**ПЛАЗМА ВЫСОКОЧАСТОТНОГО РАЗРЯДА В ПРОЦЕССАХ НАНОСТРУКТУРНОЙ МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ**

**И.Ш. Абдуллин, Ф.С. Шарифуллин, В.С. Желтухин**

ФГБОУ ВПО КНИТУ, Россия, 420015, г.Казань, ул.К.Маркса, д.68,
e-mail: sharifullin80@mail.ru

В последнее время во всем мире много внимания уделяется созданию и исследованию свойств наноматериалов таких, как консолидированные наноматериалы, нанополупроводники, нанополимеры, нанобиоматериалы, фуллерены и тубулярные наноструктуры, катализаторы, нанопористые материалы и супрамолекулярные структуры. В создании таких материалов широко используется низкотемпературная плазма различных видов газового разряда.

Исследования в области физики плазмы высокочастотного (ВЧ) разрядов в настоящее время интенсивно проводятся во всем мире [1, 2]. Основные группы ислледователей работают в США (M.J.Kushner), Канаде (M.Boulos), Франции (J.P.Boeuf), Нидерландах (Godheer), России (Ю.П.Райзер), Южной Корее, Китае. Основным направлением этих исследований является изучение свойств ВЧ плазмы в различных условиях, различных газах. Работ, посвященных исследованию механизмов взаимодействия ВЧ плазмы пониженного давления с материалами, особенно в процессах наноструктурной модификации материалов, чрезвычайно мало.

Воздействие плазмы струйного ВЧ разряда на нанослои – слои материала толщиной 10-100 нм, непосредственно образующие поверхность материала,– в настоящее время изучено недостаточно, не установлено влияние параметров плазменного потока на свойства поверхностных слоев материала, не исследованы структурно-фазовые изменения в поверхностных слоях. Все это сдерживает разработку технологических процессов и плазменных установок для модификации нанослоев и внедрение этих процессов и технологий в производство.

Основы для современных экспериментальных исследований заложены в 40-х годах прошлого века Г.И. Бабатом [3]. Впервые вопрос о возможности применения емкостного разряда возник, когда Г.Бабат наблюдал в некоторых режимах горения ВЧ емкостного разряда интенсивное образование оксидов азота [3]. В этом направлении интересны существенные результаты, полученные в ИНХС РАН им. Топчиева, ИТФ СО РАН, ИМП РАН, а также на ряде зарубежных фирм: «Kolusai-Elektric» (Япония), «International Stndart Corporation» (США), «STEL» (Франция), «Humphreys Corporation» (Англия) и др. [4, 5].

Начиная с 1961-1963 г.г. в нашей и зарубежной печати появляется много работ, посвященных экспериментальному исследованию индукционных разрядов атмосферного давления, как в замкнутых сосудах, так и в потоке газа [6–10]. Большой вклад в исследования высокочастотной индукционной (ВЧИ) плазмы атмосферного давления в потоке газа внесли ученые института металлургии и материаловедения РАН – Рыкалин Н.Н., Кулагин И.Д, Цветков Ю.В., Кудинов В.В., Сорокин Л.М. и др.

Плазма ВЧИ разряда при атмосферном давлении нашла широкое применение и области ее использования постоянно расширяются [11-15]. Обширные исследования ВЧИ разряда в потоке газа при атмосферном давлении проведены Дресвиным С.В., Донским А.В. Основные результаты этих авторов приведены в [6].

Разряд при средних давлениях занимает промежуточное положение по своим свойствам между разрядами при пониженном и атмосферном давлениях. Потери электронов из разряда при средних давлениях обусловлены не только их диффузией и рекомбинацией на стенках камеры, но и объемной рекомбинацией. При средних давлениях необходимо учитывать такой механизм теплоотвода, как теплопроводность. Наиболее полные экспериментальные исследования ВЧИ разряда в этом диапазоне давлений проведены авторами работ [17].

