участников программы, сети научно-производственных компаний, обеспечивающих выпуск современной конкурентноспособной продукции и предоставляющих рабочие места выпускникам профильных специальностей ВУЗов;

- Восстановление системы подготовки кадров высшей квалификации по направлению вакуумной техники и технологии.

Этапы реализации программы

Первый этап: 2023–2025 годы. Предварительный технико-экономический анализ и сбор технических заданий от потенциальных заказчиков оборудования. Эскизное проектирование. Создание и оснащение лабораторий научных центров по направлениям: технология тонкопленочных покрытий, технология микро- и наноструктур, средства получения вакуума, аналитическое вакуумное оборудование, программно-аппаратные комплексы управления технологическим процессом. Проведение НИР, выполнение эскизного проектирования и создание прототипов. Запуск научно-производственных компаний (стартапов), формирование индустриального окружения. Проведение ОКР, создание лабораторных образцов оборудования.

Второй этап: 2026–2030 годы. Проведение НИР и ОКР по результатам эксплуатации лабораторных образцов, созданных на первом этапе. Создание опытных образцов. Поставка опытных образцов научно-исследовательским центрам для проведения опытной эксплуатации и подготовки к серийному производству.

Характеристики предполагаемых основных исполнителей программы

Первая группа исполнителей – научные центры и лаборатории университетов.

Вторая группа исполнителей – научно-производственные компании, в том числе созданные в ходе реализации первого этапа.

Направления развития мировой и отечественной вакуумной техники и технологии были проанализированы ведущими специалистами по заказу Российского вакуумного научнотехнического общества имени академика С.А. Векшинского [2] в период с 2016 по 2021 годы.

Мировой рынок вакуумного оборудования, к которому относится технологическое, аналитическое, испытательное оборудование, а также его элементная база, составляет десятки миллиардов долларов США. Наибольшую долю этого рынка составляет вакуумное технологическое оборудование, включающее в себя оборудование для нанесения тонких пленок, вакуумноплазменного травления, ионной имплантации, электронно-лучевой литографии, термовакуумной обработки.

Вакуумное аналитическое оборудование представлено на рынке электронной микроскопией: растровой и просвечивающей, а также оже-спектроскопией. Вторично-ионная массспектроскопия, вакуумная зондовая микроскопия и другие виды вакуумного аналитического оборудования также занимают свою нишу на рынке вакуумного оборудования.

Для функционирования всех перечисленных видов вакуумного оборудования большое количество компаний разрабатывают и выпускают вакуумные насосы, клапаны, затворы, средства измерения и контроля, включающие вакуумметры, масс-спектрометры, течеискатели, регуляторы расхода газа и регуляторы давления.

В настоящий момент выпуск отечественного вакуумного высокотехнологичного оборудования, которое может быть использовано в научных исследованиях и при организации небольших опытных производств, крайне мал. Основной объем исследовательского оборудования обеспечивается за счет зарубежных образцов. Серьезные научно-исследовательские центры вынуждены закупать импортные решения, что ставит их в зависимость от санкционных ограничений. Разрабатываемые отечественные установки в основном комплектуются узлами зарубежного производства. Добавленная стоимость формируется за счет реализации решений по компоновке оборудования из импортных узлов, и разработке систем управления технологическим процессом.

Стоимость одного образца исследовательского вакуумного оборудования составляет от 0,2 до 2 миллионов долларов США, что делает его доступным для большого числа мелкосерийных производителей электроники, научных центров и университетов. То есть потенциально речь идет о 200–300 предприятиях и университетах в России и нескольких десятках тысяч потенциальных заказчиков в мире.

Вакуумное оборудование для физических методов осаждения, так и для химических методов осаждения, а также их ключевые вакуумные узлы входят в списки товаров и технологий двойного назначения ЕС, США и других мировых держав, подвергаясь жесткому государственному контролю за их оборотом. При каждом новом ужесточении санкций против России контроль за экспортом этих технологий в Россию ужесточается. Если на первом этапе контролировался только ввоз промышленного оборудования, то сейчас санкции распространяются на оборудование для научных исследований и разработок. В связи с существующими экспортными ограничениями и высокой конкуренцией на рынках Юго-Восточной Азии, Европы и США экспортные перспективы связаны не только со странами СНГ, но и с новыми быстроразвивающимися рынками, в том числе Индии и Малайзии, планирующими до 2025 года вложить в инфраструктуру электронной промышленности (в том числе в инфраструктуру R&D) более 400 млрд. долларов США.

Большую часть (до 90%) рынка вакуумного оборудования в России составляет продукция импортного производства. Несмотря на это за последние 10 лет в РФ накоплен опыт создания вакуумного технологического оборудования, включая многокамерные вакуумные установки и установки шлюзового типа. Однако, в отечественной практике разработка оборудования для каждого случая выполняется обычно «под задачу», зачастую с нуля. Это увеличивает стоимость проектирования и сроки изготовления готового решения. Каждый образец оборудования становится уникальным, сложным в сопровождении. Установки, выпущенные в единственном экземпляре, часто не могут избавиться от издержек проектирования, связанных с отсутствием повторяемости применяемых решений и статистики результатов эксплуатации у большого количества потребителей.

Одним из условий финансирования проекта «Научное приборостроение» является наличие зарубежного аналога, потребность в котором есть в наше стране. Кроме того, отечественная компания, которая может быть включена в проект, должна иметь опыт создания аналогичного продукта. В качестве примера на рисунке 2 приведена сверхвысоковакуумная установка нанесения тонких пленок в вакууме компании "Angstrom Engineering", закупленная несколько лет назад Научно-образовательным центром «Функциональные микронаносистемы» при МГТУ им. Н.Э. Баумана и способная ее заменить на отечественном рынке сверхвысоковакуумная установка компании SemiTEq[®] (AO «HTO») г. Санкт-Петербург.



Рис. 2. Сверхвысоковакуумные установки нанесения тонких пленок в вакууме зарубежной компании "Angstrom Engineering" (а) и SemiTEq[®] (АО «НТО») г. Санкт-Петербург (б)

На рынке вакуумных систем появились отечественные образцы сухих спиральных вакуумных насосов (АО «Вакууммаш», г. Казань), турбомолекулярных высоковакуумных насосов (АО «ВЦМО», г. Владимир), регуляторов расхода газа (ООО «Элточприбор», г. Зеленоград), клапанов (АО «Вакууммаш», г. Казань), вводов движения в вакуум (ООО «Электровакуумные технологии», г. Москва), источников питания для технологических устройств (ООО «Прикладная электроника», г. Томск), но их использование в вакуумном оборудовании минимально, разработчики продолжают массово использовать импортные комплектующие. В качестве примеров на рисунке 3 приведены фотографии безмасляных спиральных насосов зарубежной компании EDWARDS (а) и АО «Вакууммаш», г. Казань (б), а также регуляторов расхода газа зарубежной компании MKS Instruments (в) и ООО «Элточприбор», г. Зеленоград (г).

Производство вакуумной арматуры, средств измерения вакуума, технологических устройств, приборов для измерения состава остаточной среды, вакуумных манипуляторов практически отсутствует. Выпуск отечественной номенклатуры по этим позициям был свернут в 90-е годы прошлого столетия. Эта ситуация хорошо видна на примере средств измерения вакуума.

На сегодняшний день отечественные манометрические преобразователи серийно не выпускаются. Серийно выпускаются блоки вакуумметров, при работе с которыми используются первичные преобразователи из старых запасов советского производства, или зарубежные аналоги, обладающие, порой, невысоким качеством и высокой стоимостью. На подавляющем большинстве высоковакуумных установок, разрабатываемых и производимых на территории Российской Федерации используются ионизационные вакуумметры с холодным катодом, производимые зарубежными компаниями. Лидерами на отечественном рынке являются MKS Instruments (США), EDWARDS (Великобритания), Pfeiffer Vacuum (Германия), Leybold GmbH (Германия) и др. Прекращение поставок в РФ таких вакуумметров приведет к тяжелейшим потерям для отечественных предприятий-разработчиков высоковакуумного оборудования, и для их потребителей, так как, несмотря на малую долю стоимости вакуумметров в общей цене установки, они имеют критически важное значение, как, например, подшипники для автомобиля.



Рис. 3. Фотографии спиральных насосов XDS35i зарубежной компании EDWARDS (а) и HBCп-35 AO «Вакууммаш», г. Казань (б), а также регуляторов расхода газа зарубежной компании MKS Instruments (в) и OOO «Элточприбор», г. Зеленоград (г)

Основные поставщики импортных комплектующих вакуумного оборудования: АО "ИНТЕК АНАЛИТИКА", ООО "БЛМ Синержи", ООО "Современное вакуумное оборудование, ООО "ЭРСТВАК", ООО "Современные вакуумные системы", ООО "АКТАН ВАКУУМ", ООО "ТА-КО ЛАЙН", ООО "ВАКУУМ.РУ".

Основные разработчики и производители отечественного вакуумного оборудования: АО "Вакууммаш", г. Казань (насосы форвакуумные и высоковакуумные, запорно-регулирующая аппаратура), ООО "Элточприбор", г. Зеленоград (системы подачи чистых газов), АО "НИИТМ", г. Зеленоград (оборудование для микроэлектроники), SemiTEq[®] (АО «НТО») г. Санкт-Петербург (сверхвысоковакуумное оборудование), ООО "ВЦМО", г. Владимир (турбомолекулярные насосы), ООО "ФЕРРИ ВАТТ", г. Казань (вакуумное технологическое оборудование), ООО "Дана Инжиниринг", г. Москва (вакуумные камеры, напылительное оборудование), ООО "ОКБМ-ТО", г. Калининград (вакуумное технологическое оборудование), ООО "Прикладная электроника", г. Томск (источники питания), ООО "АКАДЕМВАК", г. Новосибирск (исследовательское вакуумное оборудование), ООО "Электровакуумные технологии", г. Москва (вводы движения в вакуум, исследовательское вакуумное оборудование), АО "Плутон", г. Москва (электровакуумные приборы), ФГУП «ЭЗАН», г. Черноголовка (изготовление вакуумных камер, фланцев и других элементов вакуумных систем).

Большой проблемой является также подготовка кадров для всей вакуумной отрасли, причем не только инженеров, но и высококвалифицированных рабочих: сварщиков, токарей, фрезеровщиков, слесарей сборщиков и т.д. Поэтому, реализация программы «Вакуумное оборудование» будет способствовать сохранению и имеющихся и подготовке новых кадров для вакуумной отрасли.

Литература

- [1] <u>https://bmstu.ru</u>
- [2] <u>https://vacuum.org.ru</u>
Стабилизация давления внутри вакуумной камеры с применением электронного регулятора давления

С. В. Сажнев, А. Н. Ежков

«Элточприбор», 124460, Москва, Россия

E-mail: gas@eltochpribor.ru

Аннотация. Статья посвящена разработке и исследованию электронных регуляторов давления, работающих в режимах «после себя» и «до себя».

1. Введение

Поддержание стабильности давления внутри рабочего объема технологической камеры является важным условием для получения качественных характеристик тонкопленочных покрытий при осаждении, напылении, эпитаксии и других операциях в микроэлектронике, фотонике, нанотехнологии и др. [1]

Наиболее распространенные методы поддержания давления следующие:

- Управление скоростью процесса откачки из рабочей камеры за счет регулирования потока газа путем изменения площади сечения трубопровода. Изменение площади осуществляется электромеханической заслонкой, связанной обратной связью с датчиком давления, установленным внутри камеры. Недостатком метода является его значительная инерционность.
- Управление расходом газа, поступающего в рабочую камеру. Поддержание требуемой величины давления осуществляется автоматическим регулированием давления специальными устройствами, получившими название электронные регуляторы давления [2,3].

В настоящей статье представлены результаты разработки и испытаний нового электронного регулятора давления (ЭРД) с возможностью регулирования «после себя» (РДГП) и до себя (РДГД). Термин «после себя» означает, что регулирование давления газа происходит в объеме, расположенном после регулятора, а «до себя» - до регулятора.

2. Конструкция ЭРД

В качестве средств измерений в ЭРД применяют различные датчики давления: пьезоэлектрические [4], Пирани и др. В данной работе использовался пьезоэлектрический датчик фирмы Honeywell.

Цифровая плата обеспечивает возможность измерения и ПИД-регулирования, а также совместимость с другими устройствами по цифровому и аналоговому интерфейсам. Цифровые интерфейсы реализованы на RS 232 и RS 485 и позволяет работать по протоколам Modbus RTU и Элточприбор М.

Элементом, регулирующим давление, является электромагнитный клапан, который интегрирован в корпус прибора. Клапан обеспечивает плавное и быстрое регулирование и выполнен в двух модификациях: с расходами до 1,5 м³/час и свыше 1,5 м³/час.

На рис.1 приведена конструкция электронного регулятора давления.

Следует подчеркнуть, что в РДГД поток газа, поступающий в датчик давления, близок к ламинарному. Т.е. скачки давления отсутствуют. Это позволяет использовать в РДГД практически любые датчики давления.

В регуляторе давления «после себя» (РДГП) поток газа на входе в датчик турбулентный. Чтобы сгладить изменение давления датчики снабжают защитой от бросков давления.



Рис. 1. Схема электронного регулятора давления.

3. Схема испытаний

Для изучения характеристик разработанного прибора была реализована следующая схема, рисунок 2.



Рис. 2. Схема регулирования давления газа внутри вакуумной камеры: а) «после себя», б) «до себя». ИГ – источник газа или газовой смеси; РРГ – регулятор расхода газа; ВК – вакуумная камера; ВН – вакуумный насос; РДГП – регулятор давления «после себя»; РДГД – регулятор давления газа «до себя»

В случае схемы Рисунок 2а скорость откачки вакуумным насосом постоянная, а давление регулируется регулятором РДГП, расход газа регулируется РРГ. Для схемы Рисунок 2б расход напускаемого газа регулируется РРГ, а регулировка давления осуществляется за счет регулирования скоростью входа газа с помощью РДГД. В качестве РРГ использовался цифровой регулятор расхода газа РРГ-12. Источником газа служил азот.

4. Результаты испытаний

На рисунках 3, 4 приведены графики изменения давления газа внутри вакуумной камеры при реализации схем «после себя» и «до себя».

Проведенные испытания показали хорошее поддержание давления в камере на заданном уровне в течение продолжительного времени и при повторных включениях. В результате были созданы электронные регуляторы давления со следующими параметрами:

- Диаметр условного прохода 4 мм,
- Воспроизводимость < 0,2%,

- Точность регулирования давления газа ±0,5% от полной шкалы,
- Время отклика < 4 мс,
- Диапазон температур 0 70 °C,
- Рабочие газы: нейтральные, агрессивные, токсичные, взрыво- и пожароопасные,
- Герметичность <10⁻⁹ Па·м³/с.



Рис. 3. График изменения давления газа внутри вакуумной камеры при реализации схемы «до себя»



Рис. 4. График изменения давления газа внутри вакуумной камеры при реализации схемы «после себя»

5. Выводы

1. Разработаны электронные регуляторы давления, позволяющие поддерживать стабильное давление в режимах «после себя» и «до себя».

2. Регуляторы обеспечивают хорошую воспроизводимость <0,2% и высокую стабильность регулирования $\pm 0,5\%$.

3. Регулятор имеет высокогерметичную конструкцию, что позволяет работать практически со всеми газами.

4. Регулятор способен работать во взрывоопасных зонах, однако измерительная и исполнительная часть устройства должны быть разнесены.

5. Разработанные регуляторы могут применяться в вакуумных технологиях, полупроводни-ковом производстве, хромотографии и т.д.

- [1] Князев В И, Сажнев С В и Цветков ЮБ 2019 Gasworld Россия и СНГ 68 16-9
- [2] Система автоматического регулирования давления и расхода газа URL: <u>https://blms.ru/sistemy_regulirovaniya_i</u> (дата обращения 24.05.2022)
- [3] Лабораторные измерители и регуляторы давления EL-PRESSURL: https://www.massflow.ru/catalog/izmeriteli-i-regulyatory-davleniya/654/ (дата обращения 24.05.2022)
- [4] Шапович Д Д, Жигич А А 2001 Приборы и техника эксперимента 1 54-6

Планарный магнетрон с ротационным центральным анодом

А. П. Семенов, Д. Б.-Д. Цыренов, И. А. Семенова

Институт физического материаловедения, Сибирского отделения Российской академии наук, 670047, Улан-Удэ, Россия

E-mail: alexandersemenov2018@mail.ru, dmitriyzak@mail.ru

Аннотация. Рассмотрен планарный магнетрон с ротационным центральным анодом. Центральный плоский анод, выполняющий функции мишени, распыляемой ионным пучком, установлен с возможностью вращения и под углом 45-50° относительно направления падения распыляющего ионного пучка, причем ось вращения анода совпадает с осью симметрии ионного пучка. Модификация конструкции планарного магнетрона расширяет функциональные возможности магнетрона, в частности, при синтезе наноструктурированных композитных покрытий TiN-Cu и обеспечивает при прочих равных условиях рост коэффициента распыления медного анода магнетрона с 6 до 9 атомов на один падающий ион и максимальную кучность распыленных атомов меди на ростовой поверхности подложек.

1. Введение

При синтезе композитных наноструктурированных покрытий TiN-Cu перспективными выглядят газоразрядные устройства на основе планарного магнетрона с инжекцией ионного пучка в магнетрон [1]. Как свидетельствуют [2-6], коэффициент распыления, как среднее число атомов, выбиваемых из мишени одним падающим ионом, существенно зависит от угла между направлением падения ионов на мишень и нормалью к плоскости мишени. В конструкции газоразрядного устройства на основе планарного магнетрона с ионным источником [1], плоский медный центральный анод образует угол 90° между плоскостью мишени и осью симметрии продольного направления падения ионного пучка, при этом угол падения ионов составляет 0°. Общеизвестно [7], эффективность распыления повышается с увеличение угла падения ионов на мишень, благодаря существенному росту коэффициента распыления.

В настоящей работе рассматривается модификация конструкции планарного магнетрона применением ротационного центрального анода, существенно расширяющего функциональные возможности магнетрона.

2. Методика эксперимента

На основе принципа применения ротационного центрального анода, модифицирован планарный магнетрон [1]. Изменения в конструкции магнетрона представлены на рис. 1. На оси магнетрона выполнено сквозное отверстие Ø 4 мм [11]. Соосно в отверстии установлен стержень 1 Ø 2 мм с возможностью осевого вращения со скоростью 6,28 рад/с и наклонно удерживает центральный медный анод 2. Стержень 1 и центральный анод 2 электрически соединенны с кольцевым анодом 3 (положительный потенциал). В качестве подложек 4, используются пластины шестигранные сменные из твердого сплава T15K6, тип 11114 (HNUM) ГОСТ 19068-80. Подложки располагаются горизонтально против активной зоны кольцевой титановой мишени 5. Пучок ионов 6 током 4 мА и энергией ионов 10 кэВ падает на анод 2 магнетрона под углом θ ~45-50°. Кольцевые магниты 7 охлаждаются проточной водой. Свободным концом стержень 1 крепится к механическому редуктору 8 и приводится во вращение электрическим микродвигателем 9. Плазмообразующая смесь газов Ar и N₂ натекает через отверстие на

периферии в корпусе магнетрона. Ток разряда магнетрона 0,1-0,5 А, напряжение горения разряда 400-470 В. Благодаря инициирования ускоренным ионным пучком доминирующих процессов, электронно-ионной эмиссии и распыления катода и центрального анода магнетрона, давление при котором зажигается аномальный тлеющий разряд в магнетроне составляет < $8 \cdot 10^{-2}$ Па [12]. Общий вид планарного магнетрона представлен на рис. 2.



Рис. 1. Планарный магнетрон с ротационным центральным анодом: a) 1- стержень, 2 – центральный анод, 3 – кольцевой анод, 4 – подложки, 5 - катод, 6 - пучок ионов, 7 - кольцевые магниты; 8 – механический редуктор, 9 – электрический микродвигатель; б) направленность распыления (θ - угол падения ионов).



Рис. 2. Общий вид магнетрона: а) вид сверху; б) вид снизу

3. Результаты и обсуждение

Направленность распыления рис. 1 (б) определяется углом падения ионов θ на центральный анод 2, углом между нормалью к плоскости анода и направлением падения ионов. В случае наклонного падения ионов, отклонение от нормального падения на угол $\theta > 0$, приводит к сокращению глубины проникновения части ионов на величину *Cos*θ и как следствие концентрированию каскада столкновений в области поверхности медного анода. В общем случае коэффициент распыления выражается соотношением [6,8] $Y_{Cu}(\theta) \sim Y_{Cu}(0) / (Cos\theta)^k$ где $Y_{Cu}(\theta)$ и $Y_{Cu}(\theta)$ – соответственно коэффициенты распыления при углах падения распыляющих ионов 0 и в градусов. При $M_{Ar} < M_{Cu}$, где $M_{Ar} u M_{Cu}$, соответственно массы распыляющего иона и распыляемого атома, показатель k~1. С учетом расчетной зависимости коэффициента распыления меди при нормальном падении ионов $\theta = 0$ от энергии распыляющих ионов аргона [9], рис. 3 (1), находим численно значения коэффициента распыления $Y_{Cu}(\theta)$ в зависимости от угла падения θ , рис. 3 (2), что хорошо согласуется с экспериментальными значениями коэффициентов распыления Си ионами Ar⁺ в диапазоне килоэлектрон-вольтных энергий распыляющих ионов [7]. При наклонном падении ионов коэффициент распыления медного центрального анода при прочих равных условиях увеличивается с 6 до 9 атомов на один падающий ион, рис. 3 (2), при этом обеспечивается максимальная кучность распыленных атомов меди на ростовой поверхности подложек.



Рис. 3. Расчетная зависимость (1) коэффициента распыления меди от энергии распыляющих ионов аргона (θ =0, ток пучка ионов 4 мА) [9]; расчетная зависимость (2) коэффициента распыления меди от угла падения распыляющих ионов аргона (ток пучка ионов 4 мА, энергия ионов 10 кэВ)

Исследование строения поверхности композитного покрытия TiN-Cu (атомно-силовой микроскоп Multi-Mode-8) свидетельствует, покрытие имеет характерную [9] однородную глобулярную структуру, с размерами кристаллитов в пределах 50–100 нм. Микротвердость сформированных слоев исследовали на микротвердомере ПМТ-3 М, укомплектованным цифровой камерой с программой обработки изображений отпечатков NEXSYS ImageExpert MicroHardness 2, микротвердость покрытий составляет 42-46 ГПа.

4. Выводы

Рассмотрена конструкция планарного магнетрона с ротационным центральным анодом, выполняющим функции мишени, распыляемой ионным пучком, анод установлен с возможностью

вращения и под углом 45-50° относительно направления падения распыляющего ионного пучка, причем ось вращения анода совпадает с осью симметрии ионного пучка. Модификация конструкции планарного магнетрона расширяет функциональные возможности магнетрона, в частности, при синтезе наноструктурированных композитных покрытий TiN-Cu. Показано, при прочих равных условиях, коэффициент распыления медного анода магнетрона существенно увеличивается с 6 до 9 атомов на один падающий ион, при этом достигается максимальная кучность распыленных атомов меди на ростовой поверхности подложек. Однородная глобулярная структура ростовой поверхности с размерами глобул в пределах 50–100 нм указывает на нормальный (негранный) [13] механизм наращивания покрытия TiN-Cu.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ №20-08-00207_а и государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, научная тема № 0270-2021-0001.

- [1] Семенов А П, Семенова И А, Цыренов Д Б-Д, Николаев Э О 2020 *Приборы и техника* эксперимента **5** 143-47
- [2] Плешивцев Н В, Семашко Н Н 1989 Итоги науки и техники. Серия Физические основы лазерной и пучковой технологии 5 (Москва: ВИНИТИ) 55-112
- [3] *Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел* 1989 под редакцией Е С Машковой (Москва: Мир) с 349
- [4] *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой* 1984 под редакцией Р Бериша (Москва: Мир) с 336
- [5] Плетнев В В 1991 Итоги науки и техники. Серия Пучки заряженных частиц и твердое тело 5 (Москва: ВИНИТИ) 4-62
- [6] Sigmund P 1969 Phys. Rev. 184 (2) 383-416
- [7] Габович М Д, Плешивцев Н В, Семашко Н Н 1986 *Пучки ионов и атомов для управляемо*го термоядерного синтеза и технологических целей (Москва: Энергоатомиздат) с 248
- [8] Yamamura Y, Shimizu R, Shimizu H, Itoh N 1983 Ион оё токусю (Japan) 26 (2) 69-87
- [9] Семенов А П, Семенова И А, Цыренов Д Б-Д, Николаев Э О 2021 Приборы и техника эксперимента **4** 44-6
- [10] Семенов А П, Цыренов Д Б-Д, Семенова И А 2017 *Приборы и техника эксперимента* **5** 119-22
- [11] Семенов А П, Батуев Б-Ш Ч 1991 Приборы и техника эксперимента 5 192-95
- [12] Семенов А П, Семенова И А, Цыренов Д Б-Д, Николаев Э О 2020 Известия высших учебных заведений. Физика 63 (10) 101-08
- [13] Семенов А П, Белянин А Ф, Мохосоев М В, Тер-Маркарян А А 1984 *Техника средств свя*зи. Серия Технология производства и оборудование **1** 66-75

Реализация метода статического расширения в универсальном интеллектуальном транспортируемом эталоне модульного типа для поверки и калибровки средств измерений низких абсолютных давлений и вакуума

Д. Е. Сенатов, А. А. Чернышенко

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», 190005, РФ, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

E-mail: d.e.senatov@vniim.ru, vacuum@vniim.ru

Аннотация. В статье, на основании проведенных исследований, сформулированы требования промышленности к измерительным установкам низких абсолютных давлений и вакуума. Представлен разрабатываемый во ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» новейший эталон модульного типа для поверки и калибровки средств измерений низких абсолютных давлений и вакуума. Освещен ряд проблем современной метрологии в области измерений низких абсолютных давлений и вакуума, который будет решен в результате разработки данного эталона. Также в статье приводится принцип метода статического расширения и результаты его практических и теоретических исследований на первичном специальном эталоне ГЭТ 49-2016. Оценен вклад в погрешность метода различных влияющих факторов. Сделан вывод о пригодности метода для реализации в разрабатываемом эталоне.

1. Введение

В настоящее время ввиду увеличения сложности и разнообразия испытуемых объектов современная промышленность предъявляет требования к повышению гибкости и универсальности измерительных систем. В частности, по данным научно-исследовательской лаборатории (НИЛ) госэталонов в области измерений низких абсолютных давлений и вакуума ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», промышленность предъявляет следующие требования к измерительным установкам низких абсолютных давлений и вакуума:

- транспортируемость, для обеспечения поверки и калибровки средств измерений (СИ) на местах эксплуатации;

- наиболее востребованный диапазон измерений 1 · 10⁻¹ до 10⁵ Па;

– относительная погрешность измерений варьируется от нескольких десятых долей процента до нескольких единиц процента;

– возможность осуществления поверки СИ в диапазоне от $1 \cdot 10^{-1}$ до 10^5 Па по различным поверочным схемам, поскольку в этом диапазоне действуют три поверочные схемы:

1) ГОСТ 8.107-81 «ГСИ. Государственный специальный эталон и государственная поверочная схема для средств измерений абсолютного давления в диапазоне от 1.10⁻⁸ до 1.10³ Па».

2) Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 06 декабря 2019 г. № 2900 «Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерения абсолютного давления в диапазоне от 1 · 10⁻¹ до 10⁷ Па».

3) Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 июня 2018 г. № 1339 "Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений избыточного давления до 4000 МПа".

На основании изложенных требований НИЛ госэталонов в области измерений низких абсолютных давлений и вакуума ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» было принято решение о разработке универсального интеллектуального транспортируемого эталона модульного типа для поверки и калибровки СИ низких абсолютных давлений и вакуума в диапазоне от 1·10⁻¹ до 10⁵ Па.

С целью реализации принятого решения НИЛ госэталонов в области измерений низких абсолютных давлений и вакуума ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» был инициирован ряд исследований, направленных на разработку нового эталона:

1) Обзор и анализ существующих установок для поверок и калибровок СИ низких абсолютных давлений и вакуума.

2) Обзор и анализ абсолютных методов измерений низких давлений в диапазоне $1 \cdot 10^{-1}$ до 10^5 Па, реализованных в первичных эталонах ведущих стран.

3) Обзор и анализ существующих средств создание и поддержания низких абсолютных давлений и вакуума, с целью выявления наиболее компактных [1].

В данной статье речь пойдет об обзоре и анализе абсолютных методов измерений низких давлений в диапазоне $1 \cdot 10^{-1}$ до 10^5 Па, реализованных в первичных эталонах ведущих стран.

2. Метод статического расширения

Для реализации в разрабатываемом эталоне рассматривались методы: грузопоршневой, статического расширения и динамической редукции. В результате анализа данных методов НИЛ госэталонов в области измерений низких абсолютных давлений и вакуума ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» были сделаны следующие выводы:

1) Реализация в разрабатываемом эталоне метода динамической редукции представляется излишне трудоемкой и делает транспортируемость эталона сложно реализуемой. Также, данный метод не удовлетворяет требованию диапазона измерений.

2) Грузопоршневой метод усложняет реализацию транспортируемости эталона. Данный метод не удовлетворяет требованию точности измерений.

 Метод статического расширения признан самым простым в реализации и полностью удовлетворяется требованию по диапазону и точности измерений.

Метод статического расширения применяется в первичных эталонах абсолютного давления таких стран как Россия (ВНИИМ), Германия (РТВ), США (NIST), Турция (UME) и ряде других стран. Метод основан на изотермическом расширении газа и законе Бойля-Мариотта. На рисунке 1 приведена схема реализации метода статического расширения [1].

Процедуры измерений выполняется следующим образом:

Камера *CV1* соединяется с камерой *CV2* при помощи клапана *V1*. Также к камере *CV2* при помощи клапана *V3* присоединяется поверяемое (калибруемое) СИ низких абсолютных давлений *P2*, при помощи клапана *V2* эталонный вакуумметр *P1* и регулятор давления *VF*. Вакуумная камера *CV2* подключена к системе создания и поддержания давления *NI* при помощи клапана *V4*. Таким образом, все составные части статической измерительной системы образуют единый вакуумный объем $V_3 = V_1 + V_2 + V_{клапанов} + V_{CU} + V_{per}$. Далее при помощи средств создания и поддержания давления давления *NI* и регулятора давления *VF* в объеме V_3 устанавливается давление, которое можно измерить при помощи эталонного вакуумметра *P1*.

После стабилизации давления в объеме V_3 , при помощи клапана V1 отсекают объем V_1 . Затем регулятор давления закрывается и при помощи системы создания и поддержания давления объем V_3 откачивается до давления $p_0 << p_1$. После завершения откачки, объем V_3 отсекается при помощи клапана V4 от системы создания и поддержания давления. Затем открывается клапан V1. Происходит расширение газа, находящегося под давлением p_1 , из объема V_1 в объем V_3 .



Рис. 1. Принципиальная вакуумная схема реализации метода статического расширения (экспансии), где CV1 – вакуумная камера малого объема V₁, CV2 – вакуумная камера большого объема V₂, P1 – эталонный мембранно-емкостный вакуумметр, P2 – калибруемый вакуумметр, V1-V3 – клапана, VF – регулятор давления, N1 – система создания и поддержания давления

При этом в соответствии с законом Бойля-Мариотта, давление газа p_2 после расширения в объеме V_3 определяется выражением

$$p_2 = p_1 \cdot \frac{V_2}{V_1} = k \cdot p_1.$$

Таким образом, зная соотношение объемов $k = V_2/V_1$ и давление p_1 можно воспроизвести давление p_2 в объеме V_3 . [2]

3. Исследования метода статического расширения

С целью изучения метрологических возможностей метода, были проведены практические и теоретические исследования на государственном специальном первичном эталоне ГЭТ 49-2016.

В качестве эталонного вакуумметра P1 использовался мембранно-емкостный вакуумметр Баратрон 698А с ВПИ 10 Торр. Данный вакуумметр может работать в двух режимах: в режиме термостабилизации, когда температура датчик вакуумметра поддерживается при 45 °C, и без термостабилизации, когда датчик вакуумметра находиться при температуре окружающей среды. В качестве поверяемого (калибруемого) вакуумметра P2 был установлен ионизационный вакуумметр AIGX, который использовался для имитации поверяемого СИ и как индикаторный, для измерения остаточного давления p_0 .

Далее для исследования предельных измерительных возможностей метода было определено соотношение объемов. Было выполнено четыре серии измерений в разные дни, по пять измерений в каждой серии. Для оценки влияния термостабилизации вакуумметра Баратрон на точность и результат измерений первые две серии выполнялись, когда вакуумметр Баратрон находился в режиме термостабилизации, а последующие две серии выполнялись, когда режим термостабилизации был выключен и вакуумметр Баратрон находился при комнатной темепратуре.

В течении одного измерения трижды регистрировалась температура стенок объема V₃: перед началом измерений, перед расширением газа и после расширения газа. Температура регистрировалась при помощи термометра сопротивления Pt100.

Для определения соотношения объемов k давление p_1 в объеме V_1 устанавливалось близкое к 1000 Па. При этом при помощи вакуумметра AIGX трижды измерялось остаточное давление в каждом измерении: перед началом измерений, перед расширением газа и по завершению измерения. Давление газа после расширения p_2 из объема V_1 в объем V_3 также измерялось при помощи мембранно-емкостного вакуумметра Баратрон 698А с ВПИ 10 Торр.

Для регистрации массива измерительной информации использовалось программное обеспечение «Поток MKS 670 В». Дальнейшая обработка велась при помощи программного продукта Excel. Результаты измерений соотношений объема *k*, температур и остаточного давления приведены в таблицах 1, 2, 3.

\mathcal{N}_{2}	Термостабилизация вакуум-		Термостабилизация вакуумметра		
	метра Баратрон включена		Баратрон отключена		
	Результаты	Результаты	Результаты	Результаты вто-	
	первого дня	второго дня	первого дня	рого дня	
1	$2,742 \cdot 10^{-2}$	$2,706 \cdot 10^{-2}$	$2,687 \cdot 10^{-2}$	2,696.10-2	
2	$2,721 \cdot 10^{-2}$	$2,710 \cdot 10^{-2}$	2,681.10-2	2,695.10-2	
3	$2,706 \cdot 10^{-2}$	$2,702 \cdot 10^{-2}$	$2,684 \cdot 10^{-2}$	2,691.10-2	
4	$2,712 \cdot 10^{-2}$	$2,715 \cdot 10^{-2}$	2,678·10 ⁻²	2,680.10-2	
5	2,714·10 ⁻²	$2,695 \cdot 10^{-2}$	$2,681 \cdot 10^{-2}$	2,685.10-2	
Среднее значение k	2,719.10-2	2,705·10 ⁻²	2,682·10 ⁻²	2,690·10 ⁻²	
Стандартное откло- нение	1,39.10-4	7,76.10-5	3,23.10-5	6,69·10 ⁻⁵	
Стандартное откло- нение, %	0,51%	0,29%	0,12%	0,25%	

Таблица 1. Результаты измерений соотношения объемов V₁ и V₃

Таблица 2. Результаты измерений температуры в течении измерений

	1-е изме-	2-е изме-	3-е изме-	4-е изме-	5-е измере-		
	рение	рение	рение	рение	ние		
<u>1-я серия, ден</u>	1-я серия, день один, термостабилизация вакуумметра Баратрон включена						
Температура в мо- мент начала изме- рений, °С	19,8	21,3	20,4	20,2	20,0		
Температура перед расширением, °С	20,5	20,8	20,4	20,3	19,9		
Температура после измерения, °С	20,7	20,8	20,2	20,1	20,0		
2-я серия, второй день, термостабилизация вакуумметра Баратрон включена							
Температура в мо- мент начала изме- рений, °С	20,1	20,1	19,9	19,8	19,7		
Температура перед расширением, °С	19,9	19,8	19,6	19,9	19,9		
Температура после измерения, °С	20,0	19,8	19,7	20,1	20,0		

	1-е изме-	2-е изме-	3-е изме-	4-е изме-	5-е измере-		
	рение	рение	рение	рение	ние		
<u>1-я серия, ден</u>	1-я серия, день три, термостабилизация вакуумметра Баратрон отключена						
Температура в мо- мент начала изме- рений, °С	20,0	19,8	19,8	19,6	19,6		
Температура перед расширением, °С	20,0	20,0	19,8	19,9	19,7		
Температура после измерения, °С	19,9	19,8	19,7	19,7	19,6		
2-я серия, четвертый день, термостабилизация вакуумметра Баратрон отключена							
Температура в мо- мент начала изме- рений, °С	20,5	20,5	20,1	20,4	20,0		
Температура перед расширением, °С	20,4	20,2	20,2	20,4	20,1		
Температура после измерения, °С	20,4	20,3	20,2	20,2	20,0		

Таблица 2. Результаты измерений температуры в течении измерений (окончание)

Таблица 3. Результаты измерений остаточного давления

	1-е изме-	2-е изме-	3-е изме-	4-е измере-	5-е измере-
	рение	рение	рение	ние	ние
1-я серия, день один, термостабилизация вакуумметра Баратрон включена					
Остаточное давле- ние в момент начала измерений, Па	4,13.10-4	4,19·10 ⁻⁴	4,34.10-4	4,86.10-4	4,91.10-4
Остаточное давле- ние перед расшире- нием, Па	5,04.10-4	6,30·10 ⁻⁴	5,92.10-4	6,55.10-4	6,04·10 ⁻⁴
Остаточное давле- ние после измере- ния, Па	4,63.10-4	5,58·10 ⁻⁴	5,32.10-4	5,71.10-4	5,26.10-4
2-я серия, второй день, термостабилизация вакуумметра Баратрон включена					
Остаточное давле- ние в момент начала измерений, Па	4,49·10 ⁻⁴	5,40.10-4	5,32.10-4	4,59.10-4	4,54.10-4
Остаточное давле- ние перед расшире- нием, Па	6,66·10 ⁻⁴	6,91·10 ⁻⁴	6,79·10 ⁻⁴	5,52.10-4	6,65.10-4
Остаточное давле- ние после измере- ния, Па	6,00·10 ⁻⁴	6,19·10 ⁻⁴	5,99·10 ⁻⁴	5,71.10-4	5,46.10-4
1-я серия, день три, термостабилизация вакуумметра Баратрон отключена					
Остаточное давле- ние в момент начала измерений, Па	1,85.10-4	2,08.10-4	2,30.10-4	2,92.10-4	3,00.10-4

	1-е изме-	2-е изме-	3-е изме-	4-е измере-	5-е измере-
	рение	рение	рение	ние	ние
Остаточное давле- ние перед расшире- нием, Па	3,25.10-4	3,36.10-4	3,40.10-4	3,94.10-4	3,68.10-4
Остаточное давле- ние после измере- ния, Па	2,92.10-4	2,67.10-4	3,36.10-4	3,13.10-4	2,99.10-4
2-я серия, четвертый день, термостабилизация вакуумметра Баратрон отключена					
Остаточное давле- ние в момент начала измерений, Па	1,85.10-4	2,39.10-4	2,20.10-4	2,08.10-4	2,08.10-4
Остаточное давле- ние перед расшире- нием, Па	3,10.10-4	3,83.10-4	3,43.10-4	3,29.10-4	3,29.10-4
Остаточное давле- ние после измере- ния, Па	3,19.10-4	3,55.10-4	3,65.10-4	3,43.10-4	3,40.10-4

Таблица 3. Результаты измерений остаточного давления (окончание)

Также были проведены измерения негерметичности вакуумной системы с использованием мембранно-емкостного вакуумметра Баратрон. Измерения проводились в разное время, в периодах между измерениями соотношений объема. Иллюстрация изменений давления во времени в вакуумной системе, обусловленного негерметичностью приведена на рисунке 2.





В таблице 4 приведены составляющие погрешности определения соотношения объемов.

Наиболее существенной при реализации метода статического расширения является погрешность измерения давления (3%). Ее можно уменьшить за счет индивидуальной калибровки СИ давления или перехода в область избыточных давлений. Нестабильность поддержания температуры, при условии термостабилизации помещения эталона при помощи кондиционера, вносит в измерение погрешность порядка 0,3 % - необходима специальная стабилизация или гомогенное измерение температуры для исключения данной погрешности. Погрешности, обусловленные остаточным давлением и собственной негерметичностью малозначимы при определении соотношения объемов при работе в области высоких давлений (10-1000 Па), однако при реализации метода в области низких давлений (0,001 – 1 Па) будут иметь решающие значение (единицы и десятки процентов) в зависимости от воспроизводимого давления. [2]

Величина	Оценка	Тип оцени-	Составляющие	Источник ин-	Вклад в по-
		вания	погрешности	формации	грешность
Давление пе-	P,	В	Погрешность СИ.	Описание типа.	0,01
ред расшире-	1000 ⁻ Па		Погрешность, обу-	Результаты из-	0,0003
нием газа	1000 114		словленная негер-	мерений.	
			метичностью.		
Давление газа	P	В	Погрешность СИ.	Описание типа.	0,02
после расши-	$30 \overline{\Pi}a$		Погрешность, обу-		$4.24 \cdot 10^{-4}$ /n
рения	20114		словленная оста-		1,2110 /p
			точным давлением.	Результаты из-	
			Погрешность, обу-	мерений	
			словленная негер-		0.0003
			метичностью.		0,0005
Температура	T,	А	Нестабильность	Результаты из-	0,0012
газа перед	293 °K		поддержания тем-	мерений	
расширением	2,0 11		пературы		
Температура	T_	А	Нестабильность	Результаты из-	0,0012
газа после	293 [°] K		поддержания тем-	мерений	
расширения	2)5 R		пературы		
Стандартное	к=f(p,	А	СКО результата	Результаты из-	0,0062
отклонение	T)		измерений	мерений	
результата					
измерений					
соотношения					
объемов					
Суммарная					0,039
погрешность					

Таблица 4. Составляющие погрешности определения соотношения объемов

4. Вывод

В настоящее время промышленность предъявляет к повышению гибкости и универсальности измерительных систем. Так в области измерений низких абсолютных давлений и вакуума, промышленность предъявляет следующие требования к измерительным установкам:

– транспортируемость, для обеспечения поверки и калибровки средств измерений (СИ) на местах эксплуатации;

– наиболее востребованный диапазон измерений $1 \cdot 10^{-1}$ до 10^{5} Па;

– относительная погрешность измерений варьируется от нескольких десятых долей процента до нескольких единиц процента;

- возможность осуществления поверки СИ в диапазоне от 1·10⁻¹ до 10⁵ Па по различным поверочным схемам;

На основании изложенных требований НИЛ госэталонов в области измерений низких абсолютных давлений и вакуума ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» было принято решение о разработке универсального интеллектуального транспортируемого эталона модульного типа для поверки и калибровки СИ низких абсолютных давлений и вакуума в диапазоне от 1·10⁻¹ до 10⁵ Па.

В результате ряда теоретических и практических исследований было принято решении, реализовать в разрабатываемом эталоне метод статического расширения, так как он был признан удовлетворительным по диапазону измерений, точности измерений и просто ты реализации в разрабатываемом эталоне.

- [1] Сенатов Д Е, Чернышенко А А 2022 Универсальный интеллектуальный транспортируемый эталон модульного типа для поверки и калибровки средств измерений низких абсолютных давлений и вакуума. Труды 47-й научно-технической конференции молодых ученых и специалистов военных метрологов «Актуальные задачи военной метрологии» - 254-8
- [2] Горобей В Н, Чернышенко А А 2017 Метод статического расширения на основе мембранно-емкостного вакуумметра. Труды 24-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. Вакуумная техника и технологии. 67-9

Полуавтоматизированная система для зондовой диагностики параметров плазмы

А. С. Таланов, Д. К. Кострин, С. А. Марцынюков

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dkkostrin@mail.ru

Аннотация. В работе рассматривается подход к частичной автоматизации процесса определения характеристик плазмы с применением зондового метода. Описана конструкция электронной системы обработки данных, построенной с применением цифровых датчиков и микроконтроллерной платы управления.

Среди всех методов диагностики плазмы одним из основных является зондовый метод [1–3]. Основополагающими факторами развития данного метода являются возможность исследования плазмы при прямом контакте с ней и получение наиболее точных данных. В газоразрядную плазму вводится возмущающее металлическое тело, которое может быть различной формы и из различного материала. На металлическое тело подается некоторый потенциал относительно анода.

По полученным данным строится зондовая ВАХ, из которой можно получить такие важные параметры плазмы, как электронный и ионный ток и значение плавающего потенциала. Однако полученных данных не достаточно для определения других важных параметров таких, как температура электронов, концентрация электронов и ионов, потенциал плазмы в данной точке. Для этих целей проводится обработка полученных данных, которая предоставляет достаточно полную картину о параметрах.

Для того чтобы найти неизвестные величины график зондовой характеристики логарифмируют. После логарифмирования зависимости проводят две касательные (одна к возрастающему участку, а вторая к участку насыщения). Из точки пересечения касательных опускают перпендикуляры к осям. После проведенной последовательности действий определяют потенциал плазмы, а также изменение потенциала зонда и приращение логарифма тока электронов. С помощью данных параметров, определяется электронная температура.

С помощью зондового метода можно измерить потенциал плазмы в конкретной точке разрядного промежутка. Также если расположить последовательно несколько зондов на определенном расстоянии, чтоб их поля не пересекались, то возможно построить распределение градиента потенциала. Еще одним его преимуществом перед другими методами является более точное определение концентрации, так как прямое попадание заряженных частиц на поверхность зонда обуславливает в нем протекание пропорционального тока.

Для устранения недостатков системы необходимо разработать схему для получения зондовой характеристики в автоматическом режиме. Это позволит снимать данные в короткий промежуток времени, за счет чего увеличится точность и быстрота измерения параметров плазмы.

Для расчета параметров плазменного потока необходимо снять зондовую ВАХ, которая представляет собой зависимость тока зонда от потенциала смещения, приложенного к нему относительного одного из электродов. Для измерения потенциала смещения используется датчик напряжения, основанный на схеме делителя напряжения. Он измеряет напряжения от 0 до 25 В при опорном напряжении 5 В. На вход датчика подается напряжение, измеряемое между зондом и анодом. На выходе выдается пониженное напряжение на коэффициент делителя. Пониженное напряжение подеется на аналоговый вход управляющей платы, после чего пересчиты-

вается в цифровой формат с учетом понижающего коэффициента. Для измерения зондового тока используется датчик тока ACS712, основанный на эффекте Холла [4]. Для передачи данных на персональный компьютер была использована микросхема Arduino Nano V3.0 на базе микропроцессора ATmega328.

Потенциал смещения на зонд необходимо подавать на короткий промежуток времени, для решения данной задачи необходимо использовать генератор специальных сигналов. Была разработана электрическая схема для снятия зондовых ВАХ в автоматическом режиме (рис. 1) [5].

Блок питания в ней заменен на генератор пилообразных импульсов, аналоговые вольтметр и амперметр заменяются на датчик напряжения и датчик тока соответственно. В качестве платы управления используется схема Arduino на базе микроконтроллера ATmega328. Данные с управляющей платы передаются на персональный компьютер.



Рис. 1. Схема автоматизации получения зондовых ВАХ

Для проведения эксперимента и проверки разработанной схемы был использован макет лабораторной установки для определения параметров плазмы зондовым методом [6]. В основе данного лабораторного макета лежит газоразрядная колба низкого давления с пятью впаянными зондами. Каждый зонд имеет свою длину, а соответственно разную площадь приемной поверхности, которую необходимо учитывать при расчетах. Для проведения экспериментов использовались зонды, площадь которых равна 26 и 32 мм² соответственно.

Данные, получаемые с зондов, отслеживаются с помощью функции мониторинга порта в программном пакете Arduino. Отслеживаемые данные записываются в файл и сохраняются на персональном компьютере. Для дальнейшей обработки данных используются программа MagicPlot, в которой производится построение BAX. Данная программа поддерживает импорт данных из файлов с последующим их отображением в виде таблиц. По полученным таблицам строятся BAX и логарифмическая BAX. Программа удобна для обработки полученных данных, по сравнению с другими вариантами отображения информации в графическом виде, а также дополнительной обработке графиков.

Для экспериментальной проверки предложенной схемы исследования газоразрядной плазмы, были сняты ВАХ двух зондов, расположенных в разных точках разрядного промежутка, для различных токов разряда на лабораторном макете со стандартной схемой. Затем была произведена замена измерительных устройств и аппаратуры, после чего также были получены ВАХ двух зондов при соответствующих токах разряда.

После этого была произведена обработка полученных характеристик. Были построены логарифмические зависимости полученных ВАХ с последующей их обработкой по описанному ранее принципу (рис. 2).



Рис. 2. Логарифмическая ВАХ для второго зонда и разрядного тока 20 мА до (*a*) и после (*б*) замены измерительных устройств

Анализируя логарифмические зависимости можно заметить, что при использовании замененных устройств на графике отсутствуют резкие перепады. Данные перепады снижают правильность построения касательных, так как выбор их проведения неоднозначен. Использование предложенной схемы позволяет снизить расходимость получаемых данных. За счет этого увеличивается точность результатов. Также все построения проводятся в полуавтоматическом режиме, что позволяет снизить время, затрачиваемое на их обработку.

Из полученных характеристик были получены данные, необходимые для последующих расчетов параметров плазмы, таких как электронная температура, концентрация ионов и электронов [7]. Использование предложенной схемы повышает точность определения параметров плазмы, т. к. при обработке данных позволяет однозначно определить положение касательных, что в свою очередь уменьшает расходимость возможных вариантов при получении параметров плазмы. Разработанная система в дальнейшем может использоваться для определения параметров плазмы в технологических ионно-плазменных установках.

- [1] Кузнецов В Г 2007 Вакуумная техника и технология 17 4 297-301
- [2] Алексеев Б В, Котельников В А 1988 Зондовый метод диагностики плазмы (Москва, Энергоатомиздат) 239
- [3] Ершов А П 2007 Метод электрических зондов (Москва, Изд-во МГУ) 26
- [4] Кострин Д К и др. 2016 Электронные средства контроля технологических процессов (Санкт-Петербург, Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ») 228
- [5] Talanov A S et al. 2018 IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 387 012077
- [6] Бабинов Н А и др. 2015 Вакуумная и плазменная электроника (Санкт-Петербург, Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ») 48
- [7] Киселев А С и др. 2018 Газоразрядная плазма: физика и применение (Санкт-Петербург, Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ») 243

Источник нейтральных частиц для обработки диэлектрических поверхностей

С. А. Трифонов¹, Д. К. Кострин², С. А. Марцынюков²

 ¹ Научно-исследовательский институт электрофизической аппаратуры им. Д. В. Ефремова, Санкт-Петербург, Россия
² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

E-mail: triser89@gmail.com

Аннотация. В работе рассматривается конструкция источника нейтральных частиц, предназначенного для обработки диэлектрических поверхностей. Приведены критерии выбора угла наклона каналов в катоде-нейтрализаторе. Продемонстрирована модификация конструкции источника для обработки деталей сложной формы.

Перед нанесением покрытий диэлектрическая подложка подвергается операциям предварительной обработки, последовательность которых чаще всего заключается в ее нагреве (для повышения прочности сцепления материала подложки с наносимыми на поверхность атомами) и очистки в газовом разряде [1].

Напыление материала на разогретую поверхность не только повышает прочность сцепления, но и позволяет регулировать структуру напыляемых тонких пленок и, соответственно, контролировать их удельное поверхностное сопротивление [2, 3]. Для нагрева обычно применяется система, использующая в качестве базовых нагревателей инфракрасные излучатели.

Ионная очистка необходима для удаления различного рода загрязнений и осуществляется путем ионной бомбардировки высокоэнергичными ионами [4]. Такой способ очистки эффективен, но возникает другая проблема: на очищенной поверхности возникает положительный поверхностный заряд, который необходимо нейтрализовать. В противном случае может произойти пробой диэлектрика или поле, создаваемое положительными поверхностными зарядами, будет негативно сказываться на равномерности наносимого покрытия.

Для нейтрализации положительного заряда можно использовать плазменные системы с высокочастотным питанием или совмещать ионные пучки с электронными на обрабатываемой поверхности. Также для этой цели применяются схемы очистки с использованием потоков быстрых нейтральных частиц и созданием условий для нейтрализации поверхностного заряда [5, 6].

Главным недостатком существующих газоразрядных источников быстрых нейтральных частиц является то, что часть быстрых ионов из потока не нейтрализуются на стенках выходных каналов, и обрабатываемая поверхность в этом случае подвергается воздействию высокоэнергетических ионов.

Для очистки материала подложки была предложена конструкция, приведенная рис. 1 [7]. Конструкция источника включает в себя: катод (нейтрализатор) 6, заземленный анод 3 и, находящийся под плавающим потенциалом, дополнительный электрод 9.

Система подачи рабочего газа состоит из устройства предварительного разогрева 1, и газораспределителя 5, обеспечивающего выравнивание распределения атомов газа в зоне существования разряда, занимающего внутренний объем источника 10.

Для упорядочивания характера движения заряженных частиц, генерируемых в газовом разряде, в направлении катода (нейтрализатора) 6 используется внешнее магнитное поле, формируемое соленоидом 2.



Рис. 1. Источник нейтральных частиц

Таким образом, для устранения недостатка существующих систем очистки было предложено изменить геометрические характеристики нейтрализатора для того, чтобы повысить эффективность нейтрализации потока ионов.

Размеры каналов выбирались из условия обеспечения прохождения ионов, попадающих перпендикулярно на поверхность и попадания их на боковые стенки, где и протекает процесс нейтрализации. Условия прохождения зависят от геометрических размеров нейтрализатора: его толщины и радиуса каналов. Наиболее эффективным исполнением данной конструкции является выполнение равенства: H = 2r. Отверстия должны быть ориентированы под углом $\alpha = 15^{\circ}$ по отношению к рабочей поверхности нейтрализатора.

Нейтрализация заряженных частиц протекает в основном при отражении ионов от основного катода 6, но при этом, небольшая часть ионов нейтрализуется за счет резонансной перезарядки на газовой мишени. В результате нейтрализации формируется ускоренный направленный поток нейтральных частиц [8].

На рис. 2 представлено сравнение эффективности нейтрализации при прямом расположении выходных каналов и при их расположении под углом 15°.



Рис. 2. Оценка эффективности конструкции с наклонными каналами: *1* – без отражения; *2* – нейтрализация; *3* – многократное отражение

На рис. 2 под цифрой 1 обозначены области углов, при которых ионы пролетают вдоль каналов без отражения, что является нежелательным. Под цифрой 2 обозначены области углов, при которых происходит нейтрализация. Под цифрой 3 обозначены области многократного отражения. Ионы нейтрализуются, но теряют часть энергии, поэтому эта ситуация также является нежелательной.

Максимальная эффективность нейтрализации ионов газового разряда при отражении от стенок выходного канала достигается при использовании нейтрализатора с углом наклона в диапазоне $10...15^{\circ}$, степенью шероховатости поверхности не более 0.63 $R_{\rm a}$ и с работой выхода электронов до 4.14 эВ.

Для равномерной всесторонней обработки диэлектрической поверхности сложной формы предлагается источник быстрых нейтральных частиц с радиально сходящимся потоком (рис. 3) [9]. По сравнению с источником быстрых нейтральных частиц (рис. 1) данная конструкция содержит катод сложной формы и источник ионов с замкнутым дрейфом электронов с радиально сходящимися пучками 8 и каналами нейтрализатора 7, образованными верхними и нижними стенками. Конструкция обеспечивает получение однородного радиально сходяще-гося нейтрального пучка для обработки сложных поверхностей.



Рис. 3. Источник нейтральных частиц для обработки деталей сложной формы

После нейтрализации ионного потока его необходимо направить на обрабатываемую деталь. Чем точнее будет направлен поток, тем качество очистки будет лучше, поэтому полученный поток необходимо сфокусировать с использование каналов требуемой формы.

- [1] Грязнов А Ю и др. 2018 Электровакуумная техника, приборы и устройства (Санкт-Петербург, Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ») 260
- [2] Kostrin D K, Lisenkov A A 2016 Materials Science Forum 843 278-83
- [3] Kostrin D K 2018 Vakuum in Forschung und Praxis 30 6 40-4
- [4] Кострин Д К и др. 2019 Ионно-плазменные источники для плазмохимического синтеза функциональных покрытий (Санкт-Петербург, Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ») 166
- [5] Fadeev A S et al. 2017 Journal of Physics: Conference Series 872 012021
- [6] Фадеев А С и др. 2018 Труды 25-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Вакуумная техника и технологии – 2018» 367–69
- [7] Simon V A et al. 2021 AIP Conference Proceedings 2356 020021
- [8] Рыков А А и др. 2018 Сборник статей IX Всероссийской (с международным участием) научно-технической конференции «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий» 211–4
- [9] Трифонов С А и др. 2022 Патент на изобретение RU 2770950 С1. Источник быстрых нейтральных частиц

Имитатор теплового потока и имитатор солнечного излучения для перспективного стенда термовакуумных испытаний

А. А. Филатов¹, А. А. Кишалов¹, А. А. Моисеев¹, П. Г. Смирнов^{1,2}, А. В. Хахленков³, А. К. Шаров³, А. А. Шевчук³

¹ ООО «НПО Гелиосфера» ² БГТУ «Военмех» ³ ИСС им.акад. М.Ф. Решетнева

E-mail: filatov@geliosfera.com

Аннотация. Обсуждаются аспекты создания, характеристики и эксплуатационные характеристики имитаторов излучения для перспективного стенда термовакуумных испытаний.

Увеличение активного срока существования космического аппарата обуславливает стремление к совершенствованию наземной экспериментальной отработки в части повышения точности воспроизведения факторов комического пространства. [1]

Имитатор солнечного потока и имитатор теплового потока являются важнейшими частями стенда термовакуумных и термобалансных испытаний. Для повышения точности воспроизведения действующих факторов космического пространства в части имитации потока солнечной радиации, имитатор солнца должен обеспечивать минимально возможный угол непараллельности одновременно с минимальным значением неравномерности распределения энергетической освещенности, обеспечивая при этом требуемый средний уровень освещенности и размер светового пучка. Другими словами, степень совершенства имитатора солнечного излучения определяется не уровнем создаваемой освещенности, а, в первую очередь углом непараллельности и равномерностью светового пучка.

Степень совершенства имитатора теплового потока также уместно связать с его способностью создавать равномерный поток теплового излучения.

Для перспективного испытательного стенда был предложен имитатор теплового потока со следующими характеристиками, представленными в Таблице 1.

Размер пятна	4х4м
Энергетическая освещенность	200…2000 Bт/м ²
Неравномерность	10%
Спектр излучения	нефильтрованный Хе
Непараллельность	±1.5°

Таблица 1. Основные технические характеристики

На рисунке 1 показана взаимное расположение корпуса вакуумной камеры и имитатора солнечного потока.

В ходе экспериментальной отработки макета имитатора были получены следующие характеристики: средняя энергетическая освещенность 2100 Вт/м2, неравномерность 9.8%, угол непараллельности $\pm 1.5^{\circ}$ с содержанием 95% мощности в этом угле. На рисунке 4 показано срав-



нение экспериментально измеренного и полученного в результате моделирования работы светооптической схемы имитатора солнечного потока.

Рис. 1. Взаимное расположение корпуса вакуумной камеры и имитатора солнечного потока



Рис. 2. Взаимное расположение корпуса вакуумной камеры и имитатора солнечного потока



Рис. 3. Макет имитатора солнечного потока в чистом лабораторном помещении



Рис. 4. Угол непараллельности: сравнение экспериментальных и расчетных данных

Заключение

Предложенный имитатор солнечного потока обеспечивает беспрецедентно высокие характеристики по объемной равномерности светового пучка и его непараллельности. Сочетание этих характеристик обеспечивает высокую точность воспроизведения действующих факторов космического пространства и позволяет проводить экспериментальную отработку самых современных космических платформ.

Предложен имитатор теплового потока, обеспечивающий равномерность 10% энергетической освещенности на испытуемом изделии.

Для обеих изделий: имитатора солнечного потока и имитатора теплового потока разрабатываются цифровые двойники, позволяющие осуществлять планирование термовакуумных и термобалансных испытаний с этими имитаторами.

Литература

[1] Колесников А.В., Сербин В.И. Моделирование условий внешнего теплообмена космических аппаратов. - М.: Информация –XXI век, 1997 – 170 с.

Моделирование и экспериментальная верификация оптико-физических характеристик одиночного источника имитаторов теплового потока для термовакуумных испытаний

А. А. Филатов¹, А. Кишалов¹, П. Г. Смирнов^{1,2}, А. А. Моисеев¹

¹ ООО «НПО Гелиосфера» ² БГТУ «Военмех»

E-mail: petr.s.8314@mail.ru

Аннотация. Рассмотрена сопряженная лучевая и тепловая модель одиночного излучателя из панелей имитаторов теплового потока. Показана применимость тепло-лучевой модели и отмечен факт, что моделирование на основе расчета хода лучей (ray tracing)) приводит к хорошим результатам по определению диаграммы направленности. Рассмотрен вопрос экспериментальной верификации предложенной модели и отмечено хорошее совпадение результатов моделирования с экспериментом. Показана возможность расширения функционала виртуальной лаборатории термовакуумных испытаний на случай испытаний с имитаторами тепловых потоков.

В ходе термовакуумных испытаний для моделирования тепловых потоков (ИТП) на поверхностях космических аппаратов используются имитаторы тепловых потоков, обеспечивающие заданное распределение потока на протяженной поверхности. Такие имитаторы представляют собой массив источников ИК-излучения с возможностью регулировки плотности потока в широком диапазоне. В качестве источника излучения в имитаторе тепловых потоков применяется галогенная лампа накаливания, расположенная в рефлекторе.

Целью данной работы является разработка методики расчета массивов излучателей, составляющих имитатор тепловых потоков.

С точки зрения теплового моделирования лампа является сложным объектом. Лампа состоит из вольфрамовой спирали накала и кварцевой колбы, заполненной буферным газом. Максимум излучения спирали при температуре ~2500К [1] лежит до 3000 нм в области прозрачности колбы. Сама колба нагревается за счет длинноволновой части излучения нити, лежащей после ~4000 нм и за счет теплового потока через буферный газ. Нагревая колба так же является источником ИК-излучения.

Поэтому при численном расчете имитатора тепловых потоков, состоящего из массива ламп и отражателей, для снижения вычислительных затрат требуется упрощенная модель источника ИК-излучения – колба лампы заменяется на излучающую поверхность, на которой задан тепловой поток, соответствующий мощности лампы. Для проверки корректности такого допущения рассматривается элемент симметрии (четверть) в трехмерной постановке: в центре расчетной области расположен излучатель, вокруг источника расположена контрольная поверхность радиусом 800 мм (сенсор).

Источник излучения задан в виде излучающей поверхности с тепловым потоком, излучающей в двух диапазонах длин волн – первый (I) 0...2,5 мкм и второй (II) 2,5...∞ мкм. Для второго диапазона кварцевая трубка непрозначна. Для каждого из диапазонов рассчитан средний коэффициент излучения по данным [3]: I - 0.295, II - 0.162. Для рефлектора задано коэффициент отражения 80%. Для кварцевой трубки степень черноты 0.8. Для керамического

цоколя степень черноты 0.9. Расчет излучения осуществляется с использованием метода трассировки лучей (RT) [2]. Для кварцевой трубки, отражателя и керамического цоколя считалось уравнение теплопроводности.



Рис. 1. а) Расчетная геометрия источника. б) Расчетная геометрия сенсора и плоскости симметрии. 1 – светящаяся поверхность, 2 – кварцевая трубка, 3 – керамический цоколь, 4 – отражатель, 5 – сферический сенсор, 6 – плоскости симметрии

Схема эксперимента выглядит следующим образом. Во вращающемся патроне на делительной головке расположен источник излучения. На расстоянии 800 мм от источника расположен термоэлектрический измеритель (рис 2).



Рис. 2. а) Схема измерений в продольной плоскости. б) Схема измерений в поперечной плоскости. 1 – излучатель, 2 – термоэлектрический преобразователь

Эксперимент проводился следующим образом. Источник включается на максимальной мощности в 1 кВт. В течение 3 минут стабилизировался. После чего записывались показания термоэлектрического измерителя и источник на делительной головке поворачивался на 3 град. Таким образом были собраны данные для фронтальной области источника.

На рис. 3 приведено сравнение экспериментальных данных по измерению диаграммы направленности от одиночной лампы с методом трассировки лучей.



Рис. 3. Сравнение диаграммы направленности расчета трассировкой лучей и эксперимента: (а) в продольной плоскости излучателя, (б) в поперечной плоскости

По приведенным данным можно сделать вывод о корректности проведенного эксперимента и использовать эти данные для проверки и корректировки тепловой модели ИТП.

Заключение

В настоящей работе была разработана методика численного расчета излучающих элементов имитатора тепловых потоков в постановке без полного моделирования нагревательного элемента лампы, но с геометрией близкой к реальной. Методика позволяет сократить время на проектирование имитаторов тепловых потоков под заданные параметры распределения излучения по поверхности объекта испытаний.

- [1] Д.С. Куликов, В.В. Бирюк, В.В. Моисеев, Экспериментальное исследование теплового режима трубчатой галогенной лампы, Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника. 2019. №56.
- [2] M.F.Modest., Radiative heat transfer. Second Edition. Academic Press. 2003
- [3] Излучательные свойства твердых материалов: справ. / под ред. А.Е. Шейндлина. М.: Энергия, 1974. 471 с.

Об оптимальных условиях формирования кластерных молекулярных пучков

В. Э. Художитков^{1,2}, В. В. Каляда²

¹ Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, 4/1 ² Отдел прикладной физики, Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: v.khudozhitkov@g.nsu.ru

Аннотация. Определены размеры струй аргона для использованных в исследовании сверхзвуковых сопел, а также зона, в которой влияние скиммерного взаимодействия минимально. Проведено сравнение масс-спектров, зарегистрированных на разных участках выявленной зоны с минимальным влиянием скиммерного взаимодействия и проникновения фона в струю. Выявлено, что пучок кластеров со средним размером <N> от 9 до 189 при ионизации в масс-спектрометре разваливается преимущественно на мономеры, димеры и тримеры.

Как известно пучки кластеров являются основной формой их применения. Это обусловлено тем, что кластеры обладают высокой активностью, поэтому при взаимодействии двух кластеров, как правило, образуется объединенный кластер (коагуляция). Чтобы обеспечить их доставку в область детектирования, кластеры формируются в виде пучка частиц ("молекулярного пучка").

Кластеры в виде пучков имеют различные практические применения: формирование тонких пленок при напылении кластеров на поверхность и других подобных приложениях (например, выращивание алмазоподобного углерода, аморфных углеродных пленок, пленок из поликристаллического углерода, а также углеродных нанотрубок), формирование новых различных частиц и материалов, а также в технологиях полировки поверхностей.

