

На правах рукописи

Кензуке Уемура

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ  
ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННЫХ МЕТОДОВ  
ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ИЗДЕЛИЙ  
ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Томск – 2011

Работа выполнена в NanoCarbon Research Institute Limited и Национальном исследовательском Томском политехническом университете.

**Научный консультант:** доктор технических наук, профессор  
Ремнев Геннадий Ефимович

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук, профессор  
Кривобоков Валерий Павлович

доктор технических наук, заслуженный деятель науки РФ, профессор  
Гаврилов Николай Васильевич

доктор физико-математических наук  
Шаркеев Юрий Петрович

**Ведущая организация:** Институт сильноточной электроники СО РАН

Защита состоится 7 сентября в 15-00 часов на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.02 при Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу:  
г. Томск, пр. Ленина 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: г. Томск, ул. Белинского 55.

Автореферат разослан «\_4\_» августа 2011 г.

Ученый секретарь Совета,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

Коровкин М.В.

**Актуальность темы.** Разработка и апробация в промышленности пучково-плазменных методов модифицирования изделий из металлических материалов представляется чрезвычайно важной. Эти работы в последние 30 лет ведутся в ряде научных лабораторий России, Японии, США, Германии и других стран. Для модифицирования материалов используются, как правило, импульсные и непрерывные источники плазмы, электронные и ионные пучки, лазерное излучение. Эти исследования имеют как важное фундаментальное значение с точки зрения изучения поведения вещества и протекания физико-химических процессов в экстремальных условиях, так и прикладное значение, основанное на научно-техническом обосновании практического использования новых технологических процессов. В данной работе изложены результаты исследований, основанных на использовании электронных пучков микросекундной длительности, плазменных методов осаждения покрытий и модифицирования, улучшении эксплуатационных свойств изделий из металлических материалов, а также разработке и научно-техническому обоснованию соответствующих технологических процессов для ряда отраслей промышленности, медицины и т.д. Актуальность такой работы представляется высокой, имеющей важное практическое значение. Оно основано на возможности повышения эксплуатационных свойств соответствующих изделий, снижения материалоемкости.

Вместе с тем, практическая реализация пучково-плазменных методов связана с необходимостью решения целого ряда технических, технологических и методических проблем, которые также нашли отражение в работе.

**Цель** диссертационной работы состоит в разработке научно-методических основ, научно-техническом обосновании практического использования пучково-плазменных технологий в решении ряда критических задач улучшения эксплуатационных свойств медицинского инструментария и изделий промышленности.

**Методы исследования и разработки технологических процессов основаны на использовании:**

- лабораторных и промышленных электрофизических установок, предназначенных для генерации низкоэнергетичных импульсных электронных и ионных пучков;
- магнетронных и дуговых источников плазмы для формирования функциональных покрытий;
- плазменных источников с накаливаемым катодом для азотирования;
- аналитического оборудования, включающего растровую и просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения, спектрометрию комбинационного рассеяния, фотоэлектронную и рентгеновскую спектроскопию, Оже-спектроскопию, времяпролетную масс-спектроскопию, металлографию;
- промышленного испытательного оборудования;

- теоретических моделей, описывающих движение электронов в электромагнитных полях, генерацию плазмы, химические реакции в плазме.

### **Научная новизна работы:**

1. Предварительное осаждение пленки нитрида бора на подложку из стали SKD11 с последующей ионной имплантацией приводит к формированию кубического нитрида бора с размером частиц около 30 нм и соотношением фаз кубического и гексагонального нитрида бора - 83:17.
2. При ионной имплантации азота в сталь SKD11 твердость возрастает в большей степени, чем при имплантации аргона с уменьшением коэффициента трения соответственно в 3 раза и в 2 раза.
3. При обработке сплава SKD11 плазмой, формируемой в азоте, происходит образование соединения  $\text{Fe}_4\text{N}$  на глубине до 100 мкм, что приводит к увеличению твердости с 870 кГ/мм<sup>2</sup> до 1750 кГ/мм<sup>2</sup>.
4. Впервые разработан и реализован на практике технологический процесс повышения эксплуатационных свойств пресс-форм и фасонных штампов из сверхтвердых сплавов за счет обработки импульсным электронным пучком в комбинации с осаждением алмазоподобных углеродных покрытий.
5. Разработан технологический процесс повышения эксплуатационных свойств экструзионных матриц из сверхтвердых сплавов с применением импульсного электронного пучка в комбинации с осаждением меди и дополнительной полировкой матриц в вакуумном разряде при отрицательном потенциале обрабатываемой детали.
6. Впервые определены режимы облучения импульсным электронным пучком, улучшающие коррозионные свойства, биосовместимость, снижающие шероховатость поверхности изделий металлических материалов, применяемых в медицине: стентов, никелид-титановых нитей, протезов бедра и коленного сустава, зубных протезов из драгоценных металлов, фиксаторов из титановых сплавов для сломанных костей.
7. Показано, что частицы нанолуковиц и наноалмазов диаметром более 90 нм могут быть синтезированы из графита с помощью импульсного электронного пучка с энергией 30 кэВ и плотностью тока более 17 кА/см<sup>2</sup> при использовании плазмы меди в качестве катализатора. Механизм формирования нанолуковиц основан на разрушении связей углерода, смещении атомов углерода и нагреве электронным пучком. Температура нагрева мишени при воздействии импульсного электронного пучка должна соответствовать температуре испарения графита.

