

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАДИАЦИОННО-ПУЧКОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрены различные аспекты использования радиационно-пучковых технологий для получения и модифицирования материалов, включая общую технологическую схему и особенности ионной, плазменной и ионно-плазменной обработок, обработки материалов концентрированными потоками энергии (КПЭ). Проведен анализ механизмов модифицирования и процессов, протекающих в материалах в процессе модифицирования. Рассмотрены научные проблемы, которые необходимо решать при внедрении радиационной обработки в технологическую практику.

Введение

Развитие современного общества зависит от трех взаимосвязанных основных факторов: экономики, энергоресурсов и экологии, определяющих развитие следующей важной триады: наука - технология - производство, т.е., по сути, наличие мобильной и высокоэффективной научно-технической базой, позволяющей разрабатывать и оперативно внедрять в производственный процесс новые ресурсосберегающие и экологически чистые технологии [1]. Что означает слово технология? Технология (*techne* - искусство + *logos* - учение) в историческом плане претерпела существенные понятийные изменения. В начальный период применения технологию рассматривали как совокупность методов и приемов обработки, изготовления, изменения состояния, свойств, формы сырья, материала (или полуфабриката), применяемых в процессе производства для получения готовой продукции. Позже как науку о способах воздействия на сырье, материалы, полуфабрикаты соответствующими орудиями производства, о способах воздействия на информацию различного назначения (компьютерные технологии). В современном универсальном представлении термин технология рассматривается, как *совокупность* научно-технических знаний, которые могут быть использованы при разработке, производстве или эксплуатации продукции, осуществленная на материальных носителях и существующая в интеллекте субъекта.

Каждая высокоразвитая страна на пороге XXI века разработала перечень критических технологий, т.е. технологий, определяющих национальные потребности общества в будущем и, фактически, определяющих направления инвестирования в стране. Критериями выбора критических технологий являются: национальные потребности и интересы (конкурентная способность предприятий, безопасность нации, энергетическая независимость, качество жизни и др.), значимость страны в мире, емкость и разнообразие рынка.

Определенный интерес представляет сравнение критических технологий России и США [1,2], перечень которых представлен в таблице 1. Как видно из данных таблицы приоритетное место в перечне занимают материалы. В США раздел материалов содержит такие направления, как синтез и производство материалов, материалы для электроники и фотоники, керамики, композиты, металлы и сплавы с особыми свойствами. В российском перечне несколько иные приоритеты: материалы для микро - и наноэлектроники, композиты, керамики и нанокерамики, металлы и сплавы с особыми свойствами, сверхтвердые материалы, биосовместимые материалы, катализаторы, мембраны, дизайн химических продуктов и материалов с заданными свойствами.

Материалы, как видно из данных табл.1, играют большую роль и в других направлениях перечня критических технологий, например, в энергетике, транспорте. Достойное внимание разработке новых материалов уделено и в российском перечне технологий двойного назначения. И это логично, так как материалы определяют возможности реализации научно-технических идей.

Потребность в новых материалах обусловлена рядом факторов[1]:

- усложнением создаваемой техники, например, для эксплуатации при высоких температурах (стационарных и циклических), механических нагрузках (постоянных и переменных), в агрессивных средах (газах, жидкостях, жидких металлах), в различных физических полях (электрических, магнитных), при радиационном воздействии и др.;
- стремлением получить более высокие параметры и КПД техники;
- повышением надежности и безопасности техники;
- снижением материалоемкости изделий;
- улучшением дизайна и потребительских свойств продукции;
- расширением области применения техники и устройств.

Сравнение критических технологий

С Ш А	Р о с с и я
Материалы (Materials)	Новые материалы и химические продукты
Обрабатывающая промышленность (Manufacturing)	Производственные технологии
Информация и связь (Information and Communications)	Информационные технологии и электроника
Биотехнология и жизнь (Biotechnology and Life Sciences)	Технология живых систем
Аэронавтика и наземный транспорт (Aeronautics and Surface Transportation)	Транспорт
Энергетика и окружающая Среда (Energy and Environment)	Топливо и энергетика
	Экология и рациональное природопользование

В последние годы важные достижения в области создания новых материалов, а точнее получения материалов с более высокими эксплуатационными свойствами, достигнуты в таких направлениях, как [1]:

- создание сверхнеравновесных структурно-фазовых состояний, например, путем сверхбыстрого охлаждения расплава или осаждения атомов из газовой фазы (аморфные и микрокристаллические материалы, ультрадисперсные среды);
- микроминиатюризация структурных элементов в функциональных и конструкционных материалах, создаваемая, например, методами нанотехнологии (нанокристаллы, кластерные композиции и др.) или радиационными технологиями, т.е. воздействием на материалы концентрированными потоками энергии (КПЭ), ионов и атомов (многослойные покрытия, пленочные композиты, направленное изменение микроструктуры).

Эти направления в материаловедении можно реализовать путем модернизации существующих и/или разработки новых технологий получения и обработки материалов. Рассмотрим основные пути создания или, как модно сейчас говорить, синтеза материалов.

Направления получения новых материалов

Существует, по меньшей мере, три технологические схемы получения новых материалов [1]. Как видно на рис. 1, первая схема (левая) основана на классическом подходе, включающем плавление и затвердевание расплава с последующими (возможно многократными) термомеханическими обработками (МТМО) литого материала и, при необходимости, дополнительной финишной технологией модифицирования поверхностных слоев материала (изделия) путем химико-термической обработки (при традиционном подходе) или радиационным воздействием.



Рис.1 Схема возможных путей создания нового материала

Вторая технологическая схема (в центре рисунка) основана на смешении веществ (порошков, нанокристаллов и др.) с последующим силовым и термическим воздействием для их компактирования и стабилизации структуры. В этом случае тоже часто применяют финишное модифицирование поверхностных слоев. Третья технологическая схема (правая) показывает примеры реализации принципа одновременного создания (конструирования) материала и изделия. Это можно осуществить путем по атомной сборки материала методами нанотехнологии, нанесения покрытий, включая многослойные, и при изготовлении композитов.

Как видно из рис.1 технология получения материалов заканчивается модифицированием поверхностных слоев, т.е. изменением структурно-фазового состояния тонкого приповерхностного слоя без изменений в объеме. Рассмотрим далее основные проблемы и возможности модифицирования в результате воздействия на материалы и изделия радиационных и тепловых потоков с целью изменения структуры и состава или получения нового материала.

Модифицирование поверхности материалов. Радиационно-пучковые технологии.