Формирование кластеров в пучки обеспечивается различными методами. Методы генерации кластерных пучков из газа основаны на том, что при расширении газа его температура и плотность заметно уменьшаются, а давление газа может превышать давление насыщенного пара при текущей температуре газа. Затем, когда температура газа опускается настолько, что газ переходит в состояние неравновесного пересыщения и начинается процесс конденсации кластеров. Конденсирующиеся кластеры растут со временем, однако их рост ограничен из-за расширения газа. В зависимости от выбранного газа, геометрических характеристик сопла и газодинамических параметров истекающего газа имеется возможность формирования кластированных пучков с заданным средним размером кластеров.

Целью настоящей работы является исследование того на какие осколки разваливаются кластеры со средним размером менее 200 в процессе масс-спектрометрии, а также обсуждение результатов, полученных при исследовании кластированных газовых потоков, с целью оптимизации процесса формирования пучков кластеров с заданным расчетным средним размером кластеров. Все экспериментальные данные, приведенные в данной статье, получены на газодинамическом комплексе отдела прикладной физики Новосибирского государственного университета [1-2].

В рамках данного исследования эксперименты проводились с использованием хорошо изученного газа аргона. Выбор аргона в качестве модельного газа обусловлен, тем, что он является наиболее изученным нами газом, в котором мы можем наблюдать процесс формирования кластеров. Температура газов в форкамере сопла 298 К. Вариация среднего размера кластеров $\langle N \rangle$, рассчитанного по формулам Хагены [3], может обеспечиваться как изменением давления P_0 в форкамере сопла, так и использованием сопел с различными геометрическими параметрами.

Однако, как известно интенсивность кластированного пучка $I \sim P_0 d_*^2 (P_0 - давление торможе$ $ние, d_* - диаметр критического сечения сопла) и при уменьшении P₀, регистрируемая интенсив$ ность кластированного пучка также уменьшается. Уменьшение интенсивности регистрируемого пучка приводит к уменьшению достоверности регистрируемых масс-спектров пучка. Поэтому в рамках данного исследования мы изучим возможность варьирования среднего размеракластеров в пучке за счет использования сверхзвуковых сопел с различными геометрическимипараметрами, а также оптимизируем процесс формирования кластированного пучка.

В первую очередь нами были зарегистрированы продольные профили сверхзвуковых струй аргона с целью: определить размеры струи и зону, в которой влияние скиммерного взаимодействия и проникновения фона в струю газа минимально. На Рис.1 приведен пример зарегистрированного продольного профиля сверхзвуковой струи аргона при давлении торможения $P_0=100$ кПа. Размер струи рассчитывался согласно формуле $X_L/d_*=k(P_0/P_h)^{1/2}$ [4] (здесь $k - коэффициент пропорциональности, <math>P_h - давление окружающего фона)$ и в приведенном на Рис. 1 примере $X_L \approx 91$ мм. В продольном профиле струи аргона на расстояниях сопло-скиммер от 15 до 70 мм видно повышение интенсивности регистрируемого сигнала на кластерных массах. Причём максимальная интенсивность регистрируемого сигнала наблюдается на расстояниях соплоскиммер от 30 до 60 мм. Таким образом, в дальнейшем регистрация кластеров должна происходить в пределах струи при расстоянии сопло скиммер x=30-60 мм, где можно пренебречь скиммерным взаимодействием, т.е. влиянием аппаратуры на газодинамику и кинетику изучае-мых струй.



Рис. 1. Продольный профиль сверхзвуковой струи Ar. Сверхзвуковое сопло 0,38-3,0-1,3 мм. Р₀=100 кПа. Режим измерений SEM

Далее нами были проведены эксперименты по регистрации масс-спектров на различных расстояниях сопло-скиммер и различных давлениях торможения. В частности, для сверхзвукового сопла с диаметром критического сечения $d^* = 0,38$ мм; диаметр выходного отверстия диффузора - $D_a = 1,3$ мм; длина диффузора $L_a = 3,0$ мм на расстояниях сопло-скиммер x = 30, 45 и 60 мм были зарегистрированы масс-спектры кластеров аргона во всем динамическом диапазоне массспектрометра для давлений торможения P_0 в пределах от 10 до 100 кПа. Расстояния соплоскиммер выбраны в начале, в середине и в конце обнаруженной нами зоны с максимальной интенсивностью сигнала на кластерных массах.

На основе зарегистрированных масс-спектров нами было проведено сравнение интенсивностей сигналов на кластерных массах аргона, зарегистрированных на расстояниях соплоскиммер х = 30, 45 и 60 мм. В качестве примера на Рис. 2 приведён график интенсивностей сигналов при давлении торможения $P_0=100$ кПа. Как можно заметить на Рис. 2 разница между графиками интенсивностей сигналов зарегистрированных на кластерных массах аргона для разных расстояний сопло-скиммер незначительна. Рассчитанное и приведенное на Рис. 2 среднеквадратичное отклонение растет по мере роста размера кластера и уменьшения регистрируемой интенсивности сигнала. Также стоит отметить, что при 5≤n≤12 интенсивность регистрируемого сигнала крайне мала (от 30 до 300 отн. ед.), а при n>12 сигнал не регистрируется.



Аг в зависимости от размера кластера п. Сверхзвуковое сопло 0,38-3,0-1,3 мм. Р₀=100 кПа. Режим измерений SEM

Также на основе зарегистрированных масс-спектров нами было проведено сравнение интенсивностей сигналов на кластерных массах аргона, зарегистрированных на одном расстоянии сопло-скиммер при разных давлениях торможения. В качестве примера на Рис. 3 приведен график интенсивностей сигналов зарегистрированных на кластерных массах аргона на расстоянии сопло-скиммер x = 45 мм при давлениях торможения 20, 40, 60, 80 и 100 кПа (и средних размерах кластеров <N>=9, 29, 56, 90 и 189, соответственно). Приведенные на Рис. 3 сигналы нормированы на соответствующее давление торможения. Как можно заметить наибольшая интенсивность сигнала наблюдается для давлений торможения 20 и 100 кПа. В свою очередь наименьшая интенсивность сигналов наблюдается для давлений торможения 40 и 60 кПа, кривые для которых на Рис. 3 практически совпадают друг с другом.



Рис. 3. График интенсивностей сигналов зарегистрированных на кластерных массах Ar и нормированный на соответствующие P₀ в зависимости от размера кластера n. Сверхзвуковое сопло 0,38-3,0-1,3 мм. P₀=100 кПа. Режим измерений SEM

Также из Рис.3 следует, что, несмотря на то, что при различных давлениях торможения средний размер кластеров в пучке различался, при ионизации в масс-спектрометре мы регистрируем в основном мономеры, димеры и тримеры. Все кластеры большего размер имеют интенсивность сигнала как минимум в 4 раза меньше интенсивности тримеров. Таким образом, мы можем сказать, что во всех исследуемых нами режимах кластеры в результате ионизации разваливаются преимущественно на кластеры с размерами n=1-3.

При сравнении приведенных на Рис. 4 графиков интенсивностей сигналов, зарегистрированных на кластерных массах Ar на расстояниях сопло-скиммер x = 30, 45 и 60 мм для разных сверхзвуковых сопел, можно заметить, что получающиеся графики на Рис. 4 (а) и (б) практически совпадают. С другой стороны график на Рис. 4 (в) для сопла с критическим диаметром 0,17 заметно отличается от других более низкой интенсивность и меньшим диапазоном регистрируемых кластеров аргона. Таким образом, на основе Рис. 3 и Рис. 4 можно сделать вывод, что наибольшая интенсивность сигнала наблюдается на соплах с критическим диаметром 0,38 и 0,32. Причем при давлении торможения 100 кПа наблюдается наибольшая интенсивность сигнала относительно P_0 по мономерам и димерам, а при давлении торможения 20 кПа, на кластерах размером n=3-12.



Рис. 5. Графики интенсивностей сигналов зарегистрированных на кластерных массах Ar в зависимости от размера кластера N при P₀=100 кПа на нескольких расстояниях для разных сверхзвуковых сопел: а) сверхзвуковое сопло 0,38-3,0-1,3 мм; б) сверхзвуковое сопло 0,32-3,0-1,2 мм; в) сверхзвуковое сопло 0,17-8,2-2,2 мм. P₀=100 кПа. Режим измерений SEM.

Таким образом, в данной работе определены размеры струй для использованных в исследовании сверхзвуковых сопел, а также зона, в которой влияние скиммерного взаимодействия минимально. Проведено сравнение интенсивностей сигналов на кластерных массах аргона, зарегистрированных на разных участках зоны с минимальным влиянием скиммерного взаимодействия и проникновения фона в струю, в результате которого выявлено, что разница между такими сигналами незначительна. В результате сравнения интенсивностей сигналов на кластерных массах аргона, зарегистрированных на одном расстоянии сопло-скиммер при разных давлениях торможения, мы пришли к выводу, что пучок кластеров со средним размером $\langle N \rangle$ от 9 до 189 при ионизации в масс-спектрометре разваливается преимущественно на мономеры, димеры и тримеры. Все кластеры большего размер имеют интенсивность сигнала как минимум в 4 раза меньше интенсивности тримеров. Проведено сравнение графиков интенсивностей сигналов, зарегистрированных на кластерных массах Ar на расстояниях сопло-скиммер x = 30, 45 и 60 мм для разных сверхзвуковых сопел. Выявлено что наибольшая интенсивность сигнала наблюдается на соплах с критическим диаметром 0,38 и 0,32. Причем при давлении торможения 100 кПа наблюдается наибольшая интенсивность сигнала относительно P₀ по мономерам и димерам, а при давлении торможения 20 кПа, на кластерах размером n=3-12.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Прикладная физика» физического факультета НГУ при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 22-19-00750.

- A.E. Zarvin, V.V. Kalyada, V.Zh. Madirbaev, N.G. Korobeishchikov, M.D. Khodakov, A.S. Yaskin, V.E. Khudozhitkov, S.F. Gimelshein // IEEE Transactions on Plasma Science. 2017. V. 45. No. 5. P. 819-827.
- [2] <u>https://opf.nsu.ru/ru/content/Lempus-2</u>
- [3] O.F. Hagena. Cluster ion sources (invited) // Rev. Sci. Instr. 1992. Vol. 63. pp. 2374-2379.
- [4] Ashkenas H., Sherman F.S. // Rarelield Gas Dynamics. 4th International Symposium. V. 2. N.Y.: Academic Press, 1966.

К вопросу о развитии системы метрологического обеспечения в области вакуумных измерений в настоящее время

А. А. Чернышенко

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 190005, РФ, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

E-mail: vacuum@vniim.ru

Аннотация. В статье рассматриваются вопросы, связанные с совершенствованием системы метрологического обеспечения в области вакуумных измерений в работах ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева». Изложены основные этапы и результаты теоретических и практических научно-исследовательских работ в области вакуумных измерений, проведённых в ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» за последнее время.

Прежде чем перейти к вопросам метрологического обеспечения в области вакуумных измерений, необходимо сказать, что 16 мая 2022 года исполнилось 180 лет со дня основания ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева». В этот день в Санкт-Петербурге по Указу императора Николая I было основано первое метрологическое учреждение России - Депо образцовых мер и весов. Вакуумная лаборатория была организована в институте значительно позже, в 1945 году Б.А. Остроумовым. В ней под руководством М.А. Гуляева, В.А. Рыжова и А.В. Ерюхина были создан основной набор эталонных компрессионных манометров для давлений до 10⁻⁵ мм рт.ст. и эталонных установок для измерения давлений до 10⁻¹⁰ мм рт.ст. (об этом подробно [1]). Сегодня в научно-исследовательской лаборатории государственных эталонов и научных исследований в области измерений низкого абсолютного давления и вакуума ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» продолжаются научно-исследовательские работы, направленные на дальнейшее совершенствование системы метрологического обеспечения в этих области. Их актуальность и прогрессивность обосновывается вызовами, которые ставят перед нами запросы науки, техники и технологий. Основная цель настоящей статьи – это ознакомление читателя с работами, реализуемыми в ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», направленными на развитие системы метрологического обеспечения РФ в области вакуумных измерений в координатах сегодняшних реалий и, связанных с ними, задач дня.

Проводимые ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» работы в области вакуумных измерений, прежде всего, направлены на совершенствование Государственного первичного специального эталона единицы давления для области абсолютных давлений в диапазоне $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{3}$ Па (ГЭТ 49-2016) [2]. Следует отметить, что этот эталон был подвергнут значительному совершенствованию с 2012 по 2016 годы, и в настоящий момент имеет следующие метрологические характеристики:

- диапазон измерений, Па:

 $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{3}$;

- среднее квадратическое отклонение результата измерений:

в диапазоне $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$ Па, не более 2,0 $\cdot 10^{-2}$;

в диапазоне
$$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{3}$$
 Па, не более $0,30 \cdot 10^{-2}$;

- не исключенная систематическая погрешность:

в диапазоне $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ Па, не более 2,5 · 10^{-2} ;

в диапазоне $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{3}$ Па, не более $0,30 \cdot 10^{-2}$.

Государственный первичный эталон ГЭТ 49-2016 и лаборатория вакуумных измерений участвовали в ряде международных сличений:

- ключевые международные сличения в области измерений потоков газа в вакууме (тема CCM.P-K12) [3];

- сличения национальных эталонов России и Турции в диапазоне давлений от 3·10⁻⁴ до 0,9 Па (тема СООМЕТ.М.Р-К15 [4].

Помимо упомянутых работ, другой интересной научно-исследовательской работой, в которой принимала участие лаборатория вакуумных измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», было исследование возможностей комплексирования первичных эталонов давления, которые возглавляют различные поверочные схемы, такие как ГОСТ 8.107-81 «ГСИ. Государственный специальный эталон и государственная поверочная схема для средств измерений абсолютного давления в диапазоне от 1·10⁻⁸ до 1·10³ Па»; Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 06 декабря 2019 г. № 2900 «Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерения абсолютного давления в диапазоне от 1·10⁻¹ до 10⁷ Па»; Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 июня 2018 г. № 1339 "Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений избыточного давления до 4000 МПа", которые имеют пересекающиеся диапазоны измерений, и таким образом, конкурируют между собой.

Описанные работы, послужили толчком для целого ряда научных исследований, направленных на обеспечение промышленности РФ эталонными и рабочими средствами измерений (СИ) низких абсолютных давлений и вакуума. Одними из важнейших следует рассматривать работы, направленные на создание современных отечественных СИ низких абсолютных давлений – вакуумметров. Среди них необходимо выделить следующие:

1. Разработка отечественного высокоточного деформационно-частотного вакуумметра [5].

2. Разработка отечественного первичного измерительного преобразователя вязкостного вакуумметра.

3. Разработка отечественного мембранно-емкостного вакуумметрического преобразователя компенсационного типа (МЕПК).

Заметим, что на идею первых двух разработок, натолкнули исследования возможности использования кристаллического кремния в СИ низких абсолютных давлений и вакуума. В ходе этих исследований была получена информация о возможностях микроэлектромеханических систем (МЭМС). Изучение МЭМС, таких как акселерометры и гироскопы, натолкнуло на идею о возможности создания вакуумметров нового типа, изготавливаемых с использованием технологии МЭМС.

Что касается отечественного мембранно-емкостного вакуумметрического преобразователя, то его принцип действия заключается в том, что сила, возникающая в результате давления газа на мембрану, и приводящая к ее деформации, компенсируется электростатической силой, возникающей в плоском конденсаторе, обкладками которого, является сама мембрана и специальный неподвижный электрод (компенсирующий электрод), диаметр которого равен диаметру мембраны. При этом о том, что сила давления полностью скомпенсирована электростатической силой, судят по постоянству емкости другого конденсатора, обкладками которого также является сама мембрана и второй специальный неподвижный электрод, находящийся с противоположной стороны мембраны, по сравнению с компенсирующим электродом. Зная расстояние между мембранной и компенсационным электродом, и измеряя прикладываемое напряжение, необходимое для компенсации силы давления, можно определить величину давления согласно уравнению

$$p=\frac{\varepsilon_0\varepsilon U^2}{2h^2},$$

где ε_0 - диэлектрическая постоянная;
є - диэлектрическая проницаемость газа, в вакууме равна единице;

h - расстояние между компенсирующим электродом и мембраной;

U – компенсирующие напряжение.

Данная разработка преследует несколько целей:

1. Устранение недостатков существующего МЕПК, входящего в состав ГЭТ 49-2016, который был изготовлен в 70-х – 80-х годах прошлого века и физически устарел.

2. Разработка серийного мембранно-емкостного высокоточного (эталонного) вакуумметра для обеспечения нужд промышленности РФ и импортозамещения аналогичных вакуумметров импортного производства.

В процессе разработки решался комплекс научных и технических задач, таких как:

Выбор материала мембраны и способа ее заделки. В рамках решения этой задачи рас-1. сматривались возможности изготовления мембраны монокристаллического кремния и нержавеющей стали. Преимуществами изготовления мембраны из монокристаллического кремния рассматривались, прежде всего, его механические свойства, а также то, что технология изготовления достаточно отработана и обеспечивает необходимую точность изготовления, которая важна для МЕПК, используемого в качестве первичного эталона в ГЭТ 49-2016. Однако от использования кристаллического кремния пришлось отказаться, в силу высокой стоимости работ по изготовлению, что не позволяет получить конкурентно способный вакуумметр. Поэтому было решено использовать классический материал – нержавеющую сталь. В ходе дальнейшей работы рассматривались способы крепления мембраны, такие как свободная и глухая заделка кромки мембраны, а также вид мембраны: плоская и гофрированные мембраны. Заметим, что главными условиями при этом являлись обеспечение необходимого уровня герметичности мембраны и обеспечение необходимого уровня чувствительности мембраны. Для принятия решения был изготовлен ряд мембран и выполнена их заделка различными способами (защемление, пайка, сварка). Изготовленные опытные образцы приведены на рисунке 1.



Рис. 1. Макеты мембран, изготовленные для мембранно-емкостного преобразователя (а); мембранные узлы с различными видами заделки мембран (пайка, сварка, защемление) (б)

Исследования полученных образцов определили выбор предпочтительных форм мембран и технологии их заделки. Так мембрана МЕПК, используемого в ГЭТ 49-2016 должна быть плоской, а ее заделка комбинированной с использованием сварки. В то же время, для мембран, применяемых для серийного производства вакуумметров, предпочтительнее гофрированная мембрана и свободная заделка мембраны, поскольку это дает более высокую чувствительность вакуумметра и обеспечивает более широкий диапазон измерений.

2. С учетом установленных требований к материалам мембран и способов их заделки, была разработана конструкция измерительного преобразователя компенсационного типа, приведенная на рисунке 2.



Рис. 2. Конструкция измерительного мембранно-емкостного преобразователя компенсационного типа, изображенная в виде 3D модели

Данная конструкция обеспечивает установку мембраны и компенсирующего электрода равных диаметров, в отличие от существующего МЕПК в составе ГЭТ 49-2016, что позволяет отказаться от поправки на неравенство диаметров электрода и мембраны, и, как следствие, уменьшить погрешность воспроизведения давления эталоном. Также отметим, что разработанная конструкция имеет современные присоединительные вакуумные фланцы, что позволяет интегрировать разрабатываемый МЕПК практически в любую существующую вакуумную систему.

Необходимо подчеркнуть, что сегодня, совместно с ЗАО «Тимос» идет этап изготовления разработанной конструкции МЕПК. Опытный образец планируется к выпуску в конце 2022 года. На следующий 2023 год запланированы исследования метрологических характеристик нового МЕПК.

Помимо разработок, направленных на создание отечественных вакуумметров, ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» в последнее время уделяет огромное внимание научноисследовательским работам, направленным на разработку вакуумметрических установок, предназначенных для поверки и калибровки СИ низких абсолютных давлений и вакуума.

Так в настоящее время наиболее интересной, на мой взгляд, является разработка эталонной вакуумметрической установки первого разряда для Федерального бюджетного учреждения «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в г. Москва и Московской области». Разрабатываемая установка будет иметь следующие метрологические характеристики:

Диапазон измерений, Па:

от 1·10⁻⁷ до 1·10⁵;

Пределы допускаемой относительной погрешности, в соответствии с ГОСТ 8.107-81, % от измеряемой величины:

- в диапазоне измерений от $1 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ Па ± 7 ;

- в диапазоне измерений свыше 5·10 ⁻³ до 1·10 ² Па	±5;
- в диапазоне измерений свыше $1 \cdot 10^2$ до $1 \cdot 10^5$ Па	±(3-2).
Пределы допускаемой абсолютной погрешности	измерений в соответствии с Приказом №
2900, Па:	

в диапазоне измерений от 0,2 до 1 кПа	\pm (10-30);
в диапазоне измерений свыше 1 до 10 кПа	$\pm 20;$
в диапазоне измерений свыше 10 до 100 кПа	± 50.

Существенным отличием разрабатываемой модели от эксплуатируемых в настоящее время в РФ установок является реализация нескольких методов измерений давления, в том числе абсолютных, таких как метод статического расширения [6], метод динамического расширения [7] и метод непосредственного сличения. Так в составе установки предусмотрен отдельный модуль – задатчик давления, который предназначен для реализации метода статического расширения. При помощи этого модуля осуществляется воспроизведение давления в диапазоне от 10⁻¹ Па до 10³ Па.

Воспроизведение давления методом динамического расширения планируется осуществлять при помощи задатчика потока газа в вакууме [8] и диафрагмы диаметром 10 мм, интегрированных в разрабатываемую установку.

Аналогичную эталонную вакуумметрическую установку ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» разрабатывает сегодня и для Республиканского унитарного предприятия «Белорусский государственный институт метрологии» (БелГИМ).

Стоит обратить внимание читателя на то, что все перечисленные разрабатываемые установки практически полностью, за исключением высоковакуумных эталонных вакуумметров и части электронных компонентов, будут изготовлены из отечественных комплектующих. Плановый срок завершения работ по их разработке и изготовлению - 2023 год.

Заметим, что реализация в конструкции установок различных измерительных модулей, позволяющих реализовать разные методы измерений низких абсолютных давлений, а также высокотехнологичность и наукоёмкость разрабатываемых эталонных установок, повлекли за собой необходимость автоматизации отдельных процедур, таких как создание и поддержание давления. Подлежат автоматизации непосредственно поверка в соответствии с различными методиками, самодиагностика, регистрация результатов измерений, обучение персонала и других. В рамках решения задач по автоматизации, ФГУП «ВНИИ им. Д.И. Менделеева» сформировалась эвристичная концепция «Эталон на столе», которая подтолкнула к идее разработки программно-аппаратного комплекса (ПАК), предназначенного для расширения охвата метрологической сети в области вакуумных измерений.

В основу предложенной концепции легли такие требования к эталонам, как доступность, универсальность, интеллектуальность и компактность. В рамках реализации такого «эталона на столе» для области вакуумных измерений были проведены исследования, которые позволили разработать Универсальный интеллектуальный транспортируемый эталон модульного типа для поверки и калибровки средств измерений низких абсолютных давлений и вакуума [9].

Сегодня в рамках реализации концепции с удовлетворением могу уточнить, что опытный образец ПАК реализован (об этом подробно [10]). Комплекс состоит из: блока управления (БУ); регулятора расхода газа; датчиков для измерения условий окружающей среды; WiFi модуля для передачи измерительных данных в интернет облако хранения; программного обеспечение (ПО) для персонального компьютера (ПК) «Калибровка вакуумметров. 2310-1-2020», предназначенное для автоматизации процедур поверки, калибровки и регистрации результатов измерений; ПО «Поверка SVM-211 v.1.0», предназначенное для обучения поверителей на месте эксплуатации эталона; ПО «Условия окружающей среды», предназначенное для регистрации условий окружающей среды.

Отметим, что разработанный ПАК позволяет реализовать следующие процедуры, связанные с поверкой и калибровкой средств измерений:

1. Проводить автоматическую поверку и калибровку СИ низких абсолютных давлений и вакуума в соответствии с различными методиками, а также задавать необходимые величины давлений в измерительной камере эталона в произвольном порядке.

2. Проводить обучение метрологов процедурам поверки и калибровки, а также эксплуатации эталона, как в режиме виртуального тренажера, когда поверитель обучается не притрагиваясь к «железу» - эталону, во избежание его поломки, в силу отсутствия опыта, а выполняет процедуру поверки виртуально на дисплее ПК, тем самым изучая и отрабатывая порядок поверки до автоматизма, так и в режиме реального тренажера, когда поверитель обучается непосредственно в привязке к «железу» - эталону, а ПО подсказывает порядок действий обучающемуся, а также осуществляет их контроль и блокировку, в случае ошибок поверителя.

3. Проводить мониторинг условий окружающей среды и других параметров в лаборатории вакуумных измерений в круглосуточном режиме, причем данные мониторинга сохраняются, как на жестком диске ПК, так и в облачном хранилище, что позволяет просматривать их практически из любой точки мира.

В заключение полагаю необходимым привлечь внимание к работам, направленным на развитие системы метрологического обеспечения в области вакуумных измерений в условиях новых подходов к определению основных единиц измерения физических величин, таких, как единица массы – килограмм. Они обоснованы глобальными трансформациями международной системы метрологического обеспечения. Новые определения основных единиц теперь опираются на основные фундаментальные константы. Это, в свою очередь, означает, что эталоны и средства измерений, которые опираются на фундаментальные константы, становятся предпочтительными, а на языке метрологов – первичными, в том числе и эталоны производных единиц системы СИ, такие, как эталоны в области вакуумных измерений давлений. Произошедшая трансформация Международной системы единиц ставит ряд вопросов перед международным метрологическим сообществом: «А что изменится для метрологов, работающих на местах?», «Что будет с производными единицами, такими как давление, сила и другими?» и т.д. И конечно важен анализ изменений, которые возможны в ближайшей перспективе в области вакуумных измерений, учёт их для выбора направлений развития в данной области измерений. С целью найти ответы на эти вопросы во ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» были проведены исследования процессов и тенденций перемен, происходящих в области измерений давлений и вакуума (об этом подробно [11, 12]).

Другими целями исследований были:

1. Формирование состава комплекса первичных эталонов передовых стран в области измерений давлений.

2. Выявление работ по совершенствованию комплексов первичных эталонов в области измерений давлений, ведущихся в рамках переопределения основных единиц СИ.

3. Сопоставление состава комплекса первичных эталонов в области вакуумных измерений РФ и работ по их совершенствованию, ведущихся в рамках переопределения основных единиц с аналогичными зарубежными работами и комплексами.

В ходе исследований было выявлено, что в области измерений давлений и вакуума, среди существующих классических эталонов появляются новейшие эталоны давления [13, 14, 15, 16], которые имеют ряд существенных отличий от классических, таких как:

1. Методы и принципы воспроизведения единицы давления новейших эталонов опираются непосредственно на фундаментальные физические константы. В изученных публикациях описаны эталоны, обеспечивающие методы воспроизведения давлений на основе рефракции света, которые опираются на зависимость коэффициента преломления газа от давления; на основе измерения диэлектрической проницаемости, в основе которых лежит зависимость диэлектрической проницаемости газа от давления; на основе поведения холодных атомов в магнитной ловушке, в основу метода измерений, которых положена зависимость скорости релаксации холодных атомов при столкновении с молекулами газа. 2. Мировое сообщество метрологов, инициировавшее переопределение основных единиц СИ, направляет свои усилия на разработку и создание новейших эталонов.

3. Разрабатываемые новейшие эталоны давлений охватывают практически весь диапазон измеряемых давлений.

В результате исследований была построена структурно-иерархическая схема комплекса первичных эталонов давления передовых стран, учитывающая первичность эталонов, опирающихся на воспроизведение давлений через основные фундаментальные константы, и, которая существенно отличается от классической структурно-иерархической схемы прежде всего тем, что ряд первичных эталонов, таких как грузопоршневые манометры, *U*-образные манометры, деформационные средства измерений и другие из статуса первичных переходят в статус вторичных эталонов. И наоборот, ряд эталонов, которые имели в классической схеме статус вторичных, приобретают статус первичных, например, емкостные манометры (вакуумметры), эталоны потока газа в вакууме.

Построенная схема позволяет говорить о том, что переопределение основных единиц может кардинально изменить систему метрологического обеспечения в области вакуумных измерений.

Следует сказать, что, к сожалению, в настоящее времени в РФ не ведутся практические работы, нацеленные на создание новейших эталонов в области вакуумных измерений, опирающихся на основные фундаментальные константы. В дальнейшем, в связи с трансформацией Международной системы единиц – это может привести РФ к отставанию и потере независимости в области вакуумных измерений. Для того, чтобы этого не произошло, в ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» планируется в ближайшие годы проведение ряда теоретических и практических исследований, направленных на изучение перспектив и возможностей создания новейших эталонов в области вакуумных измерений.

Литература

- Труды метрологических институтов СССР. Вып.76(136): Научно-исследовательские работы в области метрологии/Всесоюз. науч.-исслед. ин-т метрологии им. Д.И. Менделееева 1965.
- [2] Gorobei V N, Izrailov E K, Kuvandykov R E, Fomin D M, Chernyshenko A A 2018 New state primary standard GET 49-2016 of reproduction pressure unit in range 10⁻⁶-10³ Pa *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 387 conference 1.
- [3] Jousten K, Arai K, Becker U, Bodnar O, Boineau F, Fedchak J A, Gorobey V, Wu Jian, Mari D, Mohan P, Setina J, Vičar M, Yu Hong Yan 2013 Draft B report Results and evaluation of key comparison CCM.P-K12 for very low helium flow rates (leak rates) *Metrologia* 50.
- [4] Kangi R, Elkatmis A, Gorobei V N, Chernyshenko A A 2019 The preliminary results of the regional key comparison COOMET.M.P-K15 in the pressure range from 0.3 mPa to 0.9 Pa *Journal of Physics Conference Series* 1313(1):012027, DOI:10.1088/1742-6596/1313/1/012027.
- [5] Кувандыков Р Э, Чернышенко А А 2021 Некоторые особенности разработки деформационно-частотного вакуумметра для измерения низкого абсолютного давления, Труды 28-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «ВАКУУМНАЯ ТЕХНИКА и ТЕХНОЛОГИИ – 2021», с. 80-5.
- [6] Горобей В Н, Чернышенко А А 2017 Метод статического расширения на основе мембранно-емкостного вакуумметра. Вакуумная техника и технологии – 2017: труды 24-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. 6 июня – 8 июня 2017 г. / под ред. д-ра техн. наук А. А. Лисенкова. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2017. С. 67-9.
- [7] Фомин Д М, Чернышенко А А 2017 Вакуумметрическая редукционная установка для государственного первичного специального эталона единицы абсолютного давления в диапазоне 1·10⁻⁶ - 1·10³ Па. Вакуумная техника, материалы и технология. Материалы

XII международной научно-технической конференции. Под редакцией доктора технических наук, профессора С.Б. Нестерова. с. 67-71.

- [8] Чернышенко А А 2021 К вопросу о системе метрологического обеспечения Российской Федерации в области измерений потоков газов в вакууме и перспективах ее развития. Труды 28-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Вакуумная техника и технологии – 2021» с. 128-33.
- [9] Сенатов Д Е, Чернышенко А А 2022 Универсальный интеллектуальный транспортируемый эталон модульного типа для поверки и калибровки средств измерений низких абсолютных давлений и вакуума. Сборник докладов 47-й научно-технической конференции молодых ученых и специалистов военных метрологов «Актуальные задачи военной метрологии» с. 253-7.
- [10] Кувандыков Р Э, Чернышенко А А 2021 Модернизация программно-аппаратного комплекса отдела государственных эталонов в области измерения давления для проведения калибровки вакуумметров и разработка поверочного тренажера. Труды 28-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Вакуумная техника и технологии – 2021» с. 73-9.
- [11] Чернышенко А А 2019 Современное состояние и перспективы развития эталонной базы в области измерений низких абсолютных давлений и вакуума. Труды 26-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Вакуумная техника и технологии – 2019». СПб.: СПбГЭТУ «ЛЭТИ» 59-63.
- [12] Чернышенко А А 2020 Трансформация системы метрологического обеспечения в области измерений давлений и вакуума. Труды 27-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. 27–29 октября 2020 г./ под ред. Д. К. Кострина и С. А. Марцынюкова. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ» 8-10.
- [13] Moldover M R 1998 Can a Pressure Standard be Based on Capacitance Measurements? *Journal* of Research of the National Institute of Standards and Technology. **103(2)** 167-175.
- [14] Jousten K, Hendricks J, Barker D, Douglas K, Eckel S, Egan P, Fedchak J, Flügge J, Gaiser C, Olson D, Ricker J, Rubin T, Sabuga W, Scherschligt J, Schödel R, Sterr U, Stone J, Strouse G 2017 *Perspectives for a new realization of the pascal by optical methods // Metrologia*. 54(6) 146-61.
- [15] Scherschligt J, Fedchak J A, Barker D S, Eckel S, Klimov N, Makrides C, Tiesinga E Development of a new UHV/XHV pressure standard (Cold Atom Vacuum Standard) // Metrologia. 54(6). 125-32.
- [16] Gaiser C, Fellmuth B, Sabuga W 2020 Primary gas-pressure standard from electrical measurements and thermophysical ab initio calculations // *Nature Physics*. **16**. 177-80.

Исследования распределения магнитного поля в демпфере на основе многослойного магнитореологического эластомера для вакуумного оборудования

А. К. Шагимуратова, А. М. Базиненков

Московский Государственный Технический Университет имени Н.Э. Баумана, 105005, Москва, Россия

E-mail: alina_shagimuratova@icloud.com

Аннотация. Виброизоляция – это один из методов вибрационной защиты. Объектом работы является демпфер на основе многослойного магнитореологического эластомера. Целью работы является исследование распределения магнитной индукции в магнитореологическом демпфере.

Современные сканирующие зондовые микроскопы позволяют получить цифровое трехмерное изображение атомарной решетки, живой клетки, интегральной микросхемы, структуры полимера, провести измерение элементов структуры поверхности образца, определить механические (сила трения, адгезия, жесткость, эластичность), электрические (потенциал, проводимость) и магнитные (распределение намагниченности) свойства поверхности с пространственным разрешением в доли нанометра.

Сканирующий туннельный микроскоп – предназначен для анализа рельефа проводящих поверхностей с высоким пространственным разрешением. Принцип работы методики основан на возникновении туннельного тока при подаче потенциала на иглу, подведенную на расстояние нескольких ангстрем от образца [1].

Для корректной работы указанных микроскопов необходима качественная система виброизоляции с малым коэффициентом передачи амплитуды вибраций до 0,01 в широком частотном диапазоне от 0,5 до 200 Гц. Одним из перспективных вариантов реализации активной виброизоляции является использование в системе магнитореологического (МР) эластомера (МРЭ), который представляет собой силиконовую матрицу, с распределенными микрометровыми частицами магнитомягкого материала. Одним из таких устройств является разработанная на кафедре МТ11 МГТУ им. Н.Э. Баумана платформа виброизоляции.

Платформа виброизоляции (рисунок 1) состоит из верхней плиты, нижней плиты, четырёх демпферов на основе многослойного МР демпфера, датчиков виброускорения и гранитного основания.

Основание платформы изготавливают из гранита, так как он обладает высокой плотностью и твердостью, что позволяет гасить часть вибраций высоких частот в пассивном режиме.

Внешние вибрации передаются к гранитному основанию. Часть вибраций поглощается из-за большой массы основания. Оставшиеся вибрации передаются на композитный МРЭ, где часть частот пассивно гасится за счет вязкостно-упругих свойств силиконовой матрицы. Вертикальные вибрации регистрируются акселерометрами, и передаются в виде аналогового сигнала в блок управления, который задает управляющий ток, подаваемый на катушки МР демпферов, тем самым создавая перемещения в противофазе с внешними возмущениями.

Технические характеристики платформы виброизоляции:

- Диапазон перемещений – 2 мм

- Нагрузочная способность до 200кг
- Рабочий ток от 1 до 2A
- Пассивная виброизоляция на частотах выше 100 Гц
- Активная виброизоляция в диапазоне от 5 до 100 Гц
- Позиционирование с точностью 1 мкм[2].

Основным элементом платформы виброизоляции является МР демпфер.



Рис. 1. Модель платформы 1 – верхняя плита, 2 – демпфер, 3 – нижняя плита, 4 – гранитное основание, 5 – датчики виброускорения

Магнитореологический демпфер (рисунок 2) состоит из нижнего фланца, корпуса, верхнего фланца, катушки, многослойного МР композита, магнита и системы охлаждения.



Рис. 2. Магнитореологический демпфер 1 – верхний фланец, 2 – нижний фланец, 3 – корпус, 4 – каркас катушки, 5 – МРЭ композит, 6 – магнит, 7 – радиатор,8 – тепловая трубка,9 – катушка

При подаче тока на катушку индуктивности, он пронизывает магнитопровод, ось симметрии катушки и многослойный МР композит. От направления течения тока через катушку зависит направление магнитного поля, а от его направления зависит, будет притягивать постоянный магнит МР композит или наоборот отталкивать. От этого зависит перемещение крышки МР демпфера, на которой установлен объект. Из-за длительной подачи происходит перегрев катушки, эту проблему решает спроектированная система охлаждения. При нагреве катушки тепловые трубки нагреваются и поднимают пар до верхней части трубки и происходит передача тепла. Отдав тепло в радиатор, он отводит тепло в атмосферу.

Основным элементом МР демпфера является многослойный магнитореологический композит, который состоит из чередующихся стальных пластин и магнитореологических эластомеров. Благодаря такой структуре МР демпфер может выдерживать до 50 кг веса объекта.

Необходимо исследовать распределение магнитной индукции в конструкции по секущей линии вдоль оси демпфера, так какключевое влияние на характеристики основного элемента демпфера, МРЭ, оказывает величина внешнего магнитного поля, создаваемого катушкой.

Для исследования характера распределения магнитного поля в магнитореологическом демпфере был произведен ее магнитный расчет методом конечных элементов в программе Comsol Multiphysics. Данный расчет необходим для того чтобы определить, какое магнитное поля создает электромагнитная катушка, а также выявить характер распределения магнитной индукции в МРЭ.

Упрощенная 2D модель магнитореологического демпфера была импортирована в Comsol. Материал магнитопроводов – сталь 20, для расчета выбран наиболее близкий зарубежный аналог этого материала – низкоуглеродистая сталь 1020. Для расчета модель разбита на конечные элементы в форме тетраэдров разных размеров в диапазоне от 0,2 до 4,0 мм.

По разработанной расчетной модели проведен расчёт методом конечных элементов, с помощью которого была получена диаграмма распределения радиальной составляющей магнитной индукции в оснастке в виде цветовой диаграммы (рисунок 3).



Рис. 3. Диаграмма распределения радиальной составляющей магнитной индукции (Тл) в МР демпфере

Магнитные и реологические свойства МРЭ в большей степени определяются магнитным полем.

Наибольшая величина магнитной индукции предсказуемо достигается в сечении в центре катушки, в магнитопроводе происходят незначительные потери магнитного потока.

Таким образом, прецизионное вакуумное исследовательское оборудование, способное измерять поверхность на атомарном уровне, нуждается в эффективной системе виброизоляции. Перспективной альтернативой существующим системам вибрационной защиты являются устройства на основе МРЭ, за счет возможности управлять его реологическими свойствами и деформации за счет внешнего магнитного поля. Увеличение нагрузочной способности устройства на основе МРЭ может быть достигнуто за счет многослойной структуры полимера. Проведенный расчет МР демпфера показал, что максимальная магнитная индукция внешнего поля, создаваемая в МРЭ при существующей электромагнитной системе достигает 0,45 Тл, что позволяет обеспечить заявленные характеристики устройства.



Рис. 4. Изменение магнитной индукции вдоль оси демпфера

Литература

- [1] Микроскопы зондовые сканирующие [Электронный pecypc]. –URL: https://www.diam.ru/catalog/lab/mikroskopy/mikroskopy-zondovye-skaniruyushie/ (дата обращения 01.05.2022).
- [2] Bazinenkov, A.M., Makeev, I.V., Rotari, A.P., Ivanova, D.A. Estimation of the position error of the magnetorheological elastomers active vibration control platform for precision vacuum equipment //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 387 (1) 2018, 012006. DOI: 10.1088/1757-899X/387/1/012006.

Особенности формообразования микроструй жидкости в вакууме

А. С. Яскин, В. В. Каляда, К. А. Дубровин, В. Э. Художитков

Отдел прикладной физики, Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, Россия.

E-mail: yas@nsu.ru

Аннотация. Рассмотрены особенности формообразования вертикальных и горизонтальных микроструй жидкости в сильно разреженной среде. Описано аномальное поведение микроструй перегретой жидкости в вакууме: образование криволинейных струй, не связанных с внешними воздействиями, восходящее течение жидкости против силы тяжести при горизонтальном течении, бифуркации течения с образованием многоструйных парожидкостных течений.

Аварийные ситуации, связанные с образованием течи трубопроводов с жидкостями, является источником потенциальной опасности. Истечение (выброс) летучих жидкостей в среду с давлением значительно более низким, чем давление насыщения жидкости при температуре истечения, ведет к интенсивному тепловыделению, сопровождается резким изменением фазы, которое может привести к паровому взрыву и ударным волнам в трубопроводе, нарушающих работу гидравлической системы. Знание и понимание механизмов, связанных с этими выбросами, формообразования парожидкостных потоков важно для предотвращения этих последствий и минимизации их воздействия на систему.

В работе анализируются особенности формообразования микроструй этанола в вакууме. Исследовалось стационарное струйное истечение перегретой жидкости из капилляров и отверстий.

Эксперименты выполнены на газодинамическом стенде ЛЭМПУС-2 [1]. Откачная система установки обеспечивала разрежение в камере расширения диаметром 700 мм длиной 1200 мм (объем 460 л) в диапазоне 0.1 – 1000 Па, которое поддерживалось постоянным в соответствии с программой эксперимента в процессе истечения жидкости. Микроструи жидкости наблюдались и фотографировались через оптическое окно камеры расширения. Протяженность области наблюдения по вертикали и горизонтали составляла 300 мм. Позиционирование соплового блока в камере расширения осуществлялось координатным устройством. Съемка производилась камерой NIKON D7200 с объективом Nikon 40mm f/2.8G Micro. Вертикальные микроструи истекали сверху вниз из стального капилляра с внутренним диаметром 0.4 мм. Горизонтальные микроструи истекали из сопел с отверстиями диаметром 0.17 и 0.29 мм. Избыточное давление в резервуаре с этанолом (в диапазоне 10 - 100 кПа) поддерживалось постоянным во время истечения жидкости и контролировалось мановакууметром с погрешностью 1%. Температура соплового блока измерялась термометром сопротивления с разрешением 0.1 К и могла варьироваться нагревателем блока в пределах от 295 до 350 К. Температура T₀ жидкости в сосуде контролировалась цифровым термометром сопротивления с погрешностью 0.1 К. Исследованы азеотропная смесь этанола (95,6 % (мас)) с водой (температура кипения 351.15 К) и пропиленгликоль (марки ХЧ).

Форма стационарных вертикальных струй этанола (рис. 1а) в атмосфере и вязкого пропиленгликоля при температуре 295 К (рис. 1г), истекающих из капилляра, находится в хорошем согласии с известными данными [2]. Струи невязкого этанола являются прямолинейными, поверхность которых возмущена аэродинамическим воздействием среды, разрушающим струю и



Рис. 1. Истечение этанола (а, б, в, е), пропиленгликоля (г, д) в атмосферу (а), в разреженную среду с давлением $P_h = 640 \text{ Па}$ (б, е); 2 Па (в); 0,5 Па (г, д). Перепад давления на капилляре $\Delta P_0 = 100 \text{ кПа}$. Температура жидкости $T_0 = 295 \text{ K}$ (а, б, в, г, е); 353 К (д). Диаметр капилляра $d_a = 170 \text{ мкм}$

вызывающим ее распад на капли (рис. 1). Вязкий пропиленгликоль при истечении разбивается на капли силами поверхностного натяжения. Отрезками белого цвета на рисунке отмечен масштаб 20 мм.

Форма наблюдаемых стационарных струйных течений этанола в вакууме существенно отли-



Рис. 2. Струи жидкости с мгновенным испарением [3]: type 1 – неразрушенная (нераздробленная), type 2 – частично разрушенная (раздробленная), type 3 – поэтапное разрушение, type 4 – мгновенно испарившаяся

чается от описываемой в литературе формы импульсных струй в разреженной среде [3,4] и атмосфере. Некоторые из описанных типичных форм импульсных струй перегретой (с мгновенным испарением) жидкости в атмосфере и вакууме [4-6] показаны на рисунке 2 [3]. Вертикальные струи этанола и пропиленгликоля по характеру течения близки к течениям типа 1, 2, 3 (рис. 2) и могут наблюдаться в ряде случае в форме Характерной разреженной типа 4. В среде особенностью наблюдаемых струй жидкости является изогнутая форма, зависящая от температуры и вязкости, и незначительно - от давления окружающей среды (рис. 1б и 1в, а также рис. 3). В сравнении с этанолом влияние вязкости наглядно проявилось в характере И форме течения пропиленгликоля, обладающего высокой вязкостью и низким давлением паров насыщения при стандартной температуре: наблюдается капельное течение пропиленгликоля. С повышением температуры до 320 К течение становится непрерывным, неустойчивым И криволинейным (рис. 1д).

При истечении этанола из стального капилляра на конце капилляра, благодаря эффекту смачивания жидкостью материала капилляра, образуется подвижная капля (рис. 16, 1е). Образовавшаяся капля увеличива-

ется в размере в процессе истечения жидкости из-за конденсации пара или натекания жидкости вдоль поверхности. Зародившись вблизи конца, капля затем поднимается по капилляру вверх. В дальнейшем, достигнув критического размера, капля может стечь вниз или сорваться в сто-

рону от капилляра. Удержание капли на капилляре вдали от конца свидетельствует о наличии парогазового потока, направленного вверх вдоль капилляра. Наличие такого потока подтверждается также срывом капли с капилляра в сторону от него или разбрызгиванием (рис. 1е). В некоторых случаях движение капли при срыве направлено в сторону и вверх. Срыву капли может предшествовать аэродинамическое возмущение ее поверхности. Давление, создаваемое парогазовым потоком этанола вблизи капилляра, достигает по оценке 25÷35 Па. При истечении пропиленгликоля из стального капилляра также наблюдается образование капли на конце капилляра. Образующаяся капля отличается малой подвижностью и стабильностью формы, что обусловлено более высокой вязкостью пропиленгликоля и низким давлением насыщенного пара при температуре эксперимента.

Горизонтальные струи этанола отличаются высокой изменчивостью криволинейной формы потока и его ориентации. Струя этанола может быть ориентирована вверх против силы тяжести (рис. 3). Криволинейная форма потока жидкости может формироваться постепенно или скачкообразно, как показано на рис. 3, с резким изломом течения потока. Скачкообразному изменению формы обычно предшествует яркая область струи в виде точки или короткой протяженной области. Микроструя на рис. 3 резко изменила направление своего движения без внешних воздействий.



Рис. 3. Горизонтальная микроструя этанола. Перепад давления $\Delta P_0 = 100$ кПа, давление разреженной среды $P_h = 0.7$ Па. Температура этанола $T_0 = 300$ К. Диаметр сопла $d_a = 170$ мкм

Наблюдается также более сложные течения с распадом (бифуркацией) струи этанола на два, три и более парожидкостных потоков, испытывающие самопроизвольные превращения с усложнением течения.



(a)

(б)

Рис. 4. Бифуркация микроструи этанола на различных этапах развития. Перепад давления ΔP_0 =100 кПа, давление разреженной среды P_h =3.5 Па. Температура этанола T_0 = 305 К. Диаметр сопла d_a = 290 мкм

Это явление бифуркации иллюстрируется на рис. 4. На изображениях прямолинейная микроструя внезапно распадается на два, три потока (рис. 4a, 4б), которые далее могут образовать конусообразные двухфазные течения. Образовавшиеся потоки начинаются с яркой стержневой области в начале потока, которая разрушается с выбросом пара и капель этанола в направлении движения, создавая конус течения. Этот процесс хорошо виден на (рис. 4б). В точке бифуркации наблюдаются три утолщенные стержневые области, ориентированные по направлениям вновь образованных потоков и подверженные интенсивному разрушению.



Рис. 5. Взрывной распад микроструи этанола при низком перепаде давления $\Delta P_0 = 22 \text{ к}\Pi a$ и низком давлении окружающего пространства $P_h = 0.12 \Pi a$. Температура этанола $T_0 = 295 \text{ K}$. Диаметр сопла $d_a = 120 \text{ мкм}$

Среди необычных свойств следует также отметить взрывной распад струйного течения. Дальнейшее снижение фонового давления (более глубокий вакуум) делает струю более неустойчивой с частыми изменениями формы и направления течения (рис. 5). Наблюдается образование расходящегося потока в виде воронки. При взрывном разрушении ИЗ основания воронки, по видимому, выбрасываются струи пара вдоль образующих конуса с углом при вершине, близким к 180°.

В работе рассмотрены особенности формирования вертикальных и горизонтальных микроструй этанола в метастабильном состоянии и особенности истечения струй в вакуум. Описано аномальное поведение перегретых микроструй в вакууме: образование криволинейных струй, не связанных с внешними воздействиями, восходящее течение жидкости против силы тяжести при горизонтальном течении, бифурка-

ции течения с образованием многоструйных парожидкостных течений. Эффекты в динамике истечения метастабильного этанола, разрушении струйного течения, по мнению авторов, связаны с воздействием барокапиллярной неустойчивости на поверхность перегретых микроструй в состоянии перегрева, а также реактивным действием истекающего из каверн поверхности испаряющегося этанола. В процессах взрывного разрушения струй этанола возможно также участие гетерогенных центров парообразования, формирующихся из кавитационных пузырьков, генерируемых при истечении этанола из отверстия в вакуум.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Прикладная физика» физического факультета НГУ при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-19-00750.

Литература

- Zarvin A E, Kalyada V V, Madirbaev V Zh, Korobeishchikov N G, Khodakov M D, Yaskin A S, Khudozhitkov V E, Gimelshein S F 2017 *IEEE Transactions on Plasma Science* 45 819–27
- [2] Витман Л А, Кацнельсон Б Д, Палеев И И 1962 *Распыливание жидкости форсунками* (Москва, ГЭИ) 265
- [3] Kurschat T H, Chaves H, Meier G E A 1992 J. Fluid. Mech. 236 43–59
- [4] Павлов П А, Исаев О А 1984 Теплофизика высоких температур 22 745–52
- [5] Erasmus M P, Akira T and Yujiro H 1994 JSME International Journal B 37 313–21
- [6] Polanco G, Holdø A E, Munday G 2010 J. Hazard. Mater. 173 2-18

Контроль герметичности

Определение потока газовыделения магнитоактивного эластомера

Д. А. Иванова¹, А. М. Базиненков², В. С. Щербакова², В. П. Михайлов²

¹ Московский Государственный Технический Университет имени Н.Э. Баумана, 105005, Москва, Россия/ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, Москва, Россия

² Московский Государственный Технический Университет имени Н.Э. Баумана, 105005, Москва, Россия

E-mail: Ivanova_D_A@bk.ru

Аннотация. Магнитореологический эластомер является перспективным интеллектуальным материалов для применения в составе системы виброизоляции внутри вакуумной камеры, однако вакуумные характеристики материала на сегодняшний день не изучены. Методика и оборудование для исследования газовыделения материалов не является стандартизованным, в работе предложена схема установки, основанная на методах известной проводимости и методе накопления газа.

Вибрация – это движение точки или механической системы, при котором происходит процесс поочередного возрастания и убывания обычно во времени значений какой-либо величины. Вибрации ежедневное воспринимаются человеком и высокотехнологическим оборудованием, влияют на точность и качество проводимых испытаний и измерений [1]. С целью повышения производительности и надежность вакуумного технологического оборудования существуют системы защиты – платформы активной виброизоляции. Один из образцов такой платформы разрабатывается в лаборатории кафедры МТ11 МГТУ им. Н.Э. Баумана. Рабочим телом такой системы является магнитоактивный эластомер, механические характеристики которого достаточно широко исследованы, а вакуумные на сегодняшний день не изучены.

Большинство процессов микро и наноэлектроники, проводимых в вакууме, требуют повышения точности и минимизации влияния факторов, ухудшающих качество проводимых процессов. Одним их таких факторов является выделение газов из материалов элементов внутрикамерной арматуры.

Для определения характера влияния газовыделения на качество проводимых процессов, необходимо исследование количества выделяющихся газов и их состав. На сегодняшний день технологический процесс исследования газовыделения материалов не является стандартизованным [2]. Существует несколько лабораторных методов исследования газовыделения материалов, наиболее распространенными являются – метод известной проводимости трубопровода и метод накопления (метод изотермического расширения), а также масс-спектральный и метод потери массы (NASA) [3].

Наиболее простым методом для реализации установки и проведения исследования является метод накопления газа. При этом о количестве выделявшихся газов можно судить по увеличению давления в известном по величине объеме, изолированном от откачной системы. Однако в данном методе важно учитывать поток газов с поверхности и толщи элементов вакуумного объема, который является не стационарным.

Метод известной проводимости удобен для небольших экспериментальных установок, где существует возможность откачки системы с использованием диафрагмы – проводимость которой известна. В этом методе используются непрерывная откачка объема, в которой необходимо

определить газовыделение. При наличии заметного газовыделения из образца в системе будет повышаться давление даже при непрерывной откачке, т.к. количество выделившихся в единицу времени газов будет превышать, количество газов, удаляемых насосом через трубопровод, на концах которого устанавливается разность давлений в соответствии с проводимостью диафрагмы.

Масс-спектрометрический метод может применяться со всеми видами исследования, массспектрометр позволяет определить массовый состав выделившегося газа и его количество в данный момент времени, но не позволяет оценить общее количество газа в объеме, оценить газовыделение с поверхности и толщи камеры и внутрикамерной оснастки.

Наиболее сложный в реализации метод применяется в НИИ Центр космических полетов им. Годдарда. Количество выделявшегося газа определяется как разность массы испытуемого образца до и после процесса обезгаживания, а также по изменению массы коллектора (медная пластинка), на поверхности которого осаждались выделяемые газы. Точность результатов, полученных данным способом достаточно низкая.

Для исследования вакуумных характеристик магнитоактивного эластомера была реализована система аналогично метода известной проводимости. Эксперимент проводился в рамках лаборатории НПК АО «Плутон», на откачном посту штенгельной откачки (рисунок 1).



Рис. 1. Камера для исследования МРЭ на откачном посту НПК АО «Плутон»

Эксперимент проводился следующим образом – образец размещался в вакуумной камере, производилась откачка до давления $1 \cdot 10^{-7}$ Topp, после чего осуществлялся нагрев до заданной температуры (100 C) в течение 15 минут и выдержка при нагреве, с откаченной откачной системой. С помощью вакуумметра, установленного в начале откачной системы, фиксировалось суммарное давление в камере (рисунок 2), масс-спектрометр регистрировал парциальные давления 13 наиболее часто встречающихся газов (рисунок 3).







Рис. 3. Графии парциальные давления газов при прогреве до 100 °С и выдержке

Данный метод позволяет оценить массовый состав выделяющихся газов, однако суммарное давление в камере в каждый момент времен ниже суммарного давления рассмотренных газов.

С целью определения потока газовыделения был реализован метод накопления газа в рамках лаборатории кафедры МТ11 МГТУ им. Н.Э. Баумана. Для выявления зависимости давления от времени в процессе откачки проведено два цикла испытаний. Проведена откачка вакуумной камеры в течение 1,5 часов. После чего, в вакуумном объеме размещен испытуемый образец и проведен аналогичный цикл откачки длительностью 1,5 часа (рисунок 4).

Графики зависимости, начинаемые с одного значения давления (рисунок 5), говорят об одинаковой тенденции – график кривой откачки камеры с образцом проходит ниже графика откачки пустой камеры. Для получения качественных результатов необходимо проведение нескольких циклов более длительной откачки, что позволить добиться повторяемости.





Рис. 4. Графики зависимости давления от времени в течение 1,5 ч пустой камеры и камеры с образцом



Так как методика и оборудование для проведения исследований газовыделения материалов, в том числе полимерных, не является стандартизованной, была предложена схема реализации установки на основе метода накопления газа (рисунок 6 и 7). Установка содержит три вакуумные камеры, две идентичные рабочие и одну – расширительную. Одна из камер используется для размещения испытуемого образца, вторая камера, без испытуемого образца, при исследованиях берется как эталонная. После каждого цикла обезгаживания состав и интенсивность газов, выделяющихся с поверхности и толщи элементов камеры различен, для снижения погрешности определения типов газов и интенсивности их выхода при каждом цикле экспериментов планируется определять поток газовыделения из пустой камеры. Наличие двух камер позволяет наблюдать газовыделения в течение всего цикла откачки, аналогично методу известной проводимости, а также проведение иных экспериментов и исследований во второй изолированной камере.



Рис. 6. Вакуумная схема проектируемой экспериментальной установки

Рис. 7. Модель вакуумной экспериментальной установки

Таким образом, наиболее простым в реализации и универсальным является метод накопления газа, однако наиболее точным – метод известной проводимости. Эксперимент, реализованный методом известной проводимости, позволил получить парциальные давления выделяющихся газов, но не позволил точно определить газовый состав магнитореологического эластомера. Эксперимент, проведенный методом накопления, требует многократного повторения, для по-

лучения сравнимых, достоверных результатов. Предложена компоновка вакуумной системы, которая является совокупностью методов известной проводимости, накопления газа и массспектрометрического. Данная установка позволит определить количественный состав выделяющихся из МРЭ газов.

Литература

- [1] Челомей В.Н. Вибрации в технике: Справочник. В 6 ти т./ Защита от вибраций и ударов/ под. Ред. К.В.Фролова. М.: Машиностроние, 1981. 456 с.
- [2] Grinham, R., & Chew, A. (2017). A Review of Outgassing and Methods for its Reduction. Applied Science and Convergence Technology, 26(5), 95-109.
- [3] Campbell Jr, W. A., Marriott, R. S., & Park, J. J. (1984). Outgassing data for selecting spacecraft materials.

Устранение течей в вакуумных установках нестандартными методами

А. Ю. Кочетков

г. Химки АО "НПО им. С.А. Лавочкина"

E-mail: kochetkov@laspace.ru

Аннотация. В статье представлен обобщённый и систематизированный опыт поиска негерметичности в технологическом оборудовании, имеющего в своём составе вакуумные системы.

1. Введение

При эксплуатации вакуумного оборудования рано или поздно возникает момент, когда в силу различных причин, в нём возникают течи. В последнее время появилось ряд публикаций [2,3], которые рассматривают проблемы поиска течей в вакуумных установках и технологическом оборудовании, когда обычные методы, такие как гелиевый течеискатель, не дали результатов,.

Автор данной работы, в своей практике, также неоднократно сталкивался с аналогичными проблемами. Ниже представлены некоторые случаи.

2. Поиск течи в вакуумной установке на этапе ввода в эксплуатацию

При переделке термобарокамеры в вакуумную установку коллектив монтажников столкнулся с неожиданной проблемой, а именно не удалось создать необходимое остаточное давление. Минимальное давление, которого удалось достичь было $1,2 \times 10^{-1}$ мм рт.ст. Течь была достаточно велика, так как вакуумная установка откачивалась двумя вакуумными насосами, суммарной производительностью 118 л/с, её величина составляла 14,2 мм рт.ст.×л/с.

Вакуум, который мог быть создан в вакуумной установке не позволял использовать метод обдува, так как в то время мы не обладали современными телиевыми течеискателями, а имеющийся течеискатель ПТИ-10 не позволял работать при давлении 1,2×10⁻¹ мм рт. ст. В тоже время, течь была достаточно большая для того чтобы можно было её найти более простыми способами. После использования всех известных способов поиска течей было предложено провести поиски течи "на слух". По окончании рабочего дня было остановлено всё технологическое оборудование, отключено освещение, то есть были выключены все источники шума, которые могли помешать в поисках.

Вакуумная установка была откачена до максимального остаточного давления и насосы были остановлены. Специалисты последовательно прослушивали все вероятные места, где могла находиться течь. В конце концов её место было определено по звуку.

Течь обнаружилась в сварном шве верхнего фланца вакуумной установки. Что характерно, данная установка проектировалась как термобарокамера, с остаточным давлением 1,5 мм рт.ст. Величина течи и производительность откачной системы позволяли долгое время получать требуемое давление и служба технического контроля, при изготовлении камеры, её пропустила. После её устранения, путём замены фланца на новый установка была оснащена новыми высоковакуумными насосами, которые позволили откачать её до остаточного давления 1,5×10⁻⁵ мм рт.ст. Данная вакуумная установка, работает по сей день.

3. Технологическая вакуумная установка

Существует специальное технологическое оборудование, когда сложные технологические процессы проводятся в вакууме, при этом в его рабочем объёме имеются системы и оборудование под избыточном давлением, в частности с инертными газами, такими как аргон. Схема установки представлена на рисунке 1. В таких случаях аргон подаётся в рабочий объём в определённый момент. Этот рабочий объём изолирован от остального объёма вакуумной установки и связан с источником газа снаружи специальной магистралью. Технологический процесс предусматривает, что в начале рабочего цикла рабочий объём связан с общим объёмом вакуумной установки, и их связь перекрывается в определённый момент.





При пуско-наладочных работах данной вакуумной установки в ней была обнаружена течь. Установка была проверена на герметичность методом обдува с использованием гелиевого течеискателя. Проверка проводилась очень тщательно. Место течи выявить не удалось.

По результатам работ было принято решение о тщательном анализе конструкторской и технологической документации на предмет выявления ошибок. Анализ документации показал, что имеющаяся линия подачи аргона под высоким в вакуумную установку от пневмопульта была проверена на герметичность отдельно. Пневмопульт проверялся на герметичность отдельно при сборке в цехе изготовителе. Место стыка линии и пульта при монтаже проверено не было, поскольку он размещён в нескольких метрах от вакуумной установки. После устранения негерметичности в стыке удалось достичь заданного остаточного давления. Вакуумная установка была пущена в эксплуатацию.

4. Течь азотного экрана термовакуумной камеры

При проведении тепловакуумных испытаний в термовакуумной камере в момент заливки их жидким азотом наблюдалось повышение давления в рабочем объёме. При достижении азотными экранами определённой температуры величина натекания увеличивалась в 2 раза. Экспериментальные данные представлены на рисунке 2. При повышении температуры азотного экрана, после остановки подачи жидкого азота, до определённого значения давление в рабочем объёме вакуумной камеры восстанавливалось.

После остановки ТВК было принято решение проверить на герметичность каждую секцию азотного экрана. Для этого в них поочерёдно подавалась гелиево-воздушная смесь под давлением 3,5 Ати. Проводился контроль герметичности методом спада давления и методом щупа. Течь обнаружить не удалось. При подаче избыточного давления внутрь азотного экрана течь не открывается. При этом подать большее давление подать невозможно ввиду того, что конструкция на него не рассчитана.

Следующая попытка найти течь была предпринята при помощи метода обдува. Азотный экран откачивался до остаточного давления 1×10^{-2} мм рт.ст. и проводился обдув гелием наружной поверхности азотного экрана. Течеискатель был подключен к откачной системе. Определить место течи также не удалось.



Рис. 2. Зависимость величины течи от температуры

В результате проведённых работ стало очевидно, что течь открывается только при температуре азотного экрана ниже минус 160 °C. Специалистами проводившими поиск течи, была проработана возможность её обнаружения при атмосферном давлении. Для этого необходимо было залить азотные экраны жидким азотом и подать туда гелий, после чего провести проверку методом щупа. Вся процедура должна была проводиться при атмосферном давлении в вакуумной камере. Впоследствии, от этого варианта отказались ввиду его сложности. Во-первых, при заливке азотных экранов в атмосфере на них выпадет конденсат в виде инея, который будет мешать поискам, во-вторых, контрольный газ-гелий проблематично смешать с жидким азотом.

Единственно возможным способом устранить течь являлась последовательная повторная сварка всех "подозрительных" сварных соединений в наиболее напряжённых местах.

Специалистами отдела главного сварщика была проведена повторная сварка нескольких сварных швов. После проведения сварочных работ была проведена повторная проверка на герметичность. Влияния температуры на давление внутри вакуумной камеры не обнаружено, это говорит о том, что течь успешно устранена.

5. Выводы

Приведённые выше случаи поиска течи в вакуумных установках имеют различный сценарий развития. Все они не похожи друг на друга, но в тоже время их объёдиняет одно обстоятельство. Все приведённые случаи похожи в том, что не удалось найти течи "правильными" методами течеискания. Всегда приходилось находить нестандартные способы.

Большую роль в успешном окончании работ играет квалификация работающего персонала, который в трудной ситуации может найти правильный выход.

Литература

- [1] В.В. Алымов, Я.О. Желонкин, А.А. Бикташев, И.А. Сунгатуллин, С.И. Саликеев "Вакуумные пульсирующие течи". Материалы XXVII Научно-технической конференции "Вакуумная наука и техника", Судак, 16-21 сентября 2021г, с 92-100.
- [2] Вакуумная техника: справочник/ К.Е. Демихов, Ю.В. Панфилов, Н.К. Никулин и др.; под общ. ред. К.Е. Демихова, Ю.В. Панфилова. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 2009. 590 с., ил.
- [3] Е.В. Жировов, И.А. Лозанов, В.А. Кобзев, К.В. Сметанин, Н.В. Артёмова, Е.Н. Галаганова. "Опыт поиска негерметичности теплоизоляционной полости криогенной транспортной цистерны объёмом 25 м³ фирмы "Linde" при отсутствии технической документации". Материалы XXVII Научно-технической конференции "Вакуумная наука и техника", Судак, 16-21 сентября 2021г, с 223-224.

Контроль герметичности масс-спектрометрическим методом. Метрологические обеспечение и аттестация испытательного оборудования

Д. М. Фомин

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 190005, РФ, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

E-mail: D.M.Fomin@vniim.ru

Аннотация. В статье рассмотрены основные способы, применяемые при контроле герметичности масс-спектрометрическим методом. Описаны варианты метрологического обеспечения и аттестации испытательного оборудования. Приведен пример аттестации стенда для контроля герметичности на основе течеискателя масс-спектрометрического гелиевого.

Масс-спектрометрический метод контроля герметичности основан на обнаружении пробного газа в смеси газов, проникающих через места негерметичности объекта контроля, путем ионизации газов с последующим разделением ионов по отношению их массы к заряду под действием электрических и магнитных полей.

В зависимости от особенностей испытуемого объекта контроля применяют различные способы контроля герметичности масс-спектрометрическим методом: гелиевой (вакуумной) камеры; опресовки замкнутых оболочек объекта контроля; термовакуумный; способ гелиевого щупа; способ обдува гелием.

Одной из главных проблем при проведении контроля герметичности массспектрометрическим методом является получение достоверных результатов и метрологическое обеспечение оборудования, применяемого при испытаниях. Частичным решением проблемы стало метрологическое обеспечение течеискателей масс-спектрометрических гелиевых и мер потока (течей гелиевых), однако есть ряд случаев, когда проведение одной процедуры поверки недостаточно. Поэтому в ряде случаев на предприятиях проводят процедуру аттестации испытательного оборудования.