**Практическая значимость** работы и актуальность подтверждаются практическим использованием результатов работы в ряде промышленных и медицинских изделий. Внедренные результаты: повышение эксплуатационных свойств и заточка бритвенных лезвий, финишная полировка электронным пучком штамповых изделий после электроэрозионной обработки,

улучшение коррозионных свойств, биосовместимости, снижение шероховатости поверхности ряда изделий, применяемых в медицине.

**Личный вклад автора.** Диссертация является итогом многолетних исследований, проведенных в NanoCarbon Research Institute Limited и НИИ Высоких напряжений ТПУ при непосредственном участии и руководстве автора. Автор внес определяющий вклад в постановку задач, выбор направлений и методов исследований. Часть результатов получена совместно с соавторами, указанных в списке публикаций по теме диссертации. Комплексные исследования процесса имплантации азота и аргона в сталь SKD11 и формирования углеродных структур выполнены лично автором. Автором самостоятельно выдвинуты защищаемые научные положения, сделаны выводы и даны рекомендации по результатам исследований. Обсуждение задач исследований, методов их решения и результатов проводилось совместно с соавторами.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Покрытия  $CN_X$ , при  $0 \leq X \leq 0,5$ , получаемые плазмохимическим способом при дуговом испарении графита в азот-содержащей плазме, содержат смесь двух типов частиц: алмазоподобных и частиц  $CN_{0,5}$  со связями  $sp^2$ .
2. Ионная имплантация азота в сталь SKD11 приводит к повышению твердости и уменьшению коэффициента трения соответственно в 3 раза.
3. При ионной имплантации в поверхностном слое стали SKD11 с предварительно нанесенной пленкой нитрида бора может быть сформирована фаза кубического нитрида бора в виде наноразмерных частиц.
4. При обработке сплава SKD11 плазмой, формируемой в азоте, глубина диффузии азота достигает 100 мкм с увеличением твердости до 1750  $кГ/мм^2$ .
5. Применение импульсных электронных пучков в комбинации с осаждением алмазоподобных углеродных покрытий приводит к повышению эксплуатационных свойств пресс-форм и фасонных штампов из сверхтвердых сплавов.
6. Эксплуатационные свойства экструзионных матриц из сверхтвердых сплавов могут быть повышены при обработке импульсным электронным пучком в комбинации с осаждением меди и дополнительной полировкой поверхности сверхтвердого сплава в вакуумном разряде.
7. Улучшение коррозионных свойств, биосовместимости, снижение шероховатости поверхности изделий металлических материалов, применяемых в медицине: стентов, никелид-титановых нитей, протезов бедра и коленного сустава, зубных протезов из драгоценных металлов, фиксаторов сломанных костей из титановых сплавов достигается обработкой импульсным электронным пучком.
8. Улучшение свойств бритвенных лезвий, заточка до радиуса закругления лезвия менее 300 Å достигается за счет плазменного азотирования.