В материаловедении, как междисциплинарной науке о взаимосвязи структурно-фазового состояния и свойств твердых тел, известно много различных технологий модифицирования материалов. В последние годы интенсивно разрабатываются радиационно-пучковые технологии (РПТ) как получения, так и модифицирования материалов [3-26]. Научной основой РПТ явились результаты исследования взаимодействия электронов, ионов, атомов и их кластеров, плазмы, лазерного и гамма-излучения с твердым телом. При увеличении количества энергии, переносимой частицами или излучением, характер их воздействия на поверхность твердого тела утрачивает чисто радиационный аспект и становится термическим. В этой связи мощные электронные и ионные пучки, лазерное излучение и потоки высокотемпературной плазмы можно рассматривать как концентрированные потоки энергии (КПЭ). Каждый из видов радиационного воздействия может быть использован для модификации, и для получения новых материалов. Рассмотрим некоторые примеры:

1. Ускоренные ионы (и атомы), в виде моноэнергетических или полиэнергетических пучков, являются рабочим телом ионно-пучковых и ионно-плазменных технологий [4,6,8,12,13,16,18]. Типичный ионный ускоритель (имплантер) представляет собой вакуумную установку и состоит из ионного источника, ускорительной системы, фокусирующих (пучок) элементов, масс сепаратора (для моноэнергетического пучка), электростатической системы сканирования пучка по поверхности, узла мишени и других систем.[4,6]. Для бомбардировки поверхности твердых тел используются ионы различных химических элементов - газовые и твердотельные (металлические), получаемые в ионном источнике. Для получения газовых ионов применяют различные методы их ионизации: тлеющий разряд, индукционный и высокочастотные разряды, вакуумно-дуговой разряд с наложением внешних магнитных или электрических полей для повышения эффективности источников. Для получения «металлических» ионов используются, в основном, испарительные (электронно-лучевые, лазерные, вакуумно-дуговые) источники. В мощных ионных ускорителях применяют дуговые и взрывоэмиссионные плазменные источники ионов [4,9]. Параметры ионного пучка (энергия ионов, поток, флюенс) выбирают в зависимости от решаемой задачи при обработке материалов. Например, для модифицирования конструкционных материалов методом имплантации достаточно иметь энергию ионов до 100 кэВ и флюенс до 10^{18} ион/см², методом ионного перемешивания - флюенс до 10^{17} ион/см². Ионно-пучковые технологии находят широкое применение в науке и технике. В настоящее время идет производственное освоение ионно-пучковой технологии, из которых рассмотрим два следующих направления [1,4].

Получение (синтез) новых материалов:

- бомбардировка имплантация (в нанесение пленок (покрытий) на заданную подложку путем распыления мишени;
- подложки в процессе нанесения покрытия для улучшения адгезии и плотности наносимых слоев;
- полупроводники);
- ионно-пучковая эпитаксия при создании полупроводниковых структур.

Модифицирование материалов (поверхностного слоя):

- формирование заданного рельефа поверхности путем распыления;
- изменение структуры (аморфизация) путем имплантации;
- изменение элементного состава и фазового состояния путем имплантации, в том числе многокомпонентной имплантации, и/или ионного перемешивания атомов мишени и пленки, предвари-

тельно нанесенной на мишень.

Мы видим, что наиболее распространенной технологической операцией является имплантация. Это обусловлено рядом достоинств имплантации, к числу которых можно отнести: независимость процесса от диффузии (малые времена, низкие температуры), отсутствие изменений в объеме материала, создание высоких концентраций внедряемых элементов (до 30 %) без расслоения твердого раствора и образования фаз, хорошую воспроизводимость результатов и другое. Технологии свойственны и некоторые недостатки. В частности, обработка материалов может производиться в зоне прямого действия пучка ионов, мала глубина модифицированного слоя (~мкм), имеются ограничения на количество вводимых элементов из-за распыления мишени.

2. Низкотемпературная плазма ($T \approx 10^4 \text{K}$) - это основа широко распространенных плазменных технологий [4, 11, 18-23]. Низкотемпературная плазма может быть равновесная ($T_e \approx T_i \approx T_a$) или неравновесная ($T_a \approx T_i \ll T_e$), где T_a , T_i , T_e - температуры атомов, ионов и электронов в плазме соответственно.

Типичные плазмотроны с равновесной (квазиравновесной) плазмой: дуговые (межэлектродное напряжение $U \approx 100 \text{В}$, ток в плазме $I \approx 100 \text{кА}$, давление в плазмотроне $P \approx 10 \text{Мпа}$, мощность установки $N < 50 \text{Мвт}$) с магнитной или аэродинамической стабилизацией разряда, со стабилизацией разряда стенками камеры; высокочастотные (частота $\nu < 150 \text{МГц}$, $P < 1 \text{Мпа}$, $N < 1 \text{Мвт}$), включая индукционные, емкостные, факельные и дуговые; СВЧ- плазмотроны (длина свч-волны - $\lambda = 1-10 \text{см}$, $N < 0,1 \text{Мвт}$) и другие. Генераторы неравновесной плазмы функционируют на основе тлеющего разряда, магнетронного разряда, пучково-плазменного (электронного) разряда, ударно-волнового (электронного, лазерного) возбуждения разряда, ВЧ и СВЧ разряда и других методов возбуждения разряда.

Перенос вещества в плазме осуществляется путем диффузии, конвективной диффузии, направленных потоков атомов под действием градиентов температуры. Рабочим телом плазмы являются газы (Ar , He , H_2 , O_2 , N_2 и др.) и воздух. Плазменные технологии нашли очень широкое применение во многих отраслях науки и техники, в медицине, биологии и химии, в космосе и металлургии, т.е. там, где требуются ввод высокой удельной энергии, высокие температуры, дополнительное возбуждение атомов, прохождение фазовых превращений или реакций. Рассмотрим два направления применения плазмы в материаловедении.

Получение (синтез) материалов:

- химический синтез (в том числе, органический) веществ, полимеризация мономеров и др.;
- экстрактивная металлургия, включая восстановление оксидов (или их диссоциацию) металлов в плазме $\text{H}_2 + \text{CH}_4$, $\text{H}_2 + \text{He}$, $\text{H}_2 + \text{Ar}$ и др. газовых смесей;
- получение ультрадисперсных порошков оксидов и карбидов металлов;
- плазменная плавка металлов и сплавов.

Специфика плазменного синтеза материалов состоит в том, что требуется предварительное измельчение сырья, непрерывная его подача в плазму и обеспечение равномерности распределения в плазме, а в ряде случаев перевода в газовую фазу, и резкое охлаждение получаемого продукта. Во всех случаях в плазме велика доля капельной фазы. К сожалению, плазменная техника для получения материалов находится на стадии опытного освоения. Серьезные проблемы необходимо решать по повышению чистоты получаемых веществ и материалов.