Аттестация испытательного оборудования – определение нормированных точностных характеристик испытательного оборудования, их соответствия требованиям нормативнотехнической документации и установление пригодности этого оборудования к эксплуатации (ГОСТ 16504-81).

В каких случаях нужна аттестация:

 при испытаниях на сложных многокомпонентных установках, состоящих из нескольких видов средств измерений, имеющие свои метрологические и технические характеристики, а также системы имеющие программное обеспечение (далее по тексту – ПО) для обработки измерительной информации;

- при испытаниях методами, метрологические характеристики которых не нормированы, например, методом щупа. В документации на оборудование можно нормировать точностные характеристики методом щупа при соблюдении определенных условий проведения испытаний;

- при проведении испытаний с помощью технических средств, которые не утверждены в качестве средств измерений, например, течеискатели масс-спектрометрические гелиевые советского производства (ПТИ-6, ПТИ-7, ПТИ-10 и др.), а также течеискатели массспектрометрические гелиевые импортного производства неутвержденные в установленном порядке качестве средств измерений.

В случаях, когда при испытаниях применяются течеискатели масс-спектрометрические гелиевые утвержденных типов и имеющие действующие свидетельство о поверке, а испытания проводятся по нормативным документам с указанием схем способов реализации массспектрометрического способа течеискания, где течеискатели масс-спектрометрические гелиевые являются основным средством измерений при испытаниях (например, ГОСТ 28517-90), то аттестация испытательного оборудования не требуется. При утверждении типа средств измерений приборы проходят испытания метрологических характеристик, а также испытания на корректность обработки измерительной информации и защите ПО средства измерений.

Аттестация испытательного оборудования проводится в соответствии с ГОСТ Р 8.568-2017 «ГСИ. Аттестация испытательного оборудования. Основные положения». В случае проведения испытаний по оценке соответствия оборонной продукции аттестацию выполняют с учетом требований ГОСТ РВ 0008-002-2013 «ГСИ. Аттестация испытательного оборудования, применяемого при оценке соответствия оборонной продукции. Организация и порядок проведения». При проведении аттестации с учетом требований ГОСТ РВ 0008-002-2013 необходимо обязательное проведение метрологической экспертизы программы и методики аттестации испытательного оборудования, при проведении аттестации по ГОСТ Р 8.568-2017 метрологическая экспертиза выполняется, если это установлено нормативными правовыми актами и по желанию владельца испытательного оборудования. Целью метрологической экспертизы является анализ и оценка правильности принятых при разработке программ и методик аттестации решений по определению нормированных характеристик испытательного оборудования, определение возможности воспроизведения испытательным оборудованием условий испытаний, разработка рекомендаций по устранению выявленных недостатков.

Современные измерительные комплексы сложно представить без применения ПО. В случае применения стороннего ПО для объединения результатов испытаний необходимо проведение аттестации ПО в соответствии с ГОСТ Р 8.654 и с применением методов испытаний по ГОСТ 8.883. Аттестация ПО необходима для исключения случаев непреднамеренного или преднамеренного изменений заложенных алгоритмов, а также ряд других факторов влияющих на достоверность результатов испытаний.

Аттестация испытательного оборудования при испытаниях на герметичность массспектрометрическим методом проводится на соответствие нормативным документам, применяемым при испытаниях на предприятиях различных отраслей промышленности. Наиболее распространёнными нормативными документами при испытаниях на герметичность масс-спектрометрическим методом являются ГОСТ Р 50.05.01-2018, ГОСТ 33257-2015, ОСТ 5.0170-81, ПНАЭ Г-7-019-89.

Для примера проведения аттестации рассмотрим испытательное оборудование, применяемое при испытаниях на предприятиях атомной энергетики в соответствии с ГОСТ Р 50.05.01-2018 «Система оценки соответствия в области использования атомной энергии. Оценка соответствия в форме контроля. Унифицированные методики. Контроль герметичности газовыми и жид-костными методами».

На рисунке 1 представлена вакуумная схема стенда для контроля герметичности на основе течеискателя масс-спектрометрического гелиевого в состав которого входят: 1 - течеискатель масс-спектрометрический гелиевый, 2 – вакуумметр сопротивления; 3 – клапан вакуумный; 4 – набор мер потока (течей гелиевых); 5 – объект контроля; 6- обдуватель; 7 – камера с гелием.

Средства измерений, входящие в состав стенда, утвержденного типа и внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. Все средства измерений проходят периодическую поверку в соответствии с межповерочными интервалами. Стенд обеспечен набором из трех мер потока с различными значениями потоков. Значения потоков должны быть равномерно распределены по всему допускаемому интервалу воспроизведения (измерения) испытуемой величины.



Рис. 1. Вакуумная схема стенда для контроля герметичности на основе течеискателя массспектрометрического гелиевого

При проведении аттестации, а также при эксплуатации стенда течеискатель массспектрометрический гелиевый настраивается (калибруется) с помощью внешних мер потока, величина меры потока для настройки (калибровки) выбирается близкая по значению к контролируемой норме герметичности. При эксплуатации мер потока важно учитывать температурную поправку для конкретной меры потока. Для пересчета потока необходимо использовать следующую формулу:

$$Q_T = Q_K (1 + \frac{K_T}{100})^{(T-T_K)}$$
(1)

где Q_т – поток, воспроизводимый мерой потока при температуре T, Па·м³/с;

 Q_{K} – поток, воспроизводимый мерой потока при температуре ее поверки (калибровки) T_{K} , Па·м³/с;

К_т – температурная поправка, указанная производителем;

Т – температура эксплуатации меры потока, К;

T_К – температура поверки (калибровки) меры потока, К. [1]

К стенду прилагается паспорт в соответствии с требованиями ГОСТ 2.601. В паспорте описаны сведения о назначении и составе стенда и перечень нормированных характеристик стенда, определение которых должно быть выполнено в ходе аттестации.

Основными нормированными характеристиками стенда являются:

- диапазон воспроизводимого (измеряемого) потока газа (гелий) в вакууме, $\Pi a \cdot m^{3}/c$;

- остаточное давление на входе течеискателя масс-спектрометрического гелиевого, Па;

- допускаемое отклонение воспроизводимого (измеряемого) потока газа (гелий) в вакууме, %.

Для проведения аттестации разрабатывается программа и методика аттестации, включающая разделы в соответствии с ГОСТ Р 8.568-2017 и утверждается руководителем организации – владельцем испытательного оборудования. Стоит также отметить, что в данном конкретном примере, в состав стенда включены средства измерений, применяемые в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, поэтому проверка правильности работы ПО, отвечающие за воспроизведение и отображение измерительной информации, осуществляется в ходе утверждения типа средств измерений и подтверждается при периодической поверке.

Для проведения аттестации приказом руководителя организации – владельца испытательного оборудования назначается комиссия. В процессе аттестации, в конкретном примере, диапазон воспроизводимого (измеряемого) потока газа (гелий) в вакууме предлагается определять с помощью проверки минимального потока гелия, регистрируемого

течеискателем масс-спектрометрическим гелиевым (чувствительность). Данную операцию рекомендуется произвести с учетом требований ГОСТ Р 53177-2008 «Вакуумная техника. Определение характеристик масс-спектрометрического метода контроля герметичности».

Минимальный потока гелия, регистрируемый течеискателем масс-спектрометрическим гелиевым (чувствительность) необходимо определить по формуле:

$$Q_{\text{Muh}} = \frac{U_{\text{Muh}}}{K_Q} \tag{2}$$

где *U*_{мин} - минимальный регистрируемый сигнал;

*К*_{*Q*} - коэффициент чувствительности.

Остаточное давление на входе течеискателя масс-спектрометрического гелиевого определяется с помощью входящего в состав вакуумметра сопротивления. Измерения проводят с установленной мерой потока, открытыми клапанами и во всех режимах работы течеискателя масс-спектрометрического гелиевого. В соответствии с ГОСТ Р 50.05.01-2018 остаточное давление на входе течеискателя масс-спектрометрического гелиевого не должно превышать 10 Па.

Допускаемое отклонение воспроизводимого (измеряемого) потока газа (гелий) в вакууме определяют с помощью набора мер потока (течей гелиевых), входящих в состав стенда. Меры потока поочередно подключают к стенду и определяют значение потока, процедуру выполнят три раза, между каждым циклом измерений проводят внешнюю настройку течеискателя массспектрометрического гелиевого (калибровку).

По результатам аттестации испытательного оборудовании оформляется протокол. При положительных результатах аттестации на основании протокола аттестации оформляется аттестат в соответствии с формой, приведенной в ГОСТ Р 8.568-2017.

В результате проведения аттестации испытательного оборудования существенно повышается качество проведения испытаний готовой продукции на предприятиях. Определение метрологических характеристик испытательного оборудования и контроль характеристик в процессе испытаний сокращают возможность принятия ошибочного решения в отношении испытуемых объектов.

Литература

- [1] Фомин Д.М. 2020 Метрологическое обеспечение мер потока газа в вакууме. Наноидустрия спецвыпуск. Труды 26-й научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника» Республика Крым, ТОК «Судак», 16-21 сентября 2019 г. 79-83.
- [2] ГОСТ Р 53177-2008 Вакуумная техника. Определение характеристик массспектрометрического метода контроля герметичности.

Решение задач об истечении и теплообмене в вакуумной технике с учетом многоатомности газа

А. Н. Якунчиков^{1,2,3}

¹ Механико-математический ф-т МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

² Институт механики МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

³ Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия

E-mail: art-ya@mail.ru

Аннотация. Доклад посвящен относительно новому для динамики разреженного газа подходу событийного молекулярно-динамического моделирования (EDMD), который был успешно применен для решения нескольких задач вакуумной техники. Разработанная методика позволяет детально моделировать течения разреженного газа в широком диапазоне чисел Кнудсена в областях со сложными и подвижными границами с учетом возбуждения и релаксации вращательных степеней свободы молекул (в случае многоатомного газа). Предложенная модель межмолекулярных столкновений показала хорошее согласие с экспериментальными данными в задаче об истечении газа вакуум, в которой существенно нарушается равновесие между поступательными и внутренними степенями свободы. Также решена задача о теплопередаче в разреженном газе между движущимися относительно друг друга профилированными поверхностями. На основе результатов расчетов предложен простой инженерный способ, который с хорошей точностью позволяет оценить тепловые потоки к поверхностям во всем диапазоне разрежения даже в случае значительного перепада температур и высоких скоростей относительного движения поверхностей.

Актуальной проблемой в динамике разреженного газа является учет многоатомности молекул, так как в части задач это приводит к существенному отличию результатов от случая течения бесструктурных частиц. Особенно показательными являются задачи об истечении газа в вакуум – в экспериментах получено [1,2], что зависимость поступательных и вращательных температур существенно отличаются от адиабатических зависимостей. Поэтому для корректного описания течения в таких задачах требуется учитывать обмен энергией между поступательными и вращательными свободы молекулы, в результате которого распределение энергии по степеням существенно отличается от равновесного. В работах [3,4] сделан вывод, что необходимо описывать перераспределение энергии в терминах микропараметров: хотя бы в зависимости от поступательной, вращательной энергии до столкновения и прицельного расстояния. В связи с этим используемый авторами настоящего исследования метод событийного молекулярно-динамического моделирования (EDMD) [5–7] идеально подходит для таких задач, т.к. в рамках событийного подхода перечисленные микропараметры полностью детерминированы для каждого столкновения (в отличие от DSMC, где они выбрасываются статистически в предположении равновесного распределения).

Была проведена серия траекторных молекулярно-динамических расчетов столкновений молекул азота и кислорода, на основе анализа которых предложена [8] модель релаксации вращательной энергии. Авторами подготовлена и протестирована программная C++ реализация микроскопической модели столкновений (выложена в открытом доступе [9]), которую можно использовать в DSMC и EDMD расчетах для моделирования смесей азота и кислорода. Несмотря на то, что с алгоритмической точки зрения существенных усложнений нет, вычислительные затраты при использовании новой модели возрастают. Это происходит из-за увеличения эффективного размера частицы (он полагается равным b_M), что приводит к заметному увеличению количества обрабатываемых столкновений.

Чтобы проверить корректность модели столкновения, были проведены EDMD-расчеты задачи об истечении азота в вакуум через круглое звуковое сопло, для которой имеются экспериментальные данные [1,2]. На срезе сопла задавались критические параметры, рассчитанные по параметрам торможения в нагнетающем резервуаре. Расчеты проведены для нескольких чисел Кнудсена и при значениях других параметров близких к условиям экспериментов. Получены зависимости всех термодинамических параметров в области истечения, а также плотности вероятности для энергии поступательных и вращательных степеней свободы в различных точках. Получено хорошее согласие зависимости температуры вращательных степеней свободы от координаты на оси струи с имеющимися экспериментальными данными (см. Рис.1). Видно, что получено хорошее согласие с экспериментом. Важно отметить, что в модели столкновения не было свободных подгоночных параметров (все параметры модели взяты исключительно из результатов траекторных расчетов), то есть полученое хорошее согласие получено не путем параметризации модели под конкретный эксперимент.



Рис. 1. Вращательная и поступательная температура на оси струи для двух различных давлений (а, b) в нагнетающем резервуаре. Над кривой надписано отклонение от соответствующих экспериментальных значений из [1,2].

Особенно интересным оказалось сравнение полей поступательной и вращательной температуры во всей области истечения (см. Рис.2), а не только на оси струи. Оказалось, что поля поступательной и вращательной температуры отличаются не только количественно, но и качественно. Изолинии поступательной температуры (см. верхнюю часть Рис.2) концентрические, температура уменьшается по мере удаления от сопла. При этом изолинии вращательной температуры (см. нижнюю часть Рис.2) расходятся лучами из области сопла. Этот эффект можно использовать в технике в случае, если необходимо получать потоки с определенной вращательной температурой. Этого можно добиться, устанавливая скиммеры (рассекатели) под определенным углом к оси струи, тем самым отсекая часть потока с нужной вращательной температурой. Например, если требуется получить поток с минимальной вращательной энергией молекул, то следует забирать центральную часть струи, а периферическую часть отсекать.

Далее была решена еще одна типичная для вакуумной техники задача – о теплопередаче между двумя поверхностями, движущимися относительно друг друга в вакуумной камере. Данная задача связана с развитием техники литографии экстремальным ультрафиолетом (ЭУФ) в полупроводниковых технологиях, которая повысила требования к используемому оборудованию и уровню вакуума в нем, т.к. ЭУФ излучение хорошо поглощается газовой средой. Осо-



бенностью такого оборудования является наличие быстровращающихся деталей (мишеней), которые подвергаются воздействию лазера (сотни ватт).

Рис. 2. Изолинии поступательной (сверху) и вращательной (снизу) температуры в области истечения для двух различных давлений в нагнетающем резервуаре (a, b)

Поэтому данные мишени требуют эффективного охлаждения. Примерами такого оборудования могут быть [10,11], или любая другая вакуумная система с быстродвижущимися деталями, которые требуют охлаждения. Высокая скорость вращения (частота выше 300Гц) и сложность подвеса приводят к необходимости охлаждать деталь непосредственно через вакуумный слой. Поэтому актуальной становится задача о теплопередаче в разреженном газе между поверхностями, движущимися относительно друг друга при следующих условиях:

- Широкий диапазон режимов течения: от свободномолекулярного до континуального;
- Широкий диапазон скоростей: скорости периферической части мишени могут быть сравнимы с тепловой скоростью молекул в газовой фазы v_w ~√2RT;
- Существенное отличие температур поверхностей: $\Delta T \sim T$;
- Вращательные степени свободы молекул газа;
- Сложная геометрия поверхностей, например, поперечное профилирование. В этом случае течение становится нестационарным.

Эти условия, продиктованные реальными практическими нуждами, привели к интересной теоретической задаче, схема которой изображена на Рис.3. Рассматривалось течение газа между двумя бесконечными поверхностями, расположенными на расстоянии h. Геометрия поверхностей определялась следующими параметрами: L – длина углубления (одинаковая для обеих поверхностей), φ_i и l_i – угол и длина первой части углубления в *i*-той поверхности (см. Рис.3). Поверхности имели постоянные температуры T_0 и T_1 . Без потери общности будем считать, что $T_1 > T_0$. Одна из поверхностей ("Runner" на Рис.3) движется относительно другой поверхности ("Stator" на Рис.3) с постоянной скоростью v_w .

Сначала задача была решена для случая плоских поверхностей ($\varphi_0 = \varphi_1 = 0$) и полной аккомодации импульса и энергии на стенках ($\alpha_0 = \alpha_1 = \alpha_{in,0} = \alpha_{in,1} = 1$). На Рис.4 представлены зависимости теплового потока от параметра разрежения δ для неподвижных поверхностей (квадраты) и поверхностей, движущихся относительно друг друга со скоростью w = 0.5 (ромбы) и w = 1 (круги). Движение поверхностей существенно снижает эффективность охлаждения горячей поверхности: при w = 1, охлаждение ухудшается вдвое в около континуальном режиме и более, чем вдвое, при увеличении разрежения.





Рис. 4. Безразмерный тепловой поток к холодной (сверху) and горячей (снизу) поверхности в случае плоских поверхностей $(\varphi_0 = \varphi_1 = 0)$ в зависимости от параметра разрежения б для различных скоростей движения w = 0, 0.5, 1: квадраты, ромбы, и круги – EDMD расчеты для w = 0, 0.5, 1 соответственно, сплошные линии – формула Sherman-Lees, пунктирная линия – формула GTR, *штрих* и штрих-пунктирная линия – свободномолекулярное и континуальное решение соответственно

х

Также на Рис.4 представлены континуальное, свободномолекулярное решение и формула Sherman-Lees (SL) [12,13]. Удивительный результат состоит в том, что несмотря на то, что SL формула была получена для значительно более простого случая неподвижных поверхностей и небольшой разницы температур, результаты EDMD расчетов для движущихся поверхностей с хорошей точностью описываются этой простой инженерной формулой. Конечно, в случае подвижных поверхностей и существенной разницы температур в SL формулу следует подставлять континуальное и свободномолекулярное решения для этого случая, а не те упрощенные, которые получаются для неподвижных поверхностей с малым перепадом температуры. Был рассмотрен и случай неполной аккомодации. Полуэмпирические формулы SL и GTR, которые обсуждались выше, в случае неполной аккомодации так же хорошо описывают результаты EDMD расчетов.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова [14] и вычислительных ресурсов МСЦ РАН. Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 20-71-10049.

Литература

- [1] Marrone P V. 1967 Temperature and Density Measurements in Free Jets and Shock Waves *Phys. Fluids* **10** 521
- [2] Mori H, Niimi T, Akiyama I and Tsuzuki T 2005 Experimental detection of rotational non-Boltzmann distribution in supersonic free molecular nitrogen flows *Phys. Fluids* **17** 117103
- [3] Valentini P, Zhang C and Schwartzentruber T E 2012 Molecular dynamics simulation of rotational relaxation in nitrogen: Implications for rotational collision number models *Phys. Fluids* 24 106101
- [4] Tokumasu T and Matsumoto Y 1999 Dynamic molecular collision (DMC) model for rarefied gas flow simulations by the DSMC method *Phys. Fluids* **11** 1907–20
- [5] Yakunchikov A and Kosyanchuk V 2018 Application of event-driven molecular dynamics approach to rarefied gas dynamics problems *Comput. Fluids* **170** 121–7
- [6] Yakunchikov A and Kosyanchuk V 2019 Numerical investigation of gas separation in the system of filaments with different temperatures *Int. J. Heat Mass Transf.* **138** 144–51
- [7] Yakunchikov A and Kosyanchuk V 2019 A new principle of separation of gas mixtures in nonstationary transitional flows *Acta Astronaut*.
- [8] Yakunchikov A, Kosyanchuk V and Iuldasheva A 2020 Rotational relaxation model for nitrogen and its application in free jet expansion problem *Phys. Fluids* **32** 102006
- [9] Microscopic collision model for air flows simulation, see https://multiscale.ru/science/ collisionmodel
- [10] Amano S, Inaoka Y, Hiraishi H, Miyamoto S and Mochizuki T 2010 Laser-plasma debris from a rotating cryogenic–solid-Xe target *Rev. Sci. Instrum.* **81** 023104
- [11] Yakushev Aleksandr, Vinokhodov Vladimir, Ivanov Konstantin, Koshelev Mikhail, Kryvokorytov Vladimir, Krivtsun Aleksandr, Lash Vyacheslav, Medvedev Yury S O Highbrightness laser produced plasma source and methods for generating radiation and mitigating debris
- [12] Liu C Y and Lees L 1961 Kinetic theory description of plane compressible Couette flow *Rarefied Gas Dynamics, edited by L. Talbot (Academic, New York, 1961)* pp 391–428
- [13] Sherman F S 1963 A Survey of Experimental Results and Methods for the Transition Regime of Rarefied Gas Dynamics *Rarefied Gas Dynamics, Volume 2* vol 2 p 228
- [14] Sadovnichy V, Tikhonravov A, Voevodin V and Opanasenko V 2013 "Lomonosov": Supercomputing at Moscow State University Contemp. High Perform. Comput. From Petascale Towar. Exascale 283–307

Вакуумная технология

Влияние давления в рабочей камере технологической установки на качество структуры, формируемой в поверхностном слое изделия при низкотемпературном плазменном упрочнении

Б. М. Бржозовский, Е. П. Зинина, В. В. Мартынов

Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: v_martynov@mail.ru

Аннотация. Предложен подход к повышению эффективности низкотемпературного плазменного упрочнения поверхностного слоя металлических изделий, основанный на изучении влияния на его результаты давления в рабочей камере технологической установки. Идентифицирован механизм влияния, связанный с нарушением динамического равновесия между адсорбированными и десорбированными частицами на поверхности изделия.

Проблема повышения долговечности изделий различного назначения решается разнообразными способами, в том числе за счет упрочняющей обработки поверхностного слоя. Одним из перспективных способов такой обработки, в том числе сложнопрофильных изделий (например, режущего инструмента), является воздействие на поверхностный слой газовым разрядом низкотемпературной плазмы. Плазма формируется в рабочей камере специальной технологической установки при взаимодействии сверхвысокочастотного электромагнитного и электростатического полей при давлении порядка 300 Па [1]. В результате в поверхностном слое образуется структура, состоящая из кластеров с размерами 30...70 нм и аморфной связки из частиц с размерами менее 10 нм, которая обладает повышенной твердостью и подвижностью за счет наличия в ней свободного объема. В процессе эксплуатации, например, при обработке металлов резанием, структура обеспечивает возможности самоорганизации поверхностного слоя за счет постепенного уплотнения аморфной связки, приводящего к формированию на контактных поверхностях устойчивых обтекаемых форм. Основным следствием становится снижение интенсивности образования дефектов, обеспечивающее повышение показателей долговечности изделий.

Вместе с тем результаты эксплуатации показали, что если в ходе самоорганизации нанокластеры с размерами 30-70 нм сохраняют связь с аморфной связкой, то расположенные в нижележащих слоях кластеры с размерами более 100 нм в этих условиях теряют устойчивость и постепенно разрушаются. Следствием становится образование дефектов, затрагивающих не только структуру, но и основной материал изделия – матрицу. В связи с этим представляет интерес проведение исследования, направленного на поиск дополнительного воздействия на изделие, которое могло бы не только участвовать в формировании структуры, но и оказывать влияние на нижележащие слои, т.е. позволяло формировать переходный слой между структурой и матрицей.

Исследование поводилось с позиций известных положений о формировании аморфных структур и кластеров при затвердевании жидкого металла. В связи с этим в качестве дополнительного оценивалась возможность воздействия на процесс охлаждения изделия после отключения плазмы и, как следствие, на процессы, протекающие в его поверхностном слое, путем изменения давления в рабочей камере за счет изменения расхода подаваемого в нее технологического газа (азота).

Исследование проводилось в ходе и по результатам низкотемпературной плазменной обработки 2 латунных образцов Ø8 × 50 мм. Каждый образец устанавливался в латунный держатель, образуя совместно с ним систему с едиными теплопроводными характеристиками. Обработка образцов проводилась при давлении газа в рабочей камере технологической установки 300 Па. Воздействие

на процесс охлаждения предполагало изменение давления за 15 с до окончания обработки: 1 образца с 300 Па до 500 Па, 2 образца с 300 Па до минимального значения (~1,2 Па).

Идентификация механизма влияния давления на результаты обработки проводилась с позиций положения о том, что активное воздействие плазмы на поверхность до момента ее отключения приводит к возникновению на поверхности многофазной системы (рис.1, a): α – объемная твердая фаза, β – объемная газовая фаза, γ – жидкая фаза (слой расплава, формирующийся при температуре (0,4...0,8) *Т*_{плавл.}, б', б – жидкие фазы на границах контакта «газ – жидкость» и «жидкость – твердая объемная фаза». Плотность газа над жидкой фазой значительно меньше плотности жидкости, поэтому на каждую молекулу поверхностного слоя жидкости (граница б') действует равнодействующая сила поверхностного натяжения, направленная по нормали внутрь жидкости [2] (рис.1, б). На границе жидкой и твердой фаз δ аналогичным образом возникает гидростатическое давление, сжимающее нижележащие слои подобно упругой пленке. Кроме этого, слой жидкости, контактирующий с поверхностью, которая содержит выпуклые элементы, оказывает на их внутренние области добавочное (лапласовское) давление, также вызванное силами поверхностного натяжения и направленное к центру кривизны поверхности, т.е. внутрь выпуклого элемента. Действие рассмотренных сил становится дополнительным фактором, влияющим на элементы поверхностного слоя, приводящим к уменьшению их размеров и перестройке структуры кристаллической решетки с ОЦК на ГЦК и/или ГПУ, повышающей ее плотность. Поскольку степень перестройки определяется временем действия сжимающих сил, т.е. временем существования жидкой фазы после отключения плазмы, постольку возникает необходимость формирования дополнительного источника тепла, способного продлить время жизни расплава до его полного «замораживания». В связи с этим было принято во внимание следующее.



Рис. 1. Структура термодинамической системы «плазма – поверхность» (а) и схема действия сил на границах ее фаз (б)

1. Подача на изделие положительного потенциала при воздействии плазмы [1] приводит к интенсификации на его поверхности процессов адсорбции (сопровождающихся выделением тепла), в ходе которых с поверхностью, в основном, контактируют нейтральные частицы, движущиеся по направлению силовых линий электростатического поля, поскольку содержание заряженных частиц в плазме, возбуждаемой с помощью СВЧ энергии, не превышает 4-10% [3].

2. Отключение плазмы приводит к изменению состава газовой фазы: исчезают частицы носители заряда (ионы и электроны) и поверхность начинает взаимодействовать только с частицами (в основном с молекулами), обладающими тепловой энергий поступательного движения, которая соответствует температуре газа, натекающего при комнатной температуре в рабочую камеру. Говоря иначе, происходит смена температурного режима в газовой фазе с режима «перегретый газ» (плазма) на режим «холодный газ» при сохранении перегретой поверхности.

3. Снятие с изделия потенциала приводит к возникновению флуктуаций тепловой энергии поверхностных атомов, способных сообщить адсорбированным частицам такой импульс, при котором они смогут преодолеть потенциальный барьер активированного состояния и перейти обратно в газовую среду. Этот процесс известен, как десорбция, протекает с поглощением тепла, т.е. является эндотермическим процессом [3] и способствует снижению температуры поверхности.

Согласно теории Ленгмюра [4] адсорбция атомов и молекул происходит на активных центрах в результате динамического взаимодействия молекул адсорбтива с активными молекулами на его поверхности. Предположим, что в условиях динамического равновесия на поверхности имеется *N* центров адсорбции. В результате воздействия плазмы происходит дополнительная активация по-

верхности и число центров адсорбции возрастает на $\Delta N_{nn.}$. Допустим, что из общего числа центров $N+\Delta N_{nn.}$ одна часть будет занята адсорбированными молекулами, а другая часть свободна от них. В момент отключения плазмы при неизменном давлении число занятых центров адсорбции уменьшится только на $\Delta N_{nn.}$, поскольку эти центры не будут активированы частицами плазмы. Если же отключение плазмы происходит при изменении давления, то это приведет к дополнительному изменению числа занятых центров адсорбции: при повышении давления число молекул в газовой фазе увеличится и, соответственно, увеличится количество их столкновений с поверхностью, в результате чего число занятых центров адсорбции будет возрастать; при понижении давления ситуация будет обратной. Это означает, что дополнительным источником тепла, обеспечивающим продление времени жизни расплава и, как следствие, бо́льшую глубину структурных преобразований в поверхностном слое, может стать энергия, выделившаяся при адсорбции молекул.

Известно [4], что число адсорбированных атомов пропорционально давлению (*P*) газа (адсорбтива), которое, в соответствии с кинетической теорией газов определяется числом ударов μ молекул в единицу времени о единичную поверхность $\mu = P/(2\pi m k_B T)^{\frac{1}{2}}$ (где *m* – масса молекулы, k_B – постоянная Больцмана, *T* – температура), количеству свободных центров адсорбции и доле неупругих столкновений газа с поверхностью, определяемой коэффициентом аккомодации a_0 . Тогда скорость адсорбции, отнесенная к единице поверхности

$$V_a = a_0 \mu (1 - \theta), \tag{1}$$

где θ – степень заполнения поверхности (число заполненных центров адсорбции).

Число молекул, десорбирующихся с единицы поверхности в единицу времени $v = K_0 exp(-q_{\rm M}/kT)$, где K_0 – энтропийный коэффициент, $q_{\rm M}$ – теплота адсорбции молекул; скорость десорбции

$$V_d = v\theta. \tag{2}$$

Исследуем зависимости (1) и (2) при различных значениях температуры и степени заполнения центров адсорбции с позиций определения значений, при которых наступает равенство скоростей, обеспечивающее состояние равновесия на поверхности. Результат представлен красной кривой на рис.2, а. Затем отметим на графике горизонтальными линиями значения температур (0,4 $T_{плавл.}$ и 0,8 $T_{плавл.}$), при которых начинается предплавление материала (в данном случае латуни) на поверхности образца, вертикальными линиями точки пересечения линий температур с кривой равенства скоростей. Получим три прямоугольника, определяющих зоны, в которых после отключения плазмы будет преобладать процесс адсорбции (зеленый), процесс десорбции (синий), с определенными вероятностями любой из процессов (белый). Перпендикуляры на ось абсцисс определят предельные значения степеней заполнения центров адсорбции ($\theta_{1,np.}$ и $\theta_{2,np.}$), при которых происходит постепенный переход от преобладания одного процесса к преобладанию другого.



Рис. 2. Резульаты исследовния зависимостей (1) и (2)

Анализ полученных результатов показывает, что условием, при котором энергия адсорбированных молекул может поддерживать время жизни расплава, является неравенство:

$$0 < \theta < \theta_{2,\text{np.}},\tag{3}$$

которое является строгим, поскольку при $\theta = 0$ процесс адсорбции идти не может, а при $\theta = \theta_{2,np}$. на поверхности с вероятностью 1 имеет место состояние равновесия. Однако в данном случае часть выделяющегося тепла будет уходить в связи с тем, что энергия активации процесса десорбции ε_d превышает энергию активации процесса адсорбции ε_a на величину теплоты адсорбции $q_{\rm M}$, т.е. $\varepsilon_d = \varepsilon_a + q_{\rm M}$. Это приводит к необходимости поиска условия, при выполнении которого энергия адсорбированных молекул не может, а будет поддерживать время жизни расплава. С этой целью вычислим вероятности в белой зоне, воспользовавшись понятием геометрических вероятностей: пройдем зону с постоянным шагом от значения $\theta_{1,np}$. до значения $\theta_{2,np}$. и на каждом шаге определим длины отрезков, на которые кривая равенства скоростей делит высоту зоны. Тогда отношение нижнего отрезка к высоте определит вероятность преобладания на поверхности процесса адсорбции, позволит найти значение числа заполненных центров $\theta_{3,np}$, при котором он будет более вероятным, чем процесс десорбции (рис.2, б), и записать искомое условие как

$$0 < \theta \le \theta_{3, \text{mp.}}.\tag{4}$$

Обеспечению же гарантированной поддержки времени жизни расплава будет соответствовать условие (рис.2, а):

$$0 < \theta < \theta_{1,\mathrm{np}},\tag{5}$$

которое является строгим в силу тех же причин, что и условие (3).

Сопоставление полученных условий позволяет сделать вывод о том, что выполнение каждого из них будет приводить к изменению структуры поверхностного слоя в различной степени. Достоверность вывода была подтверждена исследованием поверхностного слоя образцов. Исследование проводилось на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе MIRA 2 LMU на косых срезах, что позволило оценить степень и характер изменений структуры на разных глубинах от поверхности. По материалам исследования было уставнолено следующее.

1. Торцевые поверхности в обоих случаях однородны и не имеют резких очертаний отдельных выступов или зерен, а также заостренных и рваных элементов, которые появляются в результате выполнения среза. На поверхностях отсутствуют видимые границы между отдельными структурными элементами. Элементы обвалакивает слой «замороженного» жидкого расплава, что согласуется с положениями о структуре термодинамической системы «плазма – поверхность» на границе δ' «газ – жидкость» (рис.1).

2. Со стороны косых срезов наблюдаются слои, идентичные по структуре слоям, сформированным на торцах. Элементы, расположенные в естественных углублениях слоев и не подвергшиеся искажениям при изготовлении срезов, также имеют мягкие округлые формы, что свидетельствует о протекании процессов предплавления, сопровождавщихся образованием слоя «жидкость – твердое тело» с границей δ (рис.1). Однако охлаждение с давлением 500 Па привело к формированию структуры толщиной 14,82 мкм и средним размером элементов ~65,5 нм; охлаждение с давлением 1,2 Па привело к формированию структуры толщиной ~1,98 мкм с преобладанием в ней исходных элементов с размерами, в среднем, на уровне 280 нм.

3. Структурные изменения при охлаждении с давлением 500 Па произошли и на глубине, превышающей толщину сформированной структуры, где зафиксированы элементы со средними размерами ~300 нм и почти в 12 раз меньшими, чем средние размеры зерен матрицы (~3500 нм). Это позволяет констатировать формирование переходного слоя между структурой и матрицей.

Материалы выполненного исследования позволяют сделать вывод о том, что дальнейшее повышение эффективности низкотемпературного плазменного упрочнения достигается в результате увеличения (относительно рабочего значения) давления в камере технологической установки, позволяющего после отключения плазмы поддерживать или интенсифицировать процесс адсорбции, блокируя или подавляя процесс десорбции. Результатом становится изменение не только физикомеханических, но и электрофизических свойств поверхностного слоя, в частности, снижение электропроводности, что обеспечивает дальнейшее повышение показателей долговечности изделия, поскольку электропроводность напрямую связана с теплопроводностью. Например, у режущего инструмента снижение теплопроводности позволит дополнительно повысить устойчивость к образованию дефектов и на этой основе обеспечить более длительное сохранение режущих свойств, что является актуальным в связи со сложившейся общемировой тенденцией повышения уровня конкурентоспособности механической обработки металлов.
Благодарности

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду, за счет гранта которого (проект №19-19-00101) было выполнено исследование.

- [1] Brzhozovskii B M, Brovkova M B, Gestrin S G, Zinina E P, Martynov V V 2021 Heliyon 7 e07006
- [2] Gusarov V V 1995 Thermochim. Acta 256 2 467–72
- [3] Klemens P G 1985 Thermal Conductivity 18 307–14
- [4] Кельцев Н В 1976 Основы адсорбционной техники (М.: Химия)

Разработка покрытий для защиты авиационного остекления из поликарбоната от внешних факторов

А. Ю. Буднев, О. Ф. Просовский, А. Н. Исамов, Ю. О. Просовский, В. А. Смольянинов

АО ОНПП «Технология им. А.Г. Ромашина», г. Обнинск

E-mail: p.peregud@yandex.ru

Аннотация. В работе обозначена проблема необходимости защиты изделий авиационного остекления из поликарбоната от внешнего воздействия: абразивного, химического, солнечного излучения в режиме эксплуатации изделий остекления кабин самолетов. Разработан ряд покрытий, наносимых методом магнетронного распыления в вакуумной камере. Исследованы воздействия на покрытия температурных факторов, проведены испытания на абразивную устойчивость, влияние повышенных температур при растяжении, сравнение с аналогами.

1. Введение

Известно, что монолитный поликарбонат (PC), используемый в качестве материала остекления кабин перспективного авиакомплекса Т-50, при отсутствии защитного покрытия не проходит испытаний на абразивную устойчивость.

Цель работы - разработка и исследование эксплуатационных свойств защитных тонкопленочных покрытий, нанесенных на изделия из поликарбоната в вакуумной камере методом магнетронного распыления. На сегодняшний день для защиты остекления используется импортный кремний-органический лак. В процессе эксплуатации было замечено растрескивание лакового кремний-органического покрытия при сверхзвуковых режимах полета, при которых возникает воздействие повышенной температуры, растяжение и деформация деталей кабины. В связи с этим предполагается переход от применения защитного лака к напылению пленок PVDметодом.

Разработки проводятся на предприятии ОНПП "Технология" им. А.Г. Ромашина" на базе Лаборатории оптических покрытий, известной также по разработкам многофункциональных покрытий на изделия остекления кабин самолетов военного назначения с целью снижения заметности и защиты внутрикабинного пространства от инфракрасного и электромагнитного излучения.

2. Процесс разработки и производства покрытий

В качестве материала защитного покрытия для остекления кабин авиакомплекса T-50 (Рисунок 1) было решено использовать пленки диоксида кремния (SiO₂). Широко известно, что данный материал гарантирует защиту подложек от механического воздействия, обеспечивает химическую стойкость [1]. Как материал с низким показателем преломления, пленка диоксида кремния также обеспечит высокое светопропускание на готовом изделии и позволит избавиться от эффекта интерференции, который можно наблюдать при использовании органических лаков.

В ходе данной работы напыление покрытий проводится при помощи уникальной установки, разработанной и построенной работниками ОНПП "Технология" специально для нанесения тонких пленок как на внутреннюю, так и на внешнюю сторону изделий авиационного остекления. Нанесение покрытий на изделия с большой площадью требуют соблюдение специальных технологий [2]. Вакуумная камера вертикального типа (Рисунок 2) оснащена криогенной высоковакуумной системой откачки, в качестве источников распыления используются планарные

дуальные магнетроны с длиной мишени 2200 мм, позволяющие достигать равномерности $\Delta h \leq \pm 1\%$. Комплекс также оснащен ионным источником с замкнутым дрейфом и системой прямого оптического контроля на образце-свидетеле.



Рис. 1. Сдвижная часть фонаря кабины пилота из РС



Рис. 2. Вакуумная установка напыления тонкопленочных покрытий на изделия авиационного остекления

Сперва было проведено напыление однослойного покрытия SiO_2 на подложку из монолитного поликарбоната. При проведении испытаний возникла проблема, ограничивающая использование диоксида кремния на изделии из PC - выяснилось, что при длительном воздействии УФ-излучения происходит химическая реакция SiO_2 с материалом подложки, результатом которой является деградация поверхности и разрушение защитного покрытия (Рисунок 3). Возникла необходимость защитить подложку от взаимодействия с SiO_2 .

Нижеописанные разработки позволили, кроме устойчивости к внешним воздействиям, значительно повысить и оптические характеристики остекления. Широко известно, что многослойные покрытия на основе чередования материалов с высоким и низким показателями преломления позволяют добиться просветляющего (антиотражающего, или антибликового) эффекта относительно материала подложки без покрытия, значительно увеличивая ее оптические характеристики в широком диапазоне [3]. В ходе работы было спроектировано 4 дизайна двухслойной тонкопленочной просветляющей конструкции, где подложка защищена от взаимодействия с SiO₂ тонким слоем оксида с высоким показателем преломления - это позволит добиться заметного просветляющего эффекта в видимом диапазоне длин волн. Максимальный антибликовый эффект достигается применением методики расчета необходимых толщин материалов и низкой погрешностью при напылении (менее 1 нм). Разработка оптической конструкции проводилась с использованием программного пакета OptiLayer.



Рис. 3. Растрескивание защитного покрытия на образцах из поликарбоната

С целью проведения дальнейших испытаний в качестве материалов промежуточного слоя были выбраны диоксид титана (TiO₂), пентаоксид ниобия (Nb₂O₅), оксид индия-олова (ITO) и оксид алюминия (Al₂O₃). Обобщенная структура покрытия и его оптические характеристики представлены на Рисунке 4.

В результате пересчета оптических конструкций было получено 4 варианта покрытий, каждое из которых обеспечивало абразивную устойчивость, адгезию к поверхности, химическую стойкость и улучшение оптических характеристик относительно материала подложки в среднем на 3% пропускания (%T). Также покрытия имеют заметные преимущества относительно покрытий из кремний-органического лака. Изделия, покрытые лаком, демонстрировали ухудшение светопропускания (поглощение) и заметную интерференцию на поверхности изделия.



Рис. 4. Структура и оптические характеристики защитного покрытия

3. Испытание покрытий на воздействие внешних факторов

Проведены испытания полученных покрытий с целью выбрать конструкцию, наиболее устойчивую к воздействию физических факторов (абразивостойкость, воздействие повышенных температур и растяжение).

Испытания 1. Определение температуры появления дефектов на образцах из поликарбоната с покрытием.

Методика: Термостат предварительно нагревается до температуры 155°С. Образец с покрытием загружается в термостат и выдерживается в течение 5 минут, после извлекается и изучается на предмет возникновения дефектов. Испытание проводится в несколько циклов.

Результаты испытаний:

Тип покрытия	Дефекты при t = 155°	
$Nb_2O_5 + SiO_2$	Незначительные дефекты по всей поверхности	
$TiO_2 + SiO_2$	Серьезные дефекты по всей поверхности	
$ITO + SiO_2$	Серьезные дефекты по всей поверхности	
$Al_2O_3 + SiO_2$	Сильное помутнение и очень серьезные дефекты по всей поверхности	

Таблица 1

Также испытания по вышеописанной методике показали, что кремний-органический лак растрескивается при предельной температуре 180-184 °C.

Испытания 2. Исследование состояния образцов из поликарбоната с покрытием при повышенных температурах и растяжении.

Методика: Образец нагревается со стороны покрытия лампой накаливания до достижения температуры 157°С, после достижения температуры выдерживается в течении 30 с. Температура измеряется термопарой, на поверхности с покрытием. По истечении времени выдержки нагрев отключается. Затем образец устанавливается в оснастку для растяжения и прижатием

свободной стороны к основанию оснастки образец растягивается. Далее образец остужается естественным путем и исследуется на наличие дефектов. При отсутствии дефектов цикл повторяется.

Таблица 2

Результаты испытаний:

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
Тип	Номер цикла испытаний и дефекты		
покрытия	1	2	
Nb ₂ O ₅ + SiO ₂ (вариант 1)	Незначительное помутнение покрытия, заметное только под	Незначительное помутнение по- крытия и тонкие трещины по всей зоне нагрева, не влияющие на экс- плуатацию	
Nb ₂ O ₅ + SiO ₂ (вариант 2)	определенным углом		
TiO ₂ + SiO ₂ (вариант 1)	Помутнение покрытия, заметное		
TiO ₂ + SiO ₂ (вариант 2)	только под определенным углом		
ITO + SiO ₂ (вариант 1)	Помутнение покрытия, тонкие	помутнение покрытия, тонкие	
ITO + SiO ₂ (вариант 2)	трещины по всей зоне нагрева Помутнение покрытия, тонкие		
Al ₂ O ₃ + SiO ₂ (вариант 1)		трещины по всей зоне нагрева	
Al ₂ O ₃ + SiO ₂ (вариант 2)	трещины по всей зоне нагрева		

Также испытания по данной методике кремний-органического импортного лака показали, что лак выдерживает 6 циклов нагрева и растяжения, прежде чем появляются тонкие трещины.

Перед дальнейшими исследованиями было принято решение отказаться от образцоваутсайдеров по результатам предыдущих испытаний, остановившись на образцах с покрытием $Nb_2O_5 + SiO_2$.

Испытания 3. Исследование образцов из поликарбоната с покрытием на устойчивость к абразивному износу и истиранию

Методика: Образец помещается в абразиометр, испытание завершается при появлении сквозного следа.

Таблица 3

Образец	N оборотов без сквозного следа
Поликарбонат (ПК "Полигаль") без защитного покрытия	< 100
Поликарбонат (ПК "Полигаль") с покрытием (Nb ₂ O ₅ , SiO ₂)	1000
Поликарбонат (ПК "Полигаль") с защитным кремний-органическим лаком (импортным)	3000
Поликарбонат (ПК "Полигаль") с защитным лаком ПУ	10000



Рис. 5. Образец из поликарбоната со сквозным следом, возникающим при испытании на абразивную устойчивость

Заключение

Для защиты поликарбоната от воздействия внешних факторов можно допустить использование покрытия, внешним слоем которого будет выступать диоксид кремния. Однако, как выяснилось, необходимо защитить подложку от непосредственного контакта с SiO_2 . По результатам испытаний разработанных комбинаций наиболее предпочтительным является подслой Nb_2O_5 , итоговое покрытие показало хорошие результаты при испытаниях на повышенную температуру и растяжение, приемлемые показатели абразивной устойчивости, также заметно улучшились оптические характеристики изделия.

- [1] П.А.Скулова, Г.А. Лоскутов. Разработка и исследование двухслойного просветляющего покрытия SiO₂ /ITO для солнечных элементов на основе аморфного кремния. Журнал радиоэлектроники. 2019. № 3. DOI 10.30898/1684-1719.2019.3.5
- [2] André Anders. Plasma and Ion Sources in Large Area Coatings: A Review. // Surface & Coatings Technology. 2005.
- [3] А.А.Мельников, П.А.Щур. Прозрачные электропроводящие антиотражающие покрытия на основе ITO, SiO₂, TiO₂. Электронный научный журнал "Труды ВИАМ". 2019. №8. DOI 10.18577/2307-6046-2019-0-8-56-66

Газоструйные вакуумные технологии: моделирование процессов формирования субнаноразмерных кластеров в газовой фазе

Н. Ю. Быков², С. А. Фёдоров^{1,2}, А. И. Сафонов³, С. В. Старинский^{1,3}, А. В. Булгаков^{3,4}

¹ Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, Россия ² Санкт-петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251, Санкт-Петербург, Россия

³ Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия

⁴ HiLASE Centre, Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences, 25241 Dolní Břežany, Czech Republic

E-mail: nbykov2006@yandex.ru, stanislav.fyodorov@ya.ru

Аннотация. Работа посвящена теоретическому исследованию процесса истечения смеси паров серебра и инертного газа в вакуум с учетом образования субнаноразмерных металлических кластеров в газовой фазе. Расчет течения выполнен методом прямого статистического моделирования Монте-Карло. Представлены данные о параметрах течения и формирующихся в нем кластеров. Анализируется влияние степени разреженности и наличия инертного газа на процессы кластерообразования в сверхзвуковой струе.

1. Введение

В настоящее время газоструйные технологии широко используются для получения металлических покрытий различного назначения, в том числе наноструктурных пленок [1,2]. Технология вакуумного газоструйного осаждения предполагает испарение металла в источнике/тигле, смешение паров металла с подаваемым в источник несущим инертным газом, истечение разреженной газовой смеси из источника в вакуум с последующим осаждением металлических частиц на подложку. Наноструктурная пленка формируется за счет сборки осажденных атомов металла в кластеры непосредственно на напыляемой поверхности. Однако, наличие субнаноразмерных кластеров, формирующихся в расширяющейся струе и достигающих поверхности подложки, играет важную роль, увеличивая скорость роста пленки. Оценка размеров, концентраций и кинетических энергий кластеров в газовой фазе, является важной для оптимизации параметров технологического процесса. Несмотря на наличие как экспериментальных, так и теоретических работ в рассматриваемой области [2,3], зависимость параметров кластеров в струе и на подложке от степени разреженности течения, вида и расхода несущего газа требует дальнейшего изучения.

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию процесса истечения газовой струи в вакуум с учетом образования кластеров в объеме газовой фазы. Спецификой рассматриваемого течения является его разреженный характер. Длина свободного пробега частиц является соизмеримой с характерным масштабом течения, в качестве которого можно рассматривать размер выходного отверстия источника. Корректный расчет параметров струи возможен в данном случае на основе кинетического подхода, предполагающего решение уравнения Больцмана. В настоящей работе расчет течения газа выполнен с использованием метода прямого статистического моделирования (ПСМ) Монте-Карло [4] и собственного программного кода, распараллеленного под архитектуру суперкомпьютера "Торнадо" СКЦ Политехнический. Выбор

инструмента моделирования связан с большой практикой применения метода для решения подобных задач [3-5]. В статье кратко излагается постановка задачи, приводится описание модели формирования кластеров в объеме газовой фазы, обсуждаются результаты моделирования. В заключении сформированы основные выводы, связанные с представленным исследованием.

2. Постановка задачи

В работе проведены расчеты истечения смеси Ад-Не из источника, давление p_0 и температура газа T_0 в котором поддерживаются постоянными, через отверстие в бесконечно тонкой стенке радиуса R (рис. 1). Рассмотрено четыре варианта истечения, различающиеся мольной долей атомов серебра в источнике ($X_{Ag} = 1$ - чистое серебро и $X_{Ag} = 0.5$ - смесь) и значением числа Кнудсена, рассчитанным по параметрам смеси и радиусу отверстия (Kn~0.01 и Kn~0.002).



Puc. *1.* Схема расчетной области

Функция распределения по скоростям для атомов серебра и гелия на границах 1 и 2 в источнике соответствовала условиям в покоящемся газе, температура и давление которого равны T_0 и p_0 соответственно. От внутренней 3 и внешней 5 границ источника частицы отражались диффузно с полной аккомодацией энергии и температурой T_0 . Течение газа через границы 6 и 7 является гиперзвуковым, частицы, достигающие этих границ, удалялись из расчета. В начальный момент времени концентрации пара серебра и гелия в камере соответствовали $n_{0,Ag} = X_{Ag} p_0 / (kT_0)$ и $n_{0,He}$ = $(1-X_{Ag}) p_0 / (kT_0) (k$ – постоянная Больцмана), в области расширения атомы отсутствовали. Задача решалась до полного установления течения в камере и зоне расширения струи.

Расчеты выполнены на кластере СКЦ "Политехнический" с использованием параллельного алгоритма, основанного на принципе декомпозиции расчетной области.

3. Модель образования кластеров

В расчетах для кластеров Ag_g размера g > 2 рассматривались реакция присоединения мономера к кластеру при парном столкновении и мономолекулярный распад кластера [6]:

$$Ag + Ag_{g-1} \leftrightarrow Ag_{g}. \tag{1}$$

Прямой процесс характеризуется константой скорости K_{g-1}, обратный процесс константой скорости K_g^{-} .

В рамках используемой модели димеры серебра образуются в результате трехчастичных столкновений, обратным процессом является столкновительный распад димера:

$$Ag + Ag + Ag \leftrightarrow Ag_2 + Ag, \qquad (2)$$

$$Ag + Ag + He \leftrightarrow Ag_2 + He$$
. (3)

Скорости прямых и обратных реакций $K_{1(3),Ag}$, $K_{1(3),He}$ и $K_{2c,Ag}$, $K_{2c,He}$ соответственно. В расчетах константа равновесия процесса димеризации полагается равной $K_c = K_{2c,Ag}/K_{1(3),Ag}$ = $K_{2c,He}/K_{1(3),He} = AT^B \exp\{-E_d/(kT)\}$ (E_a – энергия активации, A и B - константы), константы ско-

ростей прямых реакций полагаются равными $K_{I(3),Ag} = \alpha_{Ag} T^{\beta_{Ag}}$ для и $K_{I(3),He} = \alpha_{He} T^{\beta_{He}}$. Предполагается $A = 10.86 \cdot 10^{33} \text{ м}^{-3}\text{K}$, B = -1, $E_a = 1.67 \text{ eV}$, $\alpha_{Ag} = 0.89 \cdot 10^{-45} \text{ M}^{6}\text{K}^{-0.5}\text{c}^{-1}$, $\alpha_{He} = 3 \cdot 10^{-45} \text{ M}^{6}\text{K}^{-0.5}\text{c}^{-1}$ и $\beta_{Ag} = \beta_{He} = 0.5$ согласно данным [3] и упрощенной модели тройных столкновений [7].

Вероятности прямых и обратных процессов на микроскопическом уровне (1)-(3) для метода ПСМ определены в рамках развитой ТСЕ-модели химических реакций [6,3,8]. Упругие столкновения атомов гелия рассчитываются с использованием модели сфер переменной твердости (VHS-модель). Диаметр атомов серебра при взаимных упругих столкновениях, столкновениях с кластерами и атомами гелия полагался постоянным. Диаметр кластеров зависел только от их размера и определялся согласно модифицированной модели сферической капли [6].

4. Результаты моделирования

На рис.2*а* приведены поля плотности атомов серебра для вариантов расчета, характеризующихся малым числом Кнудсена (Kn~0.002). Добавление гелия в источник при сохранении концентрации паров металла приводит к росту общего давления смеси и увеличению потока атомов серебра через выходное отверстие примерно на 40%. Скорость атомов серебра при наличии гелия в смеси также возрастает (рис.2 δ). В результате поле плотности атомов серебра при наличии гелия оказывается более вытянутым в продольном направлении. Этот эффект проявляется сильнее для более разреженного варианта (Kn~0.01).



Рис. 2. Кп~0.002. Поле плотности (а) и распределения скорости на оси течения для вариантов расчета без гелия ($X_{Ag} = 1$, Kn=2.5·10⁻³) и с гелием ($X_{Ag} = 0.5$, Kn=1.6·10⁻³) с учетом образования кластеров. (а) Цветное поле – $X_{Ag} = 1$, изолинии – $X_{Ag} = 0.5$ ($1 - n/n_0 = 0.85$, 2 - 0.75, 3 - 0.55, 4 - 0.35, 5 - 0.2, 6 - 0.1, 7 - 0.03, 8 - 0.015, 9 - 0.0075, 10 - 0.004, 11 - 0.001). (б) 1 – мономеры (вариант $X_{Ag} = 1$), 2 – димеры ($X_{Ag} = 1$), 3 – мономеры ($X_{Ag} = 0.5$), 4 – гелий ($X_{Ag} = 0.5$), 5 -ди-

Согласно данным рисунка 26 на оси течения в дальнем поле струи скорость атомов серебра при подаче гелия возрастает примерно на 37%. Осевые распределения поступательной температуры атомов серебра и гелия во всех рассматриваемых вариантах оказываются практически одинаковыми. То есть, при одинаковой температуре компонентов в источнике и одинаковом показателе адиабаты дополнительного охлаждения смеси по отношению к варианту истечения одного пара металла без несущего газа не происходит. Влияние несущего газа в рассматриваемых вариантах сводится к увеличению потока атомов серебра через отверстие, ускорению атомов серебра в струе и некоторой фокусировке атомов серебра к оси течения.

Интегральные распределения кластеров по размерам в источнике и струе для рассматриваемых вариантов расчета приведены на рисунке 3. Согласно данным рисунка 3*a* для более разреженных вариантов (Kn~0.01) распределения кластеров по размерам, как в случае отсутствия гелия, так и при его подаче близки к равновесному распределению в источнике. Таким образом, формирование кластеров в источнике для этих вариантов предопределяет спектр кластеров в струе. Наличие несущего газа с мольной долей в источнике 0.5 практически не оказывает влияния на процесс образования кластеров. Максимальный наблюдаемый в течении размер кластера равен двум мономерам при истечении чистого серебра и трем мономерам в случае наличия гелия в смеси.



Рис. 3. Интегральные распределения кластеров в источнике и струе. (а): Kn~0.01 (b): Kn~0.002. Сплошная линия – равновесное распределение в источнике, залитые символы – источник, полые – струя, кружки – расчет без гелия, квадраты – расчет с гелием

На рис.36 приведены интегральные распределения кластеров по размерам для более плотных вариантов с числом Кнудсена порядка 0.002. Наличие в источнике гелия с мольной долей 0.5 приводит к увеличению максимального размера наблюдаемых кластеров (до 7ми мономеров в кластере), а также к существенному увеличению концентраций кластеров размера g > 2 в струе.

Таким образом, степень разреженности течения наряду с фактором подачи несущего газа в источник играет важную роль в процессе формирования кластеров в струе.

Скорости формируемых субнаноразмерных кластеров для более плотного течения (Kn~0.002) оказываются близки к скоростям мономеров (рис.2 δ), поступательные температуры к температурам мономеров. В течении наблюдается отличие внутренних температур димеров от поступательной температуры смеси. Замораживание мольной доли димеров наблюдается на расстоянии примерно 2*R* от источника.

4. Выводы

В настоящей работе рассмотрен процесс истечения в вакуум газовой смеси с мольной долей атомов металла в источнике $X_{Ag} = 0.5$ и чистого пара металла $X_{Ag} = 1$. Степень разреженности течения определяется числом Кнудсена, в общем случае зависящим от концентраций атомов металла и несущего газа в источнике и их температуры. Концентрация мономеров металла определяется температурой испаряемой поверхности, концентрация атомов несущего газа зависит от величины его расхода на входе в источник. Для умеренных степеней разреженности течения в диапазоне Kn~0.01-0.1, степень кластеризации струи в основном определяется процессами кластеризации в объеме источника. Основным размером наблюдаемых кластеров является димер. С уменьшением степени разреженности течения увеличивается доля кластеров, формируемых непосредственно в струе. Степень кластеризации течения возрастает. Размерные распределения кроме димеров и тримеров включают кластеры больших размеров. Добавление

инертного газа в источник приводит к увеличению доли кластеров в струе и росту наблюдаемого максимального размера кластеров. Эти эффекты усиливаются с уменьшением числа Кнудсена. Для малых чисел Кнудсена (порядка 0.001) скорости мономеров и малых кластеров в струе оказываются близки.

Моделирование процессов кластеризации в рамках метода ПСМ базируется на использовании TCE-модели, предполагающей знание параметров констант скоростей соответствующих реакций. Для умеренных значений числа Кнудсена важным является выбор параметров константы равновесия процесса димеризации в соответствии с имеющимися экспериментальными данными и/или данными теоретических расчетов. С уменьшением степени разреженности течения определяющую роль начинают играть процессы формирования кластеров непосредственно в струе. Для корректного моделирования процессов кластеризации в неравновесных условиях расширяющейся струи важен выбор параметров констант скоростей реакций рекомбинации и ассоциации частиц. Используемая в настоящей работе функциональная зависимость скорости реакции рекомбинации атомов от температуры, основана на упрощенной модели тройных столкновений, может приводить к некоторому занижению степени кластеризации пара в струе.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда N22-11-00080. Вычислительные ресурсы предоставлены суперкомпьютерным центром Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

- [1] Smirnov B M 2017 Physics-Uspekhi 60 1236-1267
- [2] Starinskiy S V, Safonov A I, Shukhov Y G, Sulyeva V S, Korolkov I V, Volodin V A, Kibis L S, Bulgakov A V 2022 Vacuum 199 110929
- [3] Bykov N Y, Safonov A I, Leshchev D V, Starinskiy S V, Bulgakov A V 2019 *Technical Physics* **64** 776-789
- [4] Bird G A The DSMC Method CreateSpace Independent Publishing Platform, 2013
- [5] Bykov N Y, Zakharov V V 2022 Physics of Fluids 34 057106
- [6] Bykov N Y, Gorbachev Yu E 2019 Vacuum 163 119-127
- [7] Кондратьев В Н, Никитин Е Е *Кинетика и механизм газофазных реакций* Москва, Наука, 1974
- [8] Gimelshein S F, Wysong I J 2019 Physics of Fluids 31 076101

Расчет изменения температуры в процессе быстрой термической обработки в вакууме

С. П. Бычков, А. С. Ковалева

Московский Государственный Технический Университет им Н.Э. Баумана, 105005, г. Москва, Россия

E-mail: bychkov@bmstu.ru

Аннотация. В данной статье приведены результаты использования расчетной модели, разработанной на основе алгебраического метода, для определения изменения температуры элементов конструкции установок БТО во времени. Показана возможность использования данной модели при проектировании для оценки влияния изменения конструкционных параметров установки на параметры режима нагрева.

1. Введение

Быстрая термическая обработка - технологический процесс, в котором обрабатываемые подложки нагреваются в вакууме или при пониженном давлении в среде рабочего газа до высоких температур (от 400 до 1500° С) в течение нескольких секунд со скоростями нагрева от нескольких десятков до сотен градусов в секунду. Специфика данного теплового процесса заключается в том, что в реальной системе имеет место лучистое взаимодействие нескольких локальных поверхностей с различными характеристиками, прежде всего с различными температурами. При этом при проектировании установки быстрой термической обработки желательно иметь возможность провести расчёт параметров нагрева в зависимости от размеров, формы, взаимного расположения и теплофизических характеристик взаимодействующих поверхностей, для того чтобы иметь возможность вносить конструктивные изменения для обеспечения реализации требуемого режима нагрева. Дополнительную сложность для рассматриваемой типовой конфигурации установки БТО придает наличие полупрозрачной стеклянной поверхности, позволяющей реализовывать проникающий интенсивный нагрев, но сильно усложняющей расчетную схему. Данная работа представляет результаты по моделированию и расчету времени нагрева подложки, оснастки и стеклянного окна в установках БТО с использованием алгебраического метода расчета теплообмена излучением.

2.Построение расчётной модели процесса нагрева в установке БТО

Типовая конструкция установки БТО включает в себя вакуумную рабочую камеру, внутри которой на оснастке (подложкодержателе) находится нагреваемое изделие. Нагревательное устройство (чаще всего на основе использования галогенных ламп типа КГТ), вынесенное за пределы рабочей камеры, осуществляет лучистый нагрев изделия через полупрозрачную стенку из кварцевого стекла.

Базовая расчетная схема изображена на рисунке 1. Она включает в себя вакуумную рабочую камеру 3 с размещенными в ней нагреваемым объектом-подложкой 2 и подложкодержателем 5, и вынесенный за пределы рабочей камеры нагревательный модуль, состоящий из N одинаковых нагревателей 1 и рефлектора 6. Нагрев подложки происходит через кварцевое стекло 4. Рефлектор и камера – водоохлаждаемые поверхности.



Рис. 1. Базовая расчётная схема установки БТО: 1 – нагреватель, 2 – подложка, 3 – рабочая камера, 4 – кварцевое стекло, 5 – оснастка (подложкодержатель), 6 – рефлектор

Будем считать, что стекло нагревается от температуры окружающей среды до максимальной температуры T_4 . В рамках данной задачи неизвестны температура нагревателей T_1 , результирующие потоки через поверхности водоохлаждаемых стенок камеры $Q_{\text{рез3}}$ и рефлектора $Q_{\text{рез6}}$, изделия $Q_{\text{рез2}}$, оснастки $Q_{\text{рез5}}$, стекла $Q_{\text{рез4}}$. Система уравнений для решения [2]:

$$\begin{split} & NE_{01}F_{1} - [\varphi_{21}R_{2} - \varphi_{31}R_{3}]d_{4}Q_{\text{pes2}} + [\varphi_{31}d_{4}R_{3} - \varphi_{41}R_{4}^{*}]Q_{\text{pes4}} \\ & +\varphi_{31}d_{4}R_{3}Q_{\text{pes5}} + [\varphi_{31}d_{4}R_{3} - \varphi_{61}R_{6}]Q_{\text{pes6}} \\ &= N[(1+R_{1}) + \varphi_{31}d_{4}R_{3}]p_{h} + \varphi_{21}d_{4}E_{02}F_{2} + \varphi_{31}d_{4}E_{03}F_{3} + \varphi_{41}\varepsilon_{\text{mp4}}E_{04}F_{4} + \varphi_{61}E_{06}F_{6} \quad (1) \\ & -N\varphi_{12}d_{4}E_{01}F_{1} + (1+R_{2} - \varphi_{32}R_{3})Q_{\text{pes2}} + [\varphi_{32}R_{3} - \varphi_{42}R_{4}^{*}]Q_{\text{pes34}} + [\varphi_{32}R_{3} - \varphi_{52}R_{5}]Q_{\text{pes5}} \\ &+ [\varphi_{32}R_{3} - \varphi_{62}d_{4}R_{6}]Q_{\text{pes6}} \\ &= N[-\varphi_{12}d_{4}R_{1} + \varphi_{32}R_{3}]p_{h} - E_{02}F_{2} + \varphi_{32}E_{03}F_{3} + \varphi_{42}\varepsilon_{\text{mp4}}E_{04}F_{4} + \varphi_{52}E_{05}F_{5} \\ &+ \varphi_{62}d_{4}E_{06}F_{6} \quad (2) \\ \\ & -N\varphi_{13}d_{4}E_{01}F_{1} - [1 + \varphi_{23}R_{2} + (1 - \varphi_{33})R_{3}]Q_{\text{pes2}} - [1 + (1 - \varphi_{33})R_{3} + \varphi_{43}R_{4}^{*}]Q_{\text{pes4}} \\ &- [1 + (1 - \varphi_{33})R_{3} + \varphi_{53}R_{5}]Q_{\text{pes5}} - [1 + (1 - \varphi_{33})R_{3} + \varphi_{63}d_{4}R_{6}]Q_{\text{pes6}} \\ \\ &= -N[1 + \varphi_{13}d_{4}R_{1} + (1 - \varphi_{33})R_{3}]p_{h} + \varphi_{23}E_{02}F_{2} - (1 - \varphi_{33})E_{03}F_{3} \\ &+ \varphi_{43}\varepsilon_{\text{mp4}}E_{04}F_{4} + \varphi_{53}E_{05}F_{5} + \varphi_{63}d_{4}E_{06}F_{6} \quad (3) \\ \\ &- N\varphi_{14}E_{01}F_{1} + [\varphi_{34}R_{3} - \varphi_{24}R_{2}]Q_{\text{pes2}} + \left[\varphi_{34}R_{3} + \frac{1 + R_{4}^{*}}{1 - d_{4}}\right]Q_{\text{pes4}} + \varphi_{34}R_{3}Q_{\text{pes5}} \\ &+ [\varphi_{34}R_{3} - \varphi_{64}R_{6}]Q_{\text{pes6}} \\ \\ &= N[\varphi_{34}R_{3} - \varphi_{4}R_{6}]Q_{\text{pes6}} \\ \\ &= N[\varphi_{34}R_{3} - \varphi_{4}R_{3}]Q_{\text{pes6}} + [\varphi_{35}R_{3}Q_{\text{pes7}} + [\varphi_{35}R_{3}R_{3} + \varphi_{64}F_{6} + \varphi_{64}E_{6}F_{6} \quad (4) \\ 0 \cdot E_{01}F_{1} + [\varphi_{35}R_{3} - \varphi_{25}R_{2}]Q_{\text{pes2}} + \varphi_{35}R_{3}Q_{\text{pes4}} + [\varphi_{35}R_{3} - \varphi_{65}F_{5} \quad (5) \\ -N\varphi_{16}E_{01}F_{1} + [\varphi_{36}R_{3} - \varphi_{26}R_{2}]d_{4}Q_{\text{pes2}} + [\varphi_{36}d_{4}R_{3} - \varphi_{46}R_{4}^{*}]Q_{\text{pes4}} + \varphi_{36}d_{4}R_{3}Q_{\text{pes5}} \\ \\ &+ (1 + \varphi_{36}d_{4}R_{3} + (1 - \varphi_{66})R_{6})Q_{\text{pes6}} \\ \end{array}$$

$$= N[\varphi_{36}d_4R_3 - \varphi_{16}R_1]p_h + \varphi_{26}d_4E_{02}F_2 + \varphi_{36}d_4E_{03}F_3 + \varphi_{46}\varepsilon_{\pi p 4}E_{04}F_4 - (1 - \varphi_{66})E_{06}F_6$$
(6)

где E_{0i} – поверхностная плотность собственного излучения абсолютно черного тела (а.ч.т.) при температуре T_i *i*-ой поверхности, определяемая в соответствии с законом Стефана-Больцмана

$$E_{0i} = \sigma_0 T_i^4 \quad (7),$$

F_i – площадь *i*-ой поверхности,

d₄ - коэффициент пропускания излучения стекла,

 ε_i – коэффициент излучения *i*-ой поверхности,

 φ_{ij} – угловой коэффициент излучения *i*-ой поверхности на *j*-ую,

R_i – относительная рефлективность *i*-ой непрозрачной поверхности

$$R_i = \frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i} \qquad (8),$$

где R_i^* – относительная рефлективность *i*-го полупрозрачного тела

$$R_i^* = \frac{1 - d_i}{\varepsilon_i} - 1 \qquad (9).$$

Расчеты были проведены для следующей модели: размеры объема рабочей камеры 340х340х80 мм, кварцевое стекло 340х340х20 мм, подложка диаметром 200 мм и толщиной 1 мм, подложкодержатель диаметром 200 мм, 11 нагревателей типа ГЛН мощностью по 2 кВт длиной 234 мм, поверхность рефлектора, охватывающего нагреватели, находится на расстоянии 55 мм от поверхности стекла. Расчет времени нагрева проводился по методике, изложенной в одной из предыдущих работ по данной тематике [2].