Конструктивные особенности ВЧ плазмотронов, работающих при атмосферном давлении, достаточно подробно описаны в [16, 18]. Наиболее широкое распространение из всех видов плазмотронов переменного тока получили ВЧ плазмотроны. ВЧ плазмотроны бывают электродные и безэлектродные. В зависимости от способа ввода электроэнергии они делятся на индукционные, емкостные, комбинированные, факельные, дуговые и коронные.

Исследования показали, что при работе на молекулярных газах в случае высоких уровней мощности, вводимой в плазму (сотни киловатт), эксплуатация индукционных плазмотронов обходится в несколько раз дешевле, чем дуговых. ВЧ плазменные установки стабильны в работе, позволяют изменять основные технологические параметры плазменной струи в широком диапазоне, просты по конструктивному исполнению, имеют большой ресурс непрерывной работы (2000 ч). Они позволяют получать большие объемы плазмы.

ВЧ ламповые генераторы, предназначенные для нагревания газа до состояния плазмы работают в диапазоне частот 100 кГц – 100 МГц при колебательной мощности 0,2 кВт – 1 МВт. Наиболее распространенные схемы автогенераторов, применяемых для создания ВЧ разрядов, их недостатки и преимущества описаны в работе [18].

К плазмотронам, работающим при пониженных давлениях, предъявляется ряд специфических требований. Во-первых, они должны обеспечить заданный вакуум, а, следовательно, изготавливаются из вакуумных материалов. Во-вторых, система термозащиты стенок разрядной камеры должна исключать возможность прорыва охлаждающей среды в вакуумную камеру. В-третьих, разрядные камеры должны обеспечить высокий КПД плазмотрона, так как КПД ВЧ установок при пониженном давлении заведомо меньше, чем при атмосферном давлении. В-четвертых, конфигурация плазмотрона должна учитывать конструктивные особенности вакуумных постов. Характеристики ВЧ плазмотронов при пониженном давлении зависят как от параметров ВЧ генератора, так и от характеристик вакуумного поста.

Интенсивное исследование поверхностей твердых тел и явлений, которые на них происходят, связано с решением научных и практических задач таких отраслей техники, как микроэлектроника, химия, особенно каталитическая химия, тонкопленочная технология и материаловедение, техника нанесения покрытий, ионная имплантация и модифицирование поверхности, сварка, так как поверхность твердого тела - особая, очень важная область со специфическими свойствами, отличающимися от его объемных свойств. Трудно переоценить важность понимания свойств и процессов, происходящих на поверхности твердых тел, поскольку в своей практической деятельности мы обычно имеем дело именно с поверхностью твердых материалов. Кроме того, исследования последних лет показали, что даже такие, казалось бы, сугубо объемные свойства, как прочность и усталость металлов, также во многом определяются свойствами их поверхности.

Особенность нанотехнологии заключается в том, что рассматриваемые процессы и совершаемые действия происходят в нанометровом диапазоне пространственных размеров [19-22]. «Сырьем» являются отдельные атомы, молекулы, молекулярные системы, а не привычные в традиционной технологии микро- или макроскопические объемы материала, содержащие, по крайней мере, миллиарды атомов и молекул [23, 24].

Проводятся исследования в области инструментальных наноматериалов (твердые сплавы, быстрорежущие стали, чистовой инструмент из нанокристаллов алмаза, новые сверхтвердые материалы и др.). Добавки нанопорошков карбида вольфрама (5-8%) к стандартным твердым сплавам повышают однородность структуры и снижают разброс значений прочности [25]. Широко разрекламированная в начале 1990-х гг. американская технология твердых сплавов с нанокристаллической структурой, обеспечивающая повышение эксплуатационных свойств в четыре раза (при всего лишь двукратном увеличении стоимости), до сих пор, насколько известно, не получила широкого промышленного распространения. Это связано с тем, что при промышленных режимах жидкофазного спекания не всегда удается сохранить исходную наноструктуру твердых сплавов. Тем не менее опытные партии наноструктурных твердых сплавов под торговыми марками Nanalloy и InfralloyТМ изготавливают на пилотных установках.

В связи с высокими показателями твердости (Hv=22-24 ГПа) и трещиностойкости (~10 МПа·м0,5) нано-кристаллические твердые сплавы считаются также перспективными для изготовления бурового инструмента, предназначенного для глубоководной морской нефтеразведки.