Модифицирование материалов:

- формирование заданного рельефа поверхности (травление, очистка) для улучшения смачиваемости и адгезии;
- нанесение покрытий (слоев) на изделия;
- синтез химических соединений заданного состава на поверхности;
- плазмохимическое насыщение поверхностного слоя азотом (азотирование), углеродом (цементация) или одновременно азотом и углеродом (нитроцементация).

Плазменная обработка - это обычно длительный стационарный процесс (часы). Ниже мы рассмотрим некоторое применение плазменных технологий.

3. Ионно-плазменные технологии. В настоящий момент нет строгого определения этого вида обработки материалов. В большинстве случаев под ионно-плазменными технологиями понимается процесс обработки материалов ионами, получаемыми из плазмы [4]. Плазма создается в определенном объеме путем разряда (тлеющего, дугового, сильноточного и др.) и ионы (газовые или металлические) выгнываются из плазмы и направляются на мишень. Пучок ионов может быть сепарированным по массе или нет. Цели и задачи обработки материалов ионами те же, что рассмотрены выше. В последние годы созданы оригинальные ускорители, источники которых способны ге-

нерировать и пучки ионов, и потоки плазмы в заданной последовательности. Это расширяет возможности обработки, так как дает возможность чередовать операции распыления, нанесения покрытий и имплантации ионов. Ионно-плазменными называют и установки, оснащенные комбинацией отдельных источников, например, ионов и плазмы [4].

Ионно-плазменная обработка, как процесс одновременной или последовательной обработки поверхности ионами и плазмой, весьма эффективна при создании функциональных покрытий и пленок на материалах. В этом случае осуществляется ряд операций, необходимых для получения прочного сцепления покрытий с подложкой:

- предварительная очистка поверхности;
- напыление атомов;
- ионное перемешивание в процессе напыления.

В результате улучшается адгезия атомов пленки, повышается плотность пленок, снижается температура получения пленок, сохраняется стехиометрия пленок, возможно создание многослойных пленок и др. достоинства. Однако, еще недостаточно изучены физикохимия процессов формирования таких пленок, зависимость качества пленок от параметров плазмы и пучка ионов, сложно выбирать необходимые режимы осаждения и бомбардировки, необходимо тонко регулировать и температуру подложки, и скорости осаждения и. решать другие проблемы.

4. Концентрированные потоки энергии.

Использование концентрированных потоков энергии, генерируемых мощными электронными (МЭП) [4,8] и ионными (МИП) [4,9] пучками, лазерным излучением (ЛИ) [7,8,12,18], потоками высокотемпературной импульсной плазмы (ВТИП) [10,25,26] лежит в основе соответствующих радиационных технологий [3,4,7,10,17,25,26]. Сравнительный анализ этих технологий показан в табл. 2. (за исключением ВТИП). Для представленных технологий (табл. 1) и ВТИП общим являются: высокие плотности мощности ($\sim 10^{12}$ Вт/см²) и энергии (~ 100 Дж/см²), высокие градиенты температуры, создаваемые в поверхностном слое ($10^6 - 10^8$ К/см) и высокие скорости нагрева и закалки ($10^9 - 10^{11}$ К/с), достижимые при определенных условиях. Каждая технология имеет свои особенности воздействия на твердое тело. Это касается передачи энергии в твердом теле (электронам -ЛИ, электронам и ядрам -МЭП, атомам, электронам и ядрам -МИП и ВТИП), энерговыделения по глубине мишени, распределения температуры в твердом теле и термонапряжений, требований к вакууму в рабочей камере, особенностей в образовании дефектов и т.д. Воздействие КПЭ на металлы с плотностью энергии до 10^6 Дж/кг вызывает испарение, а при воздействии более 10^6 Дж/кг наблюдается гидродинамический выброс (взрыв) расплавленного вещества и образование плазменной «подушки», экранирующей воздействие на поверхность «хвоста» импульса КПЭ. При коротко импульсном (~десятки наносекунд) воздействии КПЭ возможны следующие процессы: возбуждение и эволюция интенсивных механических возмущений в мишени; гидродинамическое движение расплава и образующегося пара; плазмообразование; интенсивное испарение вещества; дефектообразование, например, кратерообразование и формирование шероховатой поверхности.

Кратерообразование на поверхности может возникнуть при филаментации (расслоении) пучка ионов или электронов, вследствие экранирования поверхности паром легколетучих компонентов (адсорбированных элементов), из-за выхода на поверхность пузырьков растворенных газов, избирательного плавления (испарения) фаз и перехода их в плазму, бомбардировки расплавленного участка поверхности «хвостом» импульса и др. Для снижения эффекта кратерообразования, свойственного МЭП и МИП, и шероховатости можно предварительно на мишень наносить специальные тонкие (1-5мкм) испаряемые покрытия Pb, Al, C [4].

Техника для использования КПЭ в лазерных и электронно-лучевых технологиях достаточно хорошо разработана и получила промышленное применение [7,8]. В стадии технологического освоения находятся ускорители МИП, МЭП и ВТИП [4,25,26].

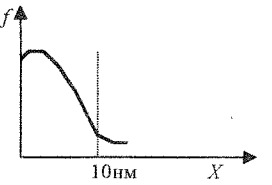
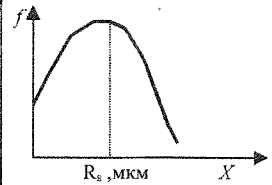
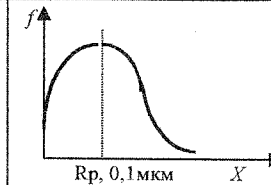
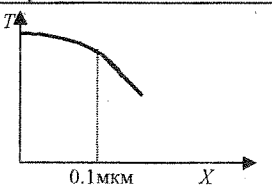
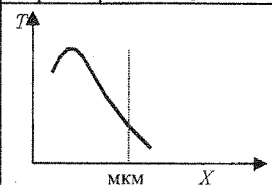
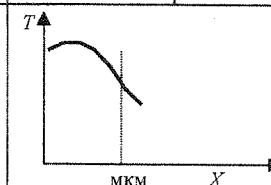
Ускорители МИП оснащены диодными источниками ионов (например, магнитно-изолированный планарный диод - установки ТОНУС, МУК, пинч-диод - ЛУЧ, магнитно-изолированный диод - ТЭМП, двойной диод - ВЕРА), в которых источником ионов является плазма (взрывозмиссионная), образуемая на одном из электродов диода. Это позволило получить сильные ионные (H^+ , C^+ , Be^+ , Al^+ , Mg^+ , Fe^+ , W^+ и др.) импульсные ($\tau \approx 10^{-7}$ с) потоки (от 10 до 250 А/см²) при ускорении ионов от 100 до 600 кэВ. Поперечное сечение пучка ионов имеет размер от 1-3 см² до 200 см², что позволяет облучать среднеразмерные детали и инструмент за один прием (загрузку).