Рассмотрены два возможных случая для заданной геометрии системы: a) стекло прозрачное с коэффициентом пропускания 0,98, б) стекло «запылилось», коэффициент пропускания 0,4. Результаты расчета представлены в виде графиков на рисунке 2.





1 – для коэффициента пропускания d = 0,4;

2 - для коэффициента пропускания d = 0,98

4. Расчёт времени нагрева подложки

Формулировка задачи: известна мощность каждого нагревателя $p_h = -Q_{pes1}$ и число нагревателей N, форма и размеры всех поверхностей в рассматриваемой системе тел, температуры водоохлаждаемых поверхностей рабочей камеры T_3 и рефлектора T_6 . Считаем, что стекло и оснастка нагреты:

1) до максимальных температур T_4 и T_5 , найденных при расчетах ранее [1], что позволит оценить минимальное время нагрева подложки:

2) до минимальных комнатных температур T_4 и T_5 – это позволит оценить максимальное время нагрева подложки.

Для кварцевого стекла результирующий поток $Q_{\text{рез4}}$ не равен нулю, так как стекло участвует в процессе нагрева подложки. При этом не равны 0 и результирующие потоки относительно поверхности изделия $Q_{\text{рез2}}$ и оснастки $Q_{\text{рез5}}$. Их значения нужно определяются для промежуточных значений температуры подложки T_2 в интервале от начального до максимального, найденного при расчетах данной системы [1]. Неизвестны температура нагревателей T_1 , результирующие потоки относительно поверхности изделия Q_{pes2} , через поверхности водоохлаждаемых стенок камеры Q_{pes3} , на стекле Q_{pes4} , на оснастке Q_{pes5} и рефлекторе Q_{pes6} .

По сравнению с предыдущим расчётом, изменятся роли температур T_2 и T_4 . При расчете нагрева стекла до этого мы задавались температурой на изделии и варьировали температуру стекла, здесь – наоборот, считаем температуру стекла заданной. Результирующая система расчетных уравнений та же, что и при расчете нагрева стекла.

Расчет температуры подложки в зависимости от времени нагрева в виде графика при меняющейся температуре оснастки представлен на рис. 3.



Рис. 3. Изменение температуры подложки и оснастки во времени

4. Выводы

Полученные результаты показывают, что снижение коэффициента пропускания стекла (например, при запылении стекла в процессе работы установки БТО) значительно уменьшает время его нагрева. При прозрачном стекле с коэффициентом пропускания 0,98 время нагрева стекла до максимальной температуры в 12,5 раз больше, чем время нагрева запыленного стекла с коэффициентом пропускания 0,4. Это влияет на время нагрева подложки, так как при работе установки при горячем стекле изменяются условия нагрева подложки.

Время нагрева подложки значительно меньше времени разогрева стекла - подложка нагревается до максимальной температуры при выбранных условиях за 6с, тогда как прозрачное стекло более чем за 2 ч, а запыленное – более чем за 10 мин. Это означает, что условия нагрева при интенсивной работе установки БТО существенно меняются по мере увеличения температуры стекла, что снижает воспроизводимость режимов от изделия к изделию.

В целом полученные результаты свидетельствуют о возможности использования разработанной расчетной модели для корректировки конструкторских параметров разрабатываемого оборудования для БТО.

Предполагается экспериментальная проверка разработанной модели.

- [1] Бычков С.П., Ковалева А.С. Расчёт температурных полей при быстрой термической обработке в вакууме // Вакуумная техника и технологии - 2021. Труды 28-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. 22-24 июня 2021 г./ под ред. Анцуковой А.И, Кузнецова В.Г., Чернышенко А.А. и Шаповалова В.И. – СПб.:Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2021.-214 с..
- [2] Бычков С.П. Разработка и исследование лучистых нагревательных устройств для вакуумно-термического оборудования: дисс. канд. тех. наук – М., 2019.

Исследование аморфного припоя СТЕМЕТ 1108 для получения вакуумноплотных соединений ЭВП СВЧ

С. А. Вашин, В. А. Смирнов, А. Н. Пашков

Акционерное Общество «Научно-производственное предприятие «Исток» им. Шокина», 141195, Фрязино, Россия

Аннотация. Исследована вакуумная плотность паяных соединений, полученных при использовании аморфного припоя СТЕМЕТ 1108 в водородных печах, с целью возможного применения припоя в узлах ЭВП СВЧ (электровакуумных приборов сверхвысоких частот). Проведены исследования микроструктуры паяных соединений «медь-медь» и «медь-железо». Определен химический и рентгенофазовый (до и после его расплавления) состав аморфного припоя СТЕМЕТ 1108.

1. Введение

Для получения вакуумноплотных соединений при производстве ЭВП применяют многоступенчатую пайку с использованием тугоплавких припоев, изготовленных на основе драгоценных металлов [1]. При этом основным требованием к паяным соединениям в электровакуумном приборостроении является сохранение вакуумной плотности при прогревах до 480...700°С и в условиях эксплуатации от минус 60 до 200 °С [2].

За время развития технологии пайки было разработано большое количество самых разнообразных припоев, в том числе, аморфные припои, изготовленные методом быстрой закалки [3]. Данный припой с аморфной структурной вызывает особый интерес для изготовления узлов ЭВП, так как в ряде случаев позволяет отказаться от использования припоев, содержащих серебро и золото. Для решения задач пайки соединений меди со сталями в разных отраслях техники использовали припой СТЕМЕТ 1108 (медь - основа, олово - 11...13%, никель - 1...3%, индий – остальное, в качестве депрессанта) [3]. Данный тип припоя в настоящее время редко используют для изготовления вакуумноплотных соединений. Целью работы является исследование состава аморфного припоя СТЕМЕТ 1108, а также получение и металлографическое исследование вакуумноплотных паяных соединений («медь-медь» и «медь-железо») для определения возможности применения припоя в ЭВП СВЧ.

2. Исследование паяных соединений «медь-медь» и «медь-железо»

Исследование паяных торцевых соединений «медь-медь» и «медь-железо» проводилось на образцах в форме дисков диаметром 21 мм, с предварительно выполненным отверстием диаметром 8 мм в центре стального и медного дисков, для возможности проверки вакуумной плотности. Пайка образцов в количестве 3 штук на каждое соединение проводилась на печах в среде водорода при следующем режиме:

-время подъема температуры до 740°С – 75 мин;

-время выдержки 740 °С – 15 мин;

-время подъема до 950°С (850°С - начало плавления припоя, 950°С - полное расплавление припоя) – 11 мин;

-выдержка при 950°С – 2 мин;

-остывание до 80°С – 180 мин.

На полученных паяных образцах провели климатические испытания (минус 60...100°С) и исследовали вакуумную плотность. Проверка вакуумной плотности полученных образцов гелиевым течеискателем «PFEIFFER VACUUM ASM 340» показала герметичность всех паяных соединений на уровне минимального регистрируемого потока до 5.10⁻¹³ Па·м³/с. Для дальней-

шего определения качества паяных соединений использовалось металлографическое исследование шлифов образцов, которое проводилось на оптическом микроскопе. На рис. 1 приведена микроструктура паяных соединений (рис.1, а, б, в) и припоя после расплавления (рис.1, г).





Рис. 1. Металлографическое исследование образцов паяных соединений и припоя: a) – «медь-медь»; б) – «медь-медь» (с участками непропаев); в) – «медь –железо»; г) – припой СТЕМЕТ 1108 после расплавления

Из анализа микроструктуры обнаружены области незначительных непропаев (рис.1, б). Образование таких дефектов в паяном соединении чаще всего происходит из-за неполного заполнения капиллярного зазора по причине плохого растекания припоя [3]. Данные дефекты не повлияли на вакуумную плотность полученных образцов паяных соединений.

Металлография шлифа припоя СТЕМЕТ 1108 до расплавления показала наличие многофазной смеси, имеющей дендритную структуру сплава меди с оловом CuSn, индием CuIn и свободного Ni. После расплавления припоя СТЕМЕТ 1108 при температуре 950 °C происходит перераспределение его компонентов с образованием вакуумплотного соединения CuNi (рис. 2 - г).

3. Исследование припоя СТЕМЕТ 1108

Исследуемый припой СТЕМЕТ 1108 выпускается в виде ленты и имеет размеры: ширина - 10 мм, толщина 0,05 мм. Определение фазового состава припоя осуществлялось на

рентгеновском дифрактометре «ДРОН-8» (дифрактометр рентгеновский общего назначения) с кобальтовым анодом (СоКа). Съемку рентгенограмм производили при радиусе гониометра 200 мм, напряжение анода рентгеновской трубки составляло U = 40 кВ и ток анода рентгеновской трубки I = 20 мА. Углы сканирования 2 Θ составляли от 27 до 117° с шагом сканирования 2 Θ =0,05° и временем экспозиции t=3 с в дискретном режиме. Для выполнения рентгенофазового анализа (РФА) использована программа «Crystallographica Search-Match Version 3, 1, 0, 0 Соругіght © 1996—2008, Oxford Cryosystems» и база данных эталонных рентгенограмм «ICDD PDF-2» (2014 г.). Для оценки содержания фаз использовалась программа качественного рентгеноструктурного анализа «Синус Тета».

Результаты РФА с обработкой полученных дифрактограмм (рис. 2) представлены в таблице 1. Из приведённых исследований РФА обнаружено, что припой имеет очень сложные фазовые соединения, при этом свободный никель (до расплавления) в припое после расплавления образовал в припое новую фазу Cu_{0.81}Ni_{0.19} (PDF № 00-047-1406). Фаза (Cu₁₆In)_{0.23} (PDF № 01-077-7690) (до расплавления) переходила после расплавления в фазу Cu_{0.9}In_{0.1} (PDF № 01-071-7756).



Рис. 2. Дифрактограммы образца припоя СТЕМЕТ 1108 до (а) и после (б) расплавления **Таблица 1.** Результаты рентгенофазового анализа припоя СТЕМЕТ 1108

Nº	Фаза	Название	Сингония
припой до расплавления			
1	$(Cu_{16}In)_{0.23}$	Copper Indium	Кубическая
2	$Cu_{40.5}Sn_{11}$	Copper Tin	Кубическая
3	$Cu_{0.932}Sn_{0.068}$	Copper Tin	Кубическая
4	Ni	Nickel, syn	Кубическая
припой после расплавления			
1	Cu _{0.81} Ni _{0.19}	Copper Nickel	Кубическая
2	Cu _{0.9} In _{0.1}	Copper Indium	Кубическая
3	$Cu_{0.932}Sn_{0.068}$	Copper Tin	Кубическая

С помощью метода рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа (РФЭА) проводилось определение качественного и количественного элементного состава в объёме исследуемых образцов припоя. Процесс проводился на анализаторе «REAN» с использованием специального программного обеспечения "ExACT". Полученные рентгенофлуоресцентным энергодисперсионным методом спектры приведены на рисунке 3.





Оценка результатов осуществлялась по максимальному набору импульсов (пиков) исследуемых образцов. Концентрации обнаруженных веществ (в процентном соотношении) выбирались по среднему значению из полученных вариантов с помощью специальных математических алгоритмов.

Результаты РФЭА полученных данных приведены в таблице 2. Из проведенных результатов видно, что концентрация химических элементов до и после расплавления припоя CTEMET 1108 практически не изменилась.

№	Элемент	Концентрация, %		
		до расплавления	после расплавления	
1	In	12,00	13,45	
2	Sn	14,63	14,66	
3	Ni	2,18	2,01	
4	Cu	71,19	69,89	

Таблица 2. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа припоя СТЕМЕТ 1108

Аморфный припой СТЕМЕТ 1108 возможно использовать для получения вакуумноплотных торцевых соединений в ЭВП (кроме узлов электронно-оптических) взамен серебряно-медных и медно-золотых припоев. Для узлов электронно-оптических систем ЭВП необходимы дополнительные исследования температурных режимов процессов откачки и пайки припоя СТЕМЕТ 1108 с целью проверки возможности образования проводящих пленок изоляторов.

4. Выводы

1) Припой СТЕМЕТ 1108 возможно применять для получения вакуумноплотных паяных торцевых соединений «медь-медь» и «медь-железо».

2) После расплавления фаза припоя ($Cu_{16}In$)_{0.23} переходит в $Cu_{0.9}In_{0.1}$, а свободный никель образует вакуумплотное соединение $Cu_{0.81}Ni_{0.19}$.

3) Припой СТЕМЕТ 1108 не рекомендуется использовать для телескопических соединений ЭВП, так как он не обеспечивает требования заполнения капиллярного зазора в паяемых соединениях по причине плохого растекания во время плавления.

4) Температура полного расплавления припоя в среде водорода составляет 950°С, а температура начала плавления 850°С.

- [1] Лашко, Н. Ф. Пайка металлов (издание 2) / Н. Ф. Лашко, С.В Лашко. М.: Машиностроение, 1967.
- [2] Ковалевский, Р. Е. Конструирование и технология вакуумноплотных паяных соединений / Р. Е. Ковалевский, А. А. Чекмарев. М.: Энергия, 1968.
- [3] Калинин, Б.А. Аморфные ленточные припои для высокотемпературной пайки. Опыт разработки технологии производства и применения. /Б.А. Калинин, В.Т. Федоров, О.Н. Севрюков, А.Е. Григорьев и др./ Сварочное производство, №1, 1996, с.15-19.

О дополнительных требованиях к структуре материала листов и лент из прецизионного сплава 29НК-ВИ для изготовления вакуумно-плотных деталей и узлов

П. А. Головкин

АО «Плутон», 105120, Россия, г. Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, д. 11

E-mail: p.golovkin@pluton.msk.ru

Аннотация. Рассматриваются особенности материала листов и лент из прецизионного сплава 29НК-ВИ применительно изготовления из него вакуумно-плотных деталей и узлов. Показано, что действующие нормативные документы на поставку листов и лент не учитывают в полной мере требований вакуумной плотности их материала. На основании обзора типичных дефектов, предложены дополнительные проверяемые параметры материала, соответствие которым должно обеспечить вакуумную плотность получаемых деталей и узлов. Показана важность соблюдения предписанных режимов термической обработки материала для обеспечения его вакуумной плотности.

1. Общие положения

Одним из материалов для изготовления деталей и узлов корпусных изделий электровакуумных устройств являются листы и ленты из прецизионного сплава 29НК-ВИ, химический состав которого определён ГОСТ 10994 [1]. Прописанные в ГОСТ 14080 и ГОСТ 14082 [2, 3] требования к листам и лентам распространяются на широкий круг их возможных применений, и возможно поэтому, не в полной мере соответствуют тем, что необходимы для использования в процессе изготовления деталей и узлов, обеспечивающих вакуумную плотность конечных производимых изделий. В частности, соответствующий требованиям [1–3] материал может не обеспечивать необходимого уровня вакуумной плотности получаемых деталей и узлов.

Так, ГОСТ 14082 [2] не предусматривает контроль макроструктуры листов из прецизионных сплавов, как это предусмотрено для прутков, и возможная проверка на предельное содержание неметаллических включений со ссылкой на ГОСТ 1778 [4] может быть правомочна лишь для толщин проката 6 мм и более. Это значит, что одни из самых важных характеристик материала с точки зрения его вакуумной плотности в деталях и узлах оказываются не раскрытыми, и их качество становится слабо предсказуемым. Тоже, справедливо и для лент, изготавливаемых в соответствии с ГОСТ 14080 [1], который вовсе не предусматривает проверку материала на показатели содержания неметаллических включений. Это значит, что хотя в ГОСТ 14080 и ГОСТ 14082 предусмотрены самые различные проверяемые характеристики производимых листов и лент, среди них нет критически важных для оценки вакуумной плотности их материала.

Необходимо также обратить внимание на некое внутреннее противоречие в ГОСТ 14080 и ГОСТ 14082: они предусматривают поставку материала в состоянии без термической обработки, в то время как заявляемые характеристики гарантируются только после её проведения. Между тем, как показывает практика, соблюдение предписанной термообработки является непременным условием надлежащего качества деталей и узлов конечных устройств [5].

Далее будут показана важность соблюдения предписываемой действующими стандартами термической обработки листов и лент, а также наиболее часто встречающиеся в них дефекты, не описанные в ГОСТ 14080 и ГОСТ 14082, и причины их возникновения. На основании такого обзора будут предложены дополнительные требования к листам и лентам из сплава 29НК-ВИ, предназначенным для изготовления вакуумно-плотных деталей и узлов.

2. Особенности структуры и дефектов в материале листов и лент из сплава 29НК-ВИ и причины их возникновения

С точки зрения обеспечения вакуумной плотности деталей и узлов из сплава 29НК-ВИ, следует выделить напрямую её нарушающие дефекты исходного материала, а также факторы, которые могут привести к его разрушению ввиду падения трещиностойкости.

Образцовая структура отожженного в соответствии с требованиями ГОСТ 14080 материала листа и ленты, с характерными двойниками отжига, но с различным размером зерна, которое обычно тем меньше, чем меньше толщина проката, показана на рис. 1. Такой тип структуры обеспечивает необходимую трещиностойкость материала и вакуумную плотность получаемых деталей и узлов.

Использование не отожжённого материала, либо отожжённого с нарушением режима охлаждения [2], может привести к возникновению в нём трещин даже при незначительных нагрузках. Так, конечной разрушающей нагрузкой могут стать напряжения, возникающие в процессе механической обработки деталей, либо их последующей пайки-сборки в узел. Пример такого разрушения в материале детали, изготовленной из горячекатаного листа сплава 29HK-BИ, представлен на рис. 2. Хорошо видно, что продвижение трещин происходит в основном по границам зёрен, а двойники отжига полностью отсутствуют.



Рис. 1. Годная структура материала листа с характерными двойниками отжига, 100[×]

Наряду с опасностью разрушения металлического материала вследствие его недостаточной трещиностойкости, большую опасность для нарушения вакуумной плотности рабочей зоны электровакуумных приборов представляет возможное присутствие в нём дефектов типа расслоений. Типичный вид расслоений в продольном шлифе ленты из сплава 29HK-BU представляен на рис. 3.

Расслоения являются совершенно недопустимым дефектом в материалах, применяемых для вакуумно-плотных деталях и узлах, и потому их отсутствие должно в обязательном порядке согласовываться с организацией - поставщиком, раз уж ГОСТ 14080 и ГОСТ 14082 не оговаривают допустимость или максимальные размеры этих дефектов не только напрямую, но даже косвенно. Важно указать, что требования к листам в ГОСТ 14082 являются куда более скудными относительно таковых к пруткам в том же стандарте. Так, в материале прутков может быть оговорёно предельное содержание неметаллических включений, определяемое по методике ГОСТ 1778 [4], и предусмотрен контроль макроструктуры, где не допускаются усадочные раковины, рыхлости, расслоения, инородные включения и трещины [2]. Поэтому природе возникновения возможных дефектов в материале листов и лент должно уделяться особое внимание.



Рис. 2. Трещины в материале листа без травления (слева) и после него (справа), 100[×]

Рис. 3 содержит также ещё один очень важный показатель структуры деформированного материала из сплава 29НК-ВИ. А именно: видно, что расслоения в продольном шлифе ленты расположены на фоне многочисленных растравов, внешне напоминающих поры, однако ими не являющихся. Природа их появления предположительно такова. Вслед за раскислением приготовляемого расплава, в него подаются модификаторы в виде мишметалла и других добавок [6], быстро проникающих в расплав и формирующих центры кристаллизации (и последующей рекристаллизации в получаемом материале), но также отчасти исполняя роль дополнительных раскислителей.

Быстрое перемещение модифицирующих веществ в расплаве происходит не только вследствие характерного для индукционной плавки перемешивания, но и ввиду их хорошей диффузии. Вступают во взаимодействие с остаточным кислородом и другими химически активными веществами, модификаторы теряют диффузионную способность, и переходят в шлак, всплывая из объёма расплава. При этом время выхода вновь образованных веществ на поверхность занимает время, достаточное для того, чтобы химический состав расплава изменился ввиду частичной потери его составляющих с высокой испаряемостью, в частности, дорогостоящих никеля и кобальта. Далее, как часто бывает, вступает в силу человеческий фактор. Не желая заранее корректировать массовый состав вводимой лигатуры и «экономя» металл, плавильщик зачастую сливает расплав в изложницу, не выждав нужное для всплытия образовавшегося шлака время, и даже не проведя операцию подстуживания. В результате химический состав слитка соответствует требованиям ГОСТ 10994-74 [1], и с учётом того, что стандарты [2, 3] не содержат ряда важных требований к материалу получаемых листов и лент, они предъявляются потребителю как формально годные, даже если и содержат самые грубые дефекты.



Рис. 3. Расслоения в продольном шлифе ленты на фоне многочисленных растравов, 100[×] Основные данные по содержанию основных элементов в сплаве 29НК-ВИ, температурах их плавления, и давлению насыщенных паров при различных температурах, приведены в табл. 1 [7].

	Содержание	Температура плавления, °С	Давление насыщенных паров при темпера-	
Вещество	в сплаве		туре, °С:	
	29НК-ВИ, % _{масс.}		1500	1800
Железо +	53	1539 (чистого),	3,61×10 ⁻²	6,13
примеси		1530 (с примесями)	мм.рт.ст.	мм.рт.ст.
Кобальт	17	1493 (чистого)	7,6 мм.рт.ст.*	н.д.
Никель	29	1453 (чистого)	7,43 мм.рт.ст.	585,3 мм.рт.ст.
Примечание:*- при температуре 1493 °С.				

Таблица 1. Содержание основных элементов в сплаве 29НК-ВИ, температуры плавления, и давление их насыщенных паров при различных температурах

Не вышедшие в шлак связанные модификаторы отличаются высокой контрастностью с матрицей окружающего их твёрдого раствора в части значений электродных потенциалов, и это становится причиной растравов на шлифах материала, изначально приготовленного нерадивыми плавильщиками. Отчасти с описанными нарушениями приготовления расплава связано и образование расслоений, на недопустимость которых указано выше.

Обычно прокат, шлифы которого не показывают растравов, не имеет в своём материале и расслоений. И наоборот, наличие множества растравов косвенно свидетельствует о возможном наличии расслоений, даже если они не обнаруживают себя открыто. Растравы могут присутствовать на шлифах как отожжённого, так и не отожжённого материала, как это показано на рис. 4. Иногда количество контрастных с матрицей твёрдого раствора включений так велико, что они уже могут непосредственно влиять на его прочностные свойства и вакуумную плотность. Пример такого сильно загрязнённого материала приведён на рис. 5.



Рис. 4. Растравы на шлифе горячекатаного (слева) и отожжённого (справа) материала, 100[×]

Важно, что в центре каждого растрава всегда находится его зародыш в виде обычно оксидного твёрдого включения, как это также показано на рис. 5. Эта особенность, а также отсутствие свойственной порам тёмной корочки позволяет однозначно отличить от них растравы.

Опыт показывает, что при условном числе растравов на металлографическом шлифе с увеличением кратностью 100[×], менее 50, их наличие можно не принимать в качестве браковочного признака. В данном случае, провоцирующие растравы твёрдых и отличающихся от матрицы твёрдого раствора своим электродным потенциалом включения не влияют заметно на трещиностойкость металлического материала.

Так, на рис. 2 видно, что распространение трещины почти всегда совпадает с расположением границ зёрен, однако совсем не совпадает с некоторым количеством выявленных на металлографическом шлифе включений. При большем количестве включений на принятом за стандарт шлифе материал целесообразно признавать бракованным, что должно быть отражено в соответствующих требованиях на его поставку.

Из сопоставления характера распространения трещин и наличия или отсутствия на их пути оксидных включений также видно, что трещиностойкость материала в гораздо большей степени зависит от правильности проведения его термической обработки.



Рис. 5. Недопустимое количество растравов на протравленном шлифе (слева,100[×]), характерные выступы грата на исходном шлифе без травления (в центре, 100[×]), и наличие твёрдого и энергетически контрастного зародыша в каждой каверне растрава (справа, 400[×])

3. Выводы

1. Непременным условием обеспечения заданной трещиностойкости, и как следствие, вакуумной плотности материала листов и лент из прецизионного сплава 29HK-BU, является отжиг материала в соответствии с требованиями ГОСТ.

2. В стандартах на поставку листов и лент отсутствует определение расслоений как браковочного признака. Указанное упущение должно в обязательном порядке исправляться путём указания дополнительных требований о недопустимости расслоений в листах и лентах в договорах на их поставку.

3. Браковочным признаком следует принять количество определяемых на металлографическом шлифе с увеличением 100, оксидных включений, или их растравов, не более 100. Большее их количество является косвенным признаком наличия в материале листов и лент расслоений, даже если они визуально не определяются на контрольном шлифе.

4. Наличие большого количества растравов на контрольном шлифе является верным показателем низкого уровня технологической дисциплины на предприятии – производителе листов и лент из сплава 29HK-BИ.

- [1] ГОСТ 10994-74 Сплавы прецизионные. Марки / введён впервые с 01.01.1975 / М.: Издательство стандартов, 1978 17
- [2] ГОСТ 14080-78 Лента из прецизионных сплавов с заданным температурным коэффициентом линейного расширения. Технические условия / введён впервые с 01.01.1979 / М.: Издательство стандартов, 1978 17
- [3] ГОСТ 14082-78 Прутки и листы из прецизионных сплавов с заданным температурным коэффициентом линейного расширения. Технические условия / взамен ГОСТ 14082-68 с 01.01.1979 / М.: Издательство стандартов, 1978 7
- [4] ГОСТ 1778-70 Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений / взамен ГОСТ 1778-62 с 01.01.1972 / М.: Стандартинформ, 2011 24
- [5] Головкин П А Влияние термической обработки на стабилизацию размеров точных деталей из прецизионного сплава 29НК-ВИ М.: Сборка в машиностроении, приборостроении. № 7, 2021 320–3
- [6] Пикунов М В, Десипри А И *Металловедение* / Учебное пособие для техникумов цветной металлургии / М.: Металлургия 1980 256
- [7] *Физические величины. Справочник /* Коллектив авторов по ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова / М.: Энергоатомиздат, 1991 1231

Влияние технологических факторов и качества применяемых материалов на электрические характеристики циклотронных защитных устройств

Г. А. Жабин, А. Н. Пашков, В. В. Федотов

АО «Научно-производственное предприятие «Исток» им. Шокина», 141195, г. Фрязино, Россия

Аннотация. Показано влияние конструкторско-технологических факторов на вакуумные условия, эмиссионные и эксплуатационные параметры электровакуумных СВЧприборов — циклотронных защитных устройств (ЦЗУ), применяемых в приемных каналах радиолокационных станций (РЛС). Приведены результаты исследования микроструктуры материалов из меди и железа.

1. Введение

Преимуществом малошумящих ЦЗУ перед другими типами защитных устройств является сверхмалое время восстановления их чувствительности после воздействия СВЧперегрузки, что обеспечивает их успешное применение в РЛС различного назначения с высокой частотой повторения импульсов и длительностью от единиц наносекунд до миллисекунд. Одной из важных характеристик ЦЗУ является высокое качество защиты последующих приемных каскадов, которое выражается в отсутствии пиков просачивающейся мощности [1].

Важной особенностью ЦЗУ является возможность значительного ослабления сигнала вне рабочей полосы частот, что позволяет кроме защиты приемников РЛС выполнять функции защиты от радиопомех.

Конструкция вакуумного блока ЦЗУ состоит из пушки с термокатодом, входного и выходного объемных резонаторов, коаксиального участка входной СВЧ линии, выходной коаксиальной СВЧ линии, коллектора, штенгеля для откачки.

В настоящее время происходит дальнейшее развитие ЦЗУ как одного из направлений вакуумной СВЧ электроники в России. Основными задачами по совершенствованию ЦЗУ являются: освоение производства в мм-диапазоне длин волн, повышение надежности работы и срока службы, а также обеспечение низкого коэффициента шума [2].

В ЦЗУ при прохождении ленточного луча катода, рассеяние электронов на частицах остаточных газов при недостаточном уровне вакуума и термообработки внутренней поверхности вакуумной оболочки может значительно ухудшать коэффициент шума.

Таким образом, для обеспечения требуемых характеристик необходим высокий уровень вакуума (10⁻⁸...10⁻⁹ мм рт.ст.) в ЦЗУ, следовательно, возрастает роль используемых геттеров и безмасляных средств откачки. Для решения стоящих конструкторскотехнологических задач повышаются требования и к качеству современных отечественных материалов, применяемых для изготовления внутренних узлов и деталей ЦЗУ.

2. Металлографическое исследование деталей и узлов из меди и железа

Для изготовления корпуса и резонаторов ЦЗУ применяется бескислородная медь марки МОБ, в которой содержание меди составляет не меньше 99,99%, содержание кислорода

– 0,0003%, других примесей – не более 0,004%. Однако она не всегда удовлетворяет необходимым требованиям. Пайка соединительных металлических узлов и деталей в корпусе ЦЗУ проводится в водородных печах колпакового типа припоем ПСр 72.

Проведен анализ структуры двух образцов коллекторных наконечников из стали марки 10880, покрытой слоем меди толщиной 6 мкм. Анализ структуры показал наличие в образцах пор, либо дефектов материала. Фотографии поверхности шлифа (рис.1 а, б) получены при увеличении х5 и х20 на микроскопе Olimpus BX 51M. В таблице 1 приведены параметры пористости при разном увеличении.

Параметр	Величина, х5	Величина, x20
Число полей зрения	4	4
Проанализированная площадь, кв.мкм	7240375	764262
Пористость, %	0,3	0,7
Число пор	516	155
Минимальный размер, мкм	2,6	0,3
Максимальный размер, мкм	33,0	31,9
Средний размер, мкм	5,8	3,7
СКО размеров, мкм	5,0	5,8
Максимальное межчастичное расстояние, мкм	1727,4	352,1
Минимальное межчастичное расстояние, мкм	4,3	0,9
Среднее межчастичное расстояние, мкм	141,1	58,1

Таблица 1. Параметры пористости образцов стали при увеличении x5 и x20

При исследовании на водородную хрупкость методом металлографического анализа проверялись прутки диаметром 35 и 40 мм из меди марки МОБ. Образцы меди были вырезаны из центра прутков. Перед подготовкой шлифов их отжигали в среде водорода при температуре 950 °C с выдержкой 40 минут (по ГОСТ 24048). Металлографический анализ проводили при 25- и 200-кратном увеличении (рис.1 в, г).

При анализе микроструктуры образцов меди (рис.1 в, г) диаметром 35 мм обнаружены поры, раковины и нарушения границ зерен, что подтверждает наличие «водородной болезни» При просмотре в поляризационном свете обнаружены включения закиси меди рубинового цвета. В образцах меди диаметром 40 мм и в детали корпуса резонатора выявлены многочисленные поры.

3. Влияние вакуумных условий в ЦЗУ на электрические параметры

Важнейшим функциональным узлом циклотронного защитного устройства является катодно-подогревательный узел с молекулярно-напыленным оксидным катодом (МНОК) с толщиной эмиссионного покрытия 0,8-1 мкм [3]. Разложение карбонатов щелочно-земельных металлов термокатода в оксидное покрытие происходит при откачке ЦЗУ после обезгаживания распыляемых геттеров из сплава HT-47. Известно, что распыляемые геттеры хорошо сорбирует кислородсодержащие газы СО, СО₂, кроме инертных газов. В процессе обезгаживания геттеров в ЦЗУ уровень вакуума в приборе не допускается ниже 10^{-7} мм рт.ст., поскольку может произойти «отравление» МНОК кислородом. Нагрев оболочки ЦЗУ на откачном посту не должен превышать температуру 400 – 450 \Box .

В отпаянном ЦЗУ активированный МНОК с рабочей температурой до 600 П может являться «датчиком» уровня вакуума в СВЧ-приборе. При наличии в ЦЗУ течей эмиссионный ток катода резко падает в течение нескольких часов после активирования на тренировке. В этом случае место течи легко может быть обнаружено с использованием гелиевого течеискателя.



Рис. 1. Металлографическое исследование образцов стали (а, б) и меди (в, г)

На рисунке 2 показано изменение тока МНОК в течение 50 часов тренировки ЦЗУ с течью по штенгелю (микротрещина при диффузионном спае). Вследствие поступления на эмиссионную поверхность оксидного термокатода атомов кислорода произошло необратимое падение тока I_k в области насыщения в первые 20-50 часов работы МНОК и последующий сдвиг накальной характеристики в область высоких температур. В этом приборе с применением гелиевого течеискателя впоследствии была обнаружена течь в области высокочастотного ввода, в месте спая металла с керамикой.



Рис. 2. Падение тока катода I_k в приборе с течью в течение 50 часов работы МНОК

Если причиной ухудшения вакуума в ЦЗУ является микротрещина или пора с нанометровыми размерами, обнаружить место течи гелиевым течеискателем не всегда удается. В таком случае, при наличии остаточных газов в ЦЗУ, эмиссия МНОК будет медленно падать в течение продолжительного времени, а установить место течи помогает метод опрессовки в жидкости.

Известно влияние примесей на газовыделение металлов, так как они накапливаются по границам зерен металла и диффундируют к поверхности. Вакуумные свойства металлов зависят от их микроструктуры, которая определяется как металлургическим процессом, так и всем комплексом механических и термических обработок деталей [4]. Наличие скрытых пор в медной оболочке или стальных коллекторных наконечниках в процессе работы ЦЗУ с течением времени может постепенно ухудшать вакуум в СВЧ-приборе. Колебания рассеянных электронов происходят на частотах ниже циклотронной частоты и при попадании в рабочую полосу частот, формируют «шумовые пики», ухудшающие коэффициент шума ЦЗУ [2]. При работе катода в таких вакуумных условиях происходит ионная бомбардировка остаточными газами эмиссионного покрытия МНОК и уменьшение срока службы.

Пайка в водороде узлов из меди с повышенным содержанием в ней кислорода влияет на уменьшение размеров щелей резонаторов и последующее оседание электронов на корпус ЦЗУ при прохождении электронного луча к коллектору. Дефекты поверхности коллекторных наконечников увеличивают вклад вторичных электронов в шумовые характеристики.

4. Выводы

С целью дальнейшего продвижения в мм диапазон и увеличения ширины полосы ЦЗУ необходимо уменьшить влияние таких факторов, как рассеяние электронов на ионах остаточных газов, оседание ленточного луча на стенках пролетного канала, выход вторичных электронов с коллектора.

Помимо решения задач конструирования требуется применение новых современных технологий химической обработки, отжига и пайки деталей, высокоэффективных средств неразрушающего контроля качества материалов.

- [1] Быковский, С.В. Циклотронные защитные устройства приемников радиолокационных систем сверхвысокочастотного диапазона: дис. ... д-ра техн. наук: 2.2.1 / Быковский Сергей Васильевич. – Фрязино, 2021. – 227 с.
- [2] Быковский, С.В. Влияние рассеянных электронов на коэффициент шума циклотронных защитных устройств / С.В. Быковский // Письма в ЖТФ. – 2021. – Т.47. – В.12. – С.51-54.
- [3] Жабин, Г.А. О технологии изготовления молекулярно-напыленных оксидных катодов с повышенной плотностью тока / Г.А. Жабин // Сборник статей VII Всероссийской научно-технической конференции «Электроника и микроэлектроника СВЧ». – Санкт-Петербург. СПбГЭТУ, 2018. – С. 182 – 186.
- [4] Черепнин, Н.В. Вакуумные свойства материалов для электронных приборов / Н.В. Черепнин // Издательство «Советское радио». Москва. 1966. 343 с.

Комбинированная установка лазерного нанесения металла

Ю. Н. Завалов, А. В. Дубров, Е. С. Макарова, П. С. Родин, В. Д. Дубров

Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН –филиал ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН Russia

E-mail: zavalov@laser.ru

Аннотация. Установка лазерного нанесения металла с послойным лазерным переплавлением или термоупрочнением имеет в своем составе два оптоволоконных лазерных источника: непрерывный лазер с мощностью 400 Вт, используемый в технологии лазерного нанесения, и лазер дополнительной послойной термообработки с пиковой мощностью 1500 Вт в режиме QCW. Внутри герметичного корпуса установлены робот-манипулятор, лазерная головка для нанесения металла и головка лазерной термообработки. Режим послойной лазерной термообработки с поддержанием температуры поверхности облучаемого слоя в диапазоне 1100 С – 1400 С может быть использован для локальной структурно-фазовой трансформации материала. Структура материала образцов, полученных на комбинированной установке, при определенных технологических параметрах является слоистой.

Несмотря на прогресс в лазерных технологиях аддитивного производства (АП) изделий из металлических материалов, а также увеличение числа коммерчески доступных станков и оборудования, эти технологии не являются сложившимися и находятся в развитии. Для технологии лазерного нанесения металла (ЛНМ), как и для других технологий АП, всё ещё присущ ряд недостатков, например, ограниченная однородность материала, поры, несплавления, качество поверхности и общая стабильность свойств. Ситуация вызвана общей сложностью аддитивных процессов, наличием множества взаимовлияющих физических процессов [1, 2]. Создание изделий происходит путём последовательного нанесения отдельных дорожек. Каждая дорожка формируется в результате локального воздействия лазерного излучения на частицы газопорошкового потока и ранее нанесённый материал. Распространённой проблемой являются газовые поры и области неполного переплавления [3], что снижает прочность материала и ограничивает применение ЛНМ для изготовления критических структурных элементов, а также в аэрокосмической и медицинской отраслях [4]. Кроме того, для некоторых сплавов в процессе формирования изделия сложной формы происходят неконтролируемые изменения микроструктуры нанесенных ранее слоев материала [5-6].

В настоящее время разработаны подходы для устранения или минимизации существующих недостатков, их можно разделить на два подвида: подбор оптимальных параметров процесса и применение дополнительной пре- и постобработки [2]. Процессы пре- и постобработки включают в себя преднагрев подложки и порошка [7], добавление в порошок добавок измельчающих размер зерна, термообработка (отжиг, отпуск и т.д.) [8-10]. Эти подходы, однако, усложняют технологию, ведут к дополнительным временным и финансовым затратам, а также снижают общую производительность. В данной работе описываются особенности устройства комбинированной установки лазерного нанесения металла с послойным лазерным переплавлением или термоупрочнением и рассматриваются дополнительные опции использования комбинированной установки по сравнению с установкой ЛНМ.

Исследовательская установка для изготовления изделий сложной формы разработана в ИП-ЛИТ РАН (Шатура). В установке используется два оптоволоконных лазерных источника: непрерывный лазер с мощностью 400 Вт, используемый в технологии лазерного нанесения, и лазер дополнительной послойной термообработки с пиковой мощностью 1500 Вт в режиме QCW с длительностью импульса не более 10 мс при средней мощности не более 150 Вт. На рис.1 представлен общий вид расположения описанных частей установки внутри герметичного корпуса. Лазерная головка для нанесения металла 1 и головка лазерной термообработки 2 установлены неподвижно в вертикальном положении на одной станине 3. Подложка, на которой формируется изделие, закрепляется на 6-осевом роботизированном манипуляторе. В составе установки также порошковый питатель. Система управления установки включает блок управления временными режимами и изменением мощности лазеров по сигналам комплекса видео и пирометрической диагностики 4-5, ранее описанного в [11]. Фокусное расстояние линз коллиматора и фокусатора лазерной головки для нанесения металла одинаково и составляет 200 мм. Фокусное расстояние линз коллиматора головки лазерной термообработки составляет 100 мм, фокусатора 300 мм.

Формирование детали на комбинированной установки производится следующим образом. После завершения нанесения слоя поверхность слоя подвергается дополнительной лазерной термообработке. Лазерное переплавление (ЛП) нанесенного слоя может быть выполнено с использованием одного или другого лазера. Лазерное упрочнение (ЛУ) поверхности слоя осуществляется с использованием импульсного режима с поддержанием температуры поверхности путем изменения мощности лазерного импульса со входа генератора сложной формы или управления сигналом диагностического комплекса. На рис.2 показаны расчетные данные импульса мощности, сформированного в процессе ЛНМ, ширина пучка на подложке $2 \cdot \omega_0 \approx 1.4$ мм, для поддержания заданной температуры в режиме ЛУ в течении времени $t_0=100$ мс. Данный режим использовался для термической обработки слоя стали 316L и предназначен для использования при формирования многослойных изделий из дуплексной стали. На рис. 2 также приведены значения температуры Т*, полученные по данным пирометрии.



Рис. 1. Общий вид расположения описанных частей комбинированной установки внутри герметичного корпуса



3 — осциллограмма выходной мощности для импульса управления с генератора сложной формы.
Данные пирометрической температуры *T*:* 2 — для сигнала 1, 4 — для сигнала 3.

Рис. 2. Режим лазерного упрочнения поверхности слоя

Экспериментальные результаты были получены при использовании порошка нержавеющей стали 07X18H12M2 (аналог стали AISI 316L) с гранулометрическим составом (40...100) мкм. Массовый расход поддерживался постоянным на уровне 8,4 г/мин.

В [12] были выделены различные причины формирования пористости, показаны особенности порообразования при формировании дорожки. Лазерное послойное переплавление для снижения пористости было использование в технологии лазерного селективного плавления [13, 14]. Результаты нашего исследования эффекта снижения пористости при использовании комбинированного режима ЛНМ + ЛП установки приведены в работе [15]. Важным направлением развития аддитивных технологий является управление свойствами материала в процессе формирования многослойного объекта для создания материалов с заданными свойствами, в том числе создание материалов с изменяющимися в пространстве свойствами – функционально градиентными материалами [16]. Был проведён анализ микроструктуры многослойного объекта, сформированного по технологии ЛНМ+ЛП, и рассмотрены, в зависимости от технологических параметров, структурные различия в материале после исходного нанесения и после преобразования на этапе ЛП. С этой целью были подготовлены шлифы образцов, полученных с использованием комбинированной установки. Исследования металлографической структуры травленой поверхности шлифов проводились с использованием микроскопа ММР-2 (БИОМЕД, Россия). Измерение микротвердости проводились по методу Виккерса в центре полированных шлифов. Проводилось по пять измерений для каждого образца, затем эти данные усреднялись.

На рис. 3 приведены зависимости твердости образцов в зависимости от степени перекрытия смежных дорожек (10%, 25%, 40%) и от скорости сканирования (от 5,8 мм/с до 10,8 мм/с). Твердость образцов, полученных без использования ЛП, выделены крупным ромбом. Скорость сканирования на стадии ЛП варьировалась от 0,6 до 6,0 от скорости ЛНМ (x0,6; x0,8; x1,0; x2,5; x6,0). Данные приведены для каждого значения степени перекрытия дорожек и скорости ЛНМ в порядке возрастания скорости сканирования на стадии ЛП. На рис.3 также приведена зависимость от технологических параметров коэффициента слоистости k_{сл}, определенного как:

$$\mathbf{k}_{\mathrm{c}\pi} = \frac{rm - h}{d}$$

– где rm – глубина проплавления на этапе ЛП, h – глубина проплавления предыдущего слоя на этапе ЛНМ, d – шаг формирования слоев. В случае rm>h в материале формируемого изделия выделяются слои, полученных на этапе переплавления. На малых скоростях ЛП толщина этого слоя возрастает, коэффициент слоистости достигает значений свыше 0,9 при некоторых соотношениях технологических параметров.



Рис. 3. Зависимость от технологических параметров твердости и коэффициента слоистости

Таким образом, предложенная комбинированная установка лазерного нанесения металла с послойным лазерным переплавлением или термоупрочнением снижает коэффициент пористости в режиме послойного переплавления. Кроме того, режим послойной лазерной термообработки с поддержанием температуры поверхности облучаемого слоя в диапазоне 1100°С – 1400°С может быть использован для локальной структурно-фазовой трансформации материала. Структура материала образцов, полученных на комбинированной установке, при определенных технологических параметрах является слоистой. В материале чередуются слои, сформированные на этапах ЛНМ и дополнительной послойной лазерной термообработки. Такой материал может обладать повышенными итоговыми свойствами и рассматриваться как композиционный.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФГУ ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части разработанного комбинированного устройства аддитивной технологии, а также при грантовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-21-00158) в части полученных экспериментальных результатов.

- [1] Mazumder J. 2017In: *Laser additive manufacturing* Woodhead Publishing 21–53.
- [2] Leyens C., Beyer E. 2015In: Laser Surface Engineering Woodhead Publishing 181–192.
- [3] Susan D. F. et al. 2000 Porosity in stainless steel LENS powders and deposits. Sandia National Lab.(SNL-NM), Albuquerque, NM (United States); Sandia National Lab.(SNL-CA), Livermore, CA (United States). – №. SAND2000–1993C.
- [4] Sun G. et al. 2015*Acta Materialia* **84** 172–89.
- [5] Bohlen A. et al. 2018*Procedia Cirp* **74** 192–195.
- [6] Liu C. M. et al. 2013*Materials Science and Engineering: A* **586** 323–329.
- [7] Popovich, V et al. 2017*Materials & Design* **131** 12-22.
- [8] Deirmina F. et al. 2018*Materials & Design* 146 286-297.
- [9] Kwok C. T., Lo K.H., Chan W.K. et al. 2011*Corrosion Science* **53** 1581.
- [10] Jiang Y. et al. 2014 Journal of Materials Science & Technology 30(2) 179–183.
- [11] Zavalov Y. N., Dubrov A. V. 2021 J. of Physics: Conf. Series. IOP Publishing 2059(1) 012027
- [12] Pinkerton A. J. 2010Advances in laser materials processing Woodhead Publishing.461–491.
- [13] Yasa, E. and Kruth, J.P., 2011Advances in Production engineering and Management 6(4) 259–270.
- [14] Brytan Z. et al. 2010 Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd 654 2511–2514.
- [15] Zavalov Y. N., Dubrov A. V. 2021 J. of Physics: Conf. Series. IOP Publishing 2144 012026.
- [16] Kim D. K. et al. 2019 Journal of Alloys and Compounds 774 896–907.

Безокислительный способ получения водорода из метана

А. Е. Зарвин, А. С. Яскин, К. А. Дубровин

Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, Россия.

E-mail: zarvin@phys.nsu.ru

Аннотация. Рассмотрен вариант метода глубокой декарбонизации природного газа, состоящего на 95-97% из метана, в отсутствие кислорода, с целью перехода к производству энергетически, экологически и экономически более выгодного продукта - чистого водорода, без примеси диоксида углерода. Основой метода является взаимодействие сверхзвукового потока метана с электронно-пучковой плазмой. Авторами накоплен большой опыт работы в условиях разреженной среды, эксплуатации высоковольтных источников электронов в потоках разреженных газов. Как показывает анализ литературных источников, еще нигде в мире не существует специализированных предприятий по производству чистого водорода в результате пиролиза природного газа на промышленном уровне. В работе описан лабораторный вариант проточного плазмохимического реактора для пиролиза природного газа в водород, позволяющий реализовать экологически чистую и энергетически перспективную технологию получения экологически чистого топлива.

Одной из глобальных проблем, встающих перед человечеством, является нагревание атмосферы из-за искусственной эмиссии парниковых газов типа диоксида углерода, метана, фреонов, окиси азота или озона [1]. Один из подходов к смягчению эмиссии этих газов состоит в том, чтобы переработать их в полезные продукты. Среди всех парниковых газов наибольший вклад в парниковый эффект вносят метан и диоксид углерода. Мировое сообщество в последние десятилетия принимает задачу снижения выбросов диоксида углерода в качестве глобальной проблемы защиты климата. Ведущая роль в решении проблемы климата в национальных программах отводится безуглеродной энергетике и переходу в производственных процессах на экологически чистый водород [2,3]. Развитие водородных технологий в снижении выбросов диоксида углерода, как отмечено Правительством РФ, приобретает решающее значение [4,5].

Тематикой работы является разработка метода переработки полезного ископаемого - природного газа в энергетически, экологически и экономически более выгодный продукт - водород, без примеси диоксида углерода. Водород представляет собой экологически чистое топливо, при сгорании которого образуется вода. Теплотворная способность горения водорода кратно больше других известных видов топлива. Плазмохимический метод пиролиза метана, являясь экологически чистым процессом его разложения на водород и углерод, даст возможность производства водорода в непосредственной близости от трасс газопроводов и других пунктов сосредоточения и хранения метана.

Основой метода является взаимодействие сверхзвукового потока метана с электроннопучковой плазмой в разреженном пространстве. Как показывает анализ доступных литературных источников, пока еще нигде в мире не существует специализированных предприятий по производству чистого водорода в результате пиролиза природного газа на промышленном уровне. Этому перспективному направлению препятствует хорошо развитая инфраструктура и отлаженные производства двумя другими, альтернативными технологическими схемами производства водорода: паровой конверсией и электролизом.

Двадцатые годы 21 века ознаменовали собой стремительный рост внимания к водородной энергетике и, в частности, к получению водорода из метана и других углеводородов природного происхождения. В Российской федерации, имеющей самые большие в мире запасы природного газа, задача поиска новых, экологически и экономически выгодных методов переработки природного газа в силу актуальности поставлена Президентом страны и Правительством. Следует рассмотреть постановку задачи с двух сторон.

Во-первых, задача получения водорода наиболее дешевым и крупномасштабным промышленным методом. Неоспоримым лидером при реализации этой задачи является паровая конверсия метана и других лёгких углеводородов [6]. Это реформинг углеводорода в присутствии паров воды на катализаторе (как правило - никелевом) при высокой температуре и достаточно высоком давлении (порядка 1 МПа) в больших емкостях [7,8]. Процесс многостадийный, промежуточным этапом является получение синтез-газа, оксид углерода из которого далее доокисляется с помощью воды до диоксида углерода с дополнительной выработкой водорода.

Процесс паровой конверсии, на основе которого производится более 80% синтез-газа, прекрасно отработан на уровне полномасштабного промышленного производства, является наиболее распространенным, энергоэффективным и экономичным. Однако одним из конечных продуктов этого процесса является диоксид углерода, в то время как одной из важнейших причин планируемого перехода на водородную энергетику является ликвидация процесса сжигания метана по причине выброса в атмосферу диоксида углерода. Утилизация и хранение, а точнее безвозвратное захоронение, углекислого газа представляет серьезную малоисследованную проблему [6,9]. Технологии по консервации диоксида углерода в подземных хранилищах отсутствуют, а требуемые объемы хранилищ в десятки раз превышают существующие в мире. Для создания хранилищ требуется разработка специальных технологий для устранения риска серьезных экологических катастроф.

Во-вторых, задача получения водорода как экологически безопасного, высокоэнергетичного топлива [10]. Здесь в первую очередь рассматривается электролиз воды как экологически чистый процесс. Однако для реализации этого процесса требуется потребление большого количества электроэнергии.

Как известно, гидроэнергетика близка к пределу своих потенциальных возможностей, солнечная энергетика, ветроэнергетика и приливные электростанции в настоящее время не являются, и, по-видимому, достаточно долгое время не будут являться основными возобновляемыми источниками электроэнергии. Атомная энергетика после аварий Чернобыля и Фукусимы в известной мере замедлила свое развитие. Термоядерная энергетика оказалась значительно более сложной в реализации технологией и до сих пор является светлой перспективой достаточно отдаленного будущего. До сих пор в мире основным источником получения электроэнергии являются процессы сжигания угля и природного газа с итоговым выбросом в атмосферу всё того же диоксида углерода.

Высокие затраты энергии на получение водорода электролизом стимулируют разработку методов и технологий получение чистого водорода (без выброса диоксида углерода) из природного газа, прежде всего из метана, и других легких углеводородов без доступа кислорода (пиролиз) и, следовательно, без выбросов диоксида углерода [10-12]. Согласно оценкам экспертов, такой метод при прочих равных условиях должен оказаться в расчете на единицу произведенного водорода дешевле паровой конверсии вследствие отсутствия необходимости утилизации диоксида углерода, а также дешевле электролиза по причине меньших энергозатрат, при сопоставимых капитальных вложениях в производственную структуру [10]. При пиролизе метана в качестве побочного продукта будет производиться порошок сажи или иных форм углерода, которые также являются рыночными продуктами, дополнительно снижающими затраты на производство водорода. Настоящий проект отличается от известных использованием сверхзвукового свободно расширяющегося потока, истекающего в разреженную среду, применением высоковольтного электронного пучка для ионизации исходного сырья. Эти принципиальные особенности, декларированные нами ранее [13], но не нашедшие дальнейшего продолжения в рамках существующих на тот момент концепций и интересов, и в настоящее время являются оригинальными, а научные разработки коллектива в области изучения процессов сверхзвукового истечения метана и его взаимодействия с электронами высоких энергий, положенные в ос-
нову предлагаемой технологической схемы, соответствуют мировому уровню. Плазмохимический метод пиролиза метана дает возможность производства водорода для использования в энергетике, транспортном секторе, в промышленных/химических процессах для снижения выбросов загрязняющих веществ и парниковых газов.

Главными преимуществами предлагаемого метода являются:

- 1) пиролиз метана с получением чистого водорода, без участия кислородосодержащих веществ, выброса диоксида углерода, в одностадийном процессе;
- осуществление реакций в объеме, а не на поверхности, что существенно увеличивает производительность процесса и минимизирует влияние поверхности на протекание реакции;
- 3) отсутствие необходимости использования катализаторов, т.е. расходуемых ценных материалов;
- ускорение химических реакций вследствие взаимодействия в процессе электронов, ионизованных и возбужденных частиц, сечения взаимодействия которых значительно больше, чем у нейтральных молекул;
- гашение обратных реакций в условиях расширяющегося в вакуум потока продуктов плазмохимических реакций;
- 6) легкая, удобная и тривиальная масштабируемость процесса, позволяющая варьировать производство чистого водорода от небольших установок до крупных заводов;
- 7) мощность установок по производству чистого водорода вблизи существующих мест хранения метана (например, компрессорных станций, автозаправочных станций и др.) будет зависеть от местного локального спроса на водород: "такая модель позволит свести к разумному минимуму расходы на дорогостоящую транспортировку водорода по новым водородным трубопроводным сетям и (или) по существующей газотранспортной сети, которую в противном случае потребуется адаптировать под транспортировку метановодородной смеси или чистого водорода" [6];
- при пиролизе природного газа в качестве побочного продукта будет производиться порошок сажи или иных форм углерода, которые также являются рыночными продуктами, дополнительно снижающими затраты на производство водорода.

Как показывает анализ доступных литературных источников, на данный момент нигде в мире не существует специализированных предприятий по производству чистого водорода в результате пиролиза природного газа на промышленном уровне. Этому перспективному направлению препятствует хорошо развитая инфраструктура и отлаженные производства двумя другими, альтернативными технологическими схемами производства водорода: паровой конверсией и электролизом.

Согласно данным, собранным известным специалистом, советником генерального директора ООО «Газпром экспорт», профессором А.А. Конопляником, известно только несколько компаний, институтов и университетов, занимающихся проработкой схемы производства водорода из метана без выбросов диоксида углерода. В России это ПАО «Газпром», Томский политехнический университет, в Германии — BASF, Wintershall Dea, Linde, Uniper, Технологический институт Карлсруэ, в Испании — Мадридский политехнический университет и еще несколько организаций в других странах

В научном плане основной интерес представляет изучение процесса взаимодействия электронов различных энергий с многоатомным газом в условиях сверхзвукового потока, при расширении струи в вакуум, в условиях замораживания колебательных и, возможно, вращательных степеней свободы молекул, кластерообразования и развитой конденсации. Детализация механизмов этих процессов позволяет, в том числе, оптимизировать механизмы разрабатываемой технологии.

В исследованиях использованы результаты, полученные на экспериментальном комплексе ЛЭМПУС-2 отдела прикладной физики НГУ [14] методами электронно-пучковой фотометрии и спектроскопии, а также молекулярно-пучковой масс-спектрометрии.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Прикладная физика» физического факультета НГУ при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № FSUS-2020-0039.

Список литературы

- [1] Сафонов Г 2020 (21-22) Нефтегазовая Вертикаль 66 70. <u>http://www.ngv.ru/magazines/article/dekarbonizatsiya-mirovoy-ekonomiki-i-</u>rossiya/http://www.ngv.ru/magazines/article/dekarbonizatsiya-mirovoy-ekonomiki-i-rossiya/
- [2] Zukunft made in Germany: Positive Zwischenbilanz bei Umsetzung der Nationalen Wasserstoffstrategie (Отчет федерального правительства о реализации национальной водородной стратегии). Сайт Федерального министерства экономики и энергетики (BMWi) Германии. 22.09.2021 -<u>https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/bericht-der-bundesregierung-</u> <u>zur-umsetzung-der-nationalen-wasserstoffstrategie.html</u>
- [3] Применение водорода как топлива и накопителя энергии. // Региональная энергетика и энергосбережение. 30 июня, 2020. <u>https://energy.s-kon.ru/primenenie-vodoroda-kak-topliva-i-nakopitelya-energii/</u>
- [4] Правительство приступило к подготовке России к глобальному энергопереходу. // Энергетическая политика (общественно-деловой научный журнал). 20.09.2021. <u>https://energypolicy.ru/pravitelstvo-pristupilo-k-podgotovke-rossii-k-globalnomuenergoperehodu/novosti/2021/19/20/</u>
- [5] Водородная концепция России Энергетическая Политика (общественно-деловой научный журнал). 13.08.2021. <u>https://energypolicy.ru/vodorodnaya-konczepcziya-rossii/novosti/2021/18/13/</u>
- [6] Конопляник А А 2020 Корпоративный журнал «Газпром» 9 20-29.
- [7] Арутюнов В С, Крылов О В Окислительные превращения метана 1998 Наука Публишерс.
- [8] Арутюнов В C 2021 Энергетическая политика 163 (7) 56-69 <u>https://energypolicy.ru/alternativnye-energonositeli-iz-uglevodorodnyh-gazov/gaz/2021/12/14/</u>
- [9] Отсутствие хранилищ CO2 это проблема для новой энергетики РФ. // Энергетическая политика (общественно-деловой научный журнал). 15.09.2021. <u>https://energypolicy.ru/otsutstvie-hranilishh-so2-eto-problema-dlya-novoj-energetiki-rf/novosti/2021/01/15</u>
- [10] Аксютин О, Ишков А, Романов К, Тетеревлев Р 2021 Энергетическая политика. (<u>https://energypolicy.ru/o-aksyutin-a-ishkov-k-romanov-r-teterevlev-rol-rossijskogo-prirodnogo-gaza-v-razvitii-vodorodnoj-energetiki/gaz/2021/12/25/</u>)
- [11] Фатеев В Н, Порембский В И, Григорьев С А, Баранов И Е, Островский С А, Коробцев С В, Денисенко В П, Николаев И И, Кириллов И А, Демкин С А 2021 Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ 23 (2) 128-148. doi:10.30724/1998-9903-2021-23-2-128-148
- [12] Латышенко К П, Гарелина С А 2013 Известия МГТУ «МАМИ» 17 (3) 63 -69.
- [13] Шарафутдинов Р Г, Зарвин А Е, Мадирбаев В Ж, Гагачев В В, Гартвич Г Г 2005 ПЖТФ 31 (15) 23-28.
- [14] Zarvin A E, Kalyada V V, Madirbaev V Zh, Korobeishchikov N G, Khodakov M D, Yaskin A S, Khudozhitkov V E, Gimelshein S F 2017 IEEE Transactions on Plasma Sci. 45 (5) 819-827.

Влияние обработки в плазме на свойства и структуру пленок поливинилтриметилсилана

А. В. Зиновьев¹, М. С. Пискарев¹, Е. А. Скрылева², Б. Р. Сенатулин², А. К. Гатин³, А. Б. Гильман¹, А. И. Гайдар⁴, А. А. Кузнецов¹

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской Академии наук, 117393, Москва, Россия

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Москва, Россия

³ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991, Москва, Россия

⁴ ФГБНУ Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий, 105187, Москва, Россия

E-mail: zinovev.97@inbox.ru

Аннотация. Изучен процесс модификации пленок поливинилтриметилсилана под действием разряда постоянного тока пониженного давления. Исследовано изменение контактных свойств (гидрофидьно-гидрофобный баланс), химической структуры (метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии) и морфологии (методы сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии) поверхности полимера.

Поливинилтриметилсилан (ПВТМС) широко применяют для создания асимметричных полимерных мембран, которые можно использовать в процессах первапорации, мембранной дистилляции, газоразделения и т. п. Недостатком газоразделительных ПВТМС мембран при высокой производительности является сравнительно низкий уровень селективности, в частности, по паре O_2/N_2 (3.5–4). В этой связи возникает необходимость улучшения разделительных характеристик ПВТМС, например, путем плазмохимической модификации рабочей поверхности мембраны. В данной работе было проведено изучение воздействия разряда постоянного тока пониженного давления на свойства поверхности полимера, его химическую структуру и морфологию.

В работе использовали гомогенные пленки ПВТМС толщиной 60–80 мкм. Процесс обработки в плазме проводили в разряде постоянного тока, пленки помещали на аноде и катоде. В качестве рабочего газа использовали фильтрованный атмосферный воздух, давление в системе составляло ~20 Па, ток разряда 50 мА, время обработки варьировали от 10 до 60 с.

Контактные свойства поверхности характеризовали величинами краевых углов смачивания по деионизованной воде ($\theta_{\rm B}$) и глицерину ($\theta_{\rm rn}$) (Easy Drop DSA100 и программное обеспечение Drop Shape Analysis V.1.90.0.14). На основании полученных экспериментально величин θ . рассчитывали величину работы адгезии (W_a), полной поверхностной энергии (γ), ее полярного ($\gamma^{\rm p}$) и дисперсионного ($\gamma^{\rm d}$) компонентов [1]

Исследование химического состава поверхности исходного и модифицированного в плазме образцов проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью спектрометра PHI5500VersaProbeII.

Морфологию поверхности образцов пленок изучали с использованием атомно-силового микроскопа Solver HV и сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40 с дрейфовым детектором XFlash 1106.

Исходный образец ПВТМС имеет гидрофобную поверхность и характеризуется значениями краевых углов смачивания по воде $\theta_{\rm B} = 100^{\circ}$ и по глицерину $\theta_{\rm rn} = 84^{\circ}$. Результаты обработки в плазме и расчетов контактных характеристик представлены в таблице 1.

Таблица 1. Поверхностные свойства пленок ПВТМС, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде и катоде (*I* = 50 мА, *p* = 20 Па, *t* = 30 с)

Образец	θ, град.		W _a , м,	Дж/м ²	γ, мДж/м ²		
	$\theta_{\scriptscriptstyle B}$	$\theta_{r\pi}$	W _B	$W_{\rm fj}$	γ	γ^{p}	γ^d
Исходный	100	84	60.2	70.0	25.2	1.0	24.2
Обработка на аноде	8	7	144.9	126.3	72.6	56.2	16.4
Обработка на катоде	8	8	144.9	126.2	72.6	56.4	16.2

Видно, что воздействие плазмы приводит к гидрофилизации поверхности, увеличению работы адгезии W_a в 1.5–2 раза, к троекратному росту полной поверхностной энергии γ и более чем к 50-кратному увеличению полярного компонента.

Нами было показано, что изменения поверхностных свойств полимеров, модифицированных в разряде постоянного тока, связаны с изменением их химического состава и морфологии поверхности [2].

В таблице 2 приведены концентрации элементов C1s и Si2p, рассчитанные по спектрам РФЭС. Видно, что химический состав исходной поверхности соответствует формуле ПВТМС с малой атомной концентрацией кислорода, однако после модифицирования наблюдается появление высоких атомных концентраций кислорода, равных (при обработке на катоде) или превышающих (при обработке на аноде) концентрацию углерода, Отношение концентраций углерода и кремния (C/Si) снижается в 2 раза при обработке на катоде и более чем в 3 раза при обработке на аноде.

Таблица 2.	Атомные концентрации элементов на поверхности пленок ПВТМС до и после об-
	работки в плазме на аноде и катоде ($I = 50$ мА, $p = 20$ Па, $t = 30$ с)

Образен	Концентрации, ат %				C/Si	O/Si	0/C
Copused	С	0	Si	N	0,01	0/01	0/0
Исходный	83.0	1.7	15.3	-	5.4	0.1	0.02
Обработан на аноде	30.4	49.3	19.9	0.4	1.5	2.5	1.6
Обработан на катоде	42.8	40.5	16.4	0.3	2.6	2.5	1.0

Деконволюция спектров C1s и Si2p для исходного и модифицированного полимеров показывает практически полное превращение связей Si–C в связи Si–O и существенное уменьшение содержания атомов углерода. Это позволяет предположить, что атомы углерода триметилсилильного фрагмента, по-видимому, были удалены за счет деструкции в плазме в составе летучих продуктов, тогда как атомы углерода полимерной цепи, в основном, остались в модифицированном слое; часть из них прореагировала с образованием кислородсодержащих функциональных групп. Таким образом, можно полагать что в результате воздействия плазмы поверхностный слой ПВТМС представляет собой композиционный материал, содержащий дисперсные частицы SiO₂, распределенные в модифицированной полимерной фазе, в составе которой представлено значительное количество кислородсодержащих групп CH₂–OH, C=O и C(O)OH.