В промышленности уже давно эффективно используются полировальные пасты и противоизносные препараты на основе наночастиц. Последние (например, на основе бронзы) вводят в зоны трения машин и различных механизмов, что значительно повышает ресурс их работы и улучшает многие технико-экономические показатели (например, снижается в 3-6 раз содержание СО в выхлопных газах). На поверхности пар трения в процессе эксплуатации формируется противоизносный слой, образующийся при взаимодействии продуктов износа и вводимых в смазку наночастиц. Препараты типа РиМЕТ в промышленном масштабе производятся в России научно-производственным предприятием «Высокодисперсные металлические порошки» (Екатеринбург).

Среди наноматериалов наиболее близким к поверхностным нанослоям можно выделить консолидированные наноматериалы. К консолидированнымнаноматериалам относят компакты, пленки и покрытия из металлов, сплавов и соединений, получаемые методами порошковой технологии, интенсивной пластической деформации, контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния и разнообразными приемами нанесения пленок и покрытий.

Наноструктурные карбидные, нитридные и боридные пленки (TiC, TiN, TiB2, Ti(C,N) и др.) уже давно используются во многих странах в промышленном масштабе в качестве износостойких покрытий на металлообрабатывающем инструменте, что повышает рабочий ресурс последнего в несколько раз. Роль однослойного покрытия из карбонитрида титана и многослойного нитридного покрытия (Ti,Al,Y)N/VN демонстрируют следующие данные (обрабатываемый материал – легированная сталь твердостью 38 HRC; скорость резания 385 м/мин; подача 0,2 мм за 1 оборот): рабочий ресурс резца без покрытия – 7 мин; резца, покрытого Ti(C,N) - 53 мин; резца, покрытого (Ti,Al,Y)N/VN – 141 мин.

В промышленности используются нанопорошки (Al2O3—TiO2, WC-Co, Cr3C2-Ni и др.) для получения износостойких покрытий и восстановления изношенных изделий методом газотермического напыления. Этот метод весьма производителен; твердость и износостойкость повышаются в 1,3-2 раза. Агломерированные нанопорошки для газотермического напыления изготавливают в промышленных масштабах на ряде фирм США.

При всех достоинствах покрытий, полученных различными методами напыления и осаждения, они обладают одним очевидным недостатком – это проблема адгезионной прочности, для достижения высоких показателей которой требуется сложная предварительная и финишная подготовка поверхности. Этого недостатка лишены модифицированные поверхностные нанослои, в том числе нанодиффузионные покрытия, которые получают обработкой материала в среде реагирующего газа, например с помощью химико-термической обработки, ионной имплантацией, или воздействием низкотемпературной плазмы. Суть этих методов заключается в том, что в результате обработки атомы и молекулы газа проникают в поверхностный слой образца, где вступают в реакцию с атомами материала и образуют соединения типа нитридов, карбидов, или оксидов соответствующего металла. Однако, направление создания нанодиффузионных слоев изучено достаточно слабо, а диффузионных нанослоев – практически не исследовано.

Список литературы

1. Райзер Ю.П. Высокочастотный емкостный разряд: физика, техника, приложения/ Ю.П. Райзер, М.Н.Шнейдер, Н.А.Яценко/ – М.: Изд-во Моск.физ.-техн. ин-та; Наука, Физматлит. – 1995. – 320 с.

2. Абдуллин И.Ш., Математическое моделирование процессов обработки твердых тел в высокочастотной плазме пониженного давления // И.Ш.Абдуллин, В.С. Желтухин. Энциклопед. сер. «Энциклопедия низкотемператур. плазмы».- Сер. Б.«Справ. прил., базы и банки данных».- Тем. том ХI-5. «Прикл. хим. плазмы». – М.: Янус-К, 2006. – С. 502 – 532.

3. Бабат Г.И. Безэлектродные разряды и некоторые связанные с ними вопросы. / Г.И.Бабат. – Вестник электропромышленности, 1942.- №2. – С.1-12.