Ускорители МЭП условно можно разделить на сильноточные (от 0.4 до 150 А/см²), низкоэнергетические (до 100 кэВ) и высокоэнергетические (более 200кэВ). Источниками электронов в

таких ускорителях могут быть плазмонаполненные диоды, плазма тлеющего разряда, взрывозмиссионные катоды и др. Поперечный размер электронного пучка может быть 15-30 см² или менее с системой сканирования по поверхности обрабатываемого изделия.

Таблица 2

Особенности воздействия концентрированных потоков энергии

Параметр	Виды воздействия		
	Лазерное	Электронное	Ионное
Передача энергии в твердом теле	Электронам	Электронам и ядрам	Атомам, электронам, ядрам
Проникновение излучения в глубину мишени			
Особенности	Отражение $\sim \lambda$	Обратно. рассеян. $\sim z_2$	Распыление поверхности
Распределение температуры			
Градиенты температуры и термонапряжения	$\Delta T_n > \Delta T_e$ $\Delta \sigma_n > \Delta \sigma_e$	$\Delta T_e > 0$ $\Delta \sigma_e > 0$	$\Delta T_n > \Delta T_e$ $\Delta \sigma_n > \Delta \sigma_e$
Требования к вакууму в рабочей камере	нет	да	да

Техника высокотемпературной импульсной плазмы создавалась для нагрева плазмы в установках термоядерного синтеза (например, как инжекторы горячих частиц). Параметры ускорителей ВТИП позволяют использовать их для технологического применения. Плазменные ускорители или плазменные пушки - это установки, генерирующие и ускоряющие высокотемпературные ($T \geq 10^6$ К) плазменные потоки с помощью внешнего или «собственного» магнитного поля [25,26]. Ускорители с внешним магнитным полем относительно слаботочные (10^3 А) по сравнению с ускорителями с собственным магнитным полем (10^3 - 10^6 А). К этому классу относятся ускорители плазмы с анодным слоем. Разгон плазмы осуществляется электромагнитной силой, обусловленной взаимодействием дрейфового (холловского, замкнутого) тока электронов плазмы с внешним магнитным полем. Такие ускорители могут быть 2-х ступенчатые, т.е. иметь разрядную и ускорительную ступени. Ускорители с собственным магнитным полем - это сильноточные и поэтому импульсные или квазистационарные плазменные установки, в которых разгон плазмы (как токопроводящей среды) осуществляется под действием электродинамической силы, возникающей в результате взаимодействия радиальной составляющей межэлектродного тока плазмы с магнитным полем, созданным током в плазме. Если плазма представляет собой токопроводящую перемычку между электродами, то реализуется известный принцип (ускорения плазмы) рельсотрона [26]. Наибольшее практическое значение получили плазменные пушки с коаксиальными электродами [25,26]. Коаксиальные пушки работают в импульсном ($\tau \approx \tau_{пр} = L/V_{max}$ - время пролета частицей ускорителя длиной - L при скорости V_{max} , т.е. десятки микросекунд) режиме или в квазистационарном ($\tau \approx \text{сотнит}_{пр}$, т.е. миллисекунды) режиме. Импульсные плазменные коаксиальные ускорители (типа МК-200, МКТ, ВИКА, КСПУ и др.) успешно применяются для обработки материалов.

Кроме ускорителей с коаксиальной геометрией пушек для воздействия на материалы применяют и другие плазменные установки, в которых высокотемпературная импульсная плазма создается высокоточным сфокусированным на мишени разрядом, например на основе Z-пинча [24].

Концентрированные потоки энергии находят применение как для получения новых материалов, так и для модифицирования.

Получение (синтез) материалов:

- испарение мишени и конденсация атомов на заданной подложке (получение пленок, наноразмерных порошков, например, фуллеренов-молекул углерода, тугоплавких соединений и др.);

- инициирование химических реакций на поверхности и в объеме (твердофазные реакции создания новых фаз).

Модифицирование материалов (поверхностного слоя):

- сверхбыстрая закалка сплавов, в том числе из жидкого состояния (термоупрочнение);
- изменение структуры (аморфизация, измельчение зерна, квазипериодические или многозонные структуры) материалов и предварительно нанесенных покрытий;
- изменение элементного состава и фазового состояния путем имплантации элементов из плазмы и жидкофазного перемешивания (легирования) атомов мишени и пленки, предварительно нанесенной на мишень;
- формирование заданного рельефа поверхности путем ее оплавления (заглаживание покрытий, увеличение адгезионной способности подложки);
- объемное ударное упрочнение путем формирования волн напряжений в мишени;
- наплавка покрытий или слоев;
- удаление ранее нанесенных пленок и покрытий.

Следует подчеркнуть, что плазменные (и атомарные) потоки (пучки) для обработки поверхности имеют преимущество перед заряженными частицами (ионы, электроны) в том, что при их использовании нет ограничения на подъем мощности потока, существующего из-за объемного заряда в пучках ионов и электронов. Например, для ионных пучков интенсивность (ток) - I связана с ускоряющим напряжением - U следующей зависимостью: $I \approx U^{3/2}$. Это означает, что увеличение тока возможно при увеличении энергии ионов и, следовательно, мощности пучка P ($P \approx U \cdot I \approx U^{5/2}$), что чревато перегревом мишени и нарушением ее структуры. Это вынуждает работать в импульсном режиме или переходить к высоким энергиям ионов (0,1-1,0 МэВ), хотя для имплантации оптимальными являются энергии 40-100 кэВ [4].

Результаты радиационного воздействия на материалы в значительной степени зависят от состава и состояния исходного материала, его теплофизических свойств (например, исходной температуры- T_0 , теплоемкости- C_p , плотности- ρ , теплопроводности- λ .) состава среды в установке и в рабочей камере (особенно O_2 , N_2 , C), уровня поглощенной энергии W и ее распределения в мишени - G , процессов твердофазного взаимодействия, режимов облучения, геометрии образца, времени- t и других факторов. Например, максимальная температура мишени, как видно из следующей формулы, существенно зависит от свойств материала:

$$T_{max} = T_0 + \frac{2 \cdot W \cdot G(z_q, z_u)}{\sqrt{\pi \cdot \tau \cdot \rho \cdot c_p \cdot \lambda}}$$

где z_q - глубина проникновения теплового потока (q_s),
 z_u - глубина проникновения излучения (γ, e, i).

Направления модифицирования материалов.