Рис. 1. Спектры Si2p пленок ПВТМС до (а) и после обработки в плазме в течение 30 с на аноде (б) и катоде (в). Пики 1, 2 и 3 – Si2p3/2; пики 1', 2'и 3' - Si2p1/2

Рис. 2. Спектры C1s пленок ПВТМС до (а) и после обработки в плазме в течение 30 с на аноде (б) и катоде (в). Пик 1 – CH₂, CH₃, пик 2 – С–ОН, пик 3 – СООН

Наиболее существенные различия между образцами, обработанными на аноде и катоде, заключаются в величине отношения O/C (таблица 2) и в количестве полностью окисленного кремния, определенного по спектрам Si2p – 95% на аноде и 80% на катоде. Полученные данные свидетельствуют, что модифицированная поверхность пленки имеет химический состав близкий к SiO_x.

Методом ACM были проведены исследования изменения морфологии поверхности пленок ПВТМС, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде и катоде, полученные данные приведены в таблице 3. Видно, что воздействие плазмы приводит к заметному увеличению шероховатости поверхности полимера, а значения R_a и R_{ms} в значительно большей степени возрастают после обработки пленок на катоде.

Таблица 3. Величины средней (R_a) и среднеквадратичной шероховатости (R_{ms}) исходной и модифицированной в разряде постоянного тока на аноде и катоде пленок ПВТМС (I = 50 мА, p = 20 Па, t = 30 с)

Образец	Время обработки, с	R <i>a</i> , HM	<i>R</i> _{<i>ms</i>} , HM
Исходный		0.18	0.23
Обработан на аноде	30	0.8	1.44
Обработан на катоде	30	2.1	2.7

Данные, полученные методом СЭМ, представлены на рисунках 3 и 4.





Рис. 3. СЭМ микрофотография исходной *Рис.* 4. СЭМ микрофотография пленки пленки ПВТМС ПВТМС, модифицированной на аноде

Видно, что характер поверхности сильно изменился – значительное возросла шероховатость и на поверхности появились образования различных размеров, что коррелирует с данными, полученными методом ACM. По-видимому, образование новой структуры происходит неравномерно под воздействием активных частиц плазмы – одновременно возможен также процесс физического распыления как части образовавшихся структур, так пленки ПВТМС.

Изучение газоразделительных свойств модифицированного ПВТМС показало значительное увеличению коэффициента разделения пары O₂/N₂ от α=3.8 до α=10.0 [3].

Благодарности

Работы по модифицированию поверхности в плазме выполнены при поддержке Министерства науки и образования РФ номер темы FFSM-2021-0006, работы по исследованию структуры и свойств – при поддержке гранта РФФИ (№20-08-00655).

Литература

- [1] Wu S 1982. Polymer Interfaces and Adhesion. p.152.
- [2] Пискарев М С, Гильман А Б, Гатин А К, Гайдар А И, Куркин Т С, Кузнецов А А 2019. Химия высоких энергий 53–64.
- [3] Сырцова Д А, Пискарев М С, Зиновьев А В, Кузнецов А А, Тепляков В В 2020. Известия академии наук. Серия химическая 69–819.

Влияние термовакуумной обработки на магнитные свойства деталей пропорционального газового клапана

Д. М. Иванков, С. П. Бычков, А. А. Копылов

Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, 105005, г. Москва, Россия

E-mail: ivankov.danila@gmail.com, bychkov@bmstu.ru

Аннотация. В статье приводятся результаты экспериментального исследования влияния режимов термовакуумной обработки магнитомягкого сплава 16Х-ВИ на его магнитные свойства. Сравнены значения магнитной проницаемости, коэрцитивной силы и индукции технического насыщения образцов, подверженных термовакуумной обработке и без нее. Выбран лучший режим термовакуумной обработки и обоснована необходимость дальнейших исследований.

1. Введение

В процессе создания деталей магнитного контура электромагнитного миниатюрного пропорционального газового клапана из сплава 16Х-ВИ встала задача улучшения их магнитных характеристик. Определяющим магнитные свойства этапом изготовления деталей из сплава 16Х является их термическая обработка в вакууме [1].

Чистота материала значительно сказывается на магнитных свойствах. Процентное содержание каждого из элементов влияет на качество и характеристики материала [2]. Известно, что вакуумная термическая обработка положительно сказывается на чистоте материала, что приводит к повышению его магнитных характеристик [3].

2. Экспериментальные режимы термовакуумной обработки

Термическая обработка сплава 16X регламентируется ГОСТ 10160-75 [4] (рисунок 1а), производится в вакууме при давлении не выше 10^{-4} мм рт. ст. Сплав необходимо отжигать при максимальной температуре $1175\pm25^{\circ}$ С в течение 4-6 часов. Охлаждение ступенчатое – сперва сплав охлаждается до 700 градусов со скоростью не более 100° С/ч, затем до 200 градусов со скоростью не менее 200° С/ч. В зависимости от скорости нагрева, полный цикл термической обработки по данному режиму занимает более 14 часов.

Для улучшения магнитных свойств, а также возможного сокращения времени термической обработки существует необходимость в разработке оптимального режима термообработки. Существуют патенты, по которым отжиг производится при температуре Кюри 780-820°С [5] и 960-980°С [6], при этом также отмечается укороченное время отжига, но магнитные свойства не уступают заявленным в ГОСТ. На основе этих данных были заданы 3 экспериментальных режима термической обработки, отличающиеся от режима по ГОСТ 10160-75 максимальной температурой отжига, равной 900°С (рисунок 1б), укороченным временем отжига (рисунок 1в) и замедленной скоростью нагрева (рисунок 1г).

3. Проведение эксперимента

На образцах, обработанных по данным режимам термической обработки, были проведены исследования магнитных свойств для определения влияния на них термовакуумной обработки.

Из одной партии материала было изготовлено 5 стержней длиной 100 мм и диаметром 10 мм, 4 из которых термически обрабатывались в вакууме при давлении 10⁻⁵ мм рт. ст. Один из образцов не подвергался термической обработке для сравнения характеристик термообрабо-

танных и необработанного образцов. Обработка осуществлялся в вакуумных печах СНВЭ-1.3.1/16. Откачка вакуумной камеры производилась механическим и диффузионным насосами. После термической обработки магнитные свойства прутков измерялись на магнитоизмерительной установке Magnet-Physik «PERMAGRAPH С». Магнитные свойства представлены в виде графиков зависимости магнитной индукции от напряженности магнитного поля (петли гистерезиса) и магнитной проницаемости от напряженности магнитного поля.



Рис. 1. Режимы термообработки №1 по ГОСТ 10160-75 (а), №2 (б), №3 (в), №4 (г)

4. Анализ результатов эксперимента

На рисунке 2 изображена петля гистерезиса образца №1 сплава 16Х-ВИ без термовакуумной обработки. Она отличается своей большой шириной, что говорит о высоких потерях энергии на перемагничивание и вихревые токи.

На образце №2 с режимом термообработки №1 наблюдалось значительное сужение петли гистерезиса по сравнению с образцом без термообработки (рисунок 3а). В процессе отжига произошла рекристаллизация и рост зерна сплава, обнаруженные при осмотре образца, что позволяет говорить о снижении магнитных потерь. Из данных таблицы 1 видно, что после термообработки повысилась максимальная магнитная проницаемость. Это значит, что при одинаковых значениях напряженности внешнего магнитного поля в материале индуцируется различная магнитная индукция, в частности, в термообработанном образце она на порядок выше. Коэрцитивная сила в отожженном образце на порядок ниже, что говорит о снижении необходимой на размагничивание образца напряженности магнитного поля, то есть, необходимо меньше энергии, на устранение остаточной индукции в образце. Значение остаточной индукции также ниже в обработанном образце, что говорит о снижении площади петли гистерезиса.



Рис. 2. График зависимости магнитной проницаемости от напряженности магнитного поля и гистерезис для образца из сплава 16Х-ВИ без термовакуумной обработки

Таблица 1.	Сравнение магнитных характеристик	деталей из сплава	16Х-ВИ без т	ермообработ-
	ки и с термообрабо	эткой в вакууме		

	Образец						
Парамотр	Nº1.	№2.	№3.	<u>№</u> 4.	№5.		
Параметр	Без	Режим	Режим	Режим	Режим		
	отжига	Nº1	Nº2	N <u></u> 23	<u>№</u> 4		
Максимальная магнитная	792	3935	3447	3833	4538		
проницаемость µ							
Коэрцитивная сила <i>H</i> _c , А/м	475	40	120	69,3	47,5		
Остаточная магнитная индукция <i>B_r</i> , Т	0,929	0,587	1,04	0,831	0,814		
Максимальная индукция	1 75	1,76	1,74	1,74	1,74		
технического насыщения B_s , Т	1,75						

Наихудшие магнитные свойства из обработанных образцов были зафиксированы у образца №3 (рисунок 3б), который обрабатывался в режиме №2, отличающемся пониженной до 900 °С температурой отжига. Данной температуры оказалось недостаточно для наиболее полного протекания процессов роста зерна и рекристаллизации. Предполагалось, что понижение температуры отжига некритично, однако максимальное значение магнитной проницаемости оказалось равным 3447, что на 12% хуже, чем у образца №2. При этом значительно повысились коэрцитивная сила и остаточная магнитная индукция, что говорит о повышении магнитных потерь на перемагничивание.

Образец №4 (рисунок 3в) с уменьшенным до 2 ч временем термообработки также показал результаты хуже, чем образец №2. Снижение длительности высокотемпературного отжига привело к повышению коэрцитивной силы и остаточной магнитной индукции, уменьшению магнитной проницаемости, однако эта разница не критична по сравнению с образцом, обработанным по ГОСТ 10160-75. Можно сделать предположение о том, что с целью повышения производительности процесса уменьшать время отжига представляется возможным, но не более чем на 1,5-2 часа, иначе это приведет к ухудшению магнитных характеристик.

На рисунке 3г изображена гистерезисная петля магнитных характеристик образца №5, у которого значения магнитной проницаемости значительно выше, чем у остальных образцов. Это может говорить о более плавном и полном росте зерен феррита (α-железа) без возникновения напряжений между ними. Отличие режима его термообработки заключается в увеличении времени нагрева до температуры выдержки по ГОСТ 10160-75 при снижении скорости нагрева. Обнаруженное увеличение магнитной проницаемости может являться результатом именно этого отличия режимов. Данный эффект требует дополнительного исследования.



Рис. 3. Зависимости магнитной проницаемости от напряженности магнитного поля (зеленые кривые) и гистерезис образцов (синие кривые) для образцов: №2 (а); №3 (б); №4 (в); №5 (г).

5. Выводы

Суммируя полученные результаты исследования режима термообработки в вакууме на магнитные свойства образцов из сплава 16Х-ВИ, можно сделать следующие выводы: - понижение температуры вакуумного отжига до 900°С негативно сказывается на магнитных характеристиках;

- сокращение длительности термообработки в вакууме с целью повышения производительности процесса возможно не более, чем на 1,5-2 часа;

- уменьшение скорости нагрева положительно сказывается на росте зерна феррита, что ведет к повышению магнитной проницаемости материала 16Х-ВИ;

- лучшим режимом термообработки в вакууме деталей из сплава 16Х-ВИ остается режим по ГОСТ 10160-75, при этом замеченное положительное влияние уменьшения скорости нагрева требует дополнительного изучения.

Литература

- [1] Скулкина Н А и Степанова Е А. Термическая обработка и магнитные свойства быстрозакаленных магнитомягких сплавов: учебное пособие. Издательство Уральского университета, 2020.
- [2] Лейканд M C. Вакуумные электрические печи. [Electronic resource]. URL: http://www.tnu.in.ua/study/refs/d188/file1440676.html (accessed: 16.12.2021).
- [3] Мармер Э Н. Материалы вакуумных электропечей. Государственное энергетическое издательство. Москва, 1959.
- [4] ГОСТ 10160-75 Сплавы прецизионные магнитно-мягкие. Технические условия (с Изменениями N 1-4, с Поправкой) от 09 апреля 1975 - docs.cntd.ru [Electronic resource]. URL: https://docs.cntd.ru/document/1200009056 (accessed: 16.12.2021).
- [5] Тарасов А, Бобер А и Зазулин А. Способ обработки деталей микроэлектроклапанов из стали 16Х-ВИ. 1997.
- [6] Логвинов П К. Способ термической обработки магнитопроводов из сплавов с наивысшей магнитной проницаемостью. 1984.

Влияние тока разряда на интенсивность линий в спектрах испускания при магнетронном распылении металлической мишенью в среде аргона

Н. М. Иванов, В. И. Шаповалов

СПбГЭТУ «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), С.-Петербург, Россия

E-mail: vishapovalov@mail.ru

Аннотация. В работе изучено влияние тока на спектры испускания разряда при работе магнетрона с металлической мишенью в среде аргона. Изучение спектров выполнено для магнетрона, оснащенного мишенями из меди, титана и молибдена в диапазоне токов 0.5–6 А.

Метод оптической эмиссионной спектроскопия (ОЭС) применяют при решении многих задач, например, для изучения процессов осаждения тонких пленок: при импульсном лазерном испарении [1], магнетронном распылении на постоянном токе [2], ВЧ магнетронном распылении [3], высокомощным магнетронном распылении [4], [5].

Спектры испускания разряда магнетрона с металлической мишенью в среде аргона являются линейчатыми. В них должны содержаться линии возбужденных атомов и ионов металла и аргона, которые обозначают через МІ, ArI, MII, ArII и т.д. Где римскими цифрами I и II обозначены возбужденные нейтральные атомы и однозарядные ионы, соответственно.

Акт возбуждения или ионизации атома аргона наиболее вероятно возникает за счет прямого электронного удара:

$$Ar + e^{-} \rightarrow Ar^{*} + e^{-}, \qquad (1)$$

$$Ar + e^{-} \rightarrow Ar^{+} + e^{-}, \qquad (2)$$

В дополнение к реакции (2) вероятны еще два механизма ионизация атома аргона:

1) двухступенчатая ионизация, при которой метастабильный атом (обозначим его Ar^m), возбужденный по реакции (2), превращается в ион:

$$Ar^{m} + e^{-} \rightarrow Ar^{+} + 2e^{-}; \qquad (3)$$

2) два метастабильных атома Ar могут взаимодействовать, чтобы сформировать атом основного состояния, ион аргона и свободный электрон (энергия двух метастабильных атомов аргона не менее $11.55 \times 2 = 23.10$ эB, который превышает ионизационный потенциал аргона 15.76 эB) [6]:

$$2\mathrm{Ar}^{\mathrm{m}} \to \mathrm{Ar} + \mathrm{Ar}^{+} + \mathrm{e}^{-}.$$
 (4)

Многие исследователи, например, в работах [7], [8] в качестве наиболее интенсивных указывают три линии ArI: 750.4, 763.5 и 811.5 нм.

Возбуждение атомов М возможно за счет электронного удара, по аналогии с уравнением (1), или обмена возбужденными состояниями:

$$Ar^* + M \to M^* + Ar.$$
 (5)

Из всех возможных процессов ионизации М наиболее вероятны электронный удар и пеннинговая ионизация [9] с участием метастабильного атома Ar^m:

$$Ar^{m} + Me \rightarrow Me^{+} + Ar + e^{-}.$$
 (6)

Цель данной работы состояла в изучении влияния тока разряда и давления аргона на интенсивность линий возбужденных атомов металла и аргона в спектрах испускания разряда магнетрона. Эксперименты были выполнены в высоковакуумной системе, оснащенной низковакуумным механическим и высоковакуумным диффузионным насосами с быстротой действия 0.005 и 300 m^3 /с, соответственно. В вакуумной камере объемом $7.8 \cdot 10^{-2} m^3$ остаточное давление не превышало $8 \cdot 10^{-3}$ Па. На камере был установлен цилиндрический сбалансированный магнетрон диаметром 130 mm с металлической мишень чистотой 0.997 и толщиною 6 mm, охлаждаемой проточной водой. В качестве металлов были использованы медь, титан и молибден. Магнетрон работал на постоянном токе в среде аргона чистотой 0.999 при постоянном потоке, водимом в вакуумную камеру, равном 6.0 см³/мин. За счет дросселирования откачки затвором устанавливали рабочее давление аргона в камере от 0.2 до 0.8 Па. Эксперименты были выполнены при токе разряда от 0.5 до 6 А.

Спектры испускания разряда вблизи мишени были измерены с помощью малогабаритного спектрометра ISM3600 NK3600 (Nordinkraft-Sensor, Russia). Прибор позволял измерять оптические спектры в диапазоне 250-1100 nm с разрешением не более 2.5 nm. Ошибка измерения не превышала значение ± 0.5 nm.



Рис. 1. Спектры испускания разряда магнетрона в области линий меди (а) и аргона (б) при давлении аргона 0.8 Па и токе (в А): 1.0 – сплошные линии; 5.0 – штриховые линии

Выполненные исследования позволили выявить особенности разряда магнетрона, оснащенного металлической мишенью, которые не зависят от используемого металла. Покажем эти особенности на примере разряда магнетрона с медной мишенью. На рис. 1 показаны типичные спектры, измеренные в двух диапазонах длин волн при токах разряда 1.0 и 5.0 А. Для дальнейшего анализа обратим внимание на линии CuI при 511.4 нм на рис. 1а и ArI при 750.4 нм на рис. 1б, которые обозначим через CuI(511) и ArI(750).



Рис. 2. Влияние тока разряда при давлении аргона 0.4 Па на отношение интенсивностей линий CuI (511) и ArI (750) в спектрах испускания разряда магнетрона (точки – эксперимент; линия – аппроксимация

Из рис. 1 видно, что их интенсивности существенно зависят от тока разряда *I*. При малом токе (сплошные кривые на рис 1) интенсивность линии ArI(750) значительно больше интенсивности линии CuI(511). При увеличении тока (штриховые кривые на рис. 1) это соотношение изменяется. Более детально для эксперимента при давлении 0.4 Па эту особенность отражает рис. 2.

Из него видно, что ток 2.5 А является критическим, при котором возникает равенство $I_{\text{Cul}(511)}/I_{\text{Arl}(750)}=1$. При дальнейшем увеличении тока неравенство $I_{\text{Cul}(511)} < I_{\text{Arl}(750)}$ заменяется на противоположное $I_{\text{Cul}(511)} > I_{\text{Arl}(750)}$. Аппроксимация экспериментальной зависимости на рис. 2 с достоверностью 0.997 приводит к экспоненте:

$$\alpha = \frac{I_{\text{CuI}(511)}}{I_{\text{ArI}(750)}} = 0.64 \exp\left(\frac{I}{2.71}\right) - 0.72.$$
(7)



Рис. 3. Влияние тока разряда и давления аргона на интенсивность линий ArI (750) (a) и CuI (511) (б) в спектрах испускания разряда магнетрона с медной мишенью (точки – эксперимент; линии – аппроксимация)

Результаты детального изучения спектров испускания содержатся на рис. 3, где изображены зависимости от тока разряда и давления аргона величин $I_{ArI(750)}$ и $I_{CuI(511)}$. Из рис. 3 видно, что эти зависимости имеют разный характер. Если все величины $I_{ArI(750)}$ на рис. За возрастают с уменьшением производных, стремясь к насыщению, то величины $I_{CuI(511)}$ на рис. Зб при всех давлениях демонстрируют увеличение производных.

Прямое влияние увеличения тока разряда приводит к пропорциональному увеличению потока распыленных атомов металла, что в соответствие с выражением (1) должно повлечь за собой аналогичное увеличение концентрации возбужденных атомов. Наблюдаемый нелинейный рост интенсивности соответствующих линий в спектрах связан скорее всего с реакцией обмена возбужденными состояниями (5). Очевидно, что она является причиной не только ускоренного возрастания величины $I_{Cul(511)}$ на рис. Зб, но и обеспечивает замедление роста величины $I_{Arl(750)}$ на рис. За.

Сплошные линии на рис. 3 отражают результаты аппроксимации экспериментальных зависимостей с достоверностью 0.996. Аппроксимирующие кривые являются функциями тока разряда *I* и давления аргона *p*:

$$I_{\text{ArI}(750)} = (32.4p + 47.1) \left[1 - \exp\left(-\frac{I}{0.15p + 1.6}\right) \right]$$
(8)

$$I_{\text{Cul(S11)}} = (13.2p + 68.5) \exp\left(\frac{I}{0.06p + 2.5}\right) - (16.5p + 56.2).$$
(9)

Как видно из рис. 3, при увеличении давления интенсивность линий $I_{ArI(750)}$ и $I_{Cul(511)}$ увеличивается. Результат очевиден, поскольку увеличение давления влечет за собой увеличение сечения возбуждения атомных частиц [10]. Этот эффект отражается в (8) и (9) в виде зависимостей от давления параметров экспонент в форме полиномов первого порядка.

Аналогичные результаты получены при исследовании разряда магнетронов с мишенями из титана и молибдена. Так, на рис. 4 и 5 изображены полученные зависимости от тока разряда и давления аргона интенсивностей линий в спектрах, соответствующих возбужденным атомам аргона и металлов. Качественно кривые на рис. 4 и 5 аналогичны соответствующим кривым на рис. 3: все величины $I_{ArI(750)}$ на рис. 4а и 5а возрастают с уменьшением производных, стремясь к насыщению, а интенсивности линий металлов на рис. 4б и 5б при всех давлениях демонстрируют увеличение производных. Причем увеличение давления во всех случаях влечет за собой увеличение интенсивности линий $I_{ArI(750)}$, $I_{TiI(398)}$ и $I_{MoI(313)}$.



Рис. 4. Влияние тока разряда и давления аргона на интенсивность линий ArI (750) (a) и TiI (398) (б) в спектрах испускания разряда магнетрона с титановой мишенью



Puc. 5. Влияние тока разряда и давления аргона на интенсивность линий ArI (750) (a) и MoI (313) (б) в спектрах испускания разряда магнетрона с молибденовой мишенью

В результате выполненных исследований установлены основные особенности разряда постоянного тока в диапазоне 0.5–6.0 А в среде аргона магнетрона с металлической мишенью, которые проявляются в спектрах испускания. Так, при малом токе интенсивность линии аргона значительно больше интенсивности линии металла. При увеличении тока соотношение этих интенсивностей изменяется на противоположное. Характерно, что интенсивности линий аргона при увеличении тока разряда возрастают с уменьшением производных, стремясь к насыщению. В то время, как интенсивности линий металлов при увеличении давления возрастают, демонстрируя увеличение производных. Все изученные экспериментальные зависимости от тока разряда с достоверностью 0.996 аппроксимированы экспоненциальными функциями, параметры которых зависят от давления аргона в виде полиномов первого порядка.

Литература

- [1] Giacomo A D, Shakhatov V A, Pascale O D. 2001 Acta Part B: Atomic Spectrosc. 56 753–776.
- [2] Dony M F, Ricard A, Dauchot J P et al. 1995 Sur. Coat. Technol. 74-75 479–484.
- [3] Tadjine R, Houimi A, Alim M M et al. 2022 Thin Solid Films. 741 139013.
- [4] Šlapanská M, Kroker M, Hnilica J et al. 2022 J. Phys. D: Appl. Phys. 55 035205.
- [5] Law M A, Estrin F L, Bowden M D et al. 2021 *Plasma Sources Sci. Technol.* **30** 105019.
- [6] Aita C R, Marhic M E. 1981 J. Appl. Phys. **52** 6584–6587.
- [7] Vancoppenolle V, Jouan P Y, Ricard A et al. 2003 Appl. Sur. Sci. 205 249-255.
- [8] Lopez J, Zhu W, Freilich A et al. 2005 J. Phys. D: Appl. Phys. 38 1769–1780.
- [9] Барыбин А А, Шаповалов В И. 2009 СПб, Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ».
- [10] Raizer Yu P. 1997 Springer, Berlin, New York.

Комплексный электронно-ионно-плазменный высокоскоростной метод борирования поверхности стали

Ю. Ф. Иванов, В. В. Шугуров, Е. А. Петрикова, А. Д. Тересов, О. С. Толкачев, М. С. Петюкевич

Институт сильноточной электроники, Сибирское отделение, Российская академия наук, 634055, Томск, Россия

E-mail: yufi55@mail.ru

Аннотация. Разработан электронно-ионно-плазменный комплексный метод борирования, осуществляемый в едином вакуумном пространстве, позволяющий формировать в поверхностном слое стали толщиной не менее 5 мкм многофазную субмикро- нанокристаллическую структуру, кратно повышая твердость и износостойкость материала.

1. Введение

Бориды и борсодержащие материалы, в том числе и стали, нашли широкое применение в атомной энергетике, что обусловлено большим сечением захвата тепловых нейтронов у атомов бора [1]. Кроме этого, легированные изотопом 10В поверхности могут применяться для задач нейтронной физики, при создании детекторов нейтронов или для биологической защиты [2, 3]. Сдерживающими факторами широкого использования в промышленности существующих методик борирования являются длительность (несколько десятков часов) и высокая температура (1273–1473 К) процесса, формирование грубых включений боридов, снижающих механические свойства материала, низкий уровень экологичности, а, в отдельных случаях, взрывоопасность процесса.

Целью настоящих исследований является разработка основ комплексного электронноионно-плазменного метода борирования металлов и сплавов, сочетающего в различной последовательности напыление пленок бора и металла, облучение системы «пленка/подложка» интенсивным импульсным электронным пучком.

2. Материал и методики исследования

В качестве материала исследований использовали высокохромистую нержавеющую сталь марки 12Х18Н10Т. Образцы имели форму пластинок размерами 10х10х5 мм. Перед модифицированием поверхность образцов механически шлифовали и полировали; после помещения в камеру установки и последующего вакуумирования – дополнительно кратковременно (15 мин.) очищали плазмой аргона. Процесс насыщения поверхностного слоя стали бором осуществляли на установке «КОМПЛЕКС», разработанной в лаборатории плазменной эмиссионной электроники ИСЭ СО РАН и входящей в составе комплекса УНУ «УНИКУУМ», находящегося в перечне уникальных электрофизических установок России (https://ckp-rf.ru/usu/434216/), позволяющей в едином вакуумном пространстве проводить напыление тонких пленок, насыщать поверхностный слой материала различными элементами и проводить облучение модифицируемого образца интенсивным импульсным электронным пучком [4]. Предварительную обработку образцов осуществляли по следующей схеме, результаты тестирования которой представлены в [5-7], (1) облучение импульсным электронным пучком (18 кэВ, 20 Дж/см², 50 мкс, 3 имп.) и (2) последующее плазменное борирование при температуре 1223 К в течение 3 часов. Формирование системы «пленка/подложка» осуществляли в три этапа. На первом этапе на подложку напыляли пленку бора толщиной 0,3 мкм, на втором - поверх пленки бора напыляли пленку циркония толщиной 1 мкм, на третьем – облучали систему «пленка (B)+пленка (Zr) / (сталь 12X18H10T) подложка» импульсным электронным пучком. Схема электродной системы нанесения бора представлена на рис. 1, а, схема нанесения плёнок циркония – на рис. 1, б.



Рис. 1. Схема эксперимента; а – нанесение плёнки бора, б – нанесение плёнки циркония; 1 – плазмогенератор «ПИНК»; 2 – образцы; 3 – ВЧ генератор с согласующим устройством; 4 – ВЧ электрод с навеской порошка бора; 5 – вращающаяся оснастка; 6 – рабочая вакуумная камера; 7 – дуговой испаритель металлов

Формирование пленки бора на поверхности образцов стали осуществляли методом плазменноассистированного ВЧ-распыления катода из порошка бора при следующих параметрах процесса: ВЧ мощность W = 800 Вт, частота f = 13,56 МГц, длительность процессов t = 18 мин., что соответствовало толщине плёнки бора 300 нм; давление аргона р = 0,3 Па, ток плазмогенератора «ПИНК» Іп = 50 А, ток накала Ін = 145 А, напряжение смещения Ucм = 50 В, коэффициент заполнения 75 %, частота смещения 50 кГц. Перед формированием пленки бора (после помещения в камеру установки и последующего вакуумирования) поверхность образцов подвергалась дополнительному кратковременному (15 мин.) травлению плазмой аргона. На образцы с пленкой бора напыляли пленку циркония толщиной 1 мкм с помощью дугового испарителя при следующих параметрах процесса: образцы с пленкой бора напротив дугового испарителя, без вращения, ток дугового испарителя $I_d = 80 A$, $I_n = 20 A$, $I_H = 135 A$, 75 %, Ucm = 35 B, p = 0,3 Па. Время напыления 11 мин. 32 с. Подбор режима напыления пленок бора и циркония с целью получения необходимой толщины пленки осуществляли путем выполнения тестировочных экспериментов, используя прибор Calotest CAT-S-0000, предназначенный для определения толщины напыляемых пленок. Облучение системы «пленка/подложка» интенсивным импульсным электронным пучком осуществляли при следующих параметрах процесса: энергия ускоренных электронов 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов 20 Дж/см², длительность им-пульса 50 мкс, количество импульсов 3, частота следования импульсов 0,3 с⁻¹, давление рабочего газа (аргон) = 0,02 Па. При данных параметрах облучения, как показали результаты математического моделирования температурного поля, температура поверхностного слоя системы «пленка / (сталь 12X18H10T) подложка» превышает температуру плавления элементов, ее формирующих. Следовательно, можно ожидать реализацию процесса формирования, на стадии высокоскоростного нагрева, расплавленного поверхностного слоя образцов стали, легированных атомами бора и металла и, на стадии высокоскоростного охлаждения, субмикро- нанокристаллической многофазной структуры.

Исследования элементного и фазового состава, состояния дефектной субструктуры системы «пленка (Zr+B) / (сталь 12X18H10T) подложка» проводили методами сканирующей (прибор SEM 515 Philips) и просвечивающей электронной дифракционной (прибор JEOL JEM-2100F, Japan) микроскопии. Твердость материала определяли по схеме Виккерса на микротвердомере

ПМТ-3 при нагрузке 0,5 H и нанотвердомере DUH-211S (Shimadzu, Japan) при нагрузке 10 мН. Исследование трибологических (коэффициент трения и параметр износа) характеристик материала осуществляли на трибометре Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester (TRIBOtechnic, Франция) при следующих параметрах: шарик из керамического материала Al₂O₃ диаметром 6 мм, радиус дорожки трения 2 мм, путь, пройденный контртелом, 100 м, нагрузка на индентор 2 Н. Трибологические испытания осуществляли в условиях сухого трения при комнатной температуре.

3. Результаты исследования и их обсуждение

Результаты, полученные при механических испытаниях модифицированного слоя стали 12Х18Н10Т, выявили увеличение микротвердости более чем в 2 раза (до значения 5,4 ГПа). Трибологические испытания модифицированной стали выявили снижение параметра износа (увеличение износостойкости) в 15,4 раза, снижение коэффициента трения в 3,5 раза. Очевидно, что повышение механических и трибологических характеристик модифицированной стали обусловлено преобразованием структурно-фазового состояния материала.

Анализируя результаты исследований, полученных методами сканирующей электронной микроскопии, можно отметить, что комплексная обработка приводит к формированию поверхностного слоя с поликристаллической структурой (рис. 2), размер кристаллитов которой изменяется в пределах (6-13) мкм. Модифицированный поверхностный слой характеризуется наличием микротрещин, что может свидетельствовать о высоком уровне растягивающих напряжений, и некоторого количества микрократеров.



Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхности, формирующейся при модифицировании стали 12Х18Н10Т путем облучения импульсным электронным пучком системы «пленка / подложка». Сканирующая электронная микроскопия

Содержание легирующих элементов (бор и цирконий) в поверхностном слое стали определяли методами микрорентгеноспектрального анализа, используя приставку к сканирующему электронному микроскопу. Установлено, что в поверхностном слое стали относительное содержание бора 88 ат. %, циркония - 12 ат. %. Учитывая, что методами рентгенофазового анализа при данном режиме модифицирования выявлено не более 1 масс. % боридов, можно предположить, что основная масса бора в поверхностном слое стали присутствует в аморфном состоянии и методами рентгенофазового анализа не обнаруживается.

Детальное исследование дефектной субструктуры и дополнительный фазовый анализ поверхностного слоя модифицированной стали осуществляли методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии фольг, приготовленных из пластинок, вырезанных перпендикулярно поверхности модифицирования. Такое расположение фольги позволило проследить за изменением структуры и фазового состава материала в зависимости от расстояния от поверхности обработки. Характерное изображение структуры модифицированного слоя стали приведено на рис. 3. Отчетливо видно, что в результате комплексной обработки формируется многослойная структура. По морфологическому признаку можно выделить три слоя: поверхностный (слой 1), толщина которого (1-2) мкм; промежуточный слой (слой 2), толщина которого $\approx 0,7$ мкм, и переходный слой (слой 3), толщина которого $\approx 0,5$ мкм. Все три слоя имеют поликристаллическую структуру. Средние размеры кристаллитов в поверхностном слое (120-150) нм, в промежуточном слое (15-20) нм, в переходном слое (50-60) нм. В переходном слое кристаллиты формирую столбчатую структуру, что явно указывает на плавление слоя стали, контактирующего с напыленным слоем бора. Можно предположить, что формирование многослойной структуры обусловлено многоэтапным характером обработки стали: слои 2 и 3 сформировались в результате предварительной обработки стали, слой 1 – на заключительном этапе в результате облучение системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком.



Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры модифицированного слоя стали 12Х18Н10Т

4. Заключение

Таким образом, комплексное высокоскоростное модифицирование поверхностного слоя стали 12Х18Н10Т, сочетающее в различной последовательности плазменное борирование, напыление пленок бора и циркония, облучение интенсивным импульсным электронным пучком, позволило многократно увеличить износостойкость и микротвердость стали, что обусловлено формированием многослойного многофазного субмикро- нанокристаллического поверхностного слоя, упрочненного частицами второй фазы.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00183, https://rscf.ru/project/19-19-00183/.

References

- [1] Ворошнин Л Г, Ляхович Л С 1978 Борирование стали (Москва: Металлургия).
- [2] Polo M C, Martinez E, Esteve J, Andujar J. 1999 Diam. Relat. Mater. 8 423-27.
- [3] Eaglesham D J, Stolk P A, Gossmann H J, Poate J M 1994 Appl. Phys. Lett. 65 2305-7.
- [4] Devyatkov V N, Ivanov Yu F, Krysina O V, Koval N N, Petrikova E A, Shugurov V V 2017 Vacuum 143 464-72
- [5] Эволюция структуры поверхностного слоя стали, подвергнутой электронно-ионноплазменным методам обработки / под общ. ред. Н Н Коваля и Ю Ф Иванова 2016 (Томск: Изд-во НТЛ).
- [6] Shugurov V V and Ivanov Yu F 2021 J. Phys.: Conf. Ser. 2064 012068
- [7] Ivanov Yu F et al 2021 J. Phys.: Conf. Ser. 1799 012010

Влияние изотермического отжига в вакууме на дисперсию показателя поглощения пленок оксида вольфрама

М. О. Иванцов, В. И. Шаповалов

СПбГЭТУ «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), С.-Петербург, Россия

E-mail: vishapovalov@mail.ru

Аннотация. Работа посвящена изучению термохромных свойств пленок оксида вольфрама. Новизной является изучение влияния отжига в вакууме на частотные зависимости показателя поглощения пленок, которые аппроксимированы с помощью распределения Брейта-Вигнера.

Многие годы хромогенные свойства пленок различных материалов привлекают внимание специалистов. В частности, к таким материалам относятся простые оксиды переходных металлов: [1]–[4]. В период с 2001 года по настоящее время более 70 % публикаций посвящены пленкам оксида вольфрама WO_{3-x}.

Окрашивание и обесцвечивание пленок связаны с появлением в них центров окраски F-типа в виде ионов W^{4+} и W^{5+} [5]. В результате межвалентного переноса электронов в ближнем ИК диапазоне оптических спектров пропускания пленок появляются полосы поглощения. Отжиг может инициировать появление в пленке ионов W^{5+} . Тогда наиболее вероятный механизм окрашивания описывает квазихимическая реакция [6]:

$$W_{A}^{5+} + W_{B}^{6+} + h\nu \to W_{A}^{6+} + W_{B}^{5+},$$
(1)

где W^{5+} и W^{6+} с индексами *A* и *B* близко расположенные ионы; hv – энергия фотона. Кроме ионов W^{5+} при термообработке существует вероятность появления и ионов W^{4+} . Тогда по аналогии с (1) возможны еще два механизма окрашивания:

$$W_A^{5+} + W_B^{4+} + h\nu \to W_A^{4+} + W_B^{5+},$$
 (2)

$$W_A^{6+} + W_B^{4+} + hv \rightarrow W_A^{4+} + W_B^{6+}.$$
 (3)

Целью данной работы является исследование влияния отжига в вакууме на оптические свойства аморфных пленок WO_{3-х}, осажденных на подложки из кварцевого стекла SiO₂.

Пленки WO_{3-*x*} в образцах, которые далее будем обозначать WO_{3-*x*}/SiO₂, были изготовлены методом реактивного магнетронного распыления. Вакуумная камера объемом 8×10^{-3} м³ была оснащена цилиндрическим сбалансированным магнетроном диаметром 60 мм с вольфрамовой мишенью. Пленки во всех образцах, осажденные при остаточном давлении 10^{-3} Па, парциальном давлении аргона 0.8 Па, плотности тока разряда 0.02 A/cм², напряжении на разряде 600 В, имели толщину 160 нм. Поток кислорода, вводимый в камеру при осаждении, был установлен на уровне 4 см³/мин, который обеспечивал оксидный режим работы мишени [7]. После осаждения пленок каждый образец был подвергнут изотермическому отжигу в вакууме с последовательным увеличением температуры в диапазоне от 500 до 750°С. После отжига в течение одного часа при каждой температуре были измерены оптические спектры пропускания образцов.

Вторая партия образцов типа WO_{3-x}/SiO₂ с пленками толщиною 460 nm не подвергалась отжигу. Она была изготовлена для изучения оптических свойств неокрашенных пленок. Использование для этих целей более толстых пленок связано с особенностью методики вычисления оптических констант по оптическим спектрам пропускания. Достоверность результатов вычислений возрастает при увеличении толщины пленок [8].

Оптические спектры пропускания образцов были измерены с помощью малогабаритного спектрометра ISM3600 NK3600 (Nordinkraft-Sensor, Russia), имеющего разрешающую способность менее 2.5 нм в диапазоне 250–1100 нм. Ошибка измерения длины волны не превышает значения 0.5 нм.

Аморфные пленки WO_{3-х} после осаждения обладали в видимом диапазоне длин волн низким поглощением (рис. 1, кривая 1). После термообработки коэффициент пропускания образца WO_{3-х}/SiO2 претерпел изменения (рис. 1, кривые 2, 3, 4, 5, 6 и 7). При температуре отжига 600 °C и более в ближней ИК области появилась широкая полоса поглощения с максимумом при 900–920 нм, вследствие этого пленки окрасились в синий цвет.



Рис. 1. Коэффициенты пропускания *T* образцов WO_{3-x} /SiO₂ после осаждения (1) и отжига в вакууме при температуре (в °C): 2 – 500; 3 – 600; 4 – 650; 5 – 700; 6 – 750

Как было указано выше, наблюдаемое на рис. 1 поглощение в ближнем ИК диапазоне происходит из-за появления в пленках F-центров, что влечет за собой межвалентный перенос электронов, который описывают реакции (1)-(3). Концентрация F-центров в пленках при при повышении температуры отжига возрастает из-за возрастающего ухода кислорода из поверхностного слоя.

Выполним анализ влияния температуры отжига на оптические свойства пленок. Напомним о том, что оптические свойства материалов описывают дисперсией комплексного показателя преломления плёнки [8]:

$$\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda) , \qquad (4)$$

где $n(\lambda)$ – дисперсия действительного показателя преломления; $k(\lambda)$ – дисперсия показателя поглощения; λ – длина волны. Далее полосу поглощения окрашенной пленки в (4) учтем аддитивно:

$$k_{c}(\lambda) = k(\lambda) + \Delta_{c}(\lambda), \qquad (5)$$

где $k_{\rm c}(\lambda)$ – дисперсия показателя поглощения окрашенной пленки (подстрочный индекс «с» означает окрашенный (colored)); $\Delta_c(\lambda)$ – спектральная линия, возникшая вследствие появления F-центров. Выразим $\Delta_c(\lambda)$ в (5) через распределение Брейта-Вигнера [9]:

$$\Delta_{c}(\lambda) = \frac{A_{c}\Delta\lambda}{2.484\pi\lambda_{0}^{2}\left[\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_{0}}\right)^{2} + \frac{\Delta\lambda^{2}}{4\lambda_{0}^{4}}\right]},$$
(6)

где A_c – эмпирическая константа, описывающая степень изменения показателя поглощения; $\Delta\lambda$ – величина уширения спектральной линии; λ_0 – положение максимума полосы поглощения. Для

того, чтобы воспользоваться выражением (5) с учетом (6), необходимо определить дисперсию показателя поглощения $k(\lambda)$. В методике этих вычислениях используют экспериментальные оптические спектры коэффициента пропускания $T^*(\lambda)$ образца «слабо поглощающая пленка-прозрачная подложка» [8]. Методика позволяет одновременно оценить оба компонента в (4). Вычисления проводят, задавая ряд точек λ_i , i = 1, 2, ..., N в диапазоне длин волн 400–1000 нм. Полученные оценки далее будем считать экспериментальными, обозначая их через $n^*(\lambda_i)$ и $k^*(\lambda_i)$, i = 1, 2, ..., N.

Используем предложенную методику для аппроксимации дисперсий показателей поглощения пленок, прошедших термообработку в вакууме, спектры пропускания которых приведены на рис. 1. Оптические константы в (4) были определены нами по спектрам образцов WO_{3-x}/SiO_2 с неокрашенными пленками толщиною 460 нм. На рис. 2 показаны результаты вычислений. Экспериментальные зависимости, показанные на рис. 2 точками, были аппроксимированы выражениями







 $T^{*}(\lambda)$ – штриховая линия; $T(\lambda)$ –сплошная линия

На рис. 3 представлены теоретический $T(\lambda)$ и экспериментальный $T^*(\lambda)$ спектры. Формулы, описывающие теоретический спектр $T(\lambda)$ образца, включают дисперсии констант (7) и (8). При $\lambda > 500$ нм они совпадают, что свидетельствует о корректности используемой методики. Только

вблизи 400 нм наблюдается их заметное различие. Оно возникло из-за более высокой погрешности вычисления показателя поглощения в этой области (см. рис. 2 б).

Далее были определены теоретические спектры пленки во всех окрашенных состояниях. Для каждого экспериментального спектра $T_c^*(\lambda)$, изображенного на рис. 1 по методикам из работы [8] вычисляли теоретический спектр. При этом использованы выражения (7) и (5) с учетом (6) и (8) при $\lambda_0 = 910$ nm. При вычислениях осуществлялся подбор значений эмпирической константы A_c и величины уширения спектральной линии $\Delta\lambda$, которые обеспечивали наилучшее совпадение спектров $T_c^*(\lambda)$ и $T_c(\lambda)$.

Анализ результатов вычислений позволил установить влияние температуры отжига на параметры A_c и $\Delta\lambda$ в (6), которое отражает рис. 5*a* и 5*б*. Из этих рисунков видно, что степень изменения показателя поглощения A_c возрастает нелинейно, а уменьшение уширения спектральной линии $\Delta\lambda$ при увеличении температуры отжига имеет насыщение. Кроме этого выявлено, что асимптотическое значение дисперсии показателя преломления n_0 в (7). уменьшается примерно пропорционально температуре отжига (рис. 5*в*).



Рис. 5. Зависимости от температуры отжига: параметра A_c в (6) (*a*); величины уширения спектральной линии $\Delta\lambda$ в (6) (*б*) и постоянной n_0 в показателе преломления (7) (*в*)

Литература

- [1] Dixit D, Madhuri K V 2021 *Microstruct.* **156** 106936.
- [2] Lin T-C Jheng B-J, Huang W-C 2021 *Energies* 14 2065.
- [3] Wang Z, Shen K, Xie H et AL. 2021 Chem. Engin. J. 426 131314.
- [4] Yu C, Ma D, Wang Z et al. 2021 Ceram. Intern. 47 9651–8.
- [5] Wang M., He Y., Da Rocha M., et al. 2021 Solar Ener. Mater. Solar Cells 230 111239.
- [6] Broclawik E, Góra A, Liguzinski P et al. 2006 J. Chem. Phys. **124** 054709.
- [7] Barybin A A, Shapovalov V I 2007 J. Appl. Phys. 101 054905.
- [8] Shapovalov V I, Morozova A A, Lapshin A E 2014 Glass Phys. Chem. 40 341–5.
- [9] Kataura H, Kumazawa Y, Maniwa Y et al. 1998 Synthetic Metals 103 2555–8.

Анализ влияния размера фракции диоксида кремния на флуктуации скорости напыления и воспроизведение спектральных характеристик тонкопленочных интерференционных покрытий ЕВ-методом

А. Н. Исамов, А. Ю. Буднев, О. Ф. Просовский, Ю. О. Просовский, В. А. Смольянинов

АО ОНПП «Технология им. А.Г. Ромашина», г. Обнинск

E-mail: lab37@technologiya.ru

Аннотация. В работе рассматриваются проблемы, влияющие на воспроизводимость и вызывающие ошибки при нанесении покрытий, напыляемых электронно-лучевым методом. Исследуется влияние размера фракции материала диоксид кремния на ход процесса напыления при помощи показаний датчиков, системы контроля напыления, функций Reанализа. Проведен ряд экспериментов.

1. Введение

Известно, что исходя из структуры материала, при нанесении тонких пленок диоксида кремния (SiO₂) электронно-лучевым (EB) методом в вакуумных установках не удается полностью стабилизировать скорость нанесения покрытий. При средней рекомендованной скорости напыления SiO₂ (0.6-0.8 нм/сек) флуктуации скорости нанесения материала могут достигать 100% и более от заданной величины.

Цель работы - исследование влияния размера фракции диоксида кремния на стабильность скорости нанесения в динамическом процессе в ходе повышения точности автоматизированной работы электронно-лучевых установок. До общей оптимизации наша система позволяла воспроизводить дизайны фильтров со средним количеством слоев 30 и воспроизводимостью +/- 0.5% (Рис.1).



Рис. 1. 28-слойный светофильтр, полученный на ЕВ-установке с интегрированной широкополосной системой контроля

Скорость и её отклонения при росте тонкой пленки зависят от равномерности режимов работы источника свободных ионов, от стабильности парциального давления в вакуумной камере, а также от колебаний заданного тока эмиссии электронно-лучевой пушки, управляемой, например, ПИД-регулятором. Значительное влияние может оказать состояние систем и датчиков, определяющих скорость осаждения, и сторонних факторов, ухудшающих сигнал. Такими факторами можно считать, например, генерирующую вибрации внутрикамерную оснастку, или источники электромагнитных шумов. Разумеется, необходимо учитывать все вышеуказанные тонкости для проведения стабильных процессов и обеспечения их повторяемости.

В нашем случае мы имеем возможность измерить и оценить скорости осаждения одновременно по двум системам - системой контроля посредством кварцевого датчика (используется контроллер IQM-233, Inficon), и системой широкополосного оптического контроля на пролетном образце (BBOM, BR Optics GmbH). Система BBOM (Puc.1), работающая совместно с программным пакетом OptiLayer (разработка НИВЦ МГУ им. М.В.Ломоносова), позволяет оценить ошибки оптической и физической толщин напыляемой многослойной конструкции непосредственно во время процесса напыления. Автоматический процесс от первого до последнего слоя полностью контролируется оптической системой, определяющей окончание каждого слоя и оптимизирующей дизайн светофильтра.



1 - внутреннее пространство камеры, 2 - форвакуумный стенд, 3 - криогенный насос, 4 - электроннолучевые пушки, 5 - ионный источник, 6 - кварцевый датчик-резонатор, 7 - нагреватель, 8 - источник света (галогенная лампа), 9 - светоприемник в составе системы BBOM, 10 - подложкодержатель

Рис. 2. Устройство электронно-лучевой установки напыления с интегрированными системами контроля

В качестве источника испарения исследуемого материала используется электронно-лучевая пушка FerroTech EV M-10 мощностью 10KW и вращающийся тигель с диаметром рабочей поверхности 170мм. Луч работает приблизительно по 1/3 диаметра тигля (Puc.4). Для предварительной ионизации поверхности и окисления материала используется источник типа End-Hall с нитью накала [1]. Скорость вращения куполообразного подложкодержателя с установленным образцом-свидетелем - 30 об/мин, температура в вакуумной камере - 250 °C.

Для исследования выбраны 4 группы фракции материала со средними диаметрами зерна: 12мм; 6мм; 2мм; 0.1-0.2мм (Рис.3, Рис.4). Соответственно, были проведены 4 процесса напыления интерференционного светофильтра. Показатель преломления для ведения процесса рассчи-

тан по смешанной фракции.

Было решено проводить анализ на основе 10-слойной конструкции с чередованием слоев материалов с высоким и низким показателями преломления 50нм и 250нм соответственно. В качестве пары с высоким показателем преломления к диоксиду кремния используется Nb2O5. В дизайне SiO₂ выступает на 2,4,6,8,10 слоях.



Рис. 3. Исследуемые фракции SiO₂





Рис. 4. Загрузка тигля и сформировавшееся к концу процесса "кольцо" материала на примере 2мм фракции

2. Анализ скоростей напыления по кварцевому датчику и по данным системы широкополосного контроля

Полученные графики от кварцевого датчика имеют частоту съема данных 0,1 секунды. Система широкополосного контроля получает данные раз в 2 секунды, соответственно скорости вращения подложкодержателя. Исходя из этого, график колебаний скорости, снятый с кварцевого датчика, можно считать более точным для определения флуктуаций.

Средняя ожидаемая скорость нанесения по кварцевому датчику ~ 0.8 нм/с, она же задана для поддержания ПИД-контроллеру.

При этом широкополосная система BBOM в нашем случае должна рассчитывать среднюю скорость напыления ~ 0.6 нм/с. Разница показаний с кварцевым датчиком обусловлена расположением датчика относительно образца-свидетеля, которым оперирует оптическая система - следственно, средняя скорость по оптической системе принимается за истинную.

На Рис.5 и Рис.6 отображены скорости напыления слоев, полученные от BBOM и кварцевого датчика соответственно. При напылении наиболее предпочтителен стабильно узкий коридор флуктуаций и средняя скорость напыления, наиболее приближенная к заданной. Сравнение средних скоростей приведено в Таблице 1.



Рис. 5. Графики скорости напыления 8 слоя по ВВОМ для каждой фракции

Наименьшие коридоры флуктуаций в течение всего процесса по показаниям кварцевого датчика наблюдаются при использовании фракций 2 мм и 6 мм (средняя ширина коридора 0.59 нм/с и 0.56 нм/с соответственно). Аутсайдером выбрана фракция размером 12 мм как имеющая наибольшие отклонения от заданной величины (средняя ширина коридора 1.04 нм/с). Отмечается также самая высокая частота колебаний при напылении фракции 0.1-0.2 мм при средней величине флуктуаций (0.84 нм/с). Сравнение ширины коридоров для каждого слоя приведено в Таблице 1.

3. Сравнение физических и оптических ошибок для каждой фракции

В нашем случае показатель преломления при построении дизайна рассчитывался по смешанной фракции материала. На гистограммах, полученных путем решения обратной задачи определения ошибок толщин по данным широкополосного контроля всего процесса напыления (Re-

анализа), можно видеть оптические и физические ошибки напыления по четным слоям (Рис.7, Рис.8). При определении ошибок в толщинах оптической конструкции следует учитывать сильный эффект самокомпенсации ошибок [2], возникающий за счет использования широкополосного контроля напыления. Корреляция толщин позволяет с высокой повторяемостью получать покрытие, максимально соответствующее требуемым характеристикам.



Рис. 6. Графики скорости напыления, полученные от кварцевого датчика



Рис. 7. Гистограмма физических ошибок, предоставленная функцией Re-анализа системы широкополосного контроля BBOM

Вследствие больших скачков скорости при нанесении покрытия возникают большие физические ошибки (Рис.7) - заслонка, закрывающая тигель после нанесения слоя, не всегда успевает за резким изменением скорости. Это одна из причин возникновения ошибки по толщине на слоях диоксида кремния. Самая большая суммарная ошибка модулей скоростей наблюдается при использовании фракции 12 мм (1.44 %), самая маленькая - при использовании 6 мм (0.491 %). Сравнение сумм модулей величин ошибок для каждой фракции SiO2 можно видеть в Таблице 1.



Рис. 8. Гистограмма оптических ошибок, предоставленный функцией Re-анализа системы широкополосного контроля BBOM

При пересчете и сравнении оптических ошибок при помощи программы OptiRe (Puc.8) легко видеть повторяемость зависимости величины ошибки от номера слоя. Разница ошибки для каждой фракции также несущественна. На основании вышеизложенных данных можно сделать вывод, что размер фракции материала не оказывает существенного влияния на показатель преломления и коэффициент поглощения материала - разница в сумме модулей ошибок незначительна. По этой причине при анализе влияния размера фракций оптическими ошибками решено пренебречь.

4. Исследование поведения при разогреве материала разных фракций

При разогреве SiO_2 электронно-лучевой пушкой, вследствие особенностей его физической структуры, как правило возникают пробои, ведущие к резким выбросам материала и влияющие на скорость напыления. Это происходит вследствие выброса газа из частиц материала, приводящего к образованию плазмы. Чаще всего пробои можно наблюдать при разогреве содержимого тигля перед нанесением первого слоя. При разогреве диоксида кремния под заслонкой данное явление не оказывает влияния на ход процесса, но если оно продолжается при открытой заслонке во время нанесения покрытия, микрочастицы материала могут попасть на подложку, что приведет к порче изделий. Это особенно актуально для вакуумных камер небольшого размера, где расстояние до подложкодержателя невелико.



Рис. 9. Графики тока эмиссии ЕВ-пушки при разогреве 1-го слоя SiO₂ каждой фракции

В нашем случае пробои при разогреве материала SiO₂ можно наблюдать в виде пиков на графике тока эмиссии пушки (Рис.9). Следует отметить, что при напылении фракции 0.1-0.2мм микровзрывы продолжались вплоть до середины 4-го слоя оптической конструкции. Данное явление делает возможным использование фракции подобного размера только при довольно длительном разогреве материала перед нанесением первого стоя диоксида кремния - не менее 10 минут. Эмиссия при использовании фракции 6мм и 2мм отличались незначительно, показав средний результат. Фракция размером 12 мм показала наилучший результат - при разогреве наблюдалось несколько одиночных пиков.

5. Эксперимент с использованием в качестве материала монолитного материала

Как известно, при напылении тонких пленок рекомендуется использовать диоксид кремния, разбитый на небольшие элементы одинакового размера. С целью исследования скорости напыления и поведения материала, в ходе данной работы было также решено провести отдельный эмпирический эксперимент по распылению электронно-лучевым методом с монолитного тела по размеру тигля.

В качестве материала использовано монолитное натриевое стекло толщиной 6мм, уложенное в тигель стеком (Рис. 10).



Рис. 10. Напыление монолитного материала: 1 - материал h=6 мм; 2 - загрузка тигля; 3 - результат разогрева

Было проведено несколько экспериментов по разогреву тигля электронным лучом перед напылением, самый долгий из которых проводился с плавным нарастанием тока эмиссии в течение 45 минут, при этом для увеличения равномерности прогревания скорость вращения тигля была увеличена. Процесс проходил в предварительно нагретой до 250 °C камере. При разогреве и в процессе напыления пробоев и резких выбросов материала замечено не было (Рис. 11), однако даже при столь плавном нагревании монолитное стекло растрескивается. Разрушение стекла происходит до выхода на рабочую температуру распыления. Во время напыления скорость, снятая по кварцевому датчику, была очень стабильной - величина флуктуаций приближалась к 0.25 нм/с (Рис.12), однако через некоторое время процесса напыления (~180 нм при средней скорости 0.5 нм/с) произошло вспенивание (кипение) материала и образование на поверхности клейкой пенообразной массы, которое можно объяснить газообразными включениями, образующимися в процессе производства низкотемпературного натриевого стекла. Кроме этого произошло дальнейшее разрушение монолитной структуры на осколки, после вращение тигля было остановлено.



Рис. 11. График тока эмиссии ЕВ-пушки при разогреве монолитного материала



Рис. 12. График скорости напыления монолитного материала по кварцевому датчику В результате нескольких опытов были сделаны следующие выводы относительно напыления с монолитного материала электронно-лучевым методом:

- скорость напыления очень стабильна, величина флуктуаций ~0.25 нм/с

- отсутствие пробоев при разогреве и напылении, подобным мелкофракционному кварцу

- растрескивание монолитного материала происходит даже при очень плавном выведении материала на температурный режим распыления

-при нагревании натриевого стекла в вакууме происходит кипение материала и дальнейшее его разрушение. Актуально повторить опыт с использованием кварцевого монолитного стекла.

6. Выводы

В Таблице-1 представлен сравнительный анализ скоростей напыления и возникающих ошибок. Исследование монолитного материала не включено в таблицу.

Размер фрак- ции,	Ширина коридора флукту- аций по кварц. датчику				кту- У	Средняя скорость напыле-	Средняя скорость напыления	Средняя ошибка по толщине	Поведение материала при разогреве
мм	слой 2	слой 4	слой б	слой 8	слой 10	ния по кварц. датчику на 8 слое, нм/с	по ввом на 8 слое, нм/с	слоя (физ.), %	
0.1-0.2	0.82	0.90	0.90	0.75	0.85	0,7739	0,6597	0,96	Множествен- ные пробои длительностью ~10 минут
2	0.63	0.63	0.54	0.59	0.56	0,8196	0,7478	0.91	Среднее коли- чество пробоев при разогреве
6	0.62	0.5	0.6	0.57	0.52	0,7829	0,6877	0,49	Среднее коли- чество пробоев при разогреве
12	0.97	0.93	1.17	0.96	1.16	0,7579	0,6513	1.44	Практически полное отсут- ствие пробоев

Таблица 1

Исходя из проведенного исследования очевидно, что размер фракции материала диоксид кремния оказывает влияние на ход процесса напыления. Первоочередная величина физических ошибок, возникающих вследствие сильных флуктуаций скорости напыления. С этой точки зрения наиболее предпочтительна фракция материала, близкая к 6мм - она показала наименьшую физическую ошибку и, наряду с 2мм фракцией, наименьший коридор отклонений. Наличие "песка" в материале не рекомендуется - это следует из исследования фракции 0.1-0.2 мм, показавшей множественные пробои при разогреве. Средняя скорость напыления в каждом эксперименте близка к ожидаемой. При этом замечено, что величина фракции исследуемого материала не оказывает влияния на изменение показателя преломления и коэффициента поглощения.

Литература

- Tikhonravov A.V., Kochikov I.V. "An error self-compensation mechanism for deposition of optical coatings with broadband optical monitoring" // Moscow University Physics Bulletin. 2017. 72, No. 3. Pp. 274-278.
- [2] André Anders. Plasma and Ion Sources in Large Area Coatings: A Review. // Surface & Coatings Technology. 2005.

Проблема молекулярных загрязнений при производстве приборов микро- и наноэлектроники

Л. Л. Колесник, К. К. Веюкова, А. Е. Волнин, Г. С. Суховайн

Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, 105005, г. Москва, Россия

E-mail: kolesnik@bmstu.ru

Аннотация. В статье представлены результаты литературного обзора по материалам публикаций, посвященных проблеме молекулярных загрязнений при производстве электронных приборов. Рассмотрены проблемы молекулярных загрязнений на уровне помещений, оборудования и готовой продукции.

Тезис, что борьба с привносимой дефектностью изделий микроэлектроники не может увенчаться успехом был выдвинут в начале 90-годов прошлого века [1]. Казалось бы, привносимая дефектность была побеждена, но она снова дала о себе при переходе к производству изделий с ключевыми размерами элементов порядка единиц нанометров. В этом случае критичными с точки зрения выхода годных становятся не только мелкодисперсные частицы (МДЧ) [2], но и, так называемые, молекулярные загрязнения [3]. Целью данной статьи является анализ литературных источников, посвященных борьбе с привносимой дефектностью изделий микро и наноэлектроники на различных стадиях производства приборов.

Для микроструктур с размерами порядка 1 мкм основными причинами брака из-за привносимой дефектности являются твердые или жидкие мелкодисперсные частицы [2]. Для наноструктур критичными становятся молекулярные загрязнения [3], которые проявляются в виде продуктов распада полимерных конструкционных материалов и органических соединений, продуктов газовыделений резиновых смесей. В результате высокотемпературного и фрикционного воздействия (трибодесорбции [4]) на материалы внутрикамерных устройств и механизмов на обрабатываемые наноструктуры попадают атомы и молекулы кислорода, метана, моно и диоксида углерода, соединений серы, а также, металлов и их оксидов. В многокамерном оборудовании кластерного типа присутствует еще одна причина появления брака, связанная с проникновением газообразных реагентов и продуктов плазмохимических реакций из одного технологического модуля через высоковакуумный транспортный модуль в другие технологические модули.

Основными видами молекулярных загрязнений в чистых помещениях являются природные углеводороды, кислоты, и другие химические вещества, используемые в технологических процессах. Классификация видов молекулярных загрязнений приведена на рисунке 1.

Источниками молекулярных загрязнений внутри чистого помещения, как правило являются [5, 6]:

• конструкционные материалы, такие как гели, уплотнители, герметики и обычные защитные покрытия, например, грунтовки и финишные покрытия;

- технологическое оборудование;
- неконтролируемая эмиссия газов;
- персонал;
- наружный воздух;
- системы кондиционирования воздуха



Рис. 1. Классификация молекулярных загрязнений

Некоторые пластиковые трубы и воздуховоды могут выделять газообразные вещества и, таким образом, становятся источником молекулярных загрязнений. Особого внимания требует покрытие пола. Для снижения уровня молекулярных загрязнений от строительных конструкций необходимо использовать материалы с минимальной эмиссией газов. Вытяжные системы должны обеспечивать эффективное удаление загрязнений, как в нормальном режиме работы, так и при возникновении нештатных ситуаций (проливов растворов и т. п.).

Образование молекулярных загрязнений, как правило происходит в следующей последовательности. В начале возникает выделение загрязнений, затем происходит их перенос по воздуху, распространение в различные места производства и оседание на поверхности.

Для снижения уровня загрязнений можно используют воздушные фильтры, с активированным углем или иным сорбентом. Эффективность активированных фильтров не очень высока и составляет около 99%. Если при проектировании оборудования применяются выделенные чисты зоны, то средства контроля молекулярных загрязнений необходимо встраивать в систему воздухоподготовки этих зон. Как правило, это более экономично, чем очистка всего воздуха, подаваемого в чистое помещение.

Стратегия борьбы с молекулярными загрязнениями включает в себя следующие этапы [7]:

1. Измерение уровня загрязнений.

2. Идентификация всех молекулярных веществ, которые могут оказать влияние на технологический процесс.

3. Мониторинг и подавление возможных источников молекулярных загрязнений.

4. Использование химической фильтрации для снижения распространения загрязнений внутри производственных помещений и от наружных источников.

5. Проведение процессов, чувствительных к загрязнениям, в выделенных чистых зонах.

На этапе проектирования технологических помещений необходимо выбирать строительные материалы, имеющие низкую или кратковременную способность к газовыделению.

В качестве примера технологического оборудования [8] рассмотрим EUV литографический сканер, используемый для производства современных ИС с критическими размерами до 10 нм. Эта технология использует излучение в экстремальном ультрафиолете длиной волны 13.5 нм, которое формируется и передается через фоновый газ водорода H₂, близкий к вакууму. Газ воз-

буждается в плазму H₂ низкой плотности энергичным EUV и DUV излучением от лазернопродуцируемой плазмы (LPP) в источнике EUV.

В среде реактивной плазмы частицы могут высвобождаться по нескольким механизмам: путем химической реакции радикалов водорода с частицей, путем удаления адсорбатов, связывающих частицы, путем вытравливания или шероховатости поверхностных слоев частицы или подложки, или путем зарядки частицы.

Основной принцип работы фотолитографического шагово-сканирующего инструмента на основе EUV, или EUV-сканера: объект на маске сканируется и изображается на части пластины, после чего пластина переходит в новое положение и процесс повторяется.

Длина волны сканера в13.5 нм обеспечивает превосходное разрешение изображения и наложение в очень маленьких масштабах, однако даже в этом случае на выход годного устройства могут негативно загрязнения на критических поверхностях изображения. Для узла литографии 5 нм, с критической структурой устройства менее 25 нм на уровне пластины или 100 нм на уровне маски (умноженное на 4 из-за увеличения сканера M=1/4), размер дефекта печати принимается равным +-50 нм.

Молекулярное загрязнение является результатом химических реакций между радикалами водорода и ионами индуцированной EUV плазмы и материалами стенок, окружающих плазму. В прошлом основное внимание уделялось взаимодействию этой плазмы с многослойными зеркалами, покрытыми Ru, и фактически водород был выбран в качестве фонового газа специально из-за его антиокислительных и очищающих свойств для этих зеркал. Однако конструкционные материалы, окружающие эти зеркала, также подвергаются воздействию плазмы, даже если не подвергаются прямому облучению EUV.

Эти материалы могут реагировать с водородом несколькими способами:

- 1) Водородное охрупчивание;
- 2) Сегрегация сплавов;
- 3) Образование пузырей (блистеров);
- 4) Образование летучих гидридов;
- 5) Поверхностное травление/напыление;

Большинство металлов и сплавов могут поглощать значительное количество водорода при комнатной температуре, образуя металлические гидриды или промежуточные.

Это приводит к потере пластичности (водородному охрупчиванию) и даже к потере структурной целостности. Поглощенный промежуточный водород может также снизить порог сегрегации сплавов, что может увеличить поверхностную концентрацию следовых компонентов, например Si или Cr в коммерческих конструкционных сортах алюминия и стали.

Описанные явления усиливаются в условиях плазмы, поскольку ионы легче проникают через поверхностный барьер, а ионы водорода и радикалы уменьшают защитный поверхностный слой. Под воздействием водородной плазмы или радикалов наблюдается как образование пузырей (блистеров), так и выброс твердых частиц, что приводит к загрязнениям. Если гидрид летуч, то продукты реакции могут повторно осаждаться на других поверхностях, таких как зеркала, прицелы или датчики.

Несмотря на то, что металлы обычно имеют очень низкое давление насыщенных паров, и среда в вакууме не является истинным вакуумом при 10⁻¹⁰ Па, некоторые металлы имеют давление насыщенных паров, которое достаточно высоко, чтобы привести к конечному парциальному давлению металла в сканере (системе), и последующему повторному осаждению на чувствительных поверхностях. Присутствием водородных радикалов, уменьшающих защитный поверхностный оксидный слой, и способствующих сегрегации следов таких металлов к поверхности, когда они присутствуют в сплавах, значительно усиливают описанные явления. Металлами, подверженными влиянию водородных радикалов, являются Mg, Zn, Cd и Pb.