9. Частицы нанолуковиц и наноалмазов диаметром более 90 нм могут быть синтезированы из графита с помощью импульсного электронного пучка с энергией 30 кэВ и плотностью тока более 17 кА/см<sup>2</sup> при использовании плазмы меди в качестве катализатора. Синтезированные нанолуковицы стабильны в окружающей среде не менее двух лет. Температура нагрева графита электронным пучком должна соответствовать температуре испарения графита.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и апробированы на 19 международных научных конференциях и семинарах, проводимых в России, Японии, Израиле и США: the National Meeting of Japan Society of Electrical-Machining Engineers, 2002, Saitama, Japan; 6<sup>th</sup> International Conference «Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows», 2002, Tomsk, Russia; the International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21<sup>st</sup> Century, 2003, Niigata, Japan; Meeting of the Japan Society of Electrical-Machining Engineers, 2003, Tokyo, Japan; Mitsubishi Materials Tools Meeting «Surface Treatment and Thin Film Technologies», 2003, Akashi, Japan (invited lecture); the 18<sup>th</sup> American Society for Precision Engineering Annual Meeting, 2003, Washington, USA; the 10<sup>th</sup> Japan Society for Precision Engineering, 2003, Japan; University «Combined Surface Modification», Hiroshima, Japan, 2003 (invited lecture); the 3<sup>rd</sup> Japan Society of Electrical Machining Engineers, 2004, Japan; 7<sup>th</sup> International Conference «Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows», 2004, Tomsk, Russia; 40<sup>th</sup> Electric Processing Conference «Thin films, surface and materials modification with its application», 2005, Okayama, Japan; 8<sup>th</sup> International Conference «Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows», 2006, Tomsk, Russia; 9<sup>th</sup> International Conference on Nano Carbon & NanoDiamond «Updated report on Conversion of NanoCarbon to Nanoonion and Buckydiamond with Low Energy Electron Beam Irradiation», 2006, Ioffe Physico-Technical Institute St. Petersburg, Russia (invited lecture); the 3<sup>rd</sup> NEDO/ISTC Nanocarbon/Nanodiamond Workshop «Pulsed Power Discharge: A New Method for Preparation of Nanoparticles Effect of Ultra Violet irradiation for Surface Treatment of PCD and DLC Films», «Progress in the Macroscopic Production of Carbon Nano-Onion Particles», 2007, Dead Sea, Israel; 9<sup>th</sup> International Conference «Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows», 2008, Tomsk, Russia; 41<sup>st</sup> Electric Processing Conference «The functional highly advanced study group of an artificial joint «Hand polish finish with electron beam irradiation of biomechanical material (titanium alloy)», 2009, Tokyo, Japan.

**Публикации.** Основные положения диссертационной работы опубликованы в 23 печатных трудах, в журналах из перечня журналов, рекомендованных ВАК России.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, списка литературы из 146 наименований. Материал изложен на 234 страницах, содержит 291 рисунок и 58 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность темы диссертации, определена научная проблема, цель и задачи, решаемые в диссертации. Сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и основные положения, выносимые на защиту. Дана характеристика публикаций по теме диссертации, структуры и объема работы.

**В первой главе** «Осаждение функциональных покрытий» обобщены результаты исследований безводородных алмазоподобных покрытий и метод их формирования с помощью импульсного дугового распыления графита.

Выявлено, что рост алмазоподобной пленки происходит в присутствии ионов  $C^+$ , вследствие чего она не является монокристаллической, содержит соединения углеродных кластеров как  $sp^3$ , так и  $sp^2$ .

Основной проблемой при использовании алмазоподобных пленок является высокое внутреннее напряжение -  $\sigma_0$ , которое вызывается её отслоение от подложки и увеличивает коэффициент трения. Для решения этой проблемы в алмазоподобную структуру были внедрены ионы азота. Покртия  $CN_X$  с концентрацией азота  $0 \leq X \leq 0,5$  представляют собой смесь аморфных частиц, со значительной концентрацией азота. Это указывает также на наличие связей  $sp^3$ . В данном разделе приведены зависимости механических и трибологических свойств покрытий  $CN_X$  от концентрации азота. Схема роста алмазоподобной пленки представлена на рис. 1.1.