Конечной целью модификации является изменение физических, физико-механических и физико-химических свойств материалов (изделий), улучшение эксплуатационных свойств изделий, включая износостойкость, жаростойкость, коррозионно-усталостную прочность, трещиностойкость, радиационную стойкость, снижение потерь на трение и др.

Хорошо известны следующие направления модифицирования [1,3]:

- нанесение покрытий и пленок, в том числе многослойных;
- изменение топографии (рельефа) поверхности;
- изменение структуры приповерхностного слоя на различные глубины;
- изменение элементного состава и фазового состояния слоя;
- изменение дефектов структуры вблизи поверхности.

1. *Покрытия и пленки.* Технологии нанесения защитных и декоративных покрытий и пленок посвящена обширная литература [5]. Поэтому остановимся на рассмотрении технологий их получения. Известно, что по способам нанесения покрытия (пленки) можно классифицировать следующим образом:

- механико-диффузионные, включающие плакирование, диффузионную сварку, пайку, ультразвуковую сварку, электродуговую наплавку, металлизацию;
- термические, включающие индукционную, лазерную, электронно-лучевую наплавку, электроискровое легирование, осаждение из расплава, осаждение из паровой фазы, создаваемой термическим испарением, ионным, магнетронным и катодным распылением;

- электрохимические, в том числе гальванические, электролитические, электрофоретические;
- плазменные, включая газо-плазменную наплавку, вакуумно-электродуговые (катодно-ионная бомбардировка-КИБ), ионно-плазменные и плазмодинамические методы, детонационно-газовое и электровзрывное напыление;
- другие, включая лакокрасочные, эмалевые, клеевые.

Особенно перспективными для получения многослойных и многокомпонентных, покрытий и пленок являются ионно-плазменные технологии [3,4,11,18-23]. Подложка, на которой формируется пленка, помещается в камеру с плазмой тлеющего разряда, вакуумно-дугового сильнотоочного разряда, с ионным, электронным или лазерным пучком. Выбирая энергию ионов (электронов) и ток пучка (плазмы) можно осуществить режимы конденсации ($E=10-30$ эВ), распыления ($E \geq 1$ кэВ) или имплантации ($E \geq 10$ кэВ), а для их реализации оснастить рабочую камеру различными источниками излучения и заряженных частиц, нагревателями, экранами и другими устройствами. На рис.2 показана схема формирования пленок на подложке (П) в камере, оснащенной источником ионов (И), анодом (А) и катодом (К) для создания плазмы.

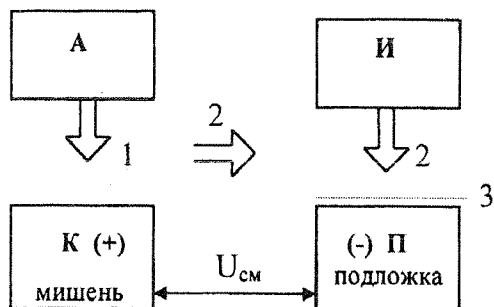


Рис. 2 Поток ионов, атомов и плазмы в рабочей камере.

Как видно на рис.2 на подложку можно направить поток ионов (2) из источника ионов (И) и из плазмы (1), возникающей между катодом и анодом, поток атомов материала катода, распыленных плазмой или другим источником (например, испарителем), осуществить взаимодействие атомов (ионов) с реактивным газом (3), напускаемом в камеру при определенных (заданных) условиях.

Важным для формирования пленок является управление потоком атомов у подложки, который будет определяться параметрами источников ионов и атомов, подачей реактивных газов (O_2 , N_2 и др.) при создании слож-

ных по составу пленок, величиной напряжения между мишенью и подложкой - $U_{см}$, величиной угла падения потока на подложку, степенью распыления самой пленки в процессе осаждения, а при вакуумно-дуговом разряде и условиями сепарации часто образующейся капельной фазы. Поэтому для получения качественных многослойных пленок необходимо не допускать образования капельной фазы в потоке ионов (атомов) на подложку и неоднородности потока в слое Дебая (при давлении ~ 1 Па). Необходимо учитывать возможную сепарацию ионов по массе из-за рельефа поверхности (регулировать угол падения потока), одновременное с осаждением распыление пленки (регулировать $U_{см}$), поддерживать (регулировать) заданную температуру подложки для устранения термодесорбции, предварительно очищать подложку для обеспечения адгезии, постоянно (автоматически) управлять потоком и давлением в камере.

2. *Изменение топографии (рельефа) поверхности.* Проводится с целью сглаживания неровностей поверхности, например, для уменьшения трения или, наоборот, с целью создания неровностей, например, для повышения сопротивления ионному распылению, улучшения каталитических свойств. Типичные технологии изменения рельефа поверхности [1,6,8,12,13]:

- ионное и плазменное распыление и, возможно, последующее осаждение;
- воздействие концентрированными потоками энергии (потоки высокотемпературной плазмы, лазерное, электронное и ионное воздействие) для оплавления поверхности;
- нанотехнологии.

3. *Изменение структуры и дефектов структуры* приповерхностного слоя на различные глубины. Проводится с целью существенного изменения свойств изделий. Наиболее эффективный способ изменения структуры сложнотермически обработанных материалов - это термообработка приповерхностного слоя, включая закалку и последующий (при необходимости) отпуск [1]. Для закалки необходимо быстро нагреть и охладить поверхностный слой материала. Изменение структуры слаболегированных или нелегированных материалов проводится методами механико-термической обработки. Наиболее распространенные технологии изменения структуры приповерхностного слоя материалов:

- поверхностная пластическая деформация, включая дробеструйный или центробежно-шариковый наклеп, обкатку роликами, обкатку с трением и другую механическую обработку;

- поверхностная термическая обработка, включая индукционный нагрев, сверхбыстрый нагрев концентрированными потоками энергии (импульсы высокотемпературной плазмы, лазерного, электронного и ионного воздействия) и быстрое охлаждение, например, за счет теплопроводности металлов или дополнительным теплоотводом.

- ударно-волновое воздействие (например, взрывом);

4. *Изменение элементного и фазового состава приповерхностного слоя.* Это один из наиболее эффективных способов модифицирования фазового состояния и, следовательно, свойств материала [1,4]. Для этого применяют широкий ряд традиционных и перспективных технологий:

- термохимическая обработка, включая группу технологий диффузионного насыщения поверхностного слоя различными элементами (C, N₂, Si, B и Me) из газовой, жидкой или твердой фазы: азотирование - N₂ (NH₃) при 500-600 °С, цементирование - C (CH₄, уголь + BaCO₃ + CaCO₃) при 910-930 °С, нитроцементирование - C + N₂ при 820-950 °С, борирование - B (Na₂B₄O₇, B₄C) при 930-950 °С, силицирование - Si при $T < T_{\alpha \rightarrow \gamma}$, металлизация - Cr, Al, Zn (составы и температуры указаны для стали);

- электролитическое насыщение поверхностного слоя, включая хромирование, алитирование, титанирование, оксидирование;

- механическое легирование;

- ионная имплантация различных элементов;

- ионное перемешивание атомов, предварительно нанесенной тонкой (~ десятков нм) пленки;

- жидкофазное перемешивание атомов, предварительно нанесенного покрытия, при воздействии концентрированным потоком энергии.