Проблемой является наличие загрязнений на основе углерода, которые повсеместно встречаются либо в виде адсорбатов, либо в виде отпечатков пальцев или остатков обрабатывающих
масел и смазок. Автономные испытания показали, что плазменное травление таких углеродных загрязнений может привести к высвобождению частиц.

Поверхности в оборудовании должны быть полностью очищены от отпечатков пальцев человека и остатков углеводородов, поскольку они будут приводить к уменьшению адгезии и к постоянному риску высвобождения частиц с течением времени. Необходимо избегать перекрестного загрязнения реактивными или газовыделяющими материалами, такими как Sn, Pb или Zn, при производстве и сборке компонентов, обращенных к плазме.

Контроль загрязнений в оборудовании в первую очередь должен быть направлен на предотвращение образования, высвобождения и/или переноса загрязнений. Контроль загрязнения частицами может быть оптимизирован путем:

1) минимизации количества присутствующих частиц (чистая сборка, отсутствие травления/создания плазмы с течением времени)

2) предотвращения высвобождения загрязнений (отсутствие заряда, отсутствие возбуждающих электрических полей)

3) предотвращения переноса за счет отсутствия притягивающих электрических полей.

Большой группой молекулярных загрязнений, проявляющихся на уровне готовых приборов, являются технологические примеси, которые могут как изначально присутствовать в кристаллах кремния, так и появляться в процессе изготовления. Данный тип загрязнений контролируется при помощи методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Анализа видов загрязнений и их соотношение с соответствующими им производственными этапами, в дальнейшем дает возможность оптимизировать технологию изготовления и повысить качество микроэлектронных приборов. В таблице 1 представлена наглядная таблица, демонстрирующая влияние некоторых молекулярных загрязнений на качество электронных приборов [9-13].

Микроэлектронный прибор/	Загрязнение	Влияние загрязнения
процесс		
МОП-транзистор	Присутствие технологических	Создание дополнительного
	примесей (Cl, K, Ca, Ti и др)	заряда в диэлектрике, что при-
		водит к снижению тока и
		напряжения насыщения, воз-
		растанию утечки затвора и др.
Напыление пленок олова из	Наличие микрочастиц туго-	Неравномерность пленки, по-
жидкофазной магнетронной	плавких металлов, выделяю-	явление зон отсутствия припоя
распылительной системы	щихся с поверхности тигля	
Золоченые выводы корпусов	Органические загрязнения	Появление неорганических
ЭРИ	(отвердитель эпоксидного	соединений золота (закись
	клея, компоненты флюсов)	AuO ₂ , окись Au ₂ O ₃ и др), что
		приводит к окислению выво-
		дов и браку изделий.
МЭМС-коммутаторы	Микрочастица материала под-	Образование окислов меди,
	ложки (образующиеся при	повышение сопротивления,
	резке и других механических	понижению ресурса и ста-
	воздействиях)	бильности МЭМС-
		коммутатора.
Герконы	Продукты термического раз-	Рост электрического сопро-
	ложения стекла, возникающие	тивления, нарушение стабиль-
	в процессе заварки; остатки	ности работы.
	электролитов	

Таблица 1. Влияние молекулярных загрязнений на качество микроэлектронных приборов

Задача минимизации вредоносного влияния сводится к решению двух основных проблем: устранению поверхностных молекулярных загрязнений и уменьшению количества примесей или их влияния.

Загрязнения в виде примесей могут изначально содержаться внутри подложки, а также появляться во время различных технологических этапов [14].

Для исключения нежелательного влияния дефектов и примесей на электрические параметры и надежность полупроводниковых приборов и интегральных схем разработаны технологические способы, которые позволяют накапливать нежелательные примеси в нерабочих участках пластин, полностью ликвидировать (или значительно уменьшить плотность) структурных дефектов.

Процесс удаления и дезактивации дефектов называют геттерированием. Различные методы геттерирования дают свои результаты, позволяя улучшить характеристики микроэлектронных приборов. Так, использование диффузионного геттерирования дало возможность значительно уменьшить уровень обратных токов диодных структур [8].

С уменьшением минимальных размеров элементов и межсоединений в интегральных схемах загрязнения оказывают все большее отрицательное влияние на работу приборов. Анализ, проведенный в данной работе, показал, что загрязнения появляются на всех этапах производства: начиная с изготовления кремниевых подложек и заканчивая процессами нанесения тонкопленочных покрытий. В связи с чем, в дальнейшем возникает необходимость оптимизировать технологические процессы и подбирать материалы, таким образом, чтобы их компоненты не вступали в химические реакции с микроструктурами.

- [1] Чистые помещения. Под ред. И. Хаякавы /Пер. с японск. М.: Мир, 1990, 456 с.
- [2] Панфилов Ю.В. Проектирование вакуумного технологического оборудования для производства СБИС по критерию минимума привносимой дефектности // Электронная техника. Сер.З. Микроэлектроника. Вып. 1 (135), 1990, С. 51 59.
- [3] Севрюкова Е.А. Теория ростового процесса молекулярных загрязнений и научные основы контроля чистоты поверхностей изделий индустрии высоких технологий / Автореферат дисс. д.т.н., М., МИЭТ (ТУ), 2016. – 40 с.
- [4] Невшупа Р.А. Научные основы управления процессами трибодесорбции газов в узлах трения механизмов сверхвысоковакуумного оборудования электронной техники и нанотехнологий / Автореферат дисс. д.т.н., М., МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2010. 32с.
- [5] Севрюкова Е.А. Методы контроля молекулярных загрязнений в чистых помещениях полупроводниковой промышленности // Наука и мир. 2013. №2 (2). с. 71-72
- [6] Смирнов А.А. Классификация молекулярных загрязнений в атмосфере чистых производственных помещений микроэлектронных производств // Труды XXIII международной научно-технической конференции по фотоэлектронике и приборам ночного видения. 2014 г. с. 573-576.
- [7] Севрюкова Е.А. Анализ методов предотвращения молекулярного загрязнения воздуха чистых помещений // Наука и современность. 2013. №24. с. 225-228.
- [8] Mark van de Kerkhof, Ernst Galutschek, Andrei Yakunin, Selwyn Cats, Christian Cloin, "Particulate and molecular contamination control in EUV-induced H2-plasma in EUV lithographic scanner," Proc. SPIE 11489, Systems Contamination: Prediction, Control, and Performance 2020, 114890K (23 August 2020); https://doi.org/10.1117/12.2569997
- [9] Оджаев В.Б., Петлицкий А.Н., Просолович В.С., Филипеня В.А., Явид В.Ю., Янковский Ю.Н. Влияние технологиеских примесей на электрофизические параметры МОПтранзистора // Микроэлектроника. 2021. №1, том 50. с. 68-73.
- [10] Макарова М.В., Назаренко А.А., Лучников А.П. Влияние примеси микро- и наночастиц металлов на свойства пленок олова, осажденных методом жидкофазного магнетронного распыления // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. 2017. №3, том 8. с. 26-33.

- [11] Гришин М.В., Зелякова Т.И., Крутов Л.Н., Рубан С.О. Исследование влияние органических материалов на золоченые выводы корпусов ЭРИ // Труды международного симпозиума «Надежность и качество». 2018.
- [12] Афиногенов И.А., Зельцер И.А., Трунин Е.Б. Исследование факторов, определяющих элементно-химический состав и морфологические особенности контактных покрытий МЭМС-коммутаторов // Вестник Рязанского государственного университета имени С.А. Есенина. 2014. № 3 (44). с. 114-139.
- [13] Зельцер И.А. Технологические артефакты при производстве магнитоуправляемых герметизированных контактов (герконов) // Вестник Рязанского государственного университета имени С.А. Есенина. 2015. № 4 (49). с. 173-188.
- [14] Литвиненко В.Н., Богач Н.В. Дефекты и примеси в кремнии и методы их геттерирования // Вестник Херсонского национального технического университета. 2017. № 1 (60). с. 32-42.

Моделирование спектров поглощения пленок для нахождения их оптических констант

Е. Н. Котликов, В. М. Андреев, Н. П. Лавровская, Г. В. Терещенко

Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения

E-mail: ekotlikov45@mail.ru

Аннотация. В работе рассматривается проблема нахождения оптических констант поглощающих пленок в дальней инфракрасной области спектра. Для их нахождения используется методика, базирующаяся на коррекции спектров пленок на поглощение. Коррекция спектров осуществляется путем использования моделей поглощающей пленки. Проведен расчет влияния формы модели на точность коррекции спектров. Получены оптические константы плёнок MgBaF₄ в диапазоне спектра 1,3-27 мкм.

Среди фундаментальных оптических характеристик веществ одно из основных мест принадлежит оптическим константам (OK) – показателю преломления n и коэффициенту поглощения k[1]. ОК пленок используемых веществ нужны для проектирования многослойных интерференционных покрытий. Существует ряд методов исследования ОК. Наиболее распространенными являются спектрофотометрические методы, которые основаны на измерении спектральных значений коэффициентов отражения R и пропускания T. [1-3]. Спектрофотометрические методы дают возможность получить дисперсионные характеристики показателей преломления и поглощения пленки во всем требуемом диапазоне спектра. В настоящее время не существует единого универсального метода определения оптических констант реальных пленок по спектрофотометрическим измерениям. Это связано с некорректностью и неоднозначностью задачи получения оптических констант из спектров [3].

Для нахождения ОК пленок из Т, R спектров использованы численно- аналитические методы [1-3]. Они состоит из двух этапов. На первом этапе проводится коррекция спектров на поглощение. После коррекции поглощение в спектрах нулевое (*A*=0). Таким образом, из обработки исключается одна переменная, что существенно облегчает задачу поиска ОК известными методами.

После этого поиск нахождения ОК введется на основе решения системы нелинейных уравнений для энергетических коэффициентов отражения и пропускания системы пленка-подложка на длине волны λ путем минимизации функции качества *F* вида:

$$F = \sum_{i=1}^{N} \left| L_{pacy}(d, n_i, \lambda_i) - L_{skenep}(\lambda_i) \right| \cdot W(\lambda_i), \tag{1}$$

где $L_{\text{расч}}(d, n_i, \lambda_i)$ и $L_{\text{экспер}}(\lambda_i)$ – расчетное и заданное или полученное экспериментально значение спектра пропускания *T* или отражения *R* для текущего значения длины волны λ_i , d – толщина пленки. $W(\lambda_i)$ -статистический вес для заданной λ_i .

Используя свободную от поглощения область спектра 1.3-2.5 мкм находилась толщина пленки h_f и показатель преломления n_f , которые используется в дальнейших расчетах. Эти значения вводились в программу расчета спектров и синтеза интерференционных покрытий Film-Manager [4]. Таким образом, поглощение в подложке учитывалось точно.

На рисунке 1 приведены экспериментальные спектры отражения $R_{3\kappa c}$ (кривая 1), пропускания $T_{3\kappa c}$ (кривая 2) и поглощения $A_{3\kappa c}$ (кривая 3). Свободные от поглощения спектры R_0 и T_0 ($k_s = k_f = 0$). определялись через $R_{3\kappa c}$, $T_{3\kappa c}$ и $A_{3\kappa c}$ и функции коррекции f_t и f_r :

$$R_{0} = R_{_{3KC}} + A_{fs}^{r} \left(k_{s}, k_{f}, n_{s}, n_{f}, h_{s}, h_{f} \right) = R_{_{3KC}} + f_{r} A_{_{3KC}};$$

$$T_{0} = T_{_{3KC}} + A_{fs}^{t} \left(k_{s}, k_{f}, n_{s}, n_{f}, h_{s}, h_{f} \right) = T_{_{3KC}} + f_{t} A_{_{3KC}}.$$
(2)

Здесь R_0 и T_0 спектры, в которых поглощение равно нулю. $A_{_{3KC}}=1-R_{_{3KC}}-T_{_{3KC}}$. A^r_{fs} и A^r_{fs} – вклад поглощения в спектры отражения и пропускания. A^r_{fs} и A^r_{fs} выражаются через полное поглощение $A_{_{3KC}}$ и функции коррекции f_r и f_t . Функции коррекции определяются как:

$$f_r = \left(R_0 - R_{_{\mathrm{SKC}}}\right) / A_{_{\mathrm{SKC}}}, \qquad f_t = \left(T_0 - T_{_{\mathrm{SKC}}}\right) / A_{_{\mathrm{SKC}}}. \tag{3}$$

Нахождение f_r и f_t представляет собой обратную задачу. Их нахождение в прямом виде является нерешаемой в силу неоднозначности связи коэффициентов отражения и пропускания пленки на подложке с оптическими константами пленки [3].

Для нахождения f_r и f_t для конкретных спектров воспользуемся численным моделированием. Оно заключается в том, что сначала рассчитываются спектры моделей пленок на подложке. В модель закладывается найденное из экспериментального спектра значение толщины пленки h_f , ее среднее значение коэффициента преломления $\langle n \rangle$, а также поглощение в областях 1-20 мкм. На рисунке 2 приведены спектры моделей. Далее имеем

$$f_{r.\text{MOD}} = \left(R_{0\text{MOD}} - R_{\text{MOD}}\right) / A_{\text{MOD}}, \qquad f_{t.\text{MOD}} = \left(T_{0\text{MOD}} - T_{\text{MOD}}\right) / A_{\text{MOD}}.$$
(4)

*R*_{0мод} и *Т*_{0мод} рассчитываются в предположении нулевого поглощения в подложке и пленке.



Рис. 1. Спектры пропускания (1), отражения (2) и поглощения (3) пленки MgBaF₄

Рис. 2. Спектры пропускания (2-4), поглощения (5-7) моделей пленки и спектр пленки MgBaF₄ после коррекции (1)

Для нахождения откорректированных спектров использовались уравнения:

$$R_{0\text{kopp}} = R_{3\text{kc}} + f_{r.\text{MOR}} A_{3\text{kc}}, \qquad T_{0\text{kopp}} = T_{3\text{kc}} + f_{t.\text{MOR}} A_{3\text{kc}}.$$
(5)

Для нахождения оптических постоянных использовалась программа анализа спектров FilmManager [4]. В программе предусмотрена возможность введения экспериментального спектра типа как на рисунке 1 с последующем нахождением оптических констант на выделенном участке спектра. После коррекции спектров на поглощение были определены оптические константы пленки.

Показатель преломления пленки без поглощения определялся по методике, описанной в [3]. При наличии полос поглощения как в пленке A_{f_s} так и в подложке A_s одновременно, находились отдельно поглощение в подложке A_s и в пленке на подложке A_{fs} . Далее поглощение в пленке A_f находится в предположении линейной зависимости, как $A_f = A_{fs} - A_s$.

Результаты расчета показателя преломления *n* и коэффициента экстинкции пленки *k* приведены на рисунке 3.



ис. 5. Оптические константы пленки муваг₄. 1-показател преломления, 2-коэффициент экстинкции

В работе описаны результаты исследования оптических констант пленок $MgBaF_4$ в диапазоне 1,3-27 мкм пленок (показателей преломления *n* и коэффициентов экстинкции *k*) по спектрам отражения и пропускания. Предварительно спектры пленок корректировались на поглощение. Проведен анализ возможности использования различных моделей пленок. Для свободных от поглощения пленок численными методами рассчитаны дисперсионные зависимости коэффициентов преломления пленок $MgBaF_4$ в диапазоне 1,3–27 мкм. Ранее эти пленки исследовались только в диапазоне спектра 1-14 мкм [5].

Благодарности

Работа выполнена при финансовом участии министерства образования и науки РФ, грант No. FSRF-2020-0004

Список литературы

- [1] M. Born, E. Wolf Principles of Optics. Pergamon Press 1970. Oxford-London-Edinburgh-New-York-Paris-Frankfurt.
- [2] Tropin A.N. Film's forming materials for optical coatings: new problems and perspectives (a review). // Uspekhi Prikladnoi Fiziki // Advances in Applied Physic. V.4.№2. 2016. P. 204-211.
- [3] Котликов Е. Н. Метод нахождения оптических констант пленок. // ОЖ. 2021. Т.88, №7, С. 56-63.
- [4] Котликов Е. Н., Коваленко И. И., Новикова Ю. А. Программа синтеза и анализа интерференционных покрытий Film Manager // Информационно-управляющие системы. 2015. № 3(76). С. 51-59.
- [5] Котликов Е. Н., Новикова Ю. А. Оптические константы пленок MgBaF₄ в диапазоне спектра 1,3-16 мкм // Известия СПбГУ «ЛЭТИ». 2019 №10. С. 9-14.

О внутренних напряжениях металлических тонких пленок на эластичных материалах

А. Д. Купцов, С. В. Сидорова, А. М. Базиненков, В. С. Щербакова

МГТУ имени Н. Э. Баумана, 105005, Москва

E-mail: alex-kouptsov@yandex.ru

Аннотация. Показана актуальность тонкопленочных покрытий в различных областях. Предложены и выявлены факторы возникновения остаточных напряжений в тонкопленочных покрытиях. Проведено экспериментальное исследования с целью уменьшения остаточных напряжений в структуре пленки.

1. Введение

Технологические и конструкторские решения инженеров по всему миру нацелены на совершенствование параметров устройств, снижение эксплуатационных и производственных ресурсов. Малые научные группы и компании-гиганты нацелены на формирования своего изделия, которое работает быстрее и точнее, стоит дешевле, выглядит лучше.

Для реализации чего-то нового необходимо выходить за рамки уже существующего, так в 1974 году японский ученый К. Танигучи впервые применил термин «нанотехнологии», хотя уже в 1857 году М. Фарадей синтезировал коллоидное золото с характерным размером от 10 нм до 0.1 мкм [1]. К понятию «нано» относят структурные единицы, с характерным размером до 100 нм.

Наноразмерные системы вызывают интерес и актуальны в научном мире благодаря уникальности свойств изготовленных устройств, новым методам производства и обширным вариантам применения этих технологий.

Вектор миниатюризации размеров устройств промышленности положен в основу производства из-за наличия отличительных свойств наноразмерных систем по сравнению с массивными аналогами.

Наиболее широкое применение тонкопленочных технологий получили такие области, как: оптика [2] и фотоника [3], отрасли с изготовлением упрочняющих [4], антифрикионных [5] и коррозионно-стойких [6] покрытий, а также микро- и наноэлектроника [7].

При этом все функциональные слои подвержены влиянию внешних и внутренних факторов, которые повреждают или разрушают структуру покрытия. Механические внутренние и внешние напряжения являются главной причиной деструкции тонкопленочных связей [8], что влечет за собой ухудшение качества изделий и приводит к браку.

Целью работы является изучение влияния режимов формирования функционального слоя на его внутренние напряжения. Изучение покрытия проводится на примере диэлектрического эластомера с медными проводящими обкладками, применение которого возможно в качестве элементов амортизации и в механизмах точных перемещений [9].

2. Постановка и проведение исследований

Формирование электродов проводится вакуумным осаждением атомов медной мишени посредством тлеющего разряда в скрещенных электрическом и магнитном полях [10, 11].

Анализ современной литературы [8, 12-15] показал, что на остаточные напряжения влияют множество факторов, такие как:

несоответствие решетки и моноэпитаксиальных слоев пленки (релаксация);

- поверхностное натяжение островковых зерен (сжимающие);
- коалесценция островков (растягивание);

• диффузионная подвижность адатомов – гомологическая температура и скорость осаждения;

- дефекты: появление и аннигилирование (межузельные атомы, вакансии, дислокации);
- фазовые превращения (легирование, внедрение примесей);
- образование силицидов и прециптатов (рабочая среда);
- нагартовка нейтральными частицами подложки и пленки;
- различие КТР пленка/подложка;
- электромиграция;

• наличие электромагнитного поля (пьезоэлектрический эффект, электро- и магнитострикция;

- изменение химического состава (абсорбция кислорода и водорода);
- механические воздействия.

Часть факторов, например, различие КТР, электромиграция, наличие электромагнитного поля, изменение химического состава и механические воздействия относится к внешним воздействия, другая – к внутренним. В рамках использования научно-исследовательского оборудования возможно контролирование некоторых факторов. В процессе магнетронного распыления любых функциональных слоев при условии качественной предварительной подготовки подложек главным критерием является значение гомологической температуры. Этот параметр рассчитывается как отношение температуры подложки к температуре плавления осаждаемого материала. Реперной точкой условно принято значение 0,2. При этом взаимным влияющим фактором является скорость осаждения материала. Зависимость гомологической температуры, скорости осаждения и напряжений показана на рисунке 1.



Рис. 1. Зависимость внутренних напряжений от гомологической температуры [8]

Таким образом, для формирования покрытий со сжимающими или растягивающими напряжениями необходимо подбирать режимы распыления и материалы как осаждаемого покрытия, так и подложки или предшествующего слоя. При этом величина напряжений не зависит от упругих свойств материала. А варьирование величиной остаточных напряжений возможно при изменении параметров начальной стадии роста островков тонкопленочной структуры [8].

Экспериментальные исследования проводили при изменении мощности RF распыления медной мишени с 60 до 75 Вт, а также путем изменения расстояния от источника распыления до подложки с 60 до 81 мм.

Текущие технологические и геометрические параметры системы осаждения реализованы таким образом, что скорость осаждения в обоих случаях отличалась не более чем на 5 %. Но скорость распыления при 75 Вт была выше.

Ранее нашей научной группой было исследовано, что вулканизация эластомера обеспечивает шероховатость поверхности порядка 2,2 мкм. Оценка профиля структуры и характерных значений шероховатости происходит при помощи сертифицированного профилометра TR220. Для достижения малых значений шероховатости пленки – электрода и полного «закупоривания» пиков шероховатости эластомера необходимо формировать проводящий слой толщиной больше 2,5 мкм. При этом средний параметр шероховатости поверхности пленки уменьшается на 5-15 % за счет самоорганизации верхних монослоев покрытия и предварительном заполнении «ям» шероховатости из-за наличия ионного ассистирования, которым предварительно обрабатывается подожка для очистки поверхности, что благоприятно сказывается при изготовлении каскадных актуаторов, когда верхние слои пленочных электродов контактируют между собой при наложении один на другой для протекания тока и создания электрического поля с напряженностью *H*. В качестве компаунда используется силиконовая матрица из СИЭЛ-159-322А.

Снятие напряжений в тонкопленочной структуре происходит естественным образом – путем растрескивания, что говорит о растягивающих напряжениях в медной пленке (рисунок 2). При этом величина напряжений превышает предел прочности покрытия, но в свою очередь параметр адгезии пленки остается отличным, так что при изгибе подложки эластомера отслаивание не происходит.



Рис. 2. Внешний вид медного покрытия электрода при 60 Вт (а) и 75 Вт (б)

Появление растягивающих напряжений может быть связано с высокой скоростью формирования покрытия, а также с достаточно большой толщиной медной пленки, что подтверждает влияние технологических режимов на напряженное состояние покрытия.

3. Заключение

Таким образом, становится ясно, что параметры распыления определенно вносят свой вклад в качество формирования структуры и наличия в них остаточных напряжений. В случае высокой мощности распыления мишени происходит релаксация напряжений в медном электроде в том числе за счет повышения температуры подложки. Экспериментально установлено, что при мощности RF разряда магнетрона температура подложки прямопропорциональная увеличению мощности, что позволяет производить самоорганизацию структуры и снимать напряжения.

- [1] Faraday M 1857 The Bakerian Lecture.—Experimental relations of gold (and other metals) to light //Philosophical Transactions of the Royal Society of London **147** 145-36.
- [2] Брус В, Ковалюк З и Марьянчук П Оптические свойства тонких пленок TiO2-MnO2, изготовленных по методу электронно-лучевого испарения //Журнал технической физики 2012 82 110-3.
- [3] Генералова Я Оптические свойства халькогенидных бинарных соединений as100-xsx и sb2se3 для интегральных элементов фотоники ик-диапазона //XIX Всероссийский мо-

лодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике 2021 146-5.

- [4] Панин В Наноструктурирование поверхностных слоев и нанесение наноструктурных покрытий эффективный способ упрочнения современных конструкционных и инструментальных материалов //Физика металлов и металловедение 2007 **104** 650-10.
- [5] Пилявский В Антифрикционные свойства адамантансодержащих сложных диэфиров. 2001.
- [6] Плесков Ю Новые коррозионно-стойкие электроды: синтетический алмаз и материалы на его основе. Полупроводниковые и структурные аспекты (обзор) //Защита металлов 2006 **42** 115-16.
- [7] Удовиченко С Пучково-плазменные технологии для создания материалов и устройств микро-и наноэлектроники: учебно-методическое пособие для студентов направления 011200.68-Физика, магистерская программа" Физика наноструктур и наносистем" Ч1 2014.
- [8] Шугуров А Влияние кривизны границы раздела пленка/подложка на закономерности деформации и разрушения тонких металлических пленок и керамических покрытий при внешних воздействиях: дис. – Ин-т физики прочности и материаловедения СО РАН 2016.
- [9] Yu Q, Elric Z, Roshan P and Qibing P. Dielectric Elastomer Artificial Muscle: Materials Innovations and Device Explorations// DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00516 Acc. Chem. Res. 2019.
- [10] Купцов А Металлические тонкопленочные покрытия для солнечных панелей. XXV Научно-техническая конференция с участием зарубежных специалистов. // «Вакуумная наука и техника» 2018 187-5.
- [11] Sidorova S, Kouptsov A and Pronin M Problems and Solutions of Automation of Magnetron Sputtering Process in Vacuum // Lecture Notes in Electrical Engineering 2020.
- [12] Gorbunov R, Bochkareva N, Latyshev P, Lelikov Y, Zubrilov A, Tsyuk A и Shreter Y Влияние параметров роста на механические напряжения в пленках gan выращенных методом hvpe 2010 doi:10.13140/RG.2.2.29901.49129.
- [13] Nix W, Clemens B Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films //Journal of materials research 1999 14 3467-6.
- [14] Плазменные покрытия (свойства и применение): учебное пособие Кривобоков В Томский политехнический университет 2011 136.
- [15] Митлина Л, Лёвин А и Валюженич М Механизмы релаксации напряжений при гетероэпитаксии феррошпинелей, Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. Науки 2000 9 77–1 DOI: https://doi.org/10.14498/vsgtu33.

Моделирование чистки внутривакуумных оптических элементов ITER высокочастотным разрядом

З. Г. Люллин^{1, 2}, Д. К. Кострин¹, Н. А. Бабинов², Л. А. Варшавчик², Е. А. Старовойтов², С. И. Когаков², Е. Е. Мухин²

¹ Кафедра электронных приборов и устройств, Санкт-Петербургский электротехнический университет "ЛЭТИ", 197376, Санкт-Петербург, Россия ² Институт Иоффе, Политехническая ул., 26, 194021, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: zakhar.lyullin@mail.ioffe.ru

Аннотация. Характеристики внутривакуумных оптических компонентов ITER могут ухудшиться из-за загрязнения распыленными материалами первой стенки токамака, которые образуются во время работы установки. Для восстановления отражательной способности загрязненных зеркал предполагается использовать ВЧ-разряд, способный удалять с отражающих поверхностей как проводящие, так и диэлектрические (оксидные) пленки загрязнений. В ходе работы было проведено численное моделирование с целью определить эффективность ВЧ-чистки в узле первого зеркала ИК-термографии (55.G6), и сформировать предложения по оптимизации его конструкции. Моделирование включало последовательное моделирование плазмы ВЧ-разряда и переноса нейтральных частиц, распыляемых и повторно осаждаемых в сложной 3D-геометрии. ВЧ плазма моделировалась с помощью кода Fraunhofer-IST, использующего метод «частиц в ячейках», а перенос нейтральных частиц - с помощью Монте-Карло кода КITe. Были определены скорость очистки и ее однородность для зеркал 55.G6 в зависимости от приложенной мощности и давления окружающего газа.

Для контроля параметров плазмы и получения научной информации в ходе эксплуатации токамака ITER будут широко использоваться различные системы оптической диагностики [1]. Одной из проблем, возникающих при разработке таких систем, является наличие внутривакуумных оптических элементов, подвергающихся загрязнению в процессе эксплуатации.

Для продления срока службы внутривакуумных оптических систем планируется использовать периодическую чистку оптических поверхностей ВЧ разрядом. Данный тип разряда подходит для очистки поверхности как от металлических, так и от диэлектрических загрязнений, появление которых ожидается на поверхности оптических элементов вследствие окисления (например, при прорыве одной из трубок охлаждения) [2].

Моделирование физических процессов, определяющих эффективность чистки ВЧ разрядом, таких как возникновение плазмы ВЧ-разряда, формирование потоков высокоэнергичных ионов на поверхность, а также распыление, транспорт и осаждение распыленного материала поверхности, позволяет выявить недостатки в конструкции и оценить эффективность работы системы до проведения макетирования.

В ходе работы было проведено численное исследование работы системы ВЧ-чистки в узле первого зеркала (FMU) диагностики ИК термографии ITER (55.G6). Моделирование проводилось в два этапа. На первом этапе был проведен расчет ВЧ-разряда, получены объемные распределения параметров плазмы и распределения потоков ионов на поверхности, заземленные и находящиеся под ВЧ потенциалом. На втором этапе было проведено моделирование транспорта и осаждения распыленной примеси с использованием результатов первого этапа в качестве входных данных.

Для расчета ВЧ разряда был использован код Fraunhofer-IST, реализующий метод частиц-вячейках [3]. Расчеты были проведены в атмосфере гелия для двух случаев подачи питания (к различным зеркалам) при разных давлениях газа и мощностях разряда. В результате расчетов ВЧ разряда были получены данные о плотности и температуре плазмы (рис. 1, 2).





Рис. 1. Распределение плотности электронов внутри камеры ВЧ-разряда с питанием, приложенным к малому зеркалу, при 2 Па гелия и прикладываемой мощности 50 Вт.

Рис. 2. Пространственное распределение температуры электронов при 20 Вт и 2 Па.

Помимо этого, моделирование ВЧ-разряда позволяет получить информацию о пространственном (рис. 3) и энергетическом (рис. 4) распределениях потоков ионов гелия на поверхности зеркал и вспомогательных конструкций.



Рис. 3. Поток ионов гелия, падающий на стенки и зеркала узла первого зеркала в случае, когда ВЧ питание приложено к большому зеркалу, при давлении 2 Па и прикладываемой мощности 20 Вт

Используя полученные в результате работы кода Fraunhofer-IST данные о потоках гелия были заданы соответствующие потоки на поверхности камеры при проведении моделирования распыления, транспорта и переосаждения распыленной примеси.

Последующий трехмерный расчет потоков частиц на поверхности был выполнен посредством кода КІТе [4]. Данный код предназначен для моделирования процесса распыления поверхности и последующего транспорта распыленных загрязнений в разреженном газе и слабоионизованной плазме методом Монте-Карло (рис. 5).

Были получены пространственные распределения эффективной скорости распыления, определяемой как разность скорости распыления и осаждения материала. При этом, положительное значение эффективной скорости говорит о преимущественном распылении, в то время как отрицательное – о преимущественном осаждении (рис. 5).



Рис. 4. Функции распределения энергии ионов гелия, падающих на (а) поверхность заземленных структур узла первых зеркал; (б) на поверхности большого зеркала. При ВЧ питании большого зеркала, давлении гелия 2 Па и 20 Вт приложенной мощности ВЧ



Рис. 5. Пространственное распределение эффективной скорости травления бериллия в ВЧ разряде с поверхности камеры. При ВЧ питании большого зеркала, давлении рабочего газа гелия 2 Па и 20 Вт приложенной мощности ВЧ

На результатах моделирования (рис. 6) можно видеть сильную неравномерность скорости распыления поверхности оптических зеркал с уменьшением эффективности чистки к краям зеркал. Помимо этого, на большем из зеркал заметна зона с преимущественным осаждением частиц, которая вызвана особенностью дизайна узла первых зеркал (вблизи зеркала находится выступ опорных конструкций).

Результаты, полученные при моделировании, позволяют дать рекомендации по оптимизации конструкции, выявить недостатки, которые не были очевидны на ранних стадиях разработки проекта. Это позволяет оптимизировать конструкцию и параметры разряда для повышения однородности и эффективности чистки.



5 Па, 50 Вт

Малое зеркало с питанием

Рис. 6. Распределение эффективной скорости травления бериллия на зеркалах, в условиях давления 2 Па и мощности 50 Вт – а), б); при 5 Па и 50 Вт – в), г); с питанием большого зеркала – а), в); с питанием маленького зеркала – б), г)

Литература

Большое зеркало с питанием

- [1] Litnovsky A, et al. "Development of in situ cleaning techniques for diagnostic mirrors in ITER." *Fusion engineering and design* **86.9-11** (2011): 1780-83.
- [2] Moser L, et al. "Plasma cleaning of ITER first mirrors." *Physica Scripta* 2017.**T170** (2017): 14-47.
- [3] Melzig Thomas, et al. "3D PIC-MC simulation of anode effects in dual magnetron discharges." *Surface and Coatings Technology* **241** (2014): 30-2.
- [4] Varshavchik, L. A., et al. "Three-dimensional simulation of neutral transport in gases and weakly ionized plasmas." *Plasma Physics and Controlled Fusion* **63.2** (2020): 005-25.

Исследование износоустойчивых покрытий, полученных методом катодно-дугового испарения с использованием планарных катодов

М. Ш. Мигранов, С. Р. Шехтман, Н. А. Сухова, А. С. Гусев

Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», Москва

E-mail: migmars@mail.ru

Аннотация. Статья посвящена проблеме повышения эксплуатационного ресурса режущего инструмента с износоустойчивыми покрытиями при обработке титановых сплавов. Приведены результаты экспериментального исследования триботехнических характеристик режущего инструмента с различными износостойкими покрытиями при фрезерной обработке титановых сплавов. На основе проведенного исследования установлено положительное влияние TiB₂ в составе комбинированного покрытия на износостойкость режущего инструмента.

1. Введение

Развитие машиностроения в России на современном этапе характеризуется ростом наукоемкости, технологической сложности выпускаемой продукции, использованием новых материалов и технологий. Усложнение конструктивных форм деталей, повышение требований к качеству их изготовления, использование труднообрабатываемых материалов со специальными физикохимическими свойствами требует новых технических решений, совершенствования материалов режущего инструмента (РИ).

Обработка труднообрабатываемых материалов, обладающих такими специфическими свойствами, как высокая твердость, низкая теплопроводность, высокая вязкость и коррозионная стойкость на сегодняшний день сопряжена с большими трудностями и требует поиска новых подходов, направленных на увеличение стойкости режущего инструмента, повышения производительности, обеспечение заданного качества обрабатываемых поверхностей [1-3].

На сегодняшний день одним из перспективных труднообрабатываемых материалов, востребованным на производстве благодаря своим эксплуатационным свойствам является титан и его сплавы [4-5]. Благодаря высоким механическим и технологическим свойствам в сочетании с малым удельным весом титановые сплавы широко используются в различных отраслях промышленности, где требуется низкий вес, высокая прочность и длительный срок службы, а именно: в авиа- и двигателестроении, ракетно-космической технике, машиностроении, металлургии и медицине. Однако механическая обработка этих сплавов вызывает трудности, что связано с низкой теплопроводностью титана и интенсивным наростом материала заготовки в процессе обработки к поверхности инструмента, что ведет к его быстрому изнашиванию и необходимости частой замены [5-6].

Одним из основных направлений повышения эксплуатационных характеристик режущего инструмента при обработке титана и титановых сплавов является нанесение износостойких покрытий. Износостойкие покрытия позволяют формировать рабочие поверхности инструмента с высокими эксплуатационными характеристиками при сохранении свойств основного материала. На российских предприятиях накоплен большой опыт осаждения однослойных однокомпонентных износостойких покрытий (типа TiC, TiN, TiCN) на режущий инструмент методом химического и физического формирования поверхностных слоев. В то же время анализ практики использования износостойких покрытий выявил наметившийся тренд применения композиционных покрытий с целью увеличения эксплуатационного ресурса режущего инструмента. Особый интерес вызывают многокомпонентные и многослойные конструкции покрытий на основе двойных и тройных соединений нитридов (табл. 1).

Таким образом, применяемые на сегодняшний день износостойкие покрытия не могут обеспечить достаточного эффекта повышения эксплуатационного ресурса инструментов при обработке титановых сплавов, работы по синтезу защитных многокомпонентных многослойных покрытий на основе двойных и тройных соединений нитридов носят разрозненный характер и требуют проведения системных исследований влияния применения того или иного покрытия на режущем инструменте на его показатели качества, что и предопределило цель работы.

	1	1	r	
Покрытие	TiAlN	nACo	nACRo	
Состав	Титан-алюминий	Титан-алюминий нит-	Хром-алюминий нит-	
	нитрид	рид + нитрид кремния	рид + нитрид кремния	
Микротвердость, ГПа	35	45	40	
Коэффициент трения	0,5	0,45	0,35	
Температурная	800	1200	1100	
устойчивость, °С				
Характеристика	Высокая твердость,	Нанокомпозитная	Нанокомпозитная	
	оптимальный коэф-	структура, высокая	структура, высокая	
	фициент трения,	твердость, высокая	твердость, высокая	
	стойкость к окисле-	эластичность, высокая	эластичность, высокая	
	нию, низкий коэффи-	стойкость, хорошо	стойкость	
	циент теплопроводно-	работает в «сухих»		
	сти	условиях, высокая		
		жаропрочность		

Таблица 1. Нитридные покрытия для режущего инструмента

Целью данной работы является проведение экспериментальных исследований и систематизированное изучение влияния усовершенствованных износостойких покрытий на эксплуатационные характеристики режущего инструмента при обработке титановых сплавов.

2. Материалы, оборудование и методы исследования

Объектом исследования в представленной работе были титановые сплавы BT-18У (псевдо αсплав, с более низким содержанием алюминия и циркония, легированный оловом) и BT41 (сплав, обладающий высокой жаростойкостью (до 600 °C), химической и кавитационной стойкостью.

Для исследования влияния усовершенствованных износостойких покрытий на эксплуатационные характеристики режущего инструмента при обработке титановых сплавов были нанесены покрытия на твердосплавные концевые фрезы (диаметр 12 мм; z = 4) марки H10F (аналог BK10 OM). В качестве покрытий были использованы: nACo (нанокомпозитное покрытие на основе TiAlN+SiN), nACo+TiB₂, nACRo (нанокомпозитное покрытие на основе CrAlN+SiN), многофункциональная полимерная композиция с усиленными антиадгезийными свойствами эпилам. Износостойкие покрытия наносились установке Platit π 411 (рис. 1).

Данное оборудование предназначено для нанесения PVD покрытий методом генерации катодной дуги. Установки Platit базируются на технологии планарных дуговых катодов, технологиях LARC[®] (боковые вращающиеся катоды) и CERC[®] (центральные вращающиеся катоды).

Исследование обрабатываемости титановых сплавов при натурных испытаниях проводилось на вертикально-фрезерном станке нормальной точности и жесткости «ВМ 127М». Основные режимы обработки: n = 2000 об/мин; S = 200 мм/мин; $a_e = 5$ мм; $a_p = 1,5$ мм.

Большинство экспериментальных данных по износу и стойкости режущих инструментов получены путем непосредственного наблюдения и измерения зон износа на фрезе.



Рис. 1. Принципиальная схема установки Platit *π*411

В качестве исследуемого параметра износа РИ использовалась средняя ширина фаски износа задней поверхности. В процессе фрезерования для обеспечения идентичности результатов и исключения погрешностей измерения ширину hз фаски износа инструмента по задней поверхности измеряли с помощью отсчетного микроскопа МИР-2М с насадкой MOB-I5 точностью отсчета до 0,002 мм на рабочем месте и по достижении hз = 0,35 – 0,4 мм для дополнительного контроля и фотофиксации картины износа использовался универсальный моторизированный стереомикроскоп с возможностью телекоммуникации «Carl Zeiss Stereo Discovery V12» с системой визуализации на базе видеокамеры «Zeiss Axiocam 503 Color», 3 Мп. При этом износ фрезы измерялся при определенных количествах прохода, соответственно длины пути резания с целью получения картины всех стадий кривой изнашивания (участок приработочного, нормального и катастрофического изнашивания). В качестве характеристики износостойкости РИ использовали период стойкости, который определяли как отношение значения длины пути, пройденного инструментом в контакте с заготовкой к скорости резания.

3. Результаты и их анализ

Результаты исследования влияния износостойких покрытий на износ РИ по задней поверхности при фрезеровании титановых сплавов ВТ18У и ВТ 41 приведены на рис. 2.



Рис. 2. Влияние износостойкого покрытия на величину износа РИ при фрезеровании титанового сплава ВТ18У (а) и ВТ 41 (б)

Анализ зависимости износа инструмента по задней поверхности от длины пути резания по-казал:

для всех исследуемых покрытий имеются зоны приработочного, нормального и катастрофического изнашивания, что говорит о работоспособности инструмента без поломок и сколов;

износ РИ по задней поверхности в значительной мере определяет характер работы износостойкого покрытия;

усовершенствование и разработка нанокомпозитных покрытий с диборидом титана (TiB₂) позволяет существенно снизить износ РИ.

Результаты исследования влияния износостойких покрытий на период стойкости РИ при фрезеровании титановых сплавов ВТ18У и ВТ 41 приведены на рис. 3.

По результатам экспериментальных испытаний установлено, что:

наибольший период стойкости фрезам обеспечивают покрытия nACo, nACRo, а также усовершенствованные и разработанные нанокомпозитные покрытия с диборидом титана (TiB₂);

эпиламирование не оказывает существенного влияния на период стойкости РИ (при обработке сплава BT18У период стойкости РИ с покрытием nACo = 66 мин, с покрытием nACo + эпилам = 57,25; период стойкости РИ с покрытием nACRo+TiB₂ = 60,5 мин, с покрытием nACRo+TiB₂ + эпилам = 60,25);



Рис. 3. Период стойкости при фрезеровании титанового сплава ВТ18У(а) и ВТ41(б) твердосплавными фрезами марки H10F (ВК10 ОМ) с различными покрытиями

усовершенствование и разработка нанокомпозитных покрытий с диборидом титана (TiB2) увеличивает период стойкости РИ при фрезеровании титановых сплавов (при обработке сплава ВT18У период стойкости РИ с покрытием nACRo = 52,5 мин, с покрытием nACRo+TiB2 = 60,5; при обработке сплава BT41 период стойкости РИ с покрытием nACo = 153,3 мин, с покрытием nACo +TiB2 = 275 мин).

4. Заключение

В данной работе представлены результаты серии экспериментальных исследований и сравнительного анализа влияния усовершенствованных и разработанных износоустойчивых покрытий на эксплуатационные характеристики РИ при обработке титановых сплавов в широком диапазоне изменения элементов режима резания. Анализ полученных результатов экспериментальных исследований позволил установить, что износостойкость концевых фрез в значительной мере зависит от типа покрытия. Установлено положительное влияние TiB2 в составе комбинированного покрытия на износостойкость режущего инструмента. По результатам проведенных исследований установлено, что усовершенствование и разработка нанокомпозитных покрытий с диборидом титана (TiB₂) увеличивает период стойкости РИ при фрезеровании сплава BT18У на 15 %, сплава BT41 на 79% с обеспечением и сохранением высокого уровня показателей качества обработанной поверхности. В целом, повышение износостойкости разработанных покрытий можно связать с образованием оксидов титана и бора при определенных температурно-силовых условиях, которые обладают смазывающим и упрочняющим эффектом поверхностного слоя инструмента.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00670, https://rscf.ru/project/22-19-00670/.

- [1] Григорьев С Н, Фёдоров С В, Павлов М Д, Окунькова А А, Йе М Со 2013 *Трение и износ* **34** 1 21–7
- [2] Григорьев С Н, Ковалев О Б, Кузьмин В И, Михальченко А А, Руденская Н А, Соколова Н Г, Фомин В М 2013 *Трение и износ* **34** 3 221–6
- [3] Shuster L Sh, Migranov M Sh, Chertovskikh S V, Sadykova A Ya 2005 Trenie i Iznos 26 2 208–14
- [4] Migranov M Sh, Shekhtman S R, Migranov A M 2019 Journal of Physics: Conference Series 1313 012040
- [5] Suhova N A, Shekhtman S R, Migranov M S 2019 Lecture Notes in Mechanical Engineering 1393–9
- [6] Migranov M S, Minigaleev S M, Shekhtman S R 2017 Izvestiya Ferrous Metallurgy 60 11 883– 90

Плазменное нанесение покрытий на основе порошков системы ZrO₂ - Al₂O₃, полученных методом высокочастотного переплава

А. Л. Митрофанов, А. А. Лозован, Н. А. Иванов, А. С. Ленковец

ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)», 125993, Москва, Россия

E-mail: and rewmitrq@gmail.ru

Аннотация. На основе порошков, синтезированных методом высокочастотного переплава в холодном тигле, получено многофазное покрытие, состоящее из корунда, гексаалюмината кальция и твердых растворов диоксида циркония, стабилизированного кальцием. Показано влияние синтеза выбранным методом на микроструктуру покрытия. Выявлено, что покрытие имеет равномерное распределение элементов.

1. Введение

Одной из актуальных задач остается разработка жаростойких покрытий, работоспособных до температуры 1500 °C, в том числе при термоциклическом нагружении Отличительной особенностью подобных покрытий является многослойная структура, обеспечивающая градиентный переход с учетом коэффициентов линейного термического расширения (КЛТР) от материала основы к рабочему слою. Теплозащитным слоем, как правило, является диоксид циркония, стабилизированный различными оксидами редкоземельных и щелочных металлов, из которых наиболее популярны Y_2O_3 , CaO и др.

Для повышения термоциклических характеристик необходимо разработать состав основного теплозащитного слоя с более близкими КЛТР и, одновременно, обеспечивающим окислительную стойкость материала основы.

Оксид алюминия многие годы применяется в качестве жаростойких покрытий, жаростойкой керамики, а также в качестве огнеупорного материала. Применение его обусловлено высокой стойкостью к окислению вплоть до температуры порядка 1600^{0} C, однако недостатком является появление пластичности после температуры порядка $1400-1500^{0}$ C, что в свою очередь ограничивает применение в деталях, подвергающихся механическим нагрузкам, в том числе в качестве жаростойких покрытий.

Одним из путей повышения рабочей температуры является создание гибридной керамики состоящей из оксида алюминия и диоксида циркония. Для нанесения покрытий методом плазменного осаждения необходимо использовать порошки, обладающие достаточной текучестью и необходимым составом. Поэтому для получения подобного покрытия необходимо решить две задачи, где первая – это получение порошка с требуемыми свойствами, а вторая – нанесение из полученного порошка покрытия. В настоящей работе проведен эксперимент по разработке состава и исследованию жаростойкости покрытия, полученного методом плазменного осаждения.

2. Экспериментальная часть

Синтез системы ZrO_2 - Al_2O_3 проводили методом высокочастотного переплава в холодном контейнере. Достоинством метода является возможность сплавления керамических материалов при температуре выше 2700 ⁰ С.

Смесь порошков, применённых в работе. состоит из двух порошков: 70 вес. % оксида алюминия (Al₂O₃) и 30 вес. % диоксида циркония (ZrO₂), стабилизированного оксидом кальцием [6 вес. % CaO в ZrO₂(CaO)]. Порошки данного состава перемешивали в смесителе и высушивали при температуре 200 °C. Полученную смесь загружали в водоохлаждаемый контейнер внутри индуктора установки «Кристалл».

Переплав смеси проводили на воздухе по следующим режимам:

- время переплава – 1.5 ч;

- напряжение на индукторе (U_{μ}) – 3.5 кВ;

- анодное напряжение (U_a) 8.5 кВ;
- токи анода (I_a) и сетки (I_c) не превышают 7.0 А и 2.0 А соответственно.

Полученный слиток подвергли дроблению и размолу, очистке на магнитном сепараторе и далее рассеву на необходимые фракции, согласно технологии, представленной в публикации [1].

Текучесть полученных порошков определяли с помощью воронки «Холла».

Определение насыпной плотности ($\gamma_{\rm H}$) производили засыпкой в мерный цилиндр, где объём материала принимают по объёму цилиндра. После чего цилиндр с материалом взвешивают и рассчитывают значение $\gamma_{\rm H}$ по формуле:

$$\gamma_{\rm H} = \frac{m_2 - m_1}{V_{\rm II}},\tag{1}$$

где m_1 – масса пустого мерного цилиндра, гр.; m_2 – масса мерного цилиндра вместе с материалом, гр; $V_{\rm u}$ – объем мерного цилиндра.

Химический состав порошков определяли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Jeol JSM-6610LV с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments Advanced Aztec методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и микрорентгеноспектральным анализом (МРСА).

Качественный анализ фазового состава нанесённых покрытий проводили на рентгеновском дифрактометре Empyrean ("PANalytical B.V.", Нидерланды). Идентификацию фаз проводили с помощью специализированной компьютерной программы HighScore Plus для фазового анализа со встроенной базой справочных стандартов PAN-ICSD (inorganic Crystal Structure Database).

Результат фазовой идентификации образцов с содержанием фаз, определялся методом Ритвельда.

3. Результаты и обсуждения

Исходные порошки оксидов имели размеры частиц до 50 мкм.

После плавления был получен слиток, который подвергли дроблению и измельчению, очистке от намолотого железа и дополнительному истиранию на специальном оборудовании до фракции <40-100> мкм.

Текучесть полученных порошков составила ~ 60 секунд, что удовлетворяет предъявленным требованиям. Значение насыпной плотности – 2.9 г/см³.

Согласно МРСА полученных порошков в (таблица 1) содержание Al_2O_3 после плавления снизилось. Данный результат, вероятно, связан с сильным различием температур плавления оксидов, из-за чего небольшое количество Al_2O_3 , достигнув расплава раньше ZrO_2 и CaO, стекло на дно контейнера и закристаллизовалось.

,	5 1
Химический элемент	Содержание, %
Al_2O_3	66.36
CaO	2.00
ZrO_2	31.64

Таблица 1. Химический состав полученных порошков

Далее методом атмосферного плазменного напыления полученный порошок системы Al₂O₃ + ZrO₂(CaO) наносили на образцы муллита размером 10×10×1.5 мм, поверхность которых подвергли предварительной пескоструйной обработке. Перед напылением порошок просушили

в вакууме при температуре 150 °С в течение часа. После сушки порошок засыпали в бункер установки плазменного напыления и проводили процесс нанесения покрытий.

Результаты анализа фазового состава покрытия, представленных в таблице 2, показали наличие 6 фаз.

№	Название соединения	Химическая формула	Кристаллическая система	Содержание [%]
1	Бадделеит	ZrO_2	Monoclinic (P 1 21/c 1)	31
2	Диоксид циркония	ZrO_2	Tetragonal (P 42/n m c)	11
3	Аркелит	ZrO _{2.12}	Cubic (F m -3 m)	2
4	Корунд (α-Al ₂ O ₃)	Al_2O_3	Hexagonal (R -3 c)	28
5	Хибонит 5Н	$CaAl_{12}O_{19}$	Hexagonal (P 63/m m c)	14
6	Оксид алюминия (ү-Al ₂ O ₃)	Al _{12.666} O _{3.999}	Cubic (F m -3 m)	14

Таблица 2. Результат идентификации нанесенного покрытия на рентгеновском дифрактометре Empyrean

Низкое содержание *t*- и *c*-фазы ZrO_2 в покрытии, вероятно, связано с тем, что содержащийся в диоксиде циркония CaO (как стабилизатор) при плавлении вышел из кристаллической решетки и вступил в реакцию с Al_2O_3 из-за чего образовалось соединение $CaAl_{12}O_{19}$, а сам ZrO_2 потеряв стабилизатор перешёл в моноклинную фазу.

При нагревании исходной смеси, согласно диаграмме состояния CaO-Al₂O₃, последовательно образуются соединения гексаалюмината кальция [2], с чем и связано появление в покрытии CaAl₁₂O₁₉.

Также в покрытии наблюдаются несколько фаз Al_2O_3 , таких как корунд (α - Al_2O_3) и кубическая γ - Al_2O_3 .

Образец покрытия был подвергнут отжигу на воздухе при T = 1400 °C в течении 4 часов. Масса образца с покрытием до и после отжига осталась не изменой и составила 2,43 г.

После отжига проведена оценка фазового состава покрытия (таблица 3).

N⁰	Название соединения	Химическая формула	Кристаллическая система	Содержа- ние [%]
1	Бадделеит	ZrO ₂	Monoclinic (P 1 21/c 1)	34
2	Диоксид циркония	ZrO_2	Tetragonal (P 42/n m c)	5
3	Аркелит	ZrO _{2.12}	Cubic (F m -3 m)	4
4	Корунд (α-Al ₂ O ₃)	Al_2O_3	Hexagonal (R -3 c)	32
5	Хибонит 5Н	$CaAl_{12}O_{19}$	Hexagonal (P 63/m m c)	25

Таблица 3. Результат идентификации нанесенного покрытия после отжига на рентгеновском дифрактометре Empyrean

Количество фаз в покрытии уменьшилось – обнаружено 5 фаз. Содержание стабилизированного *t*-ZO₂ снизилось с 11 до 5 %, в соответствии с чем увеличилось количество m-ZrO₂. γ -Al₂O₃, содержащийся в покрытии, после отжига необратимо перешел в корунд (α -Al₂O₃) [3]. Также увеличилось количество CaAl₁₂O₁₉, вероятно, из-за продолжения реакции между CaO (выделившегося из стаб. *t*-ZO₂) с Al₂O₃.

Согласно многослойной карте (рисунок 2), до и после отжига сохранилась равномерность распределения элементов в покрытии, что предположительно говорит об изотропности свойств покрытия.



Рис. 1. Многослойная карта покрытия до отжига



Рис. 2. Многослойная карта покрытия после отжига

В дальнейших работах необходимо изучить данную систему в различном % соотношении исходных компонентов, а также с различными стабилизаторами диоксида циркония используемом в исходной смеси, так как видно, что стабилизатор на основе кальция образует соединения с оксидом алюминия, тем самым образуется больше моноклинной фазы диоксида циркония, что снижает рабочую температуру покрытия.

4. Заключение

Методом высокочастотного переплава в холодном тигле получены порошки фракцией <40-100> мкм и состава: 70 вес. % Al₂O₃ и 30 вес. % диоксида циркония (ZrO₂), стабилизированного оксидом кальцием [6 вес. % CaO в ZrO₂(CaO)]. Проведена оценка текучести и насыпной плотности. Для оценки жаростойкости выбранного состава плазменным атмосферным напылением получены образцы с покрытием. Образцы с покрытием имеют равномерное распределение по химическим элементам. Проведен также фазовый анализ покрытия до и после испытаний на жаростойкость, который показал, что при температуре испытаний стабилизатор на основе кальция соединяется с оксидом алюминия увеличивая количество фазы CaAl₁₂O₁₉, при этом уменьшая количество тетрагональной фазы диоксида циркония. Для определения механизмов фазовых переходов в выбранной системе планируется провести серию экспериментов с различным соотношением компонентов и различными стабилизаторами.

- [1] Митрофанов А Л, Колотенко И Р 2020 Сборник материалов конференции 16 8-16
- [2] Перепелицын В А 2000 Вестник УГТУ 1 84
- [3] Paglia G 2004 Curtin University of Technology PhD Thesis

Радиационный теплообмен в пористых метаматериалах

А. А. Моисеев¹, С. Б. Нестеров², А. В. Савин¹, П. Г. Смирнов^{1,3}, А. А. Филатов³

¹ БГТУ «Военмех» ² Российское Вакуумное общество ³ ООО «НПО Гелиосфера»

E-mail: yufi55@mail.ru

Аннотация. В настоящей работе исследуется лучистый теплообмен для одного из видов метаматериалов, имеющего микрогеометрию типа гироида. Эта структура имеет простое аналитическое описание [1] и может быть выращена методом селективного лазерного сплавления. Исследованы особенности лучистого теплообмена в массиве с гироидной микроструктурой. Показано, что применение метаматериала гироидного типа в теплообменных устройствах открывает широкие возможности управления теплообменом. Обнаружено, что излучательная способность поверхности такого метаметериала может быть значительно выше, чем излучательная способность поверхности исходного металла.

Метаматериалы, то есть такие материалы, свойства которых в большей степени определяются не свойствами самого материала на молекулярном уровне масштабов, а геометрией на микро- и нано-уровне, в настоящее время интенсивно исследуются. Установлено, например, что механические свойства (прочность, ударная вязкость) металлических метаматериалов могут быть значительно выше, чем у сплошных металлов. Микро- и нано-структурированные поверхности по аналогии можно назвать метаповерхностями. Аддитивные технологии, особенно – селективное лазерное сплавление металлических порошков [3], открывают новые возможности создания металлических метаматериалов и метаповерхностей с произвольной геометрией. Это в принципе позволяет программировать свойства изделий и объектов.

Из-за того, что пористый материал имеет большую удельную поверхность, лучистая теплоотдача от его поверхности должна быть больше, чем от соответствующей плоской поверхности. Для количественного исследования этого вопроса использовались фрагменты гироидной структуры (рис. 1).



Рис. 1. Фрагмент гироидной структуры

В основе методики моделирования – аналогия между процессами излучения и поглощения, поэтому исследование проводилось двумя методами.

В первом подходе каждая ячейка поверхностной сетки излучает как диффузная ламбертовская поверхность. Энергия излучения определяется законом Стефана-Больцмана и коэффициентом излучательной способности поверхности. Падающие на поверхность лучи частично поглощаются, при этом коэффициент поглощения равен излучательной способности. Оставшаяся непоглощенной часть энергии рассеивается диффузно по закону Ламберта. Поверхность тела имеет фиксированную температуру $T_w = 300$ К. Ее излучательная способность варьируется от 0.2 до 1. Входная и выходная поверхности расчетной области (рис. 2) имеют фиксированные температуры 300К и $T_{inf} = 4$ К соответственно, их излучательная способность равна 1. Расчет излучения осуществляется с использованием метода дискретных ординат (DO, [2]). Свободный от твердого тела объем расчетной области заполнен газом с теплопроводностью 10^{-15} BT/(м·K) и давлением 10 Па.

По результатам моделирования вычисляется суммарный тепловой поток с поверхности гироидного тела и его распределение по глубине структуры. За счет большой удельной поверхности пористой структуры излучается больше энергии, чем с эквивалентной плоской поверхности. Вводится понятие эффективной излучательной способности.

Во втором подходе используется метод трассировки лучей. Исследуется рассеивание и поглощение излучения, падающего на поверхность от внешнего источника. Коэффициент отражения варьируется от 0 до 1. Отражение полагается диффузным. За счет многократных отражений доля поглощенного излучения должна быть больше, чем поглощение при однократном отражении. Таким образом, можно ввести понятие эффективного коэффициента поглощения.В расчете контролируется распределение поглощенной энергии по глубине структуры.

Сопоставление результатов двух описанных подходов позволяет верифицировать результаты моделирования.

На рис. 2 показано распределение величины результирующего теплового потока по поверхности гироидной структуры. В глубине пористой структуры, вдали от ее границы, суммарный поток стремится к нулю, так как излучение в порах находится в равновесии с поверхностью. Вблизи границы пористого тела, обращенной к холодной стороне, тепловой поток с поверхности положительный. Относительная эффективная излучающая поверхность определяется следующим образом:

$$s(z) \equiv \frac{\int_0^z dz \int q(x,y,z) ds}{\sigma \varepsilon (T_w^4 - T_{inf}^4)F}$$
(1)

где x, y, z – координаты (см. рис. 2), ds – элемент длины контура тела в сечении z = const, q(x, y, z) – суммарный тепловой поток в точке поверхности, ε – излучательная способность, F – площадь поперечного сечения выделенного элемента гироиднойструктуры. Здесь в числителе – тепловая мощность, излучаемая слоем гироидной структуры толщиной z, в знаменателе – мощность, излучаемая соответствующим участком плоской поверхности. При этом тепловой поток, излучаемый торцевой поверхностью, из интегрирования исключается. На рис. 3(а) приведены зависимости относительной излучаемой мощности s/s_{∞} от безразмерной глубины $\bar{z}/\Delta\bar{z}$; $\bar{z} = z/H$ (H – шаг структуры, $\Delta \bar{z}$ – характерная глубина). Вычисления приведены для структуры длиной 5 периодов.

При увеличении степени черноты увеличивается протяженность зоны неравновесного излучения и растет эффективная излучающая поверхность. Так, для ε =0.2 протяженность излучающей зоны – порядка периода структуры, эффективная излучающая поверхность в ~2 раза превышает площадь поперечного сечения метаматериала. Зависимость s(z), определенная по численному решению, аппроксимируется выражением:

$$s(z) \approx s_{\infty} \left(1 - \exp\left(-\frac{\bar{z}}{\Delta z}\right) \right)$$
 (2)

где $\bar{z} = z/H$ – безразмерная координата в направлении по нормали к поверхности структуры, $\overline{\Delta z}$ – относительная глубина проникновения, s_{∞} - эффективная относительная излучающая поверхность. На рис. 3(а) показана обобщенная зависимость для любой степени черноты. Видно, что аппроксимация (2) хорошо работает в широком диапазоне параметров, при этом s_{∞} и $\overline{\Delta z}$ – функции ε , приведенные на рис. 3(б).



Рис. 2. Распределение интенсивностилучистого потока по глубинегироиднойструктуры(ε=0.2)



Рис. 3. а)Зависимость относительной излучаемой мощности от глубины в структуру, степень черноты ε=1, 0.8, 0.5, 0.2.б)Зависимость относительной излучаемой мощности от глубины из структуру, степень черноты ε=1, 0.8, 0.5, 0.2

На рис. Зприведены результаты моделирования поглощения диффузного излучения гироидной структурой. Видно, что закономерности, характерные для теплового излучения, полностью повторяются и для поглощения. Таким образом осуществляется верификация метода вычислений и конкретной вычислительной процедуры.

Заключение

Гироидные структуры [1, 4], имеющие большую удельную поверхность, малую плотность, большую жесткость и прочность, перспективны как конструкционные метаматериалы для применения в различных теплофизических устройствах. В настоящей работе исследуется лучистый теплообмен в таких структурах. Моделирование радиационного теплообмена позволило найти аппроксимацию для эффективной относительной излучающей поверхности. Показано, что гироидная микроструктура метаповерхности позволяет существенно увеличить лучистую теплоотдачу, особенно для материалов с малой излучательной способностью.

- [1] А.В. Савин, П.Г. Смирнов. Полуаналитическое описание микроструктуры метаматериала типа «гироид». Математическоемоделирование, 2020.
- [2] M.F.Modest., Radiative heat transfer. Second Edition. Academic Press. 2003
- [3] Фотоника, т.12, № 6 (74), 2018,с. 542-548, DOI: 10.22184/1993-7296.2018.12.6.542.548
- [4] A.H. Schoen. Infinite periodic minimal surfaces without self-intersections. NASA TN D-5541, 1970, 92 pp.

Нанесение многослойных покрытий в технологии изготовления узлов вывода энергии СВЧ приборов с применением вакуумных установок типа «МАГНА ТМ»

В. В. Одиноков, Р. А. Каракулов, В. В. Панин, Н. О. Качан

АО «НИИ точного машиностроения», 124460, Москва, Зеленоград, Россия

E-mail: vodinokov@niitm.ru

Аннотация. Представлено решение актуальной задачи получения вакуумно-плотных, термоциклически надёжных соединений алмаз-медь и керамика-медь с применением вакуумных установок по нанесению многослойных тонкоплёночных покрытий, разработанных сотрудниками АО «НИИ точного машиностроения». Представлены устройство и назначение оборудования типа «МАГНА ТМ 200» и «МАГНА ТМ 200-01К». Описаны экспериментальные исследования по отработке режимов формирования трёхслойной металлизации Ti-Cu-Ni, а также результаты элементного анализа, на основании которых построена модель взаимодействия слоёв покрытия. Проверка герметичности и надёжности паяных соединений показала высокую эффективность применения представленного вакуумного технологического оборудования по нанесению тонких плёнок в области изготовления узлов вывода энергии современных СВЧ приборов.

1. Введение

Постоянное развитие электронной техники приводит к появлению всё больших требований по вакуумной плотности (натекание менее $10^{-10} \, \Pi a \cdot m^3/c$), прочности (более 10 МПа), термоциклической надёжности (количество выдерживаемых термоциклов не менее 10 в режиме 20-500-20 °C) к спаям, применяемым в узлах вывода энергии современных СВЧ приборов. Гиротроны, клистроны, лампы бегущей волны генерируют энергии мощностью до 1 МВт в импульсе длительностью 10 с [1], что обуславливает применение материалов с минимальным значением тангенса диэлектрических потерь и высокой теплопроводностью (различные виды керамики, CVD-алмаз).

Однако ввиду существенного различия коэффициента температурного линейного расширения указанных материалов и конструкционных металлов СВЧ приборов (медных изделий) существует проблема получения надёжных спаев, отвечающих актуальным требованиям.

Анализ проведенных патентных исследований и существующих технологий в области соединения металла с керамикой или CVD-алмазом показал, что некоторые данные противоречат друг другу, известные методы обладают определёнными недостатками и не позволяют получать требуемые характеристики спаев узлов вывода энергии. Новым решением данной проблемы может стать использование многослойной металлизационной структуры, наносимой методами вакуумного плазменного осаждения перед пайкой.

2. Описание разработанной технологии

На основании изучения диаграмм состояния металлов с алмазом и анализа известных патентов в качестве материалов покрытия выбраны титан (адгезионный слой), медь - для релаксации напряжений в спае, а для обеспечения защиты меди от окисления и хорошей смачиваемости припоем – никель.

Из-за возможности регулирования температуры подложки, скорости осаждения, реализации всего техпроцесса металлизации в едином вакуумном цикле использован метод магнетронного распыления. Определены режимы нанесения для получения плёнок с необходимой структурой

и минимальным количеством дефектов исходя из известных теорий зародышеобразования и диаграммы структурных зон Торнтона. Таким образом, наиболее предпочтительны, с точки зрения механических свойств, покрытия с микрокристаллической структурой, соответствующей зоне Т модели Торнтона, и конденсирующиеся по механизму пар-кристалл. Для этого должны соблюдаться соответствующие режимы магнетронного осаждения: давление рабочего газа на уровне 0,2–0,4 Па, температура подложки $T_n \approx 0,3 \cdot T_{nл}$. Учитывая температуры плавления материалов металлизации Ti-Cu-Ni (для титана $T_{nлTi} = 1670$ °C, для меди $T_{nлCu} = 1083$ °C, для никеля $T_{nлNi} = 1455$ °C) при нанесении каждого слоя должна поддерживаться соответствующая температура подложки ($T_{nTi} \approx 500$ °C, $T_{nCu} \approx 300$ °C, $T_{nNi} \approx 400$ °C).

Для реализации процесса формирования покрытия с последующим отжигам предусмотрена установка типа «МАГНА ТМ 200» (Рисунок 1 - слева) для единичных заказов или «МАГНА ТМ 200-01К» [2] (Рисунок 1 - справа) для серийного или массового производства. Оба варианта исполнения отвечают главному требованию к проведению технологического процесса – предварительная ионная обработка, нанесение слоёв покрытия, отжиг должны проводиться в едином вакуумном цикле без контакта с воздухом.