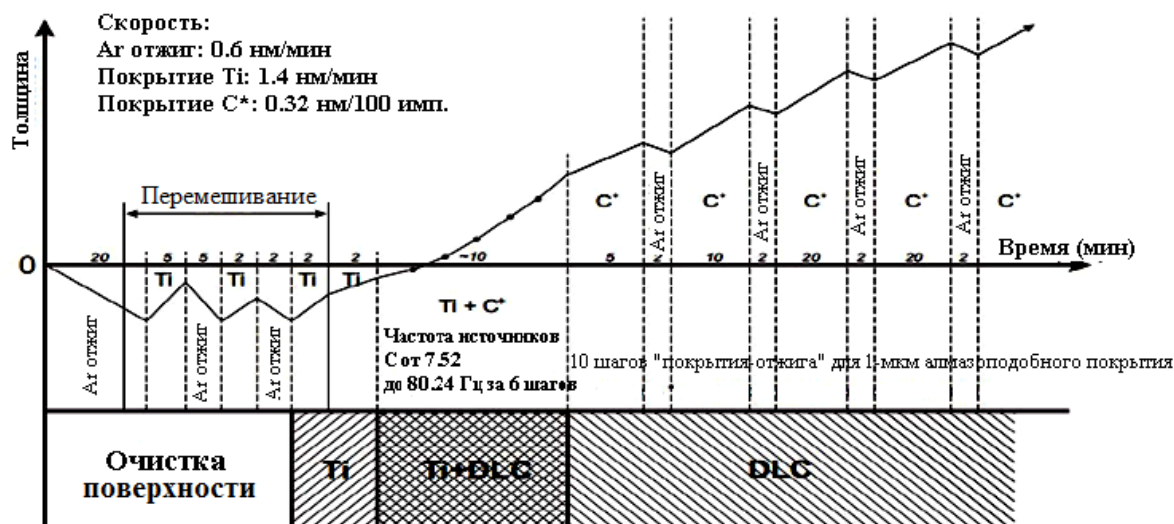


Рисунок 1.1. Схема осаждения алмазоподобной пленки

При получении алмазоподобной пленки импульсным дуговым распылением графита содержание углерода со структурой  $sp^3$  составляет примерно 70%. Это было подтверждено тремя видами измерений:

1. оже-электронной спектроскопией с калибровкой энергии электронов энергетического уровня  $C1s$  данными рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии;
2. рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопией валентных зон;

3. спектроскопией потерь энергии электронов  $C1s$ , на пиролитическом графите с упорядоченной ориентацией и алмазе.

Также была выявлена слабая зависимость положения пиков «Рамановского спектра» от температуры отжига и неопределенность в соотношении амплитуд пиков. Эти результаты совпадают с выводами других авторов о проблемах использования Рамановской спектроскопии для анализа алмазоподобных пленок. Деструкция структуры алмазоподобных пленок при нагревании до  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  ведет к увеличению отношения углеродных структур  $sp^2/sp^3$  до единицы и, как показала Оже-электронная спектроскопия, до исчезновения структуры  $sp^3$  (что характерно для наноразмерных форм углерода) при  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Это является доказательством неравновесного состояния атомов углерода в алмазоподобной структуре.

Определение величины внутренних напряжений, от которых зависит прочность и другие характеристики тонких пленок, производилось путем измерения плотности дислокаций кристаллической решетки и их смещения. В настоящей работе, помимо внутренних напряжений, были измерены: толщина алмазоподобных пленок – ядерно-физическим методом; теплопроводность; коэффициент линейного теплового расширения. Микротвердость  $HV$  составила  $10,17\text{ ГПа}$ . При использовании игольчатого подшипника с полиолефиновой смазкой коэффициент трения  $\mu$  при скорости вращения выше  $200\text{ об/мин}$  не превышал значения  $0,01$  (рис. 1.2).