Структура радиационно-пучковых технологий

Структурная схема радиационной обработки материалов представлена на рис.3. и состоит из следующих блоков и задач [1]:

- техника для обработки, создающая потоки ионов, нейтральных атомов, электронов, плазмы, кластеров атомов (микро частиц), квантовое излучение, силовое воздействие, нагрев или охлаждение, заданную среду и др.

- методы обработки, включая имплантацию, распыление, осаждение, перемешивание, нагрев, деформирование, насыщение и др.

- регулируемые параметры при обработке: токи, потоки (флаксы), флюенсы, энергия и вид излучения (частиц), масса частиц, длительность импульса, температура мишени, окружающая среда и др.

- технологические задачи: изменение топографии поверхности, активация поверхности, изменение структуры или химического состава, нанесение или удаление слоя, залечивание дефектов поверхности и так далее;

- результат обработки - это измененные шероховатость поверхности, глубина (толщина) модифицированного слоя, его структура, состав и фазовое состояние, количество нанесенных слоев, адгезионная способность поверхности, уровень остаточных напряжений и др.

- эксплуатационные и другие свойства, созданные обработкой, например, износостойкость, эрозийная и коррозионная стойкость, прочность, твердость, выносливость, термостойкость, сопротивление трению, водородопроницаемость, электропроводность (диэлектриков), термоэдс, эмиссионные характеристики и др.

Современные виды радиационно-пучковых технологий (РПТ) используют тепловую, кинетическую, электрическую и магнитную составляющие энергии и различные способы ее подвода к мишени (непрерывный, импульсный, импульсно-периодический, точечный, линейный, поверхностный, квазиобъемный). Модифицирующее действие может быть осуществлено за счет быстрого нагрева и охлаждения, имплантации, распыления, испарения, плазмообразования, дефектообразования, химического взаимодействия, осаждения и эпитаксии, ионного перемешивания, термической и радиационно - стимулированной диффузии, термических и структурных напряжений, ударно-волнового воздействия из-за газодинамического разлета плазмы и пара с поверхности материала. При этом происходят различные структурно-фазовые изменения, определяемые параметрами воздействия.

К числу наиболее заметных структурно-фазовых изменений следует отнести:

- увеличение параметра кристаллической решетки;
- разворот плоскостей;
- диспергирование микроструктуры;

- образование аморфной и ультра дисперсной фаз;
- накопление радиационных дефектов;
- загрязнение материала примесями;
- растворение и образование радиационно-стимулированных и радиационно-индуцированных фаз;
- расслоение твердых растворов, упорядочение;
- массоперенос в приповерхностном слое и в объеме;
- создание пересыщенных твердых растворов;
- изменение магнитного состояния сплавов;
- радиационно-индуцированная сегрегация;
- образование слоистых структур;
- формирование дислокационно-дисклинационных субструктур;
- образование градиентных структурно-фазовых состояний и др.

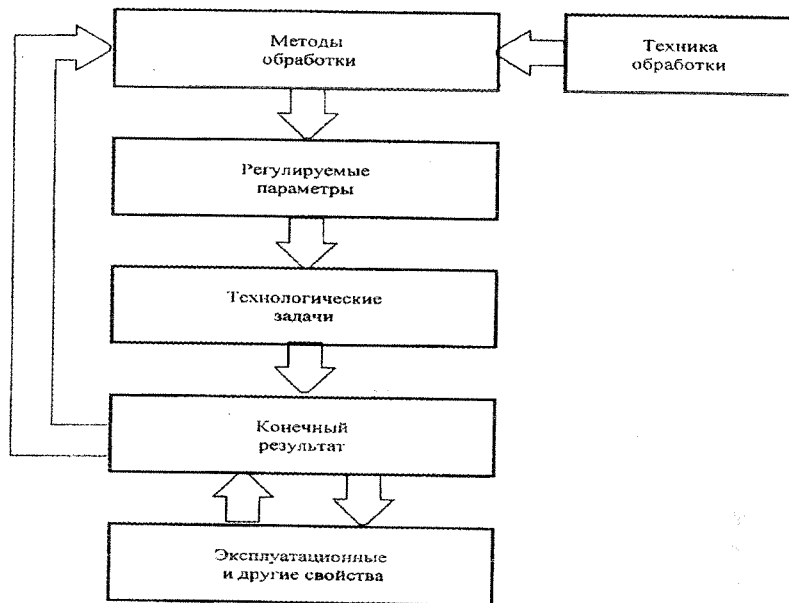


Рис 3. Структурная схема радиационных технологий

При выборе РПТ с целью модификации и улучшения эксплуатационных свойств материалов необходимо оптимизировать способ решения задачи. Например, повышение износостойкости стальных деталей достигается упрочнением поверхности нитридами при комбинированной обработке: $N_2^+ + TiN + N_2^+$ [4]. Повышению сопротивления усталости способствует создание высокого уровня сжимающих напряжений в поверхностном слое путем ионной имплантации и (или последующего) воздействия концентрированных потоков энергии -КПЭ. Снижению сопротивления трению способствует комбинированная ионно-плазменная обработка. Для повышения коррозионной стойкости необходимо создать гомогенный твердый раствор легирующих элементов в основе, например, быстрым нагревом и охлаждением или жидкофазным легированием с использованием КПЭ, ионным перемешиванием. Весьма полезным для повышения коррозионной стойкости является сглаживание неровностей поверхности.