Рис. 1. Варианты установок для нанесения покрытия Ti-Cu-Ni на CVD-алмаз (слева – «МАГНА ТМ 200», справа – «МАГНА ТМ 200-01К»)

На установке «МАГНА ТМ 200» отработаны режимы:

- 1) обезгаживания CVD-алмаза (в высоком вакууме при температуре 500 °С в течение нескольких часов);
- 2) ионной обработки (энергия ионов 500-600 эВ, ток 60 мА, время воздействия 10 минут);
- 3) магнетронного распыления (мощность 500-1500 Вт, температура подложки 300-500 °С в зависимости от наносимого материала);
- 4) отжига (700 °С в течение 3-4 часов).

Проведённый элементный анализ показал протекание активных диффузионных процессов в покрытии. Исследованы и фазовые превращения, на основании которых построена модель взаимодействия слоёв при отжиге (Рисунок 2) и сделаны следующие выводы:

- в процессе нанесения покрытия между слоями не протекают процессы химических взаимодействий (отсутствие промежуточных фаз из элементов Ti, Cu, Ni);
- наличие соединений никеля не только с медью, но и титаном, свидетельствует о его высокой диффузионной и химической активности;
- сравнение пайки в вакууме и аргоне показало, что в условиях пониженного давления окислов образуется меньше, чем в инертной среде;
- отсутствие фаз взаимодействия углерода с металлами говорит о преимущественно диффузионном характере взаимодействия покрытия с алмазом (может присутствовать низкая концентрация фаз типа Ti-C – на уровне погрешности измерений);
- после проведения высокотемпературного отжига металлизация имеет сплошную структуру без резких границ.



Рис. 2. Модель взаимодействия слоёв покрытия при отжиге

Кроме того, оценена прочность соединения спаев алмаз-металл и керамика-металл – более 10 МПа. Проверочный расчёт подтвердил достоверность измерений.

С помощью растрового электронного микроскопа «EVO 40» фирмы «Zeiss» исследовано влияние высокотемпературного отжига на титановое покрытие и границу раздела Ti-C (Рисунок 3).



Рис. 3. Титановое покрытие (слева) и граница Ті-С (справа)

Поверхность плёнки не имеет глубоких дефектов. Наблюдается зернистая структура с характерными размерами зерен около 200 – 500 нм. Строение покрытия однородно, толщина равномерна. Наблюдается чёткая граница Ti-C без пустот и отслоений плёнки. Элементный анализ, проведённый по толщине от алмаза к титану, свидетельствует о небольшой переходной зоне в несколько десятков нанометров (Рисунок 4) – результат диффузионного взаимодействия при длительном (более 3-х часов) высокотемпературном (700 °C) отжиге.

Если прочность сцепления материалов покрытия друг с другом оказывается ниже термических нагрузок, то возникают микроразрушения, что приводит к потере целостности структуры металлизации и, как следствие, к отсутствию герметичности соединения CVD-алмаза (керамики) с медной манжетой. При поэтапной термообработке (между стадиями нанесения каждого слоя покрытия) можно достичь глубокого диффузионного взаимопроникновения материалов и получить прочную металлизацию без резких границ и расслоений. Таким образом, длительная термообработка титана перед осаждением меди позволяет получить достаточную величину адгезии, чтобы на этапе отжига покрытия Ti-Cu (после распыления меди) не произошло разруше-



ния на границе Ti-C, а при термообработке всей металлизации (после нанесения никеля) сохранилась её целостность и адгезия к алмазу.

Рис. 4. Распределение углерода и титана по толщине

Для оценки значимости влияния межстадийного отжига на структуру покрытия (в дальнейшем и на вакуумную плотность спая) проведены два наблюдения. В первом опыте образец металлизирован по текущей технологии с длительным высокотемпературным отжигом (700 °С не менее 3-х часов) только после осаждения всего покрытия. Во втором – после каждого этапа магнетронного распыления покрытие подвергалось термообработке при тех же режимах. Результат визуальной оценки покрытий (Рисунок 5) после извлечения из вакуумной камеры свидетельствует о преимуществе межстадийного отжига многослойной структуры.



Рис. 5. Покрытие после межстадийного отжига (справа) и без него (слева)

3. Результаты и выводы

По отработанным режимам на установке «МАГНА ТМ 200» металлизированы алмазный диск и керамический образец (22XC) слоями титана (3 мкм), меди (3 мкм) и никеля (1 мкм). В результате пайки получены два узла – металлокерамический и алмаз-медь (Рисунок 6).

Исследование вакуумной плотности соединений проведено с помощью гелиевого течеискателя фирмы «PFEIFFER» с чувствительностью на уровне 10^{-12} Па·м³/с. Прибор не обнаружил поток гелия через соединения. Спаи прошли все этапы контроля вакуумной плотности и оказались полностью герметичными. В заключение проведена проверка надёжности полученных соединений. Изделия подвергались термоциклированию в режиме 20-500-20 °С при давлении 0,4-0,6 Па. После каждой температурной нагрузки спаи проверялись на герметичность. В результате соединения не потеряли вакуумную плотность даже после 20-го термоцикла, что свидетельствует о высоком показателе надёжности [3].



Рис. 6. Спаи алмаз-медь (слева) и керамика-медь (справа)

Таким образом, применение вакуумных установок «МАГНА ТМ 200» или «МАГНА ТМ 200-01К» по нанесению многослойных покрытий [4] с возможностью проведения предварительного обезгаживания, ионной обработки и межстадийного отжига изделия в едином вакуумном цикле позволяет решать актуальную задачу получения надёжных узлов вывода энергии современных СВЧ приборов.

Кроме того, достигнутые герметичность и надёжность не только спаев алмаз-металл, но и металлокерамических соединений показали возможность эффективного применения разработанной технологии в области производства классических СВЧ приборов.

- [1] Wagner D, Stober J, Kircher M [et al.] 2017 «Strong Microwaves and Terahertz Waves: Sources and Applications» EPJ Web of Conferences **149**, 03004.
- [2] Odinokov V V, Karakulov R A, Panin V V, Shubnikov A V 2018 IOP Conference Series: Materials Science and Engineering P. 012055.
- [3] Ерошев В К, Козлов Ю А, Павлова В Д 1988 Конструирование и технология изготовления паяных металлокерамических узлов 186 с.
- [4] Одиноков В В, Каракулов Р А, Панин В В, Шубников А В 2019 Наноиндустрия **12** 96-101.

Свойства и структура пленок полиэтиленнафталата, модифицированных в разряде постоянного тока

М. С. Пискарев¹, А. В. Зиновьев¹, Е. А. Скрылева², Б. Р. Сенатулин², А. К. Гатин³, А. Б. Гильман¹, А. А. Кузнецов¹

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской Академии наук, 117393, Москва, Россия

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Москва, Россия

³ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991, Москва, Россия

E-mail: mikhailpiskarev@gmail.com

Аннотация. Исследован процесс модифицирования пленок полиэтиленнафталата под действием разряда постоянного тока пониженного давления. Изучено изменение контактных свойств (гидрофидьно-гидрофобный баланс), химической структуры (метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии) и морфологии поверхности полимера (метод атомно-силовой микроскопии).

Полиэтиленнафталат (ПЭН) – полиэфир с достаточно высокой теплостойкостью (120[°]) и хорошими механическими свойствами, легко перерабатывается литьем под давлением, экструзией и раздувным формованием с двухосной ориентацией. Пленки ПЭН в настоящее время широко используют в электронике в качестве подложек для большинства картриджей Linear Tape-Open (LTO), гибких интегральных схем, дисплеев и органических светодиодов (OLED) и электрохимических сенсоров [1, 2].

Поверхность пленок ПЭН, как и большинства полимерных пленок, является гидрофобной, и для использования в электронике необходимо существенное улучшение их контактных характеристик. В настоящее время одним из наиболее технологичных и экологически чистых методов, обеспечивающих существенное улучшение указанных свойств полимеров, является воздействие низкотемпературной плазмы [3].

В данной работе изучено воздействие разряда постоянного тока пониженного давления с рабочим газом фильтрованным воздухом на пленки ПЭН, помещенные на катоде и аноде, для улучшения контактных и алгезионных свойств полимера. Подобные эксперименты в литературе неизвестны.

Для исследований использовали пленки полиэтиленнафталата (ПЭН) Teonex Q15 (Япония) толщиной 12 мкм. Ниже представлена структурная формула полимера.



Пленки модифицировали по методике и на установке, описанной в работе [4]. Образцы помещали на аноде или катоде, рабочим газом служил фильтрованный воздух, давление составляло ~15 Па, ток разряда 50 мА и время обработки 10–60с. Контактные свойства поверхности характеризовали величинами краевых углов смачивания (θ), измеренных с помощью прибора Easy Drop DSA100 (KRUSS, Германия) и программного обеспечения Drop Shape Analysis V.1.90.0.14 по двум рабочим жидкостям – деионизованной воде ($\theta_{\rm B}$) и глицерину ($\theta_{\rm rn}$) (погрешность ±1°). Величину работы адгезии (W_a), полной поверхностной энергии (γ), ее полярного ($\gamma^{\rm p}$) и дисперсионного ($\gamma^{\rm d}$) компонентов рассчитывали по методике [5], используя экспериментальные величины θ .

Морфологию поверхности образцов пленок изучали с использованием атомно-силового микроскопа "Solver HV" (НТ-МДТ, Россия) в атмосфере воздуха при нормальных условиях с использованием стандартных кантилеверов марки НА-NC (НТ-МДТ, Россия) и программного обеспечения NOVA версии 1.1.0.1851 (НТ-МДТ, Россия).

Исследование химического состава поверхности исходного и модифицированного в плазме образцов проводили методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью спектрометра PHI5500VersaProbeII.

Исходная пленка ПЭН характеризуется величинами $\theta_{\rm B}=80^{\circ}$ и $\theta_{\rm rn}=74^{\circ}$, в результате обработки в разряде постоянного наблюдалась существенная гидрофилизация поверхности полимера. В таблице 1 представлены экспериментальные данные $\theta_{\rm B}$ и $\theta_{\rm rn}$ для пленок, модифицированных на аноде и катоде в течение 30 и 50 с, и рассчитанные величины работы адгезии $W_{\rm a}$, полной поверхностной энергии γ , ее полярного $\gamma^{\rm p}$ и дисперсионного $\gamma^{\rm d}$ компонентов. Приведены также соответствующие данные, полученные после хранения модифицированных пленок на воздухе при комнатных условиях в течение 14 сут.

Образец		Хране- ние, сут	Угол смачивания (θ), град		Работа адгезии (W _a)		Поверхностная энергия, мДж/ м ²		
			θ _B	$\theta_{r\pi}$	W _B	W _{гл}	γ	γ^{p}	γ^{d}
Исходнь	Исходный		80	74	85.4	80.9	26.0	13.3	12.7
Обработан	30 c	_	10	9	144.5	126.0	72.2	55.8	16.4
		14	24	21	139.3	122.6	66.8	55.0	16.8
на аноде	50 0	-	8	9	144.9	126.0	72.7	56.7	16.0
	30 0	14	24	20	139.3	123.0	66.7	49.3	17.4
Обработан на катоде	30 c	_	12	10	144.0	125.8	71.6	55.0	16.6
		14	25	20	138.8	123.0	66.2	48.2	18.0
	50 c	_	9	8	144.7	126.2	72.4	56.0	16.4
	30 0	14	28	21	137.0	122.6	64.5	45.2	19.3

Таблица 1. Контактные свойства пленок ПЭН, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде и катоде при р~15 Па, *I*=50 мА, t= 30 и 50 с и после 14 сут хранения

Из данных таблицы видно существенное увеличение работы адгезии по воде и глицерину у модифицированных на катоде и аноде пленок, а также увеличение поверхностной энергии в ~ 2.8 раза с преимущественным ростом полярного компонента в > 4 раза. При хранении пленок в течение 14 сут величины W, γ и γ^{p} несколько уменьшаются, но остаются существенно выше, чем у исходной пленки.

Методом АСМ были проведены исследования изменения морфологии поверхности пленок ПЭН, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде и катоде. Расчеты величин средней (\mathbf{R}_{a}) и среднеквадратичной шероховатости (\mathbf{R}_{ms}) показали, что для исходной пленки они составляют 1.9 и 2.6 нм, соответственно. После обработки в плазме на аноде шероховатость пленок несколько возрастала до $\mathbf{R}_{a} = 2.1$ и $\mathbf{R}_{ms} = 2.8$ нм, а после обработки на катоде эти величины значительно увеличивались и составляли $\mathbf{R}_{a} = 2.5$ и $\mathbf{R}_{ms} = 3.1$ нм.

В таблице 2 представлены результаты, полученные с помощью метода РФЭС. Как видно из представленных результатов, обработка в разряде постоянного тока на аноде и на катоде приводит к увеличению содержания кислорода, а также появлению атомов азота на поверхности пленок ПЭН.

Образец	С	0	Ν	O/C
Исходный	79.0	21.0	-	0.27
Обработка на аноде, 15 Па, 50 мА, 50 с	73.9	25.3	0.8	0.34
Обработка на катоде, 15 Па, 50 мА, 50 с	71.4	27.1	1.5	0.34

Таблица 2. Данные РФЭС для пленок ПЭН



Рис. 1. Спектры высокого разрешения пленок ПЭН: а – С1s исходной, б – O1s исходной, в – C1s обработанной на аноде, г – O1s обработанной на аноде, д – C1s обработанной на катоде, е – O1s, обработанной на катоде

На рисунке 2 представлены спектры высокого разрешения C1s и O1s исходного и обработанных в плазме пленок ПЭН. В спектре C1s исходного полимера (а) можно выделить 3 пика: 1 – 284.7 эВ (69%) – атомы углерода в кольцах, 2 – 286.5 эВ (13%) – атомы углерода с одинарной связью с кислородом –O-CH2-, 3 – 288.75 эВ (11%) – атомы углерода группы -COO-, а также характерные для ароматических полимеров пики сателлитов shake-up (7%). В спектре O1s (б) присутствует 2 пика: 1 – 531.7 эВ (39,5%) - двойная связь O=C, 2 – 533.4 эВ- (56,6%) – одинарная связь – O-C-. Shake-up сателлит заметен в области 539 эВ.

Обработка на аноде приводит к заметному изменению формы спектров C1s и O1s (в,г) В спектре углерода ПШПВ всех пиков увеличилась, особенно для пика 2, его доля увеличилась с 13 % до 20 %. Есв и доля пика 3 от группы -COO- не изменилась. Доля shake-up сателлита уменьшилась, заметен только один сателлит. Для спектра O1s при разложении зафиксировали положение пика 1 от связей O=C-. В результате получили уменьшение доли двойных связей кислорода и увеличение одинарных, при этом Есв пика 2 от одинарных связей уменьшилась. Анализ спектров C1s и O1s указывает на образование групп –C-OH. Эти группы дают пики в спектре C1s, которые практически совпадают с положением пика 2 в исходном ПЭH, с чем вероятно и связано расширение и увеличение интенсивности данного пика.

После обработки пленки ПЭН на катоде в спектрах C1s и O1s (д,е) происходят изменения качественно и количественно похожие на результат обработки на аноде, но можно отметить меньшее увеличение ПШПВ всех пиков.

Стоит отметить, что для атомов азота, образующихся на поверхности после обработки в разряде постоянного тока, энергия связи N1s составляет 400.5 эВ, что характерно для связей групп –NH и -N-COH. В спектре углерода их выделить трудно из-за наложения с пиком 2 и из-за малой концентрации азота.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ номер темы FFSM-2021-0006.

- [1] Weltmann K-D, Kolb J F, Holub M, Uhrlandt D, Šimek M 2019. *Plasma Proc. Polym. : Special Issue The Future of Plasma Science* 16–1800118.
- [2] Steinberg M D, Kassal P, Murkovicr-Steinberg I. 2016. *Electroanalysis* 28–1149.
- [3] Modification of Polymer Properties 2017 / Eds. Jasso-Gastinel C F, Kenny J M, 232p.
- [4] Demina T S, Drozdova M G, Yablokov M Y, Gaidar A I, Gilman A B, Zaytseva-Zotova D S, Markvicheva E A, Akopova T A, Zelenetskii A N. 2015. *Plasma Proc. Polym.* 12–710.
- [5] Wu S 1982. Polymer Interfaces and Adhesion. p.152.
Технология получения сложных многослойных интерференционных покрытий

Ю. О. Просовский, О. Ф. Просовский, А. Ю. Буднев, А. Н. Исамов, В. А. Смольянинов

АО ОНПП «Технология им. А.Г. Ромашина», г. Обнинск

E-mail: yurikobninsk@mail.ru

Аннотация. Была рассмотрена математическая модель технологии получения сложных многослойных (с числом слоев больше 50) интерференционных покрытий. Выделены основные компоненты, необходимые для получения подобных покрытий, а также рассмотрены особенности технологии, в целом, позволяющие получать многослойные оптические покрытия с высокой воспроизводимостью от процесса к процессу. Была произведена апробация технологии на производстве и получены покрытия с большим числом слоев оптической конструкции.

1. Введение

Сегодня, оптика и современные оптические приборы широко применяются для решения задач промышленности и занимают особое место в сфере производства РФ. Важную роль в современных оптических приборах играют оптические покрытия. Современная номенклатура оптических покрытий крайне обширна и позволяет применять их абсолютно во всех сферах нашей жизни: быт, безопасность, транспорт, военная техника и медицина. С каждым годом растут требования к оптическим деталям, следовательно, повышаются требования и к наносимым оптическим покрытиям, что вынуждает производителей искать новые, уникальные способы и технологии получения оптических покрытий, позволяя существенным образом улучшить оптические характеристики деталей [1].

Именно поэтому, процесс получения оптических покрытий сложный, требующий комплексного подхода и глубокого анализа, чтобы получать ту или иную оптическую конструкцию, удовлетворяющую поставленной задачи. Условно, технологию получения оптических покрытий можно разделить на 3 основных компонента: расчет конструкции оптического покрытия и оптических констант средствами САПР, контроль оптического покрытия в процессе нанесения и способы минимизации погрешностей для обеспечения максимальной воспроизводимости от процесса к процессу (рисунок 1).



Рис. 1. Математическая модель технологии получения многослойных оптических покрытий

2. Расчет оптических констант

Расчет оптических констант подложки и пленкообразующих материалов является первым этапом для получения качественной оптической конструкции, поскольку при неправильном расчете будет невозможно точно рассчитать и, соответственно, получить планируемое многослойное оптической покрытие. Для расчета многослойных интерференционных структур активно используются средства САПР. В нашей лаборатории применяется ПО OptiLayer, которое, на сегодняшний день, является одним из лучших в данной области. САПР OptiLayer – программа для расчета, анализа, моделирования и оптимизации оптических покрытий, содержащая в себе 3 программно-вычислительных модуля: OptiLayer, OptiChar и OptiRe (рисунок 2).



Puc. 2. CAIIP OptiLayer

При расчете оптических покрытий важно руководствоваться не только техническим заданием, но и возможностью практического применения оптического покрытия. В этом активно помогает оптимизация оптических покрытий при помощи САПР. Оптимизация включает в себя не только подбор оптической конструкции по числу наносимых оптических слоев, но также и по толщине каждого слоя оптической конструкции в отдельности; расположение слоев различных пленкообразующих материалов (при использовании 3 и более) в оптической конструкции, а также регулирует общую толщину моделируемого оптического покрытия, при условии максимального приближения к целевой функции. Так, например, на рисунке 3 слева приведено покрытие «до» оптимизации, а справа «после».



Рис. 3. Спектральная зависимость пропускания оптического покрытия «до» и «после» оптимизации

Как можно видеть из рисунка 3 спектральная зависимость пропускания практически не изменилась (коэффициент невязки составил 0,3 и 0,5 соответственно). При этом, удалось

достичь существенного снижения числа слоев оптической конструкции (с 75 до 48), а также избавиться от тонких слоев (от 0.5 до 5 нм), которые крайне сложно получить на практике.

3. Обеспечение точности и воспроизводимости

После корректного расчета оптических констант и оптической конструкции важно получить его на производстве. Огромную роль в этом играет система контроля толщины оптических покрытий. Наиболее перспективными, на сегодняшний день являются системы прямого контроля, проводящие измерения непосредственно на изделии, закрепленном на подложкодержателе (рисунок 4) [2].





В нашей лаборатории применяется система BBOM (Broadband Optical Monitoring) - система прямого широкополосного контроля толщины наносимых оптических покрытий с возможностью реанализа и реоптимизации непосредственно в процессе нанесения оптической конструкции. Данная система управляет процессом в автоматическом режиме, к тому же обладает различными алгоритмами упреждения, позволяющими учесть время закрытия заслонок, что минимизирует возможные «перепыления» или «недопыления» наносимого слоя оптической конструкции. Кроме того, возможность оптимизации покрытия непосредственно во время процесса нанесения оптической конструкции позволяет пересчитывать слои покрытия еще не нанесенных слоев оптической конструкции с учетом ошибок уже нанесенных, чтобы обеспечить максимальное совпадение целевой функции и реально нанесенного покрытия (рисунок 5) [3].



Рис. 5. Результат работы ВВОМ

Не менее важным компонентом, необходимым для массового производства оптической конструкции – воспроизводимость покрытий от процесса к процессу. Чем больше слоев необходимо напылить – тем сложнее обеспечить заданную точность, даже с учетом возможной реоптимизации покрытия. Поэтому, для напыления интерференционных оптических покрытий с числом слоев больше 50, нами была разработана конструкция прибора – чейнджер, позволяющая разбить общую оптическую конструкцию на несколько, с меньшим числом слоев [3]. Благодаря чейнджеру, становится возможным обеспечить крайне высокую точность и воспроизводимость оптических интерференционных покрытий с большим числом слоев, ввиду возможности разбить общее оптическое покрытие на несколько, с меньшим числом слоев, но с сохранением порядка нанесения интерференционных слоев. Условно, подобный процесс показан на рисунке 6.



Рис. 6. Применение чейнджера

4. Результаты и обсуждения

Перед нами была поставлена задача по нанесению многослойного оптического покрытия на подложку для получения трехзонального интерференционного светофильтра. Эксперимент проводился при помощи вакуумной напылительной установки ВАК-760 с установленной системой ВВОМ. Было проведено несколько различных процессов как с применением чейнджера (рисунок 7), так и без него.



Рис. 7. Внешний вид чейнджера

По результатам эксперимента, были получены 2 светофильтра Фабри-Перо с шириной полосы пропускания по уровню 0.5 порядка 1нм и центральной длиной волны равной 505 нм.

Спектральная зависимость пропускания покрытия, которое наносилось без чейнджера приведена на рисунке 8 справа, с чейнджером на рисунке 8 слева.



Рис. 8. Сравнение спектральных зависимостей пропускания для покрытий, полученных с чейнджером и без него

Как можно видеть из рисунков 8 – применение чейнджера существенным образом улучшило качество оптической конструкции.

Кроме того, в рамках эксперимента были получены оптические покрытия с применением ВВОМ и без применения ВВОМ. Сравнение спектральных характеристик пропускания приведены на рисунке 9.



Рис. 9. Спектральная зависимость пропускания без применения ВВОМ

Как можно видеть из рисунка 9, применение ВВОМ также улучшает точность получения оптических интерференционных структур.

5. Выводы

Таким образом, в рамках данной работы была рассмотрена технология получения многослойных оптических тонкопленочных покрытий. На основании проведенных экспериментов можно делать следующие выводы:

- Процесс получения многослойных оптических покрытий (с числом слоев больше 50)
 крайне трудоемкий и требующий высококачественного расчета оптических констант и оптимизации конструкции, в целом.
- Система контроля толщины наносимых оптических покрытий BBOM позволяет существенным образом повысить точность получения оптической конструкции, а также существенно снизить возможные погрешности в процессе нанесения покрытия.
- Применение чейнджера позволяет повысить общее число слоев, которое можно нанести на подложку, а также существенно улучшить оптические характеристики интерференционного покрытия.
- Совокупность всех факторов технологии получения многослойных оптических покрытий (с числом слоев больше 50) позволяет получать воспроизводимые от процесса к процессу интерференционные оптические покрытия.

Литература

- [1] Просовский Ю О., Буднев А Ю., Просовский О Ф., Исамов А Н 2021 Функциональные и полимерные материалы для авиационного остекления: материалы Всероссийской научно-технической конференции с. 161 171
- [2] Prosovskii Y O., Prosovskii O F., Denisov D G., Budnev A Y. 2019 Proc. of SPIE. Vol. 11056 110563Z-3
- [3] Просовский О Ф., Буднев А Ю., Просовский Ю О., Денисов Д Г., Барышников Н В 2020 Светотехника №4 8796-805
- [3] Prosovskii Y O., Prosovskii O F., Denisov D G., Metleva A P., Golubeva N A 2021 Proc. of SPIE. Vol. 11783 1178300-10

Приготовление и микроволновые свойства спиновых клапанов CoFe/Cu/CoFe/FeMn

А. Б. Ринкевич¹, М. А. Миляев¹, Е. А. Кузнецов^{1,2}, Д. В. Перов¹, В. В. Проглядо¹

¹Институт физики металлов имени М.Н.Михеева Уральского отделения Российской академии наук, 620108, Екатеринбург, Россия ²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Российский государственный профессиональнопедагогический университет", 620143, Екатеринбург, Россия

E-mail: rin@imp.uran.ru

Аннотация. Рассмотрена технология приготовления спиновых клапанов CoFe/Cu/CoFe/FeMn методом магнетронного напыления. Даны рекомендации по выбору толщин слоев. В интервале частот от 26 до 38 ГГц измерены микроволновые свойства клапанов. Установлено, что зависимость коэффициента прохождения микроволн подобна зависимости относительного магнитосопротивления, но почти в 2 раза превышает магнитосопротивление по величине изменений.

1. Введение

Спиновые клапаны – это наноструктуры, которые содержат два ферромагнитно упорядоченных слоя, разделенных немагнитной прослойкой – спейсером. В состав спинового клапана входит слой антиферромагнетика. Ближайший к антиферромагнетику ферромагнитный слой считается связанным обменным взаимодействием со слоем антиферромагнетика, а второй способен свободно изменять направление намагниченности под действием внешнего магнитного поля. Благодаря свойству резко изменять электрическое сопротивление спиновые клапаны находят применение в сенсорах магнитного поля, датчиках, устройствах спинтроники. Для этих применений важными являются не только величина магнитосопротивления и малые управляющие поля, но и малый гистерезис магнитосопротивления. Для применений в спинтронике важен также интервал частот, в пределах которых сохраняются магниторезистивные свойства спиновых клапанов. Для достижения оптимальных функциональных параметров существенное значение имеет выбор материала и толщин слоев, детали технологии приготовления наноструктур. В этой работе описан способ приготовления и приведены основные параметры технологии, позволяющие получить спиновые клапаны с высоким магнитосопротивлением и малым гистерезисом, пригодые клапаны с высоких частотах вплоть до волн миллиметрового диапазона.

Для исследования была выбрана система CoFe/Cu. Ранее у таких сверхрешеток, содержащих до 32 пар слоев, было установлено высокое относительное магнитосопротивление свыше 80% [1]. В настоящей работе исследована наноструктура, содержащая лишь 2 ферромагнитных слоя, разделенных спейсером Cu, и слой антиферромагнетика FeMn: CoFe/Cu/CoFe/FeMn. Малая суммарная толщина выбранной структуры позволяет увеличить коэффициент прохождения микроволн в сравнении со сверхрешеткой. Микроволновые измерения проведены в интервале частот 26 – 38 ГГц. Измерялись коэффициенты прохождения и отражения микроволн.

2. Рост и характеризация сверхрешеток

Образцы спиновых клапанов выращены методом магнетронного распыления на постоянном токе с помощью высоковакуумной напылительной установки MPS-4000-C6 фирмы Ulvac. Величина магнитосопротивления в спиновом клапане определяется, главным образом, типами

используемых в нем магнитных материалов, обладающих высокой спиновой поляризацией, а также материалом спейсера и его толщиной. Полученные ранее высокие значения магнитосопротивления в сверхрешетках CoFe/Cu [1] объясняют выбор материалов для спиновых клапанов, исследованных в настоящей работе. С помощью подбора оптимальной толщины спейсера можно дополнительно повысить магнитосопротивление. Возможность образования в спиновом клапане состояния с антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов слоев CoFe, определяется наличием антиферромагнетика, взаимодействие с которым приводит к обменному смещению петли гистерезиса закрепленного слоя СоFe на сотни эрстед. В интервале магнитных полей от поля переключения свободного слоя до поля перемагничивания закрепленного слоя формируется антиферромагнитное упорядочение, которое может реализовываться при различной толщине спейсера. Толщина спейсера обычно варьируется в интервале от 1.5 до 5 нм. Чем меньше толщина спейсера, тем более высокое магнитосопротивление можно получить. Однако, при слишком малой толщине спейсера значительно увеличивается межслойное взаимодействие ферромагнитного типа, обусловленное шероховатостью интерфейсов, что нарушает условия однородного перемагничивания свободного слоя и приводит к быстрому уменьшению магнитосопротивления. В настоящей работе толщина спейсера выбрана $t_{Cu} = 2$ нм, что способствует получению высокого магнитосопротивления и реализации стабильного магнитного состояния, устойчивого к малым отклонениям толщины спейсера от оптимального значения. Дополнительным стабилизирующим фактором является осциллирующее межслойное обменное взаимодействие, второй максимум которого приходится на толщину около 2 нм [2].

Рост осуществляется на подложке из стекла Cornig, затем наносится буферный слой тантала, который важен для когерентного роста слоев, формирования текстуры вдоль <111> и образования столбчатой структуры зерен, когда межзеренная граница проходит сквозь все слои наноструктуры [3,4]. Было установлено, что формирование текстуры <111> в спиновых клапанах на основе ГЦК материалов позволяет существенно уменьшить ширину низкополевой петли гистерезиса [5,6]. Это объясняется уменьшением локальных флуктуаций магнитной кристаллической анизотропии в плоскости пленки [7,8].

Определение скорости напыления каждого материала производилось на приготовленных вспомогательных двухслойных пленках, у которых было приготовлено ступенчатое изменение толщины. Измерение высоты "ступеньки" проводилось оптическим профилометроминтерферометром белого света Zygo NewView 7300. Для сплава $Co_{90}Fe_{10}$ скорость напыления составляет 2.7 нм/мин а для меди – 6.5 нм/мин. Напыление производится в атмосфере особо чистого аргона (чистота аргона – 99.998 %). Для обеспечения одинаковой толщины пленки по всей поверхности подложки последняя вращается с частотой 8 об/мин. Температура подложки во время напыления 20 °C. Остаточное давление газов в камере напыления 3×10^{-7} Па, давление в плазме тлеющего разряда в аргоне составляет 0.1 Па. Мощность магнетронов при напылении 100 Вт. Напряженность магнитного поля в плоскости подложки 80 Э.

Рентгеноструктурные исследования образцов выполнены на модернизированном дифрактометре ДРОН-3М, оптимизированном для малоугловых исследований наноструктур. Измерения проведены с использованием Со- K_{α} излучении с длиной волны 1.79 Å в геометрии параллельного пучка. На первичном пучке использовали специальный монохроматор, изготовленный из монокристалла кремния с «чешуйчатой» поверхностью. Это позволило получить узкий пучок рентгеновского излучения с высокой интенсивностью и значительно уменьшить фон в области малых углов. Для оптимизации условий съемки, на первичном и дифрагированном пучках использованы раздвижные микрометрические щели, ширина которых составляла 0.12 и 0.2 мм, соответственно.

Качество слоистой структуры, толщины слоёв и степень несовершенства межслойных границ образцов были определены на основании данных рентгеновской рефлектометрии. На Рис. 1 представлена рефлектограмма для образца glass/Ta(5)/PyCr(5)/CoFe(3.5)/Cu(2)/CoFe(3.5)/ FeMn(20)/Ta(5). Цифры в скобках показывают толщину слоя в нм. Согласно рефлектометрическим данным, все образцы имеют хорошо определенную слоистую структуру, резкие межслойные границы со среднеквадратичной шероховатостью $\sigma = 0.3-0.7$ нм.



Рис. 1. Рентгеновские рефлектограммы для образца glass/Ta(5)/PyCr(5)/CoFe(3.5)/Cu(2)/ CoFe(3.5)/FeMn(20)/Ta(5): область малых углов – (**a**); область больших углов – (**b**).

Петли магнитного гистерезиса были измерены с помощью высокочувствительного автоматизированного вибрационного магнитометра, который выполняет измерения в полях до ± 20 кЭ. Погрешность измерения магнитного момента 3 %. Измеренная петля для образца спинового клапана glass/Ta(5)/PyCr(5)/CoFe(3.5)/Cu(2)/CoFe(3.5)/FeMn(20)/Ta(5) показана на Puc.2a. Петля смещена относительно поля H=0. Отсутствие симметрии петли – это характерное свойство спиновых клапанов, в состав которых входит слой антиферромагнетика. В полях меньше -20 Э и больше 200 Э магнитные моменты двух слоев параллельны. При изменении поля вблизи H =0 происходит скачкообразное изменение намагниченности наноструктуры из-за того, что свободный ферромагнитно упорядоченный слой резко изменяет направление вектора намагниченности.



Рис. 2. Петля магнитного гистерезиса – (а) и магниторезистивная зависимость для образца спинового клапана glass/Ta(5)/PyCr(5)/CoFe(3.5)/Cu(2)/CoFe(3.5)/FeMn(20)/Ta(5) – (b).

3. Микроволновой гигантский магниторезистивный эффект

Микроволновые измерения были выполнены на частотах от 26 до 38 ГГц методами прохождения и отражения [9]. Образец помещался в прямоугольный волновод с размерами 7.2х3.4 мм таким образом, что полностью перекрывал его сечение. Измерялись коэффициенты прохождения D и отражения R и их относительные изменения в магнитном поле $d_m = [|D(H)| - |D(H_{max})|]/|D(H_{max})|] u r_m = [|R(H)| - |R(H_{max})|]/|R(H_{max})|].$



Рис. 3. Зависимость от магнитного поля микроволновых коэффициентов: коэффициента прохождения на нескольких частотах миллиметрового диапазона в образце glass/Ta(5)/PyCr(5)/ CoFe(3.5)/Cu(2)/CoFe(3.5)/FeMn(20)/Ta(5) – (а); коэффициента отражения на частоте 35 ГГц в образце glass/Ta(5)/PyCr(5)/CoFe(3.5)/Cu(2)/CoFe(3.5)/FeMn(15)/Ta(5) – (b).

Результаты измерений коэффициента прохождения показали, что изменения этого коэффициента имеют положительный знак и несимметричны относительно линии H=0. По форме полевой зависимости изменения микроволнового коэффициента прохождения подобны зависимости относительного магнитосопротивления. Частота волны очень слабо влияет на результаты, см. Рис.3а. Там представлены данные для образца glass/Ta(5)/PyCr(5)/CoFe(3.5)/Cu(2)/CoFe(3.5)/FeMn(20)/Ta(5). Аналогичные результаты получены для образца glass/Ta(5)/PyCr(5)/CoFe(3.5)/Cu(2)/CoFe(3.5)/Cu(2)/CoFe(3.5)/Cu(2)/CoFe(3.5)/Cu(2)/CoFe(3.5)/EeMn(15)/Ta(5). Изменения коэффициента отражения показаны на Рис.3b. Эти изменения имеют отрицательный знак и их величина значительно меньше, чем изменения коэффициента прохождения.

Согласно [8,9], изменения коэффициента прохождения в приближении эффективных параметров, когда многослойная наноструктура заменяется однородной пленкой с эффективными параметрами, должны быть равны относительному магнитосопротивлению. Это равенство неоднократно подтверждалось экспериментально для сверхрешеток, кластерно-слоистых наноструктур, спиновых клапанов [10-13]. В некоторых случаях оказывалось, что микроволновой магниторезистивный эффект µGMR несколько меньше измеренного GMR на постоянном токе. Однако для наноструктур системы CoFe/Cu, обладающих высоким магнитосопротивлением, величина эффекта µGMR больше, чем GMR. Превышение µGMR над GMR в сверхрешетках (CoFe/Cu)_n и трехслойных наноструктурах CoFe/Cu/CoFe составляет 15-20%. В [14] это различие связывалось с ограниченной применимостью приближения эффективных параметров, в котором пренебрегается наличием интерфейсов и возможным закреплением спинов на границах.

4. Заключение

Отличительной особенностью наноструктур типа спиновый клапан, рассматриваемых в данной статье, является более значительное превышение µGMR над GMR, в 1.8-2 раза. Вероятно, такое более значительное различие обусловлено тем, что благодаря тщательно разработанной технологии приготовления удалось получить наноструктуры с четкой структурой слоев, для которых закрепление спинов на границах имеет большее значение.

Благодарности

Работа выполнена в рамках тем госзадания "Спин" и "Функция" при частичной поддержке гранта РФФИ № 20-02-00135.

Литература

- [1] Миляев М А, Наумова Л И, Устинов В В 2018 ФММ **119** 1224-28
- [2] Zabel H, Farle M., editors 2013 Magnetic Nanostructures. Spin Dynamics and Spin Transport. (Springer-Verlag Berlin Heidelberg) 268 p.
- [3] Peng X, Morrone A, Nikolaev K, Kief M, Ostrowski M 2009 J. Magn. Magn. Mat 321 2902-10
- [4] Maesaka A, Sugawara N, Okabe A, Itabashi M. 1998 J. Appl. Phys. 83 7628-34
- [5] Kanai H, Yamada K, Aoshima K, Ohtsuka Y. 1996 IEEE Trans. Magn. 32 3368-73
- [6] Freitas P P, Ferreira R, Cardoso S, Cardoso F 2007 J. Phys. Cond. Matter. 19 165221
- [7] Jérome R, Valet T, Galtier P 1994 IEEE Trans. Magn. 30 4878-80
- [8] Gehanno B, Freitas P P, Veloso A, Ferreira J 1999 IEEE Trans. Magn. 35, 4361-67
- [9] Ринкевич А Б, Кузнецов Е А, Миляев М А, Ромашев Л Н, Устинов В В 2020 ФММ 121 1239-70
- [10] Ustinov V V, Rinkevich A B, Romashev L N, Minin V I 1998 J. Magn. Magn. Mat. 177-181 1205-6
- [11] Rausch T, Szczurek T, Schlesinger M. 1999 J. Appl. Phys. 85 314-18
- [12] Belozorov D P, Derkach V N, Nedukh S V, Ravlik A G, Roschenko S T, Shipkova I G, Tarapov S I, Yildiz F 2001 J. Infrared Milli. Waves 22 1669-82
- [13] Endean D E, Heyman J N, Maat S, Dahlberg E Dan 2011 Phys. Rev. B 84 212405
- [14] Rinkevich A B, Vazhenina I G, Milyaev M A, Ustinov V V 2020 J. Exp. Theor. Phys. 131 139-48

Cr_xAl(Si)_yC покрытия, полученные сочетанием дугового испарения композитного катода и деструкции углеводородов в тлеющем разряде

А. П. Рубштейн, С. А. Плотников, А. Б. Владимиров, Ю. В. Корх

Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, 620108, г. Екатеринбург, Россия

E-mail: rubshtein@imp.uran.ru

Аннотация. Исследованы $Cr_xAl_y(Si)C$ покрытия, полученные из плазмы, содержащей ионы C^+ , Cr^+ , Al^+ и Si^+ . Углерод поступал в плазму из газоразрядного устройства с аргонацетиленовой смесью, ионы Cr^+ , Al^+ и Si^+ - из катодно-дугового источника с Cr–Al–Si катодом. Детальный анализ состава покрытий, определенный тремя методами, показал, что соотношение Cr/(Al+Si) в покрытии зависит от состава катода и условий осаждения. Подтверждено формирование непрерывного кластера аморфного углерода и карбидных соединений. Установлены химические связи между алюминием и кремнием. Кремний улучшает коррозионную стойкость покрытия.

1. Введение

Легирование углеродных покрытий другими элементами является одним из способов улучшения механических и трибологических характеристик, коррозионной и термической стойкости. При легировании карбидообразующими металлами, в них образуются ультрадисперсные включения, которые значительно повышают твердость покрытий [1-2]. Напротив, легирование металлами, не образующими связи с углеродной матрицей (Cu, Al), сопровождается образованием металлических фаз, которые улучшают вязкость, но снижают твердость [3-4]. Установилено, что карбидообразующий Сг предпочтителен для образования карбидных компонентов, повышающих твердость; Аl влияет на напряжения; Si улучшает термическую стабильность. Роль кремния хорошо изучена на примере нитридных покрытий типа MeN/ α -Si₃N₄ [7-8]. Наилучшие физико-механические характеристики таких покрытий достигаются при концентрации кремния (7-9) ат.%. Менее изученными являются многокомпонентные системы, в которых в качестве реакционного газа при осаждении используют углерод, образующий карбиды металлов, а также аморфную матрицу. Покрытия Cr₂AlC кристаллизуются при температуре не ниже 370°С. Cr₂AlC обладают устойчивостью к коррозии вследствие образования защитных Al₂O₃ слоев [9]. В пленочных структурах, как правило, наряду с упорядоченной Cr₂AlC фазой наблюдают неупорядоченную фазу (CrAl)₂C. При увеличении концентрации алюминия содержание аморфной компоненты растет, твердость падает, структура становится аморфной с мелкодисперсными включениями размером 5-15 нм. Легирование Cr_xAl_vC кремнием сопровождается повышением их кристалличности. Структурные изменения делают пленки более твердыми, но менее стойкими к фрикционному воздействию [10-11]. Карбид кремния и металлоподобные силициды, образование которых возможно в условиях осаждения $Cr_xAl(Si)_vC$, химически инертны и устойчивы к воздействию кислорода, что должно повышать коррозионную стойкость покрытия. Однако влияние кремния на коррозионные свойства мало изучено. Цель настоящей работы – детальное изучение состава и структуры Cr_xAl(Si)_vC покрытий, полученных комбинированным (PVD+PACVD) методом, и их влияние на коррозионное поведение покрытий.

2. Материалы и методы

Осаждение покрытий проводили в установке УВНИПА-001 на предварительно очищенные подложки. Для нанесения $Cr_xAl(Si)_yC$ одновременно использовали источник плазмы катоднодугового разряда с катодом состава Cr-Al-Si и газоразрядное устройство для генерации несамостоятельного разряда в аргон-ацетиленовой смеси (30% Ar, 70% C_2H_2 , P = 0.2 Па, напряжение несамостоятельного разряда 300 В, ток разряда 3А). $Cr_xAl(Si)_y$ покрытия осаждали в отсутствии углеродной плазмы.

Химические связи и атомное соотношение элементов в покрытии определяли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Состав покрытий был также охарактеризован методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDS), ядерного микроанализа (NR) и Резерфордовского обратного рассеяния (RBS). Фазовый состав покрытий исследовали методом рентгеновской дифракции в скользящем пучке (XRD). Поверхность исследована на атомно-силовом микроскопе (ACM). Испытания на коррозионную стойкость проведены в электрохимической ячейке в 3,5 % растворе NaCl при комнатной температуре.

3. Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведен состав катода и покрытий Cr_xAl_ySi и $Cr_xAl(Si)_yC$. Применение XPS, EDS, NR и RBS методов связано с трудностью корректного определения содержания углерода рентгеновскими спектральными методами [12]. Высокое содержание углерода по данным XPS связано с загрязнением поверхности покрытия углеводородами и небольшой глубиной анализа (несколько монослоев). C_c , определенное EDS в 4 раза ниже и составляет 18 ат.%, что недостаточно для образования карбидов и сплошной углеродной матрицы в покрытии, существование которой было установлено ранее [10]. C_c , измеренное методом NR, 42,3 ат.%, подтверждает образование углеродной аморфной матрицы в виде непрерывного кластера. Наличие кислорода в покрытии скорее всего связано с его присутствием в катоде и остаточной атмосфере в рабочей камере. По данным EDS и RBS соотношение Cr/(Al+Si) в Cr_xAl(Si)_yC, ниже, чем в катоде, а также в Cr_xAl(Si)_y, осажденном в отсутствии углеродной плазмы. Это может быть результатом обеднения хромом поверхности катода, экранирования ионов хрома в плазме, а также селективного травления поверхности в условиях ионной бомбардировки.

Малые значения концентрации хрома и соотношения Cr/(Al+Si) в $Cr_xAl(Si)_yC$, определенные XPS могут быть следствием образования карбидов хрома на поверхности катода, препятствующих распылению Cr [13].

$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$					
Углерод XPS - - 72.1 EDX - - 17.6 NR - - 35.9 Хром XPS - - 0.8 EDX 34.2 26.7 16.7 RBS - - 5.7 Алюминий XPS - - 16.5 EDX 53.9 60.8 42.3 RBS - - 16.5 EDX 53.9 60.8 42.3 RBS - - 38.4(Al+Si) Кремний XPS - 10.5 EDX 7.5 8.1 7.8 Кислород EDX 4.4 4.4 9.0 NR - - 20.0 0.33 EDX 0.56 0.43 0.33 RBS - - 0.15			Катод	Cr _x Al _y Si	Cr _x Al(Si) _y C
EDX17.6NR35.9ХромXPS0.8EDX34.226.716.7RBS5.7АлюминийXPS16.5EDX53.960.842.3RBS38.4(Al+Si)КремнийXPS-10.5EDX7.58.17.8КислородEDX4.44.49.0NR20.0Cr/(Al+Si)XPS0.03EDX0.560.430.33RBSRBS0.15-	Углерод	XPS	-	-	72.1
NR35.9ХромXPS0.8EDX34.226.716.7RBS5.7АлюминийXPS16.5EDX53.960.842.3RBS38.4(Al+Si)КремнийXPS-10.5EDX7.58.17.8КислородEDX4.44.49.0NR20.0Cr/(Al+Si)XPS0.03EDX0.560.430.33RBSRBS0.1515		EDX	-	-	17.6
Хром XPS - - 0.8 EDX 34.2 26.7 16.7 RBS - - 5.7 Алюминий XPS - - 16.5 EDX 53.9 60.8 42.3 RBS - - 38.4(Al+Si) Кремний XPS - 10.5 EDX 7.5 8.1 7.8 Кислород EDX 4.4 4.4 9.0 NR - - 20.0 Cr/(Al+Si) XPS - - 0.03 EDX 0.56 0.43 0.33 RBS - - 0.15		NR	-	-	35.9
EDX34.226.716.7RBS5.7АлюминийXPSEDX53.960.842.3RBS38.4(Al+Si)КремнийXPS-10.5EDX7.58.17.8КислородEDX4.44.4PNR20.0Cr/(Al+Si)XPSEDX0.560.430.33RBS0.15	Хром	XPS	-	-	0.8
RBS - - 5.7 Алюминий XPS - - 16.5 EDX 53.9 60.8 42.3 RBS - - 38.4(Al+Si) Кремний XPS - 10.5 EDX 7.5 8.1 7.8 Кислород EDX 4.4 4.4 9.0 NR - - 20.0 Cr/(Al+Si) XPS - - 0.03 EDX 0.56 0.43 0.33 RBS - - 0.15		EDX	34.2	26.7	16.7
АлюминийXPS16.5EDX53.960.842.3RBS38.4(Al+Si)КремнийXPS-10.5EDX7.58.17.8КислородEDX4.44.49.0NR20.0Cr/(Al+Si)XPSEDX0.560.430.33RBS0.15		RBS	-	-	5.7
EDX53.960.842.3RBS38.4(Al+Si)КремнийXPS-10.5EDX7.58.17.8КислородEDX4.44.49.0NR20.0Cr/(Al+Si)XPSEDX0.560.430.33RBS0.15	Алюминий	XPS	-	-	16.5
RBS - - 38.4(Al+Si) Кремний XPS - 10.5 ЕDX 7.5 8.1 7.8 Кислород EDX 4.4 4.4 9.0 NR - - 20.0 Cr/(Al+Si) XPS - - 0.03 EDX 0.56 0.43 0.33 RBS - - 0.15		EDX	53.9	60.8	42.3
Кремний XPS - 10.5 ЕDX 7.5 8.1 7.8 Кислород EDX 4.4 4.4 9.0 NR - - 20.0 Cr/(Al+Si) XPS - - 0.03 EDX 0.56 0.43 0.33 RBS - - 0.15		RBS	-	-	38.4(Al+Si)
EDX 7.5 8.1 7.8 Кислород EDX 4.4 4.4 9.0 NR - - 20.0 Cr/(Al+Si) XPS - - 0.03 EDX 0.56 0.43 0.33 RBS - - 0.15	Кремний	XPS		-	10.5
Кислород EDX 4.4 4.4 9.0 NR - - 20.0 Cr/(Al+Si) XPS - - 0.03 EDX 0.56 0.43 0.33 RBS - - 0.15		EDX	7.5	8.1	7.8
NR - - 20.0 Cr/(Al+Si) XPS - - 0.03 EDX 0.56 0.43 0.33 RBS - - 0.15	Кислород	EDX	4.4	4.4	9.0
Cr/(Al+Si) XPS - - 0.03 EDX 0.56 0.43 0.33 RBS - - 0.15		NR	-	-	20.0
EDX 0.56 0.43 0.33 RBS - - 0.15	Cr/(Al+Si)	XPS	-	-	0.03
RBS 0.15		EDX	0.56	0.43	0.33
		RBS	-	-	0.15

Таблица 1. Толщина и состав покрытий

Химическое окружение элементов в $Cr_xAl(Si)_yC$ исследовано XPS методом. На обзорном энергетическом спектре фотоэлектронов, присутствуют пики с остовных уровней C1s, O1s, Cr2p, Al2p и Si2p (рис.1). Из рис. 1 б-г следует, что Cr химически связан с углеродом, кремний – с углеродом и алюминием. Присутствие оксидных фаз является результатом окисления поверхностного слоя.

Рентгеновский дифракционный спектр $Cr_xAl(Si)_yC$ представлен на рис. 2. На рисунке отмечены основные фазы, присутствие которых наиболее вероятно по данным XPS: карбиды и оксиды, а также соединения состава $Cr_{1-x}Al_x(Si)C$ (металлические алюмосилициды). Широкие линии характерны для мелкодисперсных фаз, что подтверждается данными электронной микроскопии (рис. 3) и ACM (рис. 4). Размер образований в покрытии составляет 10-30 нм. Средняя ширина пиков по данным ACM - 7.4±1.7 нм.



Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры $Cr_xAl(Si)_yC$: (a) – обзорный; (б) – Cr2p; (в) – Al2p и (г) – Si2p.



Рис. 2. Дифракционный спектр Cr_xAl(Si)_yC покрытия.

Рис. 3. Структура CrxAl(Si)_уC (ПЭМ)



Результаты испытания $Cr_xAl(Si)_yC$ на коррозионную стойкость приведены в таблице 2. Повышение потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ), снижение напряжения и плотности тока коррозии у $Cr_xAl(Si)_yC$ по сравнению с Cr_xAl_yC характерно для более коррозионно-устойчивых материалов. Карбид кремния и металлоподобные силициды химически инертны, устойчивы к действию кислорода, что повышает коррозионную стойкость покрытий.

4. Заключение

Атомное соотношение Cr, Al и Si в $Cr_xAl(Si)_yC$, осажденном комбинированным методом (PVD+PACVD), отличается от атомного соотношения этих элементов в испаряемом Cr-Al-Si катоде. Обеднение поверхностного слоя катода хромом, экранирование ионов хрома ионами углерода в плазме и селективное травление верхних слоев покрытия приводят к снижению отношения Cr/(Al+Si) в покрытии по сравнению с катодом. Содержание углерода в $Cr_xAl(Si)_yC$, определенное методами XPS, EDS и NR, отличается в несколько раз. C_c , измеренное методом ядерных реакций подтвердило существование непрерывной углеродной матрицы в покрытии.

Согласно спектрам XPS, Cr химически связан с углеродом, кремний – с углеродом и алюминием. Присутствие оксидных фаз – результат окисления поверхностного слоя. Структура покрытия в основном аморфная. Мелкодисперсные выделения со средним размером 7.4 нм свидетельствуют о начальном этапе кристаллизации. Однородная структура, образование карбидов и алюмосилицида хрома обеспечивают хорошие коррозионные свойства покрытия.

	Нержавеющая сталь	Cr _x Al _y C [14]	Cr _x Al(Si) _y C
ПРЦ (В)	- 0.435	- 0.164	0.037
$E_{\text{kopp.}}$ (B)	-0.452	- 0.379	-0.266
$I_{\text{корр.}}$ (нAcm ⁻²)	19700	154.2	67.1

Таблица 2. Результаты тестов на коррозионную стойкость

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема «Функция» № АААА-А19-119012990095-0).

Литература

- [1] X.C. Tang, H.J. Wang, L. Feng, L.X. Shao, C.W. Zou. Appl. Surf. Sci. 311, 758 (2014). http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.155
- [2] L. Cao, J. Liu, Y. Wan, J. Pu. Diam. Relat. Mater. 109, 108019 (2020). https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108019
- [3] V.S. Dhandapani, R. Subbiah, E. Thangavel, M. Arumugam, K. Park, Z. M. Gasem, V. Veeraragavan, D.-E. Kim. Appl. Surf. Sci. 371, 262 (2016). http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02
- [4] W. Dai, X. Gao, J. Liu, Q. Wang. Diam. Relat. Mater. 70, 98 (2016). http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2016.10.017
- [7] S. Veprek, R.F. Zhang, A.S. Argon. Phil. Mag. Lett. 87, 955 (2007). https://DOI:10.1080/09500830701666139
- [8] M. Hopfeld, R. Grieseler, A. Vogel, H. Romanus, P. Schaaf. Surf. Coat. Technol. 257, 286 (2014). <u>https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.034</u>
- [9] J.J. Li, Y.H. Qian, D. Niu, M.M. Zhang, Z.M. Liu, M.S. Li. Appl. Surf. Sci. 263 (2012) 457– 464. <u>https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.082</u>
- [10] A.P. Rubshtein, A. B. Vladimirov, S. A. Plotnikov, E. G. Volkova. J. Surf. Investig.-X-RA. 15, 961 (2021). <u>https://DOI:10.1134/S1027451021050153</u>
- [11] A.P. Rubshtein, V.A. Zavalishin, A.B. Vladimirov, S.A. Plotnikov. J. Phys.: Conf. Ser. 1799, 012026 (2021). <u>https://doi:10.1088/1742-6596/1799/1/012026</u>
- [12] J. B. Reed. Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology. Cambridge University Press (2005). <u>https://DOI:10.1017/CBO9780511610561</u>
- [13] Q. Jia, Z. Mu, X. Zhang, B. Zhang, R. Liu, K. Gao, Y. Yu, Z. Lai, J. Zhang. Mater. Today Chem. 21, 100521 (2021). <u>https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100521</u>
- [14] A.P. Rubshtein, K. Gao, A.B. Vladimirov, S.A. Plotnikov, B. Zhang, J. Zhang. Surf. Coat. Technol. 377 124912 (2019). <u>https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124912</u>

Проблема расчета оптических констант подложек на основе кристалла сапфира

В. А. Смольянинов, О. Ф. Просовский, Ю. О. Просовский, А. Ю. Буднев, А. Н. Исамов

АО ОНПП «Технология им. А.Г. Ромашина», г. Обнинск

E-mail: sv_undisputed@mail.ru

Аннотация. Было рассмотрено прохождение излучения через кристаллы. Рассмотрено явление двойного лучепреломления в кристаллах, а также выявлены проблемы, возникающие в процессе расчета оптических констант подложек на основе кристаллов. Были проведены измерения подложек под разными углами, с целью анализа явления двойного лучепреломления при пропускании или отражения излучения от подложки. Был определен оптимальный метод расчета оптических констант, позволяющий нивелировать явление двойного лучепреломления в подложках на основе кристаллов.

1. Введение

Свет — это волна электромагнитного излучения, то есть возмущение электрического и магнитного полей, которое перемещается в пространстве.

Как любые электромагнитные волны, световая волна может быть описана с помощью вектора напряжённости электрического поля (E) и вектора магнитной индукции магнитного поля волны (B). Однако при взаимодействии света с веществом, основное значение уделяется электрической составляющей поля волны, которая оказывает влияние на электроны атомов вещества. Таким образом, световая волна описываются следующим уравнением (формула 1):

$$E = E_0 \cos(\omega t - kr + \varphi) \tag{1}$$

где E_0 – модуль амплитуды напряжённости, ω – циклическая частота, k – волновое число для данной волны ($k = 2\pi/\lambda$, где λ – длина волны), r – расстояние от источника света вдоль направления распространения волны, φ - начальная фаза.

В рамках данного исследования речь пойдёт о монохроматическом свете, то есть о гармонической волне с определённой частотой и длиной волны.

2. Поляризация света

Электромагнитная волна — поперечная волна. Это означает, что её электрическое поле (E) колеблется перпендикулярно направлению распространения волны. Если электрическое поле в любой точке имеет одинаковое направление, можно сказать, что волна поляризована. Таким образом, поляризация света описывает направление колебаний вектора электрического поля.

Поляризованная волна (от англ. polarized wave) — волна, электрическое поле которой колеблется в одной плоскости. Пример поляризованной волны показан на рисунке 1.



Рис. 1. Поляризованная световая волна

При падении на плоскую границу различают две поляризации света. s-поляризация — такой тип поляризация света, для которого вектор напряжённости электрического поля электромагнитной волны перпендикулярен плоскости падения (то есть плоскости, в которой лежат и падающий, и отражённый лучи); p-поляризация — тип поляризации света, для которого вектор напряжённости электрического поля лежит в плоскости падения. Случаи s- и p-поляризации представлены на рисунках 2 и 3 соответственно[1].



Для s-поляризации векторы напряжённости электрического поля направлены перпендикулярно плоскости распространения лучей.

Рис. 2. Отражение и преломление при поляризации, перпендикулярной плоскости падения



Падающая, отражённая и преломлённая волны находятся на границе раздела двух сред. Красным цветом обозначены направления векторов напряжённости электрического поля.

Рис. 3. Отражение и преломление при поляризации, параллельной плоскости падения

3. Прохождение света через кристалл

В настоящее время расчёт оптических покрытий производится как для подложек из изотропных, так и анизотропных материалов [2]. Примером может послужить подложка из кристалла сапфира. Однако при использовании кристаллов целесообразно учесть ряд нюансов, затрудняющих расчёт оптических покрытий.

При прохождении через кристалл свет претерпевает двойное лучепреломление. Луч света, проходя через анизотропный кристалл, разделяется в нём на два луча (обыкновенный и необыкновенный), которые разделены в пространстве и линейно поляризованы во взаимно перпендикулярных плоскостях (рисунок 4). Величина пространственного разделения зависит от взаимного расположения кристалла и направления распространения света, причём в одном направлении распространения света двойного лучепреломления не наблюдается.



Рис. 4. Явление двойного лучепреломления

Ось в кристалле, вдоль которой распространение света не претерпевает двойного лучепреломления называется главной оптической осью [3]. Главная оптическая плоскость проходит через главную оптическую ось кристалла и волновую нормаль падающего света. Обыкновенный луч поляризован перпендикулярно главной оптической оси и характеризуется вектором E_0 , в то время как поляризация необыкновенного луча перпендикулярна плоскости поляризации обыкновенного и характеризуется вектором E_e . При падении на кристалл естественного света интенсивность обыкновенного и необыкновенного луча одинакова.

Интенсивность обыкновенного и необыкновенного лучей зависит от угла α между плоскостью колебаний в падающем луче и главной оптической плоскостью кристалла. Разложив амплитуду падающей волны (A_0) по направлениям вдоль и поперёк главной оси (формула 2), получим интенсивность обыкновенного и необыкновенного лучей (формула 3):

$$\begin{cases} E_o = A_o \sin \alpha \\ E_e = A_e \cos \alpha \end{cases}$$
(2)

$$\begin{cases} I_o = I_o \sin \alpha \\ I_e = I_o \cos \alpha \end{cases}$$
(3)

Тогда отношение интенсивностей для обыкновенного и необыкновенного лучей будет выглядеть следующим образом (формула 4):

$$\frac{I_o}{I_e} = \frac{I_o \sin^2 \alpha}{I_o \cos^2 \alpha} = \tan^2 \alpha \tag{4}$$

Необычное поведения света коррелирует с различными показателями преломления кристалла для распространения обыкновенного (света одной поляризации) и необыкновенного (света другой поляризации) лучей.

Как известно, показатель преломления кристалла зависит от направления поляризации света. Согласно формулам Френеля [4], коэффициенты пропускания и отражения рассчитываются по формулам (5-8) (общий случай):

$$r_{\rm s} = \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \tag{5}$$

$$t_s = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \tag{6}$$

$$r_p = \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \tag{7}$$

$$t_p = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \tag{8}$$

где n_1 – показатель преломления среды, из которой падает световая волна; n_2 – показатель преломления среды, в которую проходит световая волна; θ_i – угол падения; θ_t – угол преломления.

Известно, что сапфир – анизотропный, одноосный, отрицательный кристалл. Показатель преломления для обыкновенного луча лежит в диапазоне $1,768 < n_o < 1,772$, а для необыкновенного луча – $1,760 < n_e < 1,764$. При разных показателях преломления получатся разные коэффициенты пропускания, что, в свою очередь, затрудняет грамотный расчёт оптических констант и последующего оптического покрытия для подложек на основе кристаллов.

4. Эксперимент. Обсуждение результатов

В рамках эксперимента в нашей лаборатории были произведены измерения спектров пропускания и отражения для разных углов расположения сапфировой подложки (рисунки 5-6). Плоскость вращения подложки была перпендикулярна плоскости прохождения оптического излучения (рисунок 7).



Рис. 7. Схема измерения подложки



Рис. 5. Результат измерения коэффициента пропускания (Т) для четырёх положений сапфировой подложки



Рис. 6. Результат измерения коэффициента отражения (R) для четырёх положений сапфировой подложки

Как можно видеть из рисунков 5-6, различие коэффициентов пропускания при различных углах расположении сапфировой подложки относительно проходящего излучения колеблется в пределах ± 2 -3%, что является значительным разбросом и приводит к некорректному расчёту оптических констант подложки. При измерении отражения разница составляет $\pm 0,5$ %, что на порядок меньше. Это вызвано тем, что интенсивность отражённого излучения, испытывающего двойное лучепреломление, существенно ниже (порядка 5% от падающего), чем при прохождении излучения через кристалл. Следовательно, вклад данного луча минимальный (что подтверждается экспериментальным исследованием) и двойным лучепреломлением фактически можно пренебречь.

5. Выводы

Таким образом, на основании данной работы можно сделать следующие выводы:

- При прохождении излучения через кристалл, луч света испытывает двойное лучепреломление, что приводит к появлению обыкновенного и необыкновенного лучей.
- Обыкновенный и необыкновенный лучи имеют различные показатели преломления, что приводит к различным коэффициентам пропускания при прохождении излучения через подложку, в случае поворота подложки в плоскости, перпендикулярной плоскости падения излучения.
- Свет, отражающийся от подложки практически не испытывает двойного лучепреломления; коэффициент отражения от подложки практически одинаков, независимо от наклона подложки вокруг оптической оси.

На основании всего ранее перечисленного следует, что расчёт оптических констант подложек на основе кристалла сапфира необходимо вести по отражению, ввиду пренебрежимо малого вклада двойного лучепреломления от отраженного излучения. При этом, ввиду малой толщины подложки сапфира (порядка 2мм), можно считать, что поглощение подложки отсутствует. Совокупность всех этих факторов позволяет качественно рассчитать оптические константы подложки и в дальнейшем обеспечить качественный расчёт многослойного оптического покрытия.

Литература

- [1] Джексон Дж. Классическая электродинамика. М.: «Мир», 1965.
- [2] Казак Н., Белый В., Курилкина С. ОПТИКА КРИСТАЛЛОВ // Наука и инновации. 2020. №8 (210).
- [3] Сивухин Д. В. Общий курс физики. Т. 4. Оптика. 3-е изд. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 792 с. ISBN 5-9221-0228-1.
- [4] Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1973. 720 с.

Влияние нагрева в разных средах на свойства нанопорошка фторида кальция

С. Ю. Соковнин^{1,2}, В. Г. Ильвес¹, М. А. Уймин^{2,3}

¹ ФГБУН Институт электрофизики УрО РАН, 620016, Екатеринбург, Россия ² Уральский федеральный университет, 620016, Екатеринбург, Россия ³ ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева, 620016, Екатеринбург, Россия

E-mail: sokovnin@iep.uran.ru

Аннотация. С помощью испарения импульсным электронным пучком в вакууме получены мезопористые нанопорошки CaF_2 с удельной поверхностью до 91.5 m²/g. Изучено влияние отжига в разных средах на эволюцию магнитных, и текстурных свойства наночастиц CaF_2 . Впервые обнаружено влияние среды отжига на удельную поверхность и намагниченность нанопорошков CaF_2 .

1. Введение

Нанопорошки (НП) обладают уникальными свойствами, связанными с размерным фактором, а также наличием других особенностей внутреннего строения, прежде всего с дефектностью структуры, составом и формой наночастиц. Особенно это относится к НП, полученным физическими методами – испарением лазером [1] или плазменным синтезом [2]. При этом из всех известных методов получения НП с использованием принципа «испарение – конденсация», метод испарения импульсным электронным пучком (PEBE) в вакууме позволяет получать НП с наибольшим числом дефектов различного вида [3].

Преимущество метода (PEBE) для получения фторидов заключаются в следующем. Процесс происходит в вакууме, что исключает реакцию пирогидролиза. Возможно получение как наноразмерных покрытий, так порошков различного состава, от простых до комплексных фторидов. Метод не требует опасных фторсодержащих прекурсоров. И наконец, обладает достаточной производительностью для получения нанопорошка в количестве, необходимом для проведения полного комплекса физико-химических исследований [4]. Удельная поверхность (SSA) при получении НП составляла 64.3 м²/г, а после нагрева до 200 °C увеличивалась до 88,7 м²/г. НП CaF₂ имел высокий объем межчастичных пор, который увеличивался после нагрева до 200 °C (с 0,25 до до 0.66 cm³/g), как и их диаметр (с 21 до 29 нм). Вышеуказанные текстурные свойства НП делают его привлекательным для использования для в направленной доставки лекарств.

Полученный НП показал ферромагнетизм при комнатной температуре (ФМКТ), который увеличился после отжига при 200 °С (с 0,045 до 0,06 emu/g) и после отжига при температуре 900 °С вернулся в исходное диамагнитное состояние [5]. В работе [5] показано, что ФМКТ наночастиц CaF₂ является их внутренним свойством и не вызван посторонними магнитными примесями 3*d* металлов и т. п. Сделан вывод, что за появление ФМКТ вероятно отвечают сложные, комплексные дефекты, которые трансформируются при отжиге и вызывают смещение красных пиков в спектрах импульсной катодолюминесценции в длинноволновую область спектра. В образовании магнитных дефектов (наиболее вероятно) вовлечены вакансии фтора и вакансии примесного кислорода, а также междоузельные ионы фтора. При этом DSC-TG анализ подтвердил наличие металлических НЧ Са в НП CaF₂, синтезированном в условиях вакуума, а образование НЧ CaO при отжиге подтверждено методами ФЛ и ИКЛ. Образование CaO отмечалось и при синтезе CaF₂ using a flame spray method [6].