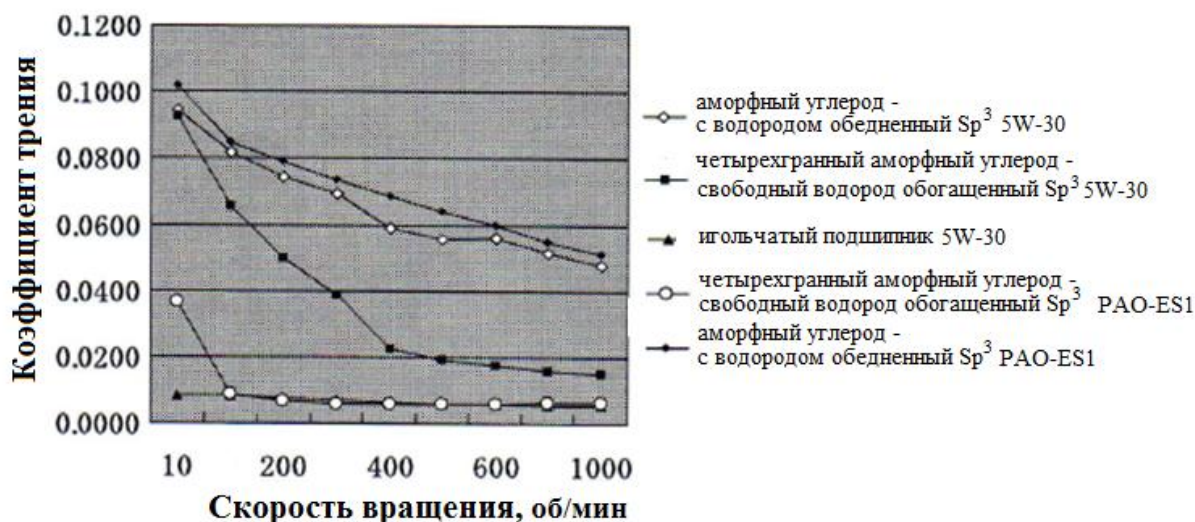


Рисунок 1.2. Зависимость коэффициента трения от скорости вращения

В случае использования комбинации алюминия (стержень) и аморфного углерода (диск) износ алмазоподобных покрытий, используемых в качестве сухой смазки, составляет  $10^{-8}\text{ мм}^3/\text{н}\cdot\text{м}$ , что намного меньше, чем  $10^{-6} \dots 10^{-7}\text{ мм}^3/\text{н}\cdot\text{м}$  для материалов на основе графита и тефлона. Это говорит о том, что алмазоподобные покрытия применимы в парах трения и являются износоустойчивым материалом.

Для определения структуры алмазоподобных покрытий использовали методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской Оже-спектроскопии. Фотоэлектронные и оже-исследования выполняли с помощью немонахроматического  $Al\text{ K}\alpha$  источника рентгена ( $1486,6\text{ эВ}$ ).

Используемые в работе спектроскопические методы применимы для следующих толщин:

1. Оже-спектроскопия -  $N(E)$ , которая чувствительна к связям  $sp^2$ ,  $sp^3$ , на глубине двух монослоев;
2. рентгеновская электронная спектроскопия валентных связей, которая чувствительна к связям  $sp^2$ ,  $sp^3$  на глубине 10 монослоев;
3. оптическая спектроскопия потерь энергии электронов -  $C1s$ , которая чувствительна к связям  $sp^2$ ,  $sp^3$  на глубине от 2 до 10 монослоев.

Была предложена модель определения общей твердости пленки и подложки:

$$H_c = 3 \left( \frac{t}{d} \right) \left( \frac{H_f}{E_f} \right)^{\frac{1}{n}} [H_f - H_s] \tan^{\frac{1}{3}} \theta + H_s \quad (1),$$

где  $H_c$  – комбинированная твердость;  $t$  – толщина пленки;  $d$  – диагональ отпечатков по Виккерсу;  $H_f$ ;  $H_s$  – твердость пленки и подложки;  $\theta$  – половинный угол отпечатка;  $n$  – величина, которая подбирается экспериментально.

Основные выводы по первой главе:

1. Алмазоподобные пленки углерода не монокристалличны и содержат связи  $sp^3$  и  $sp^2$ . Облучение пленок электронным пучком приводит к структурному переходу в графит, что определено методом рамановской спектроскопии;
2. Исследование структуры покрытий  $CN_x$  с концентрацией азота  $0 \leq X \leq 0,5$  выявило наличие смеси двух типов аморфных частиц: алмазоподобного, с высокой концентрацией азота (что доказывает существование связей  $sp^3$  до 10%), и частиц  $C_2N$  со связями  $sp^2$ ;
3. С помощью Оже-спектроскопии углерода установлено, что содержание  $sp^3$  в алмазоподобной структуре, полученной импульсным дуговым распылением графита, составляет 70%;
4. Алмазоподобные пленки, осажденные при низкой температуре подложки (частота следования импульсов -  $f = 1$  имп/сек,  $T_s \sim 70^\circ C$ ), имеют значительно более высокие значения  $H_f$  (твердость тонкой пленки), чем твердость пленок, полученных при более высоких температурах подложки ( $f = 20$  имп/сек,  $\sim 300^\circ C$ );
5. Отжиг при температуре  $500^\circ C$  и выше приводит к значительному снижению адгезии;
6. При использовании игольчатого подшипника с полиолефиновой смазкой коэффициент трения  $\mu$  при скорости вращения выше 200 об/мин не превышал значения 0,01.