4. Плазменная технология в производстве СБИС / под ред. Н.А. Айнспрука и Д.Брауна. – М.: Мир, 1987. – 469 с.

5. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов /Б.С.Данилин, В.Ю. Киреев. – М.: Энергоиздат, 1987. – 264 с.

6. Dundas P.H. Economics And Technology Of Chemical Processing With Electric-Field Plasmas / P.H. Dundas, M.L. Thorpe. – Chemical engineering, 1969, V.76. - № 14.– P.123-128.

7. Reed T.B. Induction-Coupled plasma torch./ T.B. Reed. – J.Appl.Phys., 1961. – V.32. - №5. – Р.821-824.

8. Гольдфарб В.М. Оптическое исследование распределения температуры и электронной концентрации в аргоновой плазме/ В.М.Гольдфарб, С.В.Дресвин.– Теплофизика высоких температур, 1965. – Т.3, вып.3.– С.333-339.

9. Высокочастотный безэлектродный плазмотрон при атмосферном давлении / Ф.Б. Вурзель, Н.Н.Долгополов, А.И.Максимов, Л,С.Полак, В.И.Фридман. // В кн.: Низкотемпературная плазма. – М. – 1967. – С.419-431.

10. Ровинский Р.Е. Об энергетическом балансе стационарного индукционного разряда / Р.Е. Ровинский, В.А.Груздев, И.П.Широкова. - Теплофизика высоких температур, 1966. – т.4, вып.1– С.331-339.

11 Reboux J. Chalumean a plasma hayte frequence et hautas temperatures/ J. Reboux. // Ingenieurs et tehnicens.– 1962.– № 157.–Р.115-125.

12. Некоторые характеристики высокочастотного индукционного газового разряда и особенности его применения для синтеза тугоплавких кристаллов диэлектриков / К.К.Воронин, и др. // Низкотемпературная плазма. – М, 1967. - С.615-623.

13. Рыкалин Н.Н. Плазменные процессы в металлургии и обработке материалов/ Н.Н.Рыкалин. //Физ. и хим. обр.матер. – 1967. - № 2.– С.3-17.

14. Плазменные процессы в получении сферических порошков тугоплавких материалов / А.Б.Гугняк и др.// Физ. и хим. обр.матер. – 1967. – № 4.– с.40-45.

15. Краснов А.Н. Низкотемпературная плазма в металлургии/ А.Н. Краснов, В.Г. Зильберберг, С.Ю. Шарикер. – М.: Металлургия, 1970. – 216 с.

16. Дресвин С.В., Физика и техника низкотемпературной плазмы / С.В.Дресвин. – М:Атомиздат, 1972. – 352 с.

17. Исследование эффективности выделения энергии в плазме безэлектродного высокочастотного разряда / С.И.Андреев и др. // Ж.техн.физ., 1967. – т.37, вып.7.–С.1252-1257.

18. Донской А.В. Электроплазменные процессы и установки в машиностроении/ А.В.Донской, В.С.Клубникин.– Л.: Машиностроение, 1978. – 221с.

19. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы./ А.И.Гусев, А.А. Ремпель.– М.: Физматлит, 2000. – 224 с.

20. Носкова Н.И. Субмикрокристал-лические и нанокристаллические металлы и сплавы./ Н.И.Носкова , Р.Р. Мулюков. – Екатеринбург: Уральское отд-ние РАН, 2003. – 279 с.

21. Помогайло А.Д. Наночастицы металлов в полимерах. / А.Д.Помогайло, А.С.Розенберг, И.Е.Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 672 с .

22. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века / П. Харрис. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.

23. Gas-phase oxidation of 1-butene using nanoscale TiO2 photocatalysts / L. Gao et al.// J. of Catalysis. – 1999. – V.188. – P.48-57.

24. Андриевский Р.А. Наноматериалы : концепция и современные проблемы/ Р.А. Андриевский. // Росс. хим. журн. – 2002. – Т.46, № 5. – С.50-56.

25. Морохов И.Д. Физические явления в ультрадисперсных средах. / И.Д.Морохов, Л.И.Трусов, В.Н. Лаповок. – М.:Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.