Целью настоящей работы было исследование изменения свойств НП CaF₂ после отжига в разных газовых средах (воздух, вакуум, аргон).

2. Методика проведения эксперимента

Мезапористые нанокристалические порошки фторида кальция были получены методом РЕВЕ в вакууме [3]. Технология получения НП подробно описана в [7]. Отжиг НП в разных газовых средах (воздух, вакуум, аргон) проводили в муфельной печи ПМ-1400A (нагревательные элементы из SiC) с программным управлением и точностью задания температуры ± 1 °C (термопара типа S - платинородий-платиновая). С помощью вакуумного насоса внутри печи можно было создавать вакуум (5 кПа, датчик давления – YTN-60H, $\pm 3\%$) внутри, а затем закачивать выбранный газ. При отжиге в среде аргона (99,998%, ГОСТ 10157-79) давление было немного выше атмосферного (120 кПа). Скорость нагрева всех образцов составляла 20 °C/мин, затем проводился изотермический отжиг в течении 10 минут, после чего образцы охлаждались вместе с печью с той же скоростью до комнатной температуры. Далее все образцы НП до и после отжига при температурах 200, 400 и 900⁰C будут обозначаться как S0, S200, S400 и S900, соответственно. Образцы, отожженные на воздухе, обозначены в тесте статьи нижними индексами "Atm", в вакууме - "Vac", а в аргоне - "Ar".

Для исследования свойств НП применялись следующие диагностики. Анализатор TriStar 3000 V6.03 использовался для измерения ВЕТ методом текстурных свойств НП. Рентгенофазовый анализ (РФА) с использованием стандартных методик был выполнен на приборе Discover D8 с медным фильтром. Магнитные измерения проводились на весах Фарадея при комнатной температуре.

3. Обсуждение результатов

Изменение цвета НП CaF₂ при термическом отжиге центров окраски в диапазоне температуры от комнатной (RT) до 400 °C изучено в [7]. Показано, что сливовый цвет образца S0 после отжига при температуре 400° C (S400_{Atm}) изменился до белого, и почти сравнялся по яркости с эталонным микронным порошком, из которого изготавливалась мишень для испарения. Для образцов S200, отожженных в вакууме и аргоне, наблюдается та же картина. Результаты текстурного анализа НП CaF₂, отожженных в разных средах приведены в Табл.1. Все порошки, за исключением образцов S900, относятся к мезопористых порошкам, на что указывает гистерезис изотерм адсорбции-десорбции азота IV типа, при этом размер петли гистерезиса зависит от среды отжига: наименьшую площадь имеет образец отожженный в вакууме, а наибольшую - в аргоне. Возможно это следствие того, что при отжиге в вакууме поры теряют капиллярный конденсат и, кроме того, адсорбционная пленка на стенках пор утончается.

Из данных табл. 1 видно, что для всех образцов характерно снижение значения SSA при увеличении температуры отжига. При этом наибольшие значения SSA у образцов отожженных на воздухе, что говорит о существенном влиянии окислительных процессов при отжиге. Изменение SSA, отожженных в вакууме и аргоне, более быстрое в сравнении с образцами, отожженными на воздухе, что возможно это связано с их дегазацией при вакуумировании в печи перед отжигом. Однако, минимальную SSA при сохранении мезапористости (отжиг 400[°]C) показал образец S200_{Ar}, что неожиданно, учитывая, что образец имел максимальный объем пор. Объем межчастичных пор образцов при увеличении температуры отжига сначала заметно возрастал при нагревании до 400 °C (особенно в аргоне, ~1,7 раза), а зачем резко (на два порядка) падал после отжига при 900 °C (табл. 1).

РФА показал наличие трех кристаллических фаз во всех образцах CaF₂: флюоритной кубической и тетрагональной фазы CaF₂ и кубической CaO (Таблица 2). При этом, по данных РФА в образцах S0, S200 и S900, отожженных на воздухе, присутствовала только флюоритная фаза, а наличие CaO определялось по данным DSC-TG анализа [7].

Ofnapau	SSA (m ² /γ)			Vp	$V_{p-Total}$ (см ³ /г)			D _{влн} (нм)		
Образец	Atm	Vac	Ar	Atm	Vac	Ar	Atm	Vac	Ar	
SO		64,4			0,25			21		
S200	60,5	49,9	58,7	0,32	0,34	0,43	29	29	25,95	
S400	52,4	46,1	40,1	0,30	0,37	0,42	22,5	33,4	26,62	
S900	1,11	0,15	2,39	0,0025	-	0,0031	37	-	18,73	

Таблица 1. Текстурные свойства необлученных НП СаF₂.

Таблииа 2.	Относительное с	одержание к	ристаллических (фаз и с	реднее	значение	ОКР
					P		

Образец	СаF ₂ , куб	ическая	CaF ₂ , тетра	гональная	СаО, кубическая
	Содерж, %	ОКР, нм	Содерж, %	ОКР, нм	Содерж, %
S200Vac	93,26	51(2)	6,74	≈ 6	0
S400Vac*	94,46	56(3)	4,92	≈ 9	0,62
S900Vac**	89,51	>> 200	6,50	pprox 7	4,00
S200Ar	94,50	49(2)	5,50	pprox 7	0
S400Ar*	94,19	50(3)	5,11	≈ 6	0,70
S900Ar	94,21	4,91	5	pprox 7	0,88

«*» отмечены образцы, в которых присутствуют следы CaO (≈1%); «**» отмечен образец, в котором следы CaO>3%. ОКР - область когерентного рассеяния.

Результаты измерения магнитных свойств НП приведены на рис. 1. Из приведенных данных видно, что отжиг и облучение приводили к изменению намагниченности НП CaF₂, при этом важное значение имеели температура и среда предварительного отжига НП.



Рис. 1. Кривые удельной намагниченности НП СаF₂ при отжиге в вакууме (слева), аргоне и воздухе (внизу)

Как видно из рис. 2 (и ранее опубликованных данных [7]) отжиг на воздухе приводит к существенному росту намагниченности для образца S200_{Atm} и росту (или сохранению) намагниченности у S400_{Atm}. Хотя для разных партий НП имеются значительные отличия в абсолютном значении удельной намагниченности, в том числе S0 (до 3x раз: 0,044 и 0,012 emu/g для данного исследования и описанных в [7]), связанные с нестабильностью влияющих факторов при получении НП методом PEBE. При этом общие закономерности изменения сохраняются. Особенно интересно сохранение заметной намагниченности у образца S900_{Atm}, несмотря на то, что микронный порошок, из которого изготовлены мишени не имеет намагниченности.

Подобное поведение показали образцы отожженные в аргоне, с некоторыми отличиями: резким снижением намагниченности у образцов S200Ar (в 6 раз) и S400Ar (в 3 раза) и исчезновением намагниченности у образца S900_{Ar} в области магнитных полей >4 kOe.

Следовательно, появление ФМКТ в НП CaF_2 можно объяснить формированием структурных и радиационных дефектов в процессе синтеза НЧ. В массивном состоянии в кристаллах CaF_2 ионы кальция и фтора не обладают магнитным моментом, поскольку их электронные оболочки заполнены [7]. Отжиг на воздухе увеличивает, а в безвоздушных средах уменьшает ФМКТ.

Возможно, определяющими являются механизм окисления кластеров металлического кальция и образование оксидных оболочек из CaO на поверхности фторидных HЧ, которое наиболее эффективно проходит как при отжиге, так и при облучении НЧ на воздухе.

3. Заключение

Таким образом, впервые обнаружено влияние среды отжига на текстурные, фазовые и магнитные свойства НП СаF₂, полученных методом PEBE.

Благодарности

Авторы благодарны за помощь в проведении экспериментов студенту группы Фт-560301 УрФУ И. А. Ларину. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-19-00239.

Литература

- [1] Osipov V V, Lisenkov V V, Jatonov V V, Tikhonov E V 2018 Quant. Electron. 48 235-43
- [2] Grass R N, Stark W J 2005 Chem. Commun. 1767–69
- [3] Sokovnin S Y, Il'ves V G, Zuev M G 2016 Engineering of Nanobiomaterials: Applications of Nanobiomaterials V2 29–75
- [4] Sokovnin S Y, Il'ves V G, Zuev M G, Uimin M A 2018 J. Phys: Conf. Ser. 1115, 032092
- [5] Sokovnin S Y, Il'ves V G, Uimin M A 2019 J. Phys: Conf. Ser. 1281 012079
- [6] Grass R N, Stark W J Chem. Commun. 2005 1767e1769
- [7] Sokovnin S Y, Il'ves V G, Zuev M G, Uimin M A, Rähn M, Kozlova J and Sammelselg V Phys. of the Solid State 2019 61(11) 2200–2217

Влияние облучения импульсным электронным пучком на свойства нанопорошка фторида кальция

С. Ю. Соковнин^{1,2}, М. Е. Балезин¹, В. Г. Ильвес¹, М. А. Уймин^{2,3}

¹ ФГБУН Институт электрофизики УрО РАН, 620016, Екатеринбург, Россия ² Уральский федеральный университет, 620016, Екатеринбург, Россия ³ ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева, 620016, Екатеринбург, Россия

E-mail: sokovnin@iep.uran.ru

Аннотация. С помощью испарения импульсным электронным пучком в вакууме получены мезопористые нанопорошки CaF_2 с удельной поверхностью до 91.5 m²/g. Изучено влияние отжига и облучения релятивистским электронным пучком в разных средах на эволюцию магнитных, и текстурных свойства наночастиц CaF_2 . Впервые обнаружено совместное влияние среды отжига и облучения на удельную поверхность и намагниченность нанопорошков CaF_2 .

1. Введение

Эффективным механизмом воздействия на НП является облучение ускоренными электронами, при котором происходит изменения размера и структуры наночастиц, а следовательно, и их свойств. Исследование свойств НП фторида кальция, полученых методом испарения импульсным пучком (PEBE) в вакууме [1], после нагрева на воздухе (в температурном диапазоне 200–900 °C) и последующего облучения наносекундным электронным пучком [2] показало, что свойства НП CaF₂ существенно изменяются. Облучение приводит к существенному росту удельной поверхности (SSA) (> 1.5 раза) и изменению намагниченности НП CaF₂, при этом важное значение имеет температура предварительного отжига НП.

Целью настоящей работы было исследование изменения свойств НП CaF₂ после отжига в разных газовых средах (воздух, вакуум, аргон) и последующего облучения наносекундным релятивистским электронным пучком на импульсно периодическом ускорителе УРТ 1М [3].

2. Методика проведения эксперимента и обсуждение результатов

Технология получения НП подробно описана в [2]. Отжиг НП в разных газовых средах (воздух, вакуум, аргон) проводили в муфельной печи ПМ-1400А. С помощью вакуумного насоса внутри печи можно было создавать вакуум (5 кПа) внутри, а затем закачивать выбранный газ. Скорость нагрева всех образцов составляла 20 °С/мин, затем проводился изотермический отжиг в течении 10 минут, после чего образцы охлаждались вместе с печью с той же скоростью до комнатной температуры. Далее все образцы НП до и после отжига при температурах 200, 400 и 900⁰С будут обозначаться как S0, S200, S400 и S900, соответственно. Образцы, отожженные на воздухе, обозначены в тесте статьи нижними индексами "Atm", в вакууме - "Vac", а в аргоне - "Аr". Методика облучения и использованные диагностики НП подробно описаны в [2]

Изменение цвета НП CaF₂ при термическом отжиге центров окраски в диапазоне температуры от комнатной (RT) до 400 °C изучено в [2]. Показано, что исходный сливовый цвет образца S0 после отжига при температуре 400°C (S400_{Atm}) изменялся до белого, и был сравним по яркости с эталонным микронным порошком, из которого изготавливалась мишень для испарения. После отжига образцов S200 в вакууме и аргоне, наблюдалась подобная картина, при этом структура образцов отличалась. Однако, после облучения дозой 31,4 МГр НП снова приобретали фиолетовый цвет, как у исходного образца S0. Таким образом, при нагреве дефекты отжигались и НП приобретали белый цвет, а при последующем облучении электронами происходило восстановление металлического Са из решетки флюорита и образование дополнительных дефектов (например, различных анионных вакансий), и именно образование дефектов приводило к повторному окрашиванию в фиолетовый цвет облученных образцов, в том числе \$900.

Результаты текстурного анализа НП CaF₂, отожженных в разных средах и разных ПД приведены в табл.1. Все порошки, за исключением образцов S900, относились к мезопористых порошкам, на что указывал гистерезис на изотермах адсорбции-десорбции азота IV типа, при этом размер петли гистерезиса зависел от среды отжига. Облучение НП приводило к существенному росту SSA неотожженных образцов с последующим уменьшением SSA при отжиге по приблизительно одному сценарию во всех средах: монотонному уменьшению SSA облученных и необлученных дозой 31,5 МГр образцов , и резкому уменьшению SSA при дозе облучения 63 МГр. В любом случае, наблюдалось изменение зависимости от температуры отжига SSA после облучения дозой 63 МГр. Облучение НП приводило к росту объема межчастичных пор $V_{p-Total}$ (вдвое при 31,5 МГр), который при последующем отжиге практически не изменялся, и резкому уменьшению $V_{p-Total}$ у образца S900. Таким образом, текстурными свойствами НП CaF₂ можно направленно управлять не только температурным отжигом в разных средах, но и ПД.

Ofmanau	ПД,	S	SSA (м ² /г)			$V_{p-Total} (cm^3 / \Gamma)$			D _{влн} (нм)		
Образец	МГр	Atm	Vac	Ar	Atm	Vac	Ar	Atm	Vac	Ar	
S0	0		64,4			0,25			21		
S200	0	60,5	49,9	58,7	0,32	0,34	0,43	29	29	25,95	
S400	0	52,4	46,1	40,1	0,30	0,37	0,42	22,5	33,4	26,62	
S900	0	1,11	0,15	2,39	0,0025	-	0,0031	37	-	18,73	
S0	31,5		79,8			0,52			27,9		
S200	31,5	77,1	71,8	65,4	0,51	0,59	0,54	27,2	36,4	40,2	
S400	31,5	70	65,5	42,3	0,51	0,43	0,35	26,3	34,6	60,3	
S900	31,5	-	0,82	1,45	-	0,007	-	-	55,2	-	
S0	63		91,5			0,46			25,2		
S200	63	45,9	25,1	38,0	0,44	0,39	0,19	28,5	24,0	18,8	
S400	63	25,6	9,77	16,2	0,46	0,40	0,11	26,3	25,2	21,5	
S900	63	2,22	0,17	0,53	0,004	-	-	35,2	-	-	

Таблица 1. Текстурные свойства НП СаF₂.при разных ПД

РФА показал наличие трех кристаллических фаз во всех образцах CaF₂: флюоритной кубической и тетрагональной фазы CaF₂ и кубической CaO (табл. 2). При этом, по данных РФА в образцах S0, S200 и S900, отожженных на воздухе, присутствовала только флюоритная фаза, а наличие CaO определялось по данным DSC-TG анализа [2].

В образцах концентрация CaO увеличивалась при увеличении температуры отжига вследствие окисления HЧ металлического Ca, которые образовывались в HП CaF₂ на стадии синтеза, и адсорбции паров воды и CO₂ из окружающей атмосферы при хранении нанофторида. В случае облученных образцов концентрация CaO изменялась незначительно относительно образца S0. Возможно это связано с окислением остаточного кальция продуктами радиолиза воздуха при облучении. При температуре отжига 900 °C происходило заметно сужение рентгеновских пиков, что свидетельствовало о значительном увеличении размера HЧ и усилении степени кристалличности порошка, а также, указывало на доминирующую роль примесной фазы CaO, с кубическим типом решетки.

Результаты измерения магнитных свойств НП показаны на рис. 1. Из приведенных данных видно, что отжиг и облучение приводили к изменению намагниченности НП CaF₂, при этом важное значение имели температура и среда предварительного отжига НП.

Как видно из рис. 1 (и ранее опубликованных данных [2]) отжиг на воздухе приводил к существенному увеличению намагниченности образца S200_{Atm} и увеличению (или сохранению) намагниченности образца S400_{Atm}. Наблюдались значительные отличия в показателях удельной намагниченности для разных партий НП, в том числе для образца S0 (до 3х раз: от 0,044 и до 0,012 emu/g для данного исследования и данных [2]), вероятно связанные с нестабильностью некоторых параметров при получении НП методом PEBE. Отметим, что микронный порошок, из которого изготавливались мишени не имел ферромагнитного отклика.

Ofnorous	СаF ₂ , кубі	ическая	CaF ₂ , тетраг	СаО, кубическая	
Образец	Содерж, %	ОКР, нм	Содерж, %	ОКР, нм	Содерж, %
			0 МГр		
S200Vac	93,26	51(2)	6,74	≈ 6	0
S400Vac*	94,46	56(3)	4,92	≈ 9	0,62
S900Vac**	89,51	>> 200	6,50	pprox 7	4,00
S200Ar	94,50	49(2)	5,50	pprox 7	0
S400Ar*	94,19	50(3)	5,11	≈ 6	0,70
S900Ar	94,21	4,91	5	pprox 7	0,88
			63 МГр		
S200Vac*	93,34	36(2)	5,56	≈ 6	1,10
S400Vac*	92,69	38(2)	6,48	≈6	0,82
S900Vac*	93,83	≈ 350	4,83	≈ 9	1,34
S200Ar*	93,05	37(3)	5,81	≈9	1,14
S400Ar*	95,08	38(3)	3,89	≈ 10	1,02
S900Ar	94,96	≈290	5,04	≈10	0
S0*	93,69	51(3)	5,67	≈7	0,64

Таблица 2. Относительное содержание кристаллических фаз и среднее значение ОКР

«*» отмечены образцы, в которых присутствуют следы CaO (≈1%); «**» отмечен образец, в котором следы CaO>3%. ОКР - область когерентного рассеяния.

Отожженные на воздухе образцы НП S200_{Atm} и S400_{Atm} после облучения на воздухе практически сохраняли свою намагниченность с незначительными изменениями, а намагниченность образца S900_{Atm} резко (почти в 3 раза) увеличивалась. Намагниченность отожженных в вакууме образцов после облучения на воздухе (63 МГр) либо сохранялась с небольшими изменениями (S200_{Vac}), либо увеличивалась до 1.5 раз для образца S400_{Vac}. При этом, намагниченность образца S900_{Vac} полностью исчезала, как у микронного порошка. Отожженные в аргоне образцы НП S200_{Ar} и S400_{Ar} после облучения на воздухе (63 МГр) практически сохраняли свою намагниченность с небольшими изменениями, а намагниченность образца S900_{Ar} исчезла в магнитном поле > 7 kOe.

Таким образом, при облучении на воздухе (63 МГр) намагниченность отожженных при разной температуре НП сохранялась, при этом предварительный отжиг в разных средах существенно влиял на результат облучения. Это влияние было наиболее заметно на образцах S900: после отжига на воздухе ферромагнетизм сохранялся, отжиг в аргоне приводил к исчезновению ферромагнитного отклика в поле > 8 kOe, отжиг в вакууме приводил к полной потере намагниченности. При этом, на показатели намагниченности могут оказывать влияние ряд различных факторов: испарение воды из мезопор НП, десорбция примесных соединений (карбоната и гидроксида кальция) с поверхности НЧ, окисление наночастиц металлического кальция и изменение концентрации и степени кластеризации центров окраски под воздействием нагревания и облучения.

Следовательно, появление ФМКТ в НП CaF_2 можно объяснить формированием структурных и радиационных дефектов в процессе синтеза НЧ. В массивном состоянии в кристаллах CaF_2 ионы кальция и фтора не обладают магнитным моментом, поскольку их электронные оболочки заполнены [2]. Отжиг на воздухе увеличивает, а в безвоздушных средах уменьшает ФМКТ. Подобным же воздействием обладает и облучение релятивистскими электронами. Возможно, определяющими являются механизм окисления кластеров металлического кальция и образование оксидных оболочек из CaO на поверхности фторидных HЧ, которое наиболее эффективно проходит как при отжиге, так и при облучении HЧ на воздухе.



Рис. 1. Кривые удельной намагниченности облученных (63 МГр) НП СаF₂ при отжиге в вакууме (слева), аргоне (справа) и воздухе (внизу).

3. Заключение

Таким образом, впервые обнаружено влияние среды отжига и ПД облучения электронным пучком на текстурные, фазовые и магнитные свойства НП CaF₂, полученных методом PEBE.

Благодарности

Авторы благодарны за помощь в проведении экспериментов студенту группы Фт-560301 УрФУ И. А. Ларину. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-19-00239.

Литература

- Sokovnin S Y, Il'ves V G, Zuev M G 2016 Engineering of Nanobiomaterials: Applications of Nanobiomaterials V2 29–75
- [2] Il'ves V G, Sokovnin S Y, , Zuev M G, Uimin M A, Rähn M, Kozlova J and Sammelselg V 2019 Phys. of the Solid State 61(11) 2200–17
- [3] Sokovnin S Y, Balezin M E 2018 Rad. Phys. and Chem. 144 265 270

Особенности получения фотокаталитических тонких плёнок TiO₂ методом магнетронного распыления

Н. И. Сушенцов, Д. Е. Шашин, Е. В. Михеева, А. Д. Дьячков

Поволжский государственный технологический университет «ПГТУ», 424000, Йошкар-Ола, Российская Федерация

E-mail: ShashinDE@volgatech.net

Аннотация. Данная статья посвящена получению фотокаталитических тонких плёнок диоксида титана методом магнетронного распыления. Были получены серии плёнок TiO₂ при варьировании соотношения газов в рабочей смеси и при изменении времени напыления. Проведено исследование фотокаталитических и оптических свойств образцов и приведены полученные результаты.

1. Введение

В настоящее время большое внимание уделяется технологиям формирования плёнок оксидов металлов с целью создания устройств для очистки воздуха и поверхности от органических загрязнений [1, 2]. Большинство из этих применений базируется на фотовозбуждаемых процессах. В этой области из плёнок оксидов металлов наибольший интерес вызывают плёнки оксида титана. TiO₂ из-за его высоких фотокаталитических свойств применяют для разложения органически сложных соединений, наиболее оптимальным способом получения, которых является магнетронное распыление. На формирование структуры тонких плёнок влияют многие параметры, одними из которых является время формирования и соотношение газов рабочей смеси. Поэтому в качестве цели проведения исследований имеет смысл изучение влияния времени формирования плёнки и влияния соотношения аргона и кислорода на оптические и фотокаталитические свойства TiO₂.

Целью работы является изучение фотокаталитической активности плёнок TiO₂ в зависимости от толщины пленки и соотношения кислорода и аргона в рабочей смеси. Для достижения цели решались следующие задачи:

1) сформировать серию плёнок TiO₂ методом реактивного магнетронного распыления при различных соотношениях кислорода и аргона в вакуумной камере;

2) сформировать серию плёнок TiO₂ методом реактивного магнетронного распыления с различным временем формирования;

3) изучить фотокаталитическую активность полученных плёнок под действием УФ-излучения.

2. Изменение состава газовой смеси

Формирование серии тонких плёнок TiO_2 проводилось на модернизированной под магнетронное распыление вакуумной установке УВН–71ПЗ. Вакуумная установка работает в диапазоне давлений от 60 до 10^{-5} Па [3, 4]. Для формирования экспериментальной серии плёнок TiO_2 использовался кислород и аргон чистотой 99,9 %.

В ходе экспериментального напыления было синтезировано шесть вариантов плёнок TiO_2 при следующих технологических параметрах. Общие при напылении образцов параметры: 1. время напыления – 10 мин, 2. давление – 1 Па, 3. темп. подложки – 100 С°, 4. ток на мишени – 1 А. Отличались же такие параметры, как состав газ. смеси (Ar/O₂) – 90%/10%, 85%/15%, 80%/20%, 75%/25%, 70%/30% и 65%/35%; скорость напыления – 51,2; 50,8; 50,6; 50,8; 49,5 и 49

нм/мин соответственно для 1, 2, 3, 4, 5 и 6 образцов. В качестве подложек использовалось кварцевое стекло КВ–1 размерами 60 × 48 × 2 мм, полностью прозрачное для излучения в диапазоне длин волн 190 – 1100 нм.

Образцов были исследованы с помощью спектрофотометра СФ–2000 в диапазоне длин волн 190 – 1100 нм. По спектрам пропускания, представленным на рисунке 1, была определена толщина каждой плёнки согласно методике, подробно описанной в [5, 6]. Эти значения равняются 512, 508, 506, 508, 495 и 490 нм для образцов с 1 по 6 соответственно.



Рис. 1. Зависимости процента пропускания от длины волны: T_0 – чистое стекло; T_1 – 90%/10%; T_2 – 85%/15%; T_3 – 80%/20%; T_4 – 75%/25%; T_5 – 70%/30%; T_6 – 65%/35%

По данным, представленным на рисунке 1, видно, что все плёнки демонстрируют максимумы пропускания в видимом диапазоне 400 – 1100 нм, близкие к пропусканию чистой подложки T₀, однако прослеживается некоторое падение пропускания плёнок с уменьшением концентрации кислорода в рабочей смеси у плёнки T₁. Высокое пропускание и наличие явных интерференционных минимумов и максимумов говорит о малом поглощении и высоком структурном совершенстве полученных плёнок.

Для регистрации фотокаталитических свойств полученных образцов применялся метод, основанный на увеличении процента пропускания раствора органического красителя вследствие его разложения под действием фотокаталитических плёнок TiO₂. В качестве органического красителя применялся 1 %-ный раствор метиленового синего ($C_{16}H_{18}ClN_3S$), разлагающегося под действием фотокатализа. В случае разложения метиленового синего процент пропускания раствора возрастает. На каждую плёнку наносился 0,5 см³ раствора. После этого образцы плёнок были помещены в камеру, оснащённую ртутно-кварцевым излучателем ОРК-21М1 ($\lambda = 240-320$ нм), облучение проводилось на расстоянии от источника до облучаемой поверхности 50 см, при таких условиях облучённость поверхности плёнки составляла не менее 3 Вт/м².

Регистрация изменения процента пропускания метиленового синего проводилась с помощью сравнения пропускания образцов плёнок с нанесённым красителем до и после УФоблучения плёнок на спектрофотометре СФ – 2000. Результаты среднего процента пропускания для 6 образцов следующие: 1. 41% до облучения и 49% после; 2. 39% и 52%; 3. 39% и 54%; 4. 42% и 56%; 5. 40% и 65%; 6. 39% и 56%. Сравнение показало, что пропускание метиленового синего, подвергшегося УФ-засветке на поверхности подложки без плёнки TiO₂, осталось идентичным первоначальному, а на поверхности с плёнкой оксида титана увеличилось на 8–25 %, что является более высоким показателем, чем в [7], что свидетельствует о разложении метиленового синего и подтверждает наличие фотокаталитических свойств исследованных плёнок.

По данным видно, что по мере возрастания содержания кислорода в рабочей смеси процент пропускания увеличивается, что означает увеличение фотокаталитической активности плёнок TiO₂, однако это увеличение продолжается до концентрации 70 % Ar +30 % O₂. Это можно объ-

яснить тем, что при достаточном количестве кислорода плёнка становится более шероховатой и пористой, и это положительно сказывается на фотокаталитической активности, ввиду значительного увеличения площади поверхности, контактируемой с разлагаемым веществом.

3. Изменение времени напыления

Формирование серии тонких плёнок TiO₂ проводилось на модернизированной под магнетронное распыление вакуумной установке УВН–71ПЗ [3, 4]. Для формирования экспериментальной серии плёнок TiO₂ использовался кислород и аргон чистотой 99,9 %.

В ходе экспериментального напыления было получено три варианта тонкой плёнки TiO₂ на подложках–стеклах KB-1 с размерами 60 × 48 × 2 мм.

Общими при напылении образцов являются следующие технологические параметры: 1. состав газ. смеси (Ar/O₂) – 60%/40%, 2. давление – 1 Па, 3. темп. подложки – 100 С°, 4. ток на мишени – 1 А. Отличались же такие параметры, как время напыления – 5, 10 и 15 мин; скорость напыления – 33,66, 31,42 и 26,47 нм/мин соответственно для 1, 2 и 3 образцов.

После формирования и выгрузки образцов плёнки были исследованы с помощью спектрофотометра СФ–2000 в диапазоне длин волн 190 – 1 100 нм. Спектры пропускания представлены на рисунке 2.



Рис. 2. Зависимость процента пропускания от длины волны: 1 – стеклянная подложка; 2 – 5мин.; 3 – 10 мин.; 4 – 15 мин

По представленным выше графикам пропускания видно, что область пропускания полученных пленок варьируется в пределах 20 %. Для графиков 3 и 4 область пропускания находится в видимом диапазоне от 330 до 1100 нм. Также видно, что со временем напыления растет толщина, а, следовательно, и количество интерференционных пиков. График под номером 2 выделяется отсутствием минимумов и максимумов интерференции, ввиду малой толщины пленки (168 нм).

Также по данным спектрам были рассчитаны средние значения оптических показателей. Показатель преломления: 5 мин – 1,833, 10 мин – 2,209, 15 мин – 2,077. Коэффициент поглощения: 5 мин – 0,163, 10 мин – 0,119, 15 мин – 0,128. Так же, по методике, представленной в [5, 6], были получены следующие значения толщины для каждого образца: 5 мин – 168,31 нм, 10 мин – 314,22, 15 мин – 397,04.

Для исследования фотокаталитических свойств применялся метод, основанный на разложении раствора органического красителя под действием УФ-излучения на плёнках TiO₂. На плёнки наносилось 0,5 см³ 0,5 %-нного раствора метиленового синего (C₁₆H₁₈ClN₃S), разлагающегося под действием фотокатализа. Облучение проводилось под ртутным излучателем ДРБ-8-1 (λ = 205–315 нм) на расстоянии до поверхности равном 5 см. Визуальное наблюдение показало частичное разложение красителя со временем 76, 44 и 47 мин для 1, 2 и 3 образца соответственно до полного исчезновения водной основы. На 1 образце пленки процесс разложения был длительнее, чем на остальных, тем не менее, ввиду его более совершенной структуры, разложился более значительный объём красителя (до 40% против 15% и 20% соответственно).

4. Выводы

Методом реактивного магнетронного распыления на модернизированной установке УВН–71П3 были сформирована серия плёнок TiO_2 при различных соотношениях аргона и кислорода в камере и при различном времени напыления соответственно. Данные образцы демонстрирует высокое пропускание и наличие явных интерференционных минимумов и максимумов в исследуемом диапазоне. Плёнки обладают высокими фотокаталитическими свойствами, сравнение средних значений пропускания образцов плёнок с нанесённым красителем до и после УФ облучения показало, что пропускание подложки без плёнки TiO_2 осталось идентичным первоначальному значению, а на поверхности с плёнкой оксида титана увеличилось на 8 - 25 %.

Так же методом реактивного магнетронного распыления на модернизированной установке УВН–71ПЗ была сформирована серия образцов с разным временем напыления, которая обладает неплохим уровнем поглощения и малым количеством интерференционных пиков. Пленки обладают неплохими оптическими показателями, но среди них выделяется структура со временем напыления 5 мин, обладающая более совершенным строением и, вследствие малой толщины, отсутствием интерференционной картины.

В ходе проведения первого эксперимента выявлено, что по мере возрастания содержания кислорода в рабочей смеси процент пропускания увеличивается, что означает увеличение фотокаталитической активности плёнок TiO_2 , однако это увеличение стоит продолжать до концентрации кислорода не более 30 %, так как обратное не приводит к увеличению фотокаталитических свойств и повышает количество кристаллических дефектов в формируемой плёнке. Второй эксперимент показал, частичное разложение красителя со временем 76, 44 и 47 мин для 1, 2 и 3 образца соответственно до полного исчезновения водной основы; при этом на 1 образце пленки процесс разложения был длительнее, чем на остальных, тем не менее, ввиду его более совершенной структуры и достаточной степени шероховатости, разложился больший объём красителя (до 40% против 15% и 20% соответственно). Это говорит в пользу малого времени напыления, что положительно влияет на совершенство строения.

Литература

- [1] Vahl A, Veziroglu S B 2019 Materials 12 2–18
- [2] Wong M S 2006 Thin Solid Films **494** 244–49
- [3] Shashin D E, Sushentsov N I 2019 Journal of Physics: Conference Series 1313 012049
- [4] Shashin D E, Sushentsov N I 2021 Journal of Physics: Conference Series 2059 012022
- [5] Ye W, Fang K 2020 Surface Engineering **36** 49-54
- [6] Zhang P, Wang L 2021 Physica status solid applications and materials science **218** 1–5
- [7] Ben Jemaa I, Chaabouni F, Ranguis A 2020 Journal of Alloys and Compounds 825 2–9

Вакуумная дистилляция цинка из полиметаллического концентрата, полученного при переработке бытовых отходов

С. А. Требухов¹, В. Н. Володин¹, О. В. Уланова², А. В. Ниценко¹, Н. М. Бурабаева¹

¹ Satbayev University, Институт металлургии и обогащения, 050010, г. Алматы, Республика Казахстан

² Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074,

г. Иркутск, Российская Федерация

Аннотация. При поиске рациональной технологии извлечения цветных металлов из полиметаллического концентрата, полученного при переработке бытовых отходов, опробован процесс дистилляции летучих составляющих при 800 - 1000 °C и понижении давления от 101 до 0,13 кПа с получением чернового цинка. Концентрат с преобладающим содержанием цинка и меди представлен смесью цинковых, латунных и медных гранул размером до 10 - 12 мм. Цинк при дистилляции более чем на 98 % извлекается в конденсат при содержании в нем более 97 % Zn. Попутно в конденсат более чем на 90 % извлекается и свинец. При совместной конденсации паров свинца и цинка в жидкую фазу возможно разделение металлов вследствие расслаивания. Остаток от дистилляции, где концентрируется 95 – 98 % меди, представляет собой спекшуюся массу из-за наличия тугоплавких оболочек на цинковых гранулах. Содержание элементов в оболочке гранул колеблется в пределах, масс. %: цинка – $0.08 \div 6.32$; меди – $6.81 \div 56.84$; алюминия – $12.21 \div 52.44$; железа – $0.30 \div 0.43$; локально свинца – 18.52; кислорода – 17.88; магния – 0.72. Остаток после дистилляции цинка может быть переработан плавкой под слоем флюса с получением черновой меди.

Утилизации твердых бытовых отходов к настоящему времени приняла масштаб мировой проблемы [1-4]. Одним из основных способов переработки отходов после предварительной сортировки является сжигание отходов, при котором около 20% от всего объёма остается на дне печи в виде шлака, при этом 10 % шлака состоит из металлов, в том числе около 8% - чёрные металлы, остальные 2-3% - цветные металлы [5]. Существующие технологии позволяют разделять шлаки на концентраты черного и цветных металлов, при этом концентрат цветных металлов, направляется на переработку в виде вторичного сырья [6]. Однако, до настоящего времени нет рациональной схемы извлечения цветных металлов, например, цинка. Исходя из сложившейся практики, преобладающим способом извлечения цинка являются гидрометаллургические схемы [7]. Организация таких технологических операций требует значительных капитальных затрат и, с учетом относительно небольшого количества исходного вторичного цинксодержащего сырья, экономически не целесообразна. Приемов пирометаллургической переработки малотоннажных (1000 – 1200 т/год) объемов авторам не известно.

В качестве объекта исследования использован гранулированный коллективный концентрат цветных металлов от переработки бытовых отходов. С использованием волнодисперсионного комбинированного спектрометра Axios «PANalyical» проба коллективного концентрата была разделена на три части по цветовому признаку. Выход массовых долей материала пепельносерого цвета (цинковая фракция) составил 15,4 %, бледно-желтого цвета (латунная фракция) – 59,3 %, буро-красного цвета (медная фракция) – 25,3 %.

Гранулы цинковой фракции представлены преобладающей фазой цинка с включениями по границам зерен. Кристаллы содержат в своем составе 78.08÷93.90 масс. % цинка и примеси, масс. %: меди – 0.68÷0.89; кислорода 3.36÷5.33; алюминия 3.36÷5.3; углерода -8.01÷19.93. Хи-мический состав гранул и включений локально не однороден. Включения представляли собой

образования на основе цинка и содержали, масс. %: цинка – 67.75÷83.91; алюминия 14.85÷21.44; кислорода – 6.38÷15.56; меди – 0.48÷0.55.

	Содержание элементов, масс. %						
Элементы	Цинковая	Латунная	Медная	Расчётное			
	фракция	фракция	фракция	в концентрате			
Zn	93,75	33,66	0,94	34,63			
Cu	0,82	63,44	95,80	61,98			
Pb		1,75	0,32	1,12			
Al	4,58	0,13	0,53	0,92			
Sn		0,40	0,79	0,44			
Ni	$3 \cdot 10^{-2}$	0,30	0,14	0,22			
Fe	$4 \cdot 10^{-2}$	0,14	0,10	0,11			
Bi			0,30	7,6.10-2			

Таблица 1. Содержание основных элементов концентрата, разделённого на фракции по цветовому признаку, и среднее в исходном концентрате

Гранулы латунной фракции представляли собой твердый раствор цинка в меди с округлыми включениями на основе свинца. Элементный состав твердого раствора изменялся в пределах, масс. %: меди – 38.57÷63.94; цинка – 21.18÷36.31; углерода – 11.00÷20.33; свинца – 2,11÷2.55; в отдельных анализах: алюминия – 4.39; железа – 0.5. Включения на основе свинца имели в своем составе, масс. %: свинца – 71.57÷76.48; углерода – 11.32÷13.48; кислорода – 4.42÷6.02; меди – 3.74÷7.27; цинка – 3.01÷5.00. Медная фракция представлена элементной медью с волосовидными включениями, содержащими, масс. %: меди – 50.23÷84.06; углерода – 5.84÷27.78; кислорода – 8.42÷16.15; серы – 0.75÷0.82; в некоторых анализах: цинка – 2.62; алюминия – 1.58; железа – 0.90.

Следует отметить весьма неравномерное распределение металлов даже в составе одной гранулы в каждой из фракций, выделенных по цветовому признаку.

Эксперименты по дистилляции цинка выполнены отдельно из цинковой и латунной фракций концентрата. Дистилляцию цинка проводили при температуре 800-1000 °C и разрежении в конце процесса 0.13 кПа в течение 1 ч в ретортной тигельной печи с четырех секционным конденсатором. Температура конденсации понижалась от таковой в испарителе до 200-300 °C в четвертой секции конденсатора.

Установлено, что цинк из цинковых и латунных гранул при 900 – 1000 °С удаляется достаточно полно. Остатки цинковых гранул после термообработки и испарения цинка сохраняют форму в виде оболочки, толщина которой уменьшается по мере повышения температуры дистилляционного процесса (рис. 1).



Рис. 1. Цинковая гранула после испарения цинка в вакууме при 800 °С

Содержание элементов в оболочке гранул колеблется в пределах, масс. %: цинка – 0.08÷6.32; меди – 6.81÷56.84; алюминия – 12.21÷52.44; железа – 0.30÷0.43; локально свинца – 18.52; кис-

лорода – 17.88; магния – 0.72.

При отгонке цинка из латунной фракции гранулы изменяют цвет от желтого к бурокрасному (меди) по мере уменьшения содержания цинка в них (рис. 2.) Концентрация цинка в латунных гранулах после дистилляции при 1000°С не превышала 7 масс. %.

Размеры и состав гранул медной фракции при термо-вакуумной обработке не претерпевали изменений.



a) б) *Рис. 2.* Латунные гранулы после испарения цинка при температуре, °C: а – 800 (цвет желтый); б – 1000 (цвет буро-красный)

Технологические эксперименты выполнены с коллективным концентратом. Вес садки колебался в пределах 600 – 800 г. Усредненные составы объединенных цинковых конденсатов и остатков от нескольких плавок, полученные при температурах дистилляции 800-1000 °C, приведен в табл. 2.

	Содержание элементов, масс. %:									
Элементы	в конденсате при температуре дистилляции, °С:			в остатке при температуре ди- стилляции, °С:						
	800	900	1000	800	900	1000				
Zn	97,24	97,89	97,75	0,27	0,08	0,07				
Cu	0,38	0,04	0,18	93,37	94,06	96,42				
Pb	0,99	1,09	1,22	0,24	0,02	0,29				
Ni	0,02	0,04	0,02	1,21	1,04	0,55				
Cr	0,02	_	—	0,39	0,30	0,05				
Ag	—	_	0,27	0,48	0,13	0,04				
S	0,02	0,04	0,02	0,05	0,04	0,06				
Fe	0,04	_	0,04	2,61	2,45	0,72				
Mg	0,12	0,13	0,14	0,04	0,03	0,03				
Mn	_	_	_	0,15	0,17	0,07				
Al	0,08	0,09	0,18	0,34	0,95	0,69				
Sn	0,02	_	_	0,60	0,56	0,77				

Таблица 2. Содержание металлов в усредненных пробах цинкового конденсата и остатка от дистилляции

Цинк достаточно полно переходит в конденсат при содержании в нем более 97 % основного металла и представляет собой черновой цинк Основными примесями в конденсате являются свинец и магний, концентрация которых незначительно увеличивается с 0,99 до 1,22 % и с 0,12 до 0,14 % (соответственно) при повышении температуры дистилляционного процесса. Причем,
свинец испаряется после отгонки основной массы цинка и конденсируется в узком интервале температур. Конденсат в этой зоне содержит до 84,9 % свинца, до 12,8 % цинка, до 0,55 % кальция. Заметное количество меди и серебра и других мало летучих металлов (Ni, Fe, Al, Sn) в пробах конденсата обусловлено увлечением их интенсивным потоком пара цинка на начальной стадии процесса дистилляции.

Остаток от дистилляции представляет собой полу спекшуюся массу, содержащую до 96,42 % меди, где сконцентрированы никель, хром, серебро, железо, марганец, алюминий, олово и другие нелетучие металлы, присутствующие в исходном концентрате.

В результате анализа полученных данных представляется целесообразной отгонка цинка и свинца при температуре более 900 °C с понижением давления от атмосферного до форвакуума, совместная их конденсация в жидкую фазу и последующее разделение цинка и свинца вследствие расслаивания.

Для остатка от дистилляции предпочтительной является плавка под слоем флюса на черновую медь и последующее рафинирование электролизом [8,9].

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант АР 08855494).

Литература

- [1] Guerrero L A, Maas G, Hogland W 2013 Solid waste management challenges for cities in developing countries // Waste Management. Vol. 33, Iss. 1. p.220-32. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.09.008 (in Eng.)
- Hoornweg D, Hoornweg D, Bhada-Tata P, Kennedy C, Peak Waste: When Is It Likely to Occur? // Journal of Industrial Ecology. Vol. 19, Iss. 1. p.117-28. https://doi.org/10.1111/jiec.12165 (in Eng.)
- [3] Umar T 2020 Frameworks for reducing greenhouse gas (GHG) emissions from municipal solid waste in Oman // Management of Environmental Quality. Vol. 31, Iss. 4. p.945-60. <u>https://doi.org/10.1108/MEQ-11-2019-0231</u> (in Eng.)
- [4] Taelman S E, Tonini D, Wandl A, Dewulf J A 2018 Holistic sustainability framework for waste management in European Cities: Concept development // Sustainability (Switzerland). Vol. 10. Iss. 7. 33 p. https://doi.org/10.3390/su10072184 (in Eng.)
- [5] Шерстобитов М.С., Лебедев В.М. 2011. Способы утилизации твёрдых бытовых отходов // Известия Транссиба. №3(7). С.79-84. <u>https://cyberleninka.ru/article/n/sposoby-utilizatsii-</u> <u>tverdyh-bytovyh-othodov/viewer</u>
- [6] Bernd F 2019 The "Big Six" metallurgical topics at IME supporting circular economy Recycling metals: Opportunities for the Norwegian industry / Conference: Workshop "Norwegian-German Business Cooperation". May. http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.12328.83207 (in Eng.)
- [7] Gonzalez-Montero P., Iglesias-Gonzalez N., Romero R., Mazuelos A., Carranza F. 2020 Recovery of zinc and copper from copper smelter flue dust. Optimisation of sulphuric acid leaching // Environmental Technology. Vol. 41, Iss. 9. p.1093-100. https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1521473 (in Eng.)
- [8] Trebukhov S.A., Volodin V.N., Ulanova O.V., Nitsenko A.V., Burabaeva N.M. 2020 Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'a. No.1 (316). p.82-90. <u>https://doi.org/10.31643/2021/6445.10</u> (in Eng.)
- [9] Trebukhov S.A., Volodin V.N., Nitsenko A.V., Burabaeva N.M., Ruzakhunova G.S. 2022 Recovery of Zinc from the Concentrate of Domestic Waste Processing by Vacuum Distillation // Metals. 2022. Vol.12, Iss.5. 703. <u>https://doi.org/10.3390/met12050703</u> (in Eng.)

Особенности применения магнетронного распыления для повышения качества нанопленок

В. А. Тупик¹, Д. К. Кострин¹, В. И. Марголин¹, В. С. Фантиков¹, Б. В. Фармаковский², И. С. Шолина¹

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия ² ЦНИИ КМ «Прометей», НИЦ «Курчатовский институт», Санкт-Петербург, Россия

E-mail: V.Margolin@mail.ru

Аннотация. Рассматриваются технологические и конструкционные аспекты синтеза методами магнетронного распыления наноразмерных пленок и применение систем соленоидов для изменение конфигурации магнитных полей в газоразрядном промежутке для повышения однородности и структурного совершенства нанопленок.

Введение

Синтез тонких наноразмерных пленок требует получения новых материалов с улучшенными характеристиками и возможностями, что требует дальнейшей разработки и применения новых технологических подходов. В процессах синтеза и осаждения тонких наноразмерных пленок одним из самых технологичных является метод магнетронного распыления [1–6]. Это приводит к необходимости использования эмпирических представлений и проводить большое количество экспериментальных исследований.

Особенности применения магнитных полей

Применение магнитных полей в распылительных системах позволяет уменьшить давление газа в вакуумной камере, обеспечить его практически стопроцентную ионизацию, что положительно сказывается на чистоте синтезируемых тонких пленок.

Если силовые линии электрического и магнитного полей параллельны, то траектории электронов представляет собой спираль с непрерывно изменяющимся шагом: они вращаются вокруг силовой линии магнитного поля за счет поперечной компоненты скорости и движутся равноускоренно вдоль силовых линий обоих полей.

Магнетронное распыление в скрещенных (ортогональных) электрическом и магнитном полях в настоящее время представляется самым востребованным методом синтеза наноразмерных пленок. При этой технологии траектории движения электронов даже в однородном магнитном поле представляют собой сложные пространственные кривые и плохо поддаются моделированию и аналитическому расчету. Поэтому эмпирические представления до сих пор имеют определяющее прикладное значение. При анализе движения частиц в магнетронном разряде нужно учитывать ограничение разрядного объема электродами, процессы на их поверхностях и реальное распределение электрического поля в межэлектродном промежутке. На траектории движения частиц влияют конфигурация электродной системы, величина напряженности и конфигурация магнитного поля [1, 2, 7].

До недавнего времени целью всех технологических разработок являлось получение максимально совершенных и однородных пленочных покрытий. Однако в последнее время наметилась тенденция к синтезу неоднородных пленок, особенно в наноразмерном диапазоне. Причем неоднородными они могут быть по различным параметрам – по составу, по толщине, по структуре, по каким-либо свойствам и т.д. Отчасти это связано с развитием и применением фрактального подхода к технологическим процессам и последним достижениям фрактальной физики и геометрии [8–10].

Целесообразным и технологичным является использование магнетронных распылительных устройств с неоднородным управляемым магнитным полем в разрядном промежутке. Такое поле будет влиять на прохождение ионов от катода к аноду-подложке, и направлять различные части потока в соответствующие локализации подложки, формируя таким образом локальные зоны неоднородности.

В работе [11] в целях изучения процесса формирования и переноса носителей заряда в магнетронном разряде с несбалансированной конфигурацией магнитного поля были проведены зондовые измерения характеристик плазмы и энергии ионов в области, простирающейся от магнитной ловушки у поверхности катода до подложки.

В настоящее время о пространственных распределениях параметров плазмы, особенно в магнетронах с несбалансированной конфигурацией магнитного поля, известно очень немного. Поэтому основной задачей работы Соловьева с соавторами было экспериментальное определение распределения характеристик плазмы в пространстве между катодом и подложкой в магнетронной распылительной системе с электромагнитной катушкой, позволяющей изменять конфигурацию магнитного поля над поверхностью катода в широких пределах.

Было показано, что для увеличения плотности плазмы в области подложки необходимо создать в пространстве между ней и магнетроном аксиальное магнитное поле, величина которого достаточна для эффективного удержания электронов и предотвращения их ухода на стенки камеры. При этом потенциал плазмы может понижаться до отрицательных значений, а характеристики плазмы в пространстве катод-подложка распределяются весьма неравномерно, что может быть использовано для синтеза неоднородных пленок. Энергетические распределения ионов в магнетронном разряде являются неравновесными, имеют максимум, соответствующий термализованным частицам, ионизованным при потенциале плазмы, и высокоэнергетический хвост с энергиями до 20–30 эВ. Интенсивность высокоэнергетического хвоста в распределениях ионов по энергиям зависит от давления в камере, степени несбалансированности магнетрона и локальных распределений магнитных полей.

Известна магнетронная распылительная система с дополнительным соленоидом [12], содержащая расположенные в вакуумной камере анод и катодный узел, включающий катод-мишень, магнитный блок из постоянных магнитов и дополнительный соленоид, расположенный параллельно линиям электрического поля. Использование дополнительного соленоида, установленного в промежутке катод-мишень – подложка, позволяет управлять соотношением ион/атом в процессе нанесения.

Недостатком использования соленоидов в качестве магнитов является большее, по сравнению с постоянными магнитами, искривление силовых линий, что приводит к градиенту в направлении, перпендикулярном силовым линиям и искажает траектории движения электронов. Кривизна линий вызывает такое специфическое дрейфовое движение, обусловленное изменением направления магнитного поля, как центробежный дрейф, т.е. дрейф под действием центробежной силы для частиц, движущихся вдоль силовых линий.

В рамках этих представлений разработано магнетронное распылительное устройство сбалансированного типа, которое содержит вакуумную камеру, расположенные в вакуумной камере анод, катод-мишень и магнитный блок [13].

Недостатком этого распылительного устройства является наличие постоянных магнитов, расположенных под катодным узлом, что позволяет реализовывать магнетронное распыление в ортогональных (скрещенных) полях. Однако, использование постоянных магнитов представляет собой значительные неудобства. Требования к изменению конфигурации магнитного поля приводят к необходимости изменения расположения магнитов или вообще их замены, что нетехнологично. Кроме того, магнитные поля постоянных магнитов не подлежат регулировке.

Необходимо обеспечить возможности управлять распределением силовых линий и напряженности магнитного поля в разрядном промежутке и осуществлять реализацию их различных конфигураций, определяющих перераспределение потока наносимого материала в пространстве и на поверхности подложки в соответствии с требуемым распределением материала и/или его свойств по подложке. В соответствии с этими представлениями было разработано магнетронное распылительное устройство для синтезирования неоднородной пленки на поверхности подложки, причем магнитный блок состоит из соленоидов, расположенных под катодоммишенью ортогонально линиям электрического поля, соленоидов, расположенных над поверхностью анода ортогонально линиям электрического поля, причем соленоиды, расположенные над поверхностью анода повернуты на 90 градусов в своей плоскости относительно соленоидов, расположенных под катодом-мишенью, а параллельно линиям электрического поля по периметру катода-мишени и анода расположены соленоиды, ортогональные плоскостям анода и катода-мишени [14].

Такое конструктивное решение дало возможности управлять распределением силовых линий и напряженности магнитного поля в разрядном промежутке и реализовывать их различные конфигурации, определяющие перераспределение потока наносимого материала в пространстве и на поверхности подложки в соответствии с требуемым распределением материала и/или его свойств по подложке.

Магнетронное распылительное устройство для синтезирования неоднородной пленки на поверхности подложки работает следующим образом. Между катодом-мишенью и анодом зажигается газовый разряд и включаются соленоиды, параллельные вектору электрического поля, вследствие чего удлиняется траектория движения электронов в разрядном промежутке, обеспечивая практически полную ионизацию атомов и молекул распыляемого материала.

Затем включаются соленоиды, расположенные под катодом-мишенью и над анодом и путем подбора их параметров (тока, напряжения, при необходимости расположения) достигается требуемое распределение параметров магнитного поля в межэлектродном пространстве, приводящее к перераспределению до этого однородного потока распыляемого материала в соответствии с требуемыми параметрами. Это может быть неоднородное, но контролируемое распределение примеси по поверхности подложки; толщины пленки в различных локациях подложки; латентной структуры синтезируемой пленки и других параметров.

К сожалению, подбор управляющих параметров для соленоидов осуществляется эмпирическим опытным путем для каждой конкретной установки, конкретного материала и конкретной решаемой задачи. Производить расчеты конфигурации магнитных полей и их параметров даже в общем виде пока не представляется возможным вследствие отсутствия соответствующей вычислительной базы и конкретного понимания происходящих в разрядном промежутке процессов взаимодействия неоднородных магнитных полей с распыляемым материалом.

Заключение

Для проверки работоспособности предлагаемого магнетронного распылительного устройства были проведены экспериментальные исследования на основе модернизированного вакуумного поста ВУП-4М, оснащенного дополнительным магнетронным устройством по предлагаемой конструкции. Производилось распыление рафинированной меди. Подбор параметров соленоидов (напряжения и тока) позволил синтезировать на подложке неоднородную по толщине пленку меди, представляющую собой систему "холмов" высотой до 1 мкм и пленочное поле между ними толщиной 0.2–0.3 мкм.

Литература

- [1] Кузьмичев А И 2008 Магнетронные распылительные системы. Книга 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления (Киев, Аверс) 244
- [2] Быстров Ю А и др. 2012 Письма в ЖТФ 38 20 50-6
- [3] Сочугов Н С 2012 Ионно-плазменное оборудование и процессы нанесения тонкопленочных функциональных покрытий на подложки большой площади (Томск, автореф. дисс. на соиск. уч. степ. доктора техн. наук)

- [4] Грачев В И и др. 2014 Основы синтеза наноразмерных частиц и пленок (Ижевск, Изд-во Удмуртия) 480
- [5] Грачев В И и др. 2017 Norwegian Journal of development of the International Science 6 88–91
- [6] Тупик В А и др. 2019 Междунар. симпозиум «Нанофизика и наноматериалы» 290-4
- [7] Серов И Н и др. 2005 *Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам.* Сборник статей под ред. проф. П П Мальцева (Москва, Техносфера) 230–41
- [8] Рогов А В и др. 2015 Журнал технической физики 85 2 126–34
- [9] Серов И Н, Марголин В И 2003 Труды XIX Всероссийского совещания «Температуроустойчивые функциональные покрытия» (Санкт-Петербург, Янус) 85–91
- [10] Марголин В И, Шишов С Е 2006 О национальной доктрине развития в Российской Федерации нанотехнологий. Аналитический сборник (Москва, Издание Совета Федерации) 54–63
- [11] Соловьев А А и др. 2009 Физика плазмы 35 5 443-52
- [12] Мельников С Н и др. 2007 Доклады БГУИР 19 3
- [13] Мулюков Р Р и др. Патент RU 134932 Магнетронная распылительная система
- [14] Марголин В И и др. Патент на полезную модель RU 203823 Магнетронное распылительное устройство для синтезирования неоднородной пленки на поверхности подложки

Получение боридов металлов в системе с горячим анодом

В. В. Шугуров, Ю. Ф. Иванов, Е. А. Петрикова, И. И. Ажажа

Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055, Томск, Россия

E-mail: shugurov@inbox.ru

Аннотация. Приведены результаты разработки и исследования вакуумной ионноплазменной системы получения боридов металлов с горячим анодом. Испарение бора происходит в несамостоятельном разряде с накалённым и полым катодом и теплоизолированным анодом-тиглем. Металлы испаряются с помощью вакуумно-дугового испарителя. Получены покрытия на основе боридов хрома, титана и циркония.

1. Введение

Создание на поверхности деталей машин и механизмов борсодержащих слоёв и покрытий является одним из наиболее эффективных способов повышения их твёрдости, коррозионной и износостойкости, в том числе, в условиях повышенных температур. Традиционные методы борирования подразумевают использование обмазок, расплавов солей, либо борсодержащих газообразных веществ, что делает эти методы экологически вредными и, часто, взрывоопасными.

Использование ионно-плазменных методов обработки поверхности позволяет решить большинство этих проблем и позволяет реализовывать высокоэффективные, экологически чистые процессы упрочнения поверхности деталей машин и механизмов. [1, 2].

2. Экспериментальная часть

Работа производилась на установке КОМПЛЕКС [3], разработанной и созданной в Институте сильноточной электроники СО РАН и входящий в перечень уникальных электрофизических установок России (в составе комплекса УНИКУУМ, http://ckp-rf.ru/usu/434216/).

Основой системы является плазменный источник с накаленным катодом ПИНК и дуговой испаритель ДИ80 [4]. В качестве анода разряда ПИНКа используется не вакуумная камера, а графитовый тигель с порошком бора. Из-за малых размеров анода, функционирование несамостоятельного газового разряда ПИНКа затрудняется, в результате чего появляется положительное анодное падение, ускоряющее плазменные электроны на анод. Это приводит к интенсивному разогреву анода. С повышением температуры повышается проводимость бора и снижается проводимость графита. При достижении температуры порядка (600-700) °С происходит переключение тока разряда на поверхность порошка бора, что приводит к его интенсивному разогреву и испарению.

Для испарения порошка бора был разработан специальный анодный узел для плазмогенератора ПИНК. На водоохлаждаемом вводе был установлен графитовый анод-тигель, боковая поверхность которого была закрыта графитовым экраном. В тигель укладывалась навеска порошка бора. На рисунке 1 представлена конструкция водоохлаждаемого анодного узла и его внешний вид. Схема эксперимента по нанесению плёнок боридов титана, хрома и циркония представлена на рисунке 2.

На боковой фланец вакуумной камеры 9 (рис. 2) был установлен дуговой испаритель ДИ80 8 для осаждения плёнок титана, хрома и циркония. Направление магнитных полей в катушках дугового испарителя 8 и плазмогенератора «ПИНК» 5 было выбрано таким образом, чтобы плазменный поток от дугового испарителя 8 поворачивал в сторону обрабатываемых образцов. Ввод горячего анода был модернизирован путём установки экрана, препятствующего попада-

нию металла от дугового испарителя на горячий анод. Образцы закреплялись на оснастке 7, температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой 6.



Рис. 1. Анодный ввод для испарения бора. а) – конструкция. 1 - водоохлаждаемый ввод, 2 – изоляторы ввода, 3 – фланец, 4 – экраны из нержавеющей стали, 5 - экран из графита, 6 – тигель для спекания бора, 7 – графитовый держатель тигля, 8 – керамический изолятор. б) – внешний вид



Рис. 2. Схема нанесения плёнок боридов металлов. 1 – Блок питания накала плазмогенератора «ПИНК», 2 – блок питания разряда «ПИНК», 3 – блок питания дугового испарителя металлов, 4 – блок электрического смещения, 5 – плазмогенератор «ПИНК», 6 – термопара, 7 – оснастка с образцами, 8 – дуговой испаритель металлов, 9 – вакуумная камера, 10 – линии магнитного поля, 11 – ввод горячего анода

Были подобраны оптимальные режимы нанесения плёнок металлов и бора и измерены скорости осаждения. При токе разряда плазмогенератора «ПИНК», равном 20 А, скорость нанесения плёнки бора составила 1,1 мкм/ч. Скорость нанесения плёнки хрома составила 0,8 мкм/ч, титана – 1,2 мкм/ч, а циркония – 1,3 мкм/ч. Образцы размещались между полым катодом плазмогенератора «ПИНК» и горячим анодом и закреплялись на вращающейся оснастке. Во всех случаях ток разряда дугового испарителя составлял 50 А, напряжение смещения при осаждении плёнок составляло -35 В, коэффициент заполнения 75 %, частота смещения 50 кГц, давление аргона – 0,3 Па, ток накала плазмогенератора «ПИНК» 145 А. Плёнки на основе боридов титана, хрома и циркония были получены при одновременном осаждении соответствующего металла и бора и плазменном ассистировании аргоновой плазмой. Толщина плёнок составляла 1 мкм. Время напыления пленок Ti+B составило 26 мин, Cr+B – 31,5 мин, Zr+B – 25 мин. Температура при напылении составляла (450-500) °С.

3. Результаты и обсуждение

Основные результаты исследований были получены при изучении структуры и свойств (механических и трибологических) боридных покрытий, сформированных на образцах стали, прошедших комплексную обработку, сочетающую облучение импульсным электронным пучком и последующее нанесение плёнок боридов. В результате механических испытаний установлено, что наибольшее значение микротвердости (нагрузка на индентор 0,5 Н) наблюдается у покрытия, формируемого при напылении из плазмы, содержащей ионы титана и бора, а именно, 14,5 ГПа (стандартное отклонение 4,7 ГПа). Покрытия, сформированные при напылении из плазмы, содержащей ионы циркония и бора, имеют микротвердость 2,8 ГПа (стандартное отклонение 0,16 ГПа); микротвердость покрытий, формируемых при напылении из плазмы, содержащей ионы хрома и бора, 3,1 ГПа (стандартное отклонение 0,48 ГПа). Используя нанотестер DUH-211S, была определена твердость и модуль Юнга твердых покрытий, сформированных на стали 12X18H10T при малых (10 мН) нагрузках на индентор. Установлено, что наибольшими значениями твердости обладают покрытия, формируемые при напылении из плазмы, содержащей ионы титана и бора, а именно, 50,9 ГПа (стандартное отклонение 7,9 ГПа). Модуль Юнга таких покрытий 3,6*10⁵ Н/мм². Характеристики твердых покрытий состава Zr-B 4,4 ГПа (стандартное отклонение 1,1 ГПа), 1,7*10⁵ Н/мм²; твердых покрытий состава Cr-B 29,0 ГПа (стандартное отклонение 4,1 ГПа), 2,0*10⁵ Н/мм².

Определен параметр износа (величина, обратно пропорциональная износостойкости) образцов стали 12X18H10T с напыленными твердыми покрытиями. Установлено, что для стали с покрытием состава Ti-B параметр износа k = $9,5*10^{-4}$ мм³/H*м; коэффициент трения 0,8. Для стали с покрытием состава Cr-B параметр износа k = $11.8*10^{-4}$ мм³/H*м; коэффициент трения 0,8; для стали с покрытием состава Zr-B параметр износа k = $10.8*10^{-4}$ мм³/H*м; коэффициент трения 0,79. Таким образом, наиболее высокие показатели по износостойкости выявлены в случае напыления на поверхность образцов стали 12X18H10T покрытий состава Ti-B.

Результаты, полученные при исследовании элементного состава покрытий, приведены в табл. 1. Отчетливо видно, что относительное содержание в покрытиях атомов бора значительно превосходит содержание атомов металлов.

(приведено относительное содержание напыляемых элементов)

Таблица 1. Результаты микрорентгеноспектрального анализа состава покрытий.

Элемент, вес. % / ат. %					
В	Ti	В	Zr	В	Cr
86,7 / 96,6	13,3/3,4	87,6 / 98,3	12,4 / 1,7	73,9 / 93,1	26,1 / 6,85

Детальное исследование структуры и фазового состава напыленных на сталь покрытий осуществляли методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии фольг, приготовленных из пластинок, вырезанных перпендикулярно поверхности модифицирования. На рис. 3 приведено характерное изображение структуры покрытия системы Cr-B. Отчетливо видно, что покрытие является многослойным. Анализ микроэлектронограмм позволяет заключить, что слои, имеющие темный контраст, являются боридами хрома; слои, их разделяющие, сформированы бором в аморфном состоянии (рис. 4). Толщина слоев боридов хрома изменяется в пределах (2,0-2,5) нм, толщина прослоек бора изменяется в пределах (2,0-7,0) нм.

На рис. 5 и рис. 6 приведены характерные изображения структуры покрытия системы Ti-B. На 5(б) показана область покрытия, с которой получена микроэлектронограмма (в). На микроэлектронограмме присутствуют кольца, соответствующие аморфному состоянию вещества и точечные рефлексы, соответствующие фазе TiB. Отчетливо видно, что покрытия также является многослойным аморфно-кристаллическим. Анализ микроэлектронограмм позволяет заключить, что слои, имеющие темный контраст, являются боридами титана; слои, их разделяющие, сформированы бором в аморфном состоянии. Толщина слоев боридов титана изменяется в пределах (1,5-2,0) нм, толщина прослоек бора изменяется в пределах (12-15) нм.



Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия состава Сг-В, сформированного на стали 12Х18Н10Т. На (б) указана область покрытия, с которой получена микроэлектронограмма (в)



Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия состава Ті-В, сформированного на стали 12Х18Н10Т; а, б – светлые поля; в – микроэлектронограмма



Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия состава Cr-B, сформированного на стали 12Х18Н10Т; а, б – светлые поля



Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия состава Ті-В, сформированного на стали 12Х18Н10Т; а, б – светлые поля

На рис. 7 приведены характерные изображения структуры покрытия системы Zr-B.



Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия состава Zr-B, сформированного на стали 12Х18Н10Т; а, б – светлые поля; в – микроэлектронограмма; г, д – темные поля, полученные в рефлексах [111]γ-Fe +[111]Zr₂B (рефлекс №1 на (б)) и [111]γ-Fe + [111]FeB + [101]ZrB₂ (рефлекс №2 на (б))

Отчетливо видно, что покрытия также является многослойным аморфно-кристаллическим. Анализ микроэлектронограмм и использование темнопольных изображений позволяет заключить, что слои, имеющие темный контраст, являются боридами циркония; слои, их разделяющие, сформированы бором в аморфном состоянии. Толщина слоев боридов титана изменяется в пределах (2-2,5) нм, толщина прослоек бора изменяется в пределах (6-8) нм.

4. Выводы

В результате проделанной работы был разработан новый метод нанесения покрытия на основе боридов металлов, включающий в себя испарение бора на горячем аноде несамостоятельного разряда с накалённым и полым катодом, и вакуумно-дуговое испарение металлов. Полученные покрытия имеют нанослоистую структуру и обладают высокой твёрдостью и износостойкостью.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00183, https://rscf.ru/project/19-19-00183/.

Литература

- [1] Ляхович Л 1981 Химико-термическая обработка металлов и сплавов (Москва-Металлургия)
- [2] Koval N, Ivanov Y, Lopatin I, Akhmadeev Y, Shugurov V, Krysina O, at all 2015 *Russian Journal of General Chemistry* **85** 1326–38.
- [3] Devyatkov V, Ivanov Y, Krysina O, Koval N, Petrikova E, Shugurov V, 2017 Vacuum 143 464–72.
- [4] Krysina O, Koval N, Lopatin I, Shugurov V 2014 Izvestija VUZov Fizika 11/3 88–93