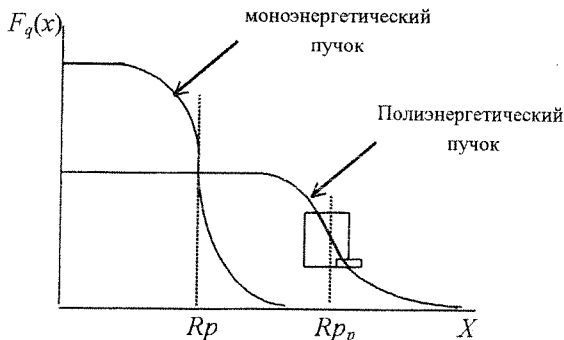


Рис. 4 Энерговыведение по глубине мишени

Нами для повышения коррозионной стойкости сплавов циркония использовано легирование поверхности материалов атомами предварительно нанесенных тонких (десятки нм) пленок путем последующего облучения полиэнергетическим пучком тяжелых ионов [15]. В отличие от моноэнергетического пучка, как видно на рис.4, полиэнергетический обеспечивает более равномерное энерговыделение $F_q(x)$ по глубине мишени. При ионном перемешивании, как и при имплантации, происходит достаточно глубокое проникно-

вление в мишень первично выбитых атомов пленки (и имплантанта), превышающее проективные пробеги. Причины значительного проникновения имплантанта в мишень, известные как «эффект дальнего действия», широко обсуждаются в литературе. Перечислим возможные механизмы этого явления:

- радиационно - стимулированная диффузия внедренных атомов;
- изменение типа движения атомов от броуновского к гидродинамическому (преимущественно-му) после возникающего при имплантации неравновесного фазового перехода;
- возникновение и распространение нелинейных упругих волн, рассеянных в конце эволюции каскада, амплитуда которых может превышать предел текучести материала - σ_T , что вызывает перенос атомов (локальный дислокационный источник);
- гидродинамический режим при перемешивании, возникающий вследствие микро неоднородностей энерговыделения вдоль поверхности образца (вследствие филаментации пучка);
- при импульсном (ударном) воздействии возникает дрейфовая составляющая потока массопереноса, превышающая в $10^4 C \times (1-C)$ раз (где C - концентрация имплантанта) термофлуктуационную составляющую, направленная вглубь мишени вследствие напряжений, возникающих в результате ударной волны;
- высокий уровень статических напряжений и градиента напряжений в зоне имплантации (при стационарных условиях облучения), «проталкивающий» имплантант вглубь мишени;
- в неравновесных (метастабильных) до облучения структурах радиационное воздействие является своеобразным «спусковым» механизмом, способствующим релаксации избыточной свободной энергии и переходу структуры в более равновесное состояние.

Направления и перспективы совершенствования РПТ.

Для эффективного использования радиационного воздействия, как перспективной технологии, необходимы дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования, например, в следующих направлениях [1,4,8,14]:

1. Механизмы массопереноса в твердом теле (мишени) при ионной имплантации, ионном перемешивании и воздействии концентрированных потоков энергии. Необходимо оценить роль и значение радиационно - стимулированной диффузии, внутренних термомеханических напряжений, упругих ударно - волновых процессов, роль и значение характеристик мишени, включая атомные размеры и массы, энергию межатомной связи, теплоты смещения и другие параметры.

2. Закономерности формирования структурно-фазового состояния в мишени при многокомпонентной и высокодозной имплантации, при воздействии КПЭ (т.е. сверхбыстром нагреве и охлаждении мишени) в зависимости от природы и элементного состава материала, с учетом параметров радиационного воздействия и состояния окружающей среды.

3. Установление связи эксплуатационных свойств со структурно-фазовым состоянием в приповерхностном слое изделия.

4. Обоснование и выбор вида и режимов радиационного модифицирования материалов, комбинации различных методов для достижения максимального эффекта.

5. Исследование каналов диссипации энергии в сложно-легированных мишенях (фононная и электронная подсистемы, упругие волны, дефектные структуры) и эволюции изначально неравновесных структур в процессе радиационного воздействия.

Перспективы применения РПТ не вызывают сомнений [4,14]. Преимущества РПТ обусловлены их экологической чистотой и экономической эффективностью и, в частности, возможностью автоматизации технологического процесса обработки и контроля состояния мишени, прогрессом в научных исследованиях и конструкторских разработках. В настоящее время создано разнообразное оборудование для воздействия на материалы, включая:

- ионные импланторы на моноэнергетических и полиэнергетических пучках;
- мощные электронные (20-500кэВ, $4-5000 \text{ A/cm}^2$, $\tau > 10^{-8} \text{ c}$) и ионные (40-500кэВ, $5-150 \text{ A/cm}^2$, $\tau > 10^{-8} \text{ c}$) ускорители;
- высокоэнергетические электронные (до 6МэВ, $0,4 \text{ A/cm}^2$, $\tau > 10^{-6} \text{ c}$) ускорители;
- плазмодинамические и электродинамические ускорители;
- плазменные установки различного назначения.

Для РПТ созданы разнообразные источники ионов [4]. Среди источников металлических ионов известны вакуумно-дуговые, вакуумно-дуговые с сильным магнитным полем, со вспомогательным разрядом, с сеточной стабилизацией и магнитным полем, лазерно-плазменные, испарительные, источники с высоковольтным разрядом плазмы низкого давления и др. В качестве катода таких

источников используют металлы, сплавы и композиты для многоэлементной имплантации. В источниках газовых ионов используется тлеющий разряд, тлеющий разряд в магнитном поле, индукционный газовый разряд, СВЧ разряд. В ионных источниках эмиссия вторичных электронов подавляется магнитным полем, которое при этом увеличивает эффективность ионизации атомов.

Начата разработка комбинированных методов воздействия на мишень в едином технологическом процессе, состоящем из операций последовательного, одновременного или повторяемого несколько раз осаждения атомов и ионной бомбардировки, включая импульсно-периодическое сочетание ионного и плазменного режимов или сочетание электронного, лазерного и плазменного потоков. Создан ряд комбинированных технологических установок, например АРБОЛЕТ [4], оснащенный импульсно-дуговым ускорителем тяжелых ионов, импульсно-дуговыми напылителями и магнетронными распылителями. Перспективны методы многокомпонентной имплантации, комбинации различных источников плазмы, источников плазмы и КПЭ в одной установке, комбинации радиационных технологий с химико-термической и термической обработками.

Несмотря на интенсивное развитие экспериментальных и теоретических исследований в области РПТ, заслуживает внимание компьютерное моделирование физических процессов в области модификации материалов [18]. Интерес представляют:

- расчеты температурных полей для различных видов воздействия и выбор режима обработки с учетом размера, массы, флакса и энергии ионов, теплопроводности, плотности и теплоемкости материала мишени, т.е. $T(x) = f(z_1, M_1, \varphi_1, E_1, \lambda_2, \rho_2, C_p)$;
- расчеты распределения (эпюр) внутренних механических (для имплантации) и термических (для КПЭ) напряжений по толщине мишени в зависимости от теплового потока, объемного тепловыделения, модуля Юнга, коэффициента Пуассона, теплопроводности, коэффициента термического расширения и размера (толщины) мишени, т.е. $\sigma_{тг} = f(q_s, q_v, E_2, v, \lambda_2, \alpha_2, t)$;
- моделирование процессов плазмообразования и взаимодействия КПЭ с плазменной "подушкой" вблизи поверхности;
- расчеты газодинамического разлета металлической плазмы, формирование импульса отдачи на мишень, распространение упругой волны в мишени конечной и бесконечной толщины;
- численное решение уравнений массопереноса с учетом ионно-плазменного насыщения;
- оценки зарядовых состояний пучка для ионных имплантаторов;
- моделирование изменения концентрации имплантанта с учетом состава мишени и условий облучения под заданные эксплуатационные параметры.