Во второй главе «Модифицирование материалов пучками заряженных частиц» была исследована обработка материалов электронными пучками и ионами плазмы. В первом случае особое внимание уделено переносу электронов в обрабатываемых материалах, во втором – имплантации ионов.

Ионной имплантации подвергали мишени с нанесенным слоем гексагонального нитрида бора ( $hBN$ ). Формирование кубического нитрида бора в стали  $SKD$  определялось с помощью метода рентгеновской дифракции.

Актуальность исследования заключается в необходимости повышения эксплуатационных свойств обрабатываемых изделий.

Схема установки с катодом, работающим на основе взрывной электронной эмиссии, показана на рис. 2.1.

Структура электронного пучка

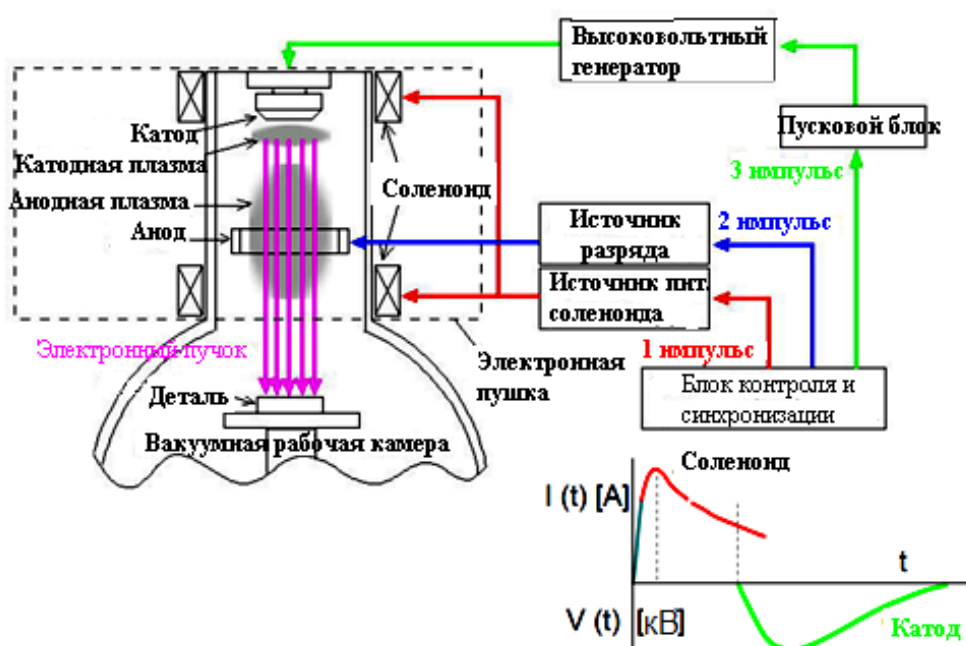


Рисунок 2.1. Схема установки, предназначенной для генерации электронного пучка [1]

Для численного расчета переноса электронов и определения параметров электронного пучка, действующего на мишень, были разработаны теоретические модели, включающие в себя следующие системы уравнений:

1. уравнение Максвелла - для описания электромагнитных полей, решаемого методом «частица в ячейке» (PIC – particle-in-cell method);
2. уравнения, описывающие движение электронов в электромагнитных полях;

<sup>1</sup> G.E. Ozur, D.I. Proskurovsky, V.P. Rotshtein and A.B. Markov Production and application of LEHC e-beams // Laser and Particle beams (2003), 21, 157-174.

3. уравнения, учитывающие генерацию плазмы и инициирование электрического тока в плазме, образуемой в рабочем газе (Ar).

Дополнительно к системе уравнений Максвелла использовалось уравнение Пуассона. Система этих уравнений была решена численно двумя методами – «частица в ячейке» и «оггибающая линия». В коде «частица в ячейке» геометрия и количество частиц зависит от геометрии и параметров пучка (10 000 частиц), а в методе «оггибающая линия» имела место кривая расчетов большого количества электронов в различных условиях.

Траектория дрейфа пучка электрона, с учетом нейтрализации электрического заряда, показан на рис. 2.2.

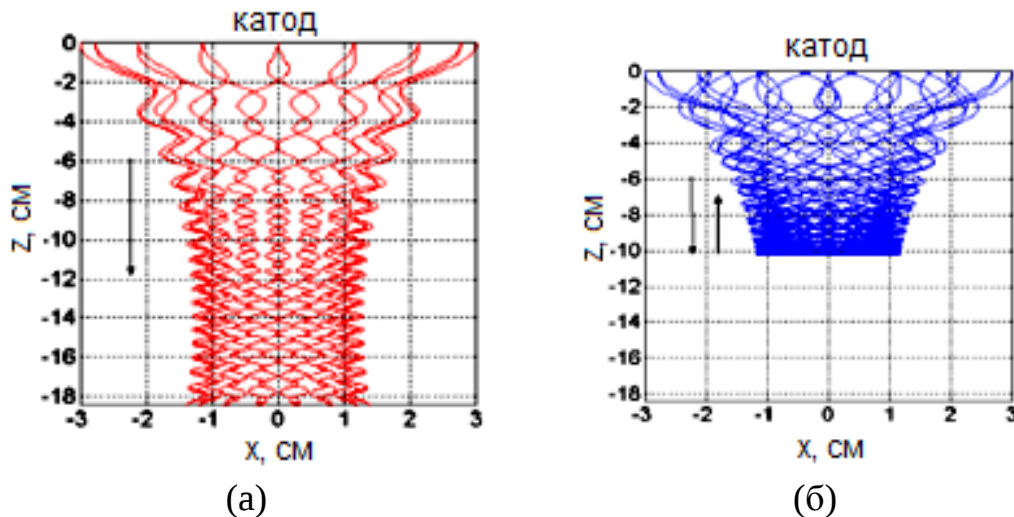


Рисунок 2.2. Сжатие пучка электронов (а) и пинчевание пучка (б)

Основываясь на численных результатах, модель переноса энергии можно представить в следующем виде. При плотности плазмы  $n_p \geq 9 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$  возможно сфокусировать электронный пучок на мишени путем приложения внешнего магнитного поля специальной конфигурации. Пучок с начальным радиусом 3 см возможно сфокусировать до  $\sim 1$  см. Собственное магнитное поле и учет распределения начального угла скоростей электронов приводят к снижению эффективности переноса энергии пучком до 30%. Это приемлемо для обработки материала сфокусированным пучком.

Дополнительная катушка магнитного поля дает возможность перемещать магнитное поле и контролировать радиус электронного пучка на мишени. Энергию, переносимая электронным пучком, измеряли калориметром с предварительной калибровкой (рис. 2.3).

Для обработки изделий ионами плазмы был использован плазменный источник с накаливаемым катодом (ПИНК) [2] со следующими параметрами:

- ток накала катода 100 .. 150 А;
- напряжение накала катода 4 .. 12 В;

<sup>2</sup> Плазменный источник с полым катодом (ПИНК) разработан в Институте сильноточной электроники СО РАН под руководством проф. Коваля Н.Н.

- ток разряда 1 .. 150 А;
- напряжение разряда 30 .. 60 В;
- ток магнитной катушки 0,4 .. 0,8 А.

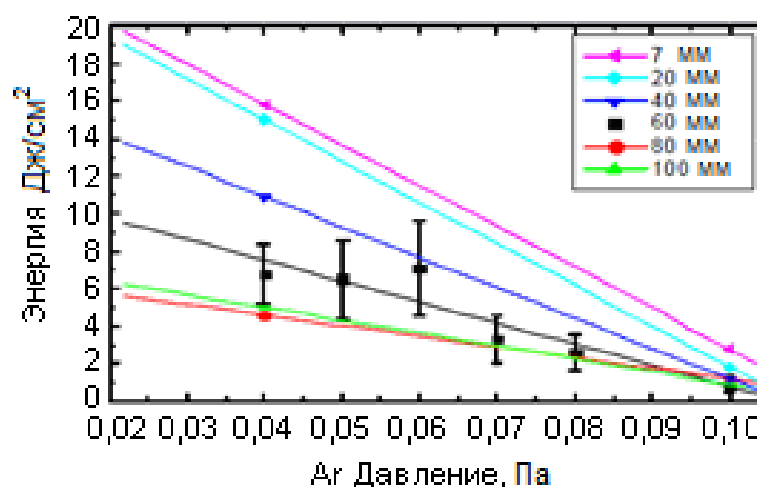