Заключение

Одной из актуальных задач научно-технического прогресса является создание новых материалов - основы новой техники. Возрастающую роль в этом процессе начинают играть радиационные технологии создания новых материалов и модифицирования материалов.

В области радиационных и наукоемких технологий получения и модифицирования материалов в следующем веке получит развитие наметившаяся основная тенденция - комплексное воздействие на мишень в едином технологическом процессе, например:

1. Последовательные, одновременные или повторяемые (несколько раз) методы «осаждение+ионная бомбардировка = перемешивание» с целью улучшения адгезии, получения толстых пленок, новых фаз и структур.

1.1. Импульсно-периодическое сочетание ионного и плазменных режимов (распыление + имплантация + осаждение + перемешивание).

1.2. Сочетание электронного, лазерного и плазменного потоков (очистка + осаждение + жидкофазное легирование) с ионной имплантацией.

2. Многокомпонентная имплантация с применением нескольких источников ионов (M_i, E_i, φ_i), композиционных катодов ($\sum M_j$), пучков нейтральных атомов.

3. Комбинация из различных источников плазмы (M_i, E_i, φ_i) (очистка + осаждение + жидкофазное легирование).

4. Комбинация источников плазмы для очистки поверхности и осаждения атомов и концентрированных потоков энергии (лазерный, электронный, ионный, плазменный) для перемешивания.

5. Комбинация радиационных технологий с химико-термической и термической обработками.

Важно подчеркнуть, что радиационные технологии получения и модифицирования материалов могут найти промышленное применение в том случае, если будут обладать максимальной производительностью при заданных параметрах, минимальной энергоемкостью, сохранять форму обрабатываемых изделий, иметь экологическую безопасность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калинин Б. А. Перспективные технологии в материаловедении XXI века // Сб. научных трудов МИФИ, М.: МИФИ.- 1998.- ч. 4.- с.232-234.
2. Калинин Б. А., Солонин М. И. Перспективные технологии получения и обработки материалов. Учебное пособие. М.: МИФИ.-1999.-52с.
3. Report of the National Critical Technologies Panel, Arlington, Virginia, USA, 1991.-126p.
4. Plasma Processing of Advanced Materials in MRS Bulletin, Aug. 1996, v.21, № 8, p. 26-65.
5. Труды I-IV Всероссийских конф. по модификации свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц (Томск- Свердловск- Томск- Томск), 1987,1991, 1994, 1996 г.
6. Тонкие поликристаллические и аморфные пленки. Физика и применение: Пер. с англ. / Под ред. Л.Казмерски. - М.:Мир, 1983. -304с.
7. Ионная имплантация: Пер. с англ./ Под ред. Дж.К.Хирвонена. - М.: Металлургия, 1985.-.504с.
8. Дьюли У. Лазерная технология и анализ материалов: Пер. с англ. Е.А.Верного и В.Н.Сошникова. - М.: Мир, 1986. - 504с. и серия из 7-ми книг «Лазерная техника и технология», выпущенная издательством «Высшая школа» в 1987г.
9. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками: Пер. с англ. Н.К.Мышкина и др. / Под ред. А.А.Углова. - М.: Машиностроение, 1987. -424с.
10. Диденко А. Н., Лигаичев А. Е., Куракин И. Б. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. М.: Энергоатомиздат, 1987. 184с
11. Калинин Б. А., Якушин В. Л., Польский В. И. Модификация металлических материалов при обработке потоком высокотемпературной плазмы. // Изв. Вузов: Физика, 1994, т.5, с. 109-126.
12. Войцеля В. С., Гужова С. К., Титова В. И. Воздействие низкотемпературной плазмы и электромагнитного излучения на материалы. - М.: Энергоатомиздат, 1991. - 224с
13. Быковский Ю. А., Неволин В. Н., Фоминский В. Ю. Ионная и лазерная имплантация металлических материалов.- М.: Энергоатомиздат, 1991. - 240с.
14. Итоги науки и техники: Пучки заряженных частиц и твердое тело, т.7. - М.: ВИНТИ, 1993. - 113с.
15. Материалы межотраслевых совещ. по радиац. физике твердого тела (1993 - 1998 г.г.).- М.: Изд-во МИЭМ.
16. Калинин Б. А., Гладков В. П., Волков Н. В. и др. Проникновение примесных атомов при воздействии полиэнергетических пучков аргона. // Известия РАН: Металлы.- 1994.- т.6.- с. 69-73.
17. Ion-Solid Interactions for Materials Modification and Processing, v.396. / Ed. By D.B.Parker et.al. - MRS, Pittsburgh, Pennsylvania, 1996.- 900p.
18. Цыбин А. С. Физические основы пучковой, плазменной и фотонной технологии. Часть I: Учебное пособие. М.: МИФИ, 1998.- 143с.
19. Математические модели для выбора радиационной технологии и управления качеством стали /И. М.Рожков, С. А.Власов, Г. Н.Мулько М.: Металлургия, 1990. - 184с.
20. Храбров В. А. Физико-химические процессы в плазмохимических реакторах: Учебное пособие. - М.: Изд. МИФИ, 1983.-64с.
21. Технологическое применение низкотемпературной плазмы: Р. Оулет, М. Барбье, П. Черемисинов и др. Пер. с англ.-М.: Энергтоиздат, 1983.-183 с.
22. Физика и химия плазменных металлургических процессов. - М.: Наука, 1985.-184 с.
23. Данилин Б. С., Киреев В. Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. - М.: Энергоатомиздат, 1987.-264 с.
24. Пархутин В. П., Лабуннов В. А. Плазменное анодирование: Физика, техника, применение в микроэлектронике. - Мн.:Навука і техника, 1990.-280 с.
25. Лукьянов С. Ю. Горячая плазма и управляемый ядерный синтез. - М.: Наука, 1975.- 408 с.
26. Ионные инжекторы и плазменные ускорители: Сб. научн. ст. Под ред. А.И. Морозова, Н.Н. Семашко. - М.: Энергоатомиздат, 1990.-256 с.ѐ
27. Физика и применение плазменных ускорителей. Сборник обзоров под ред. А.И. Морозова, Минск, Наука и техника, 1974 -400с.

Московский государственный инженерно-физический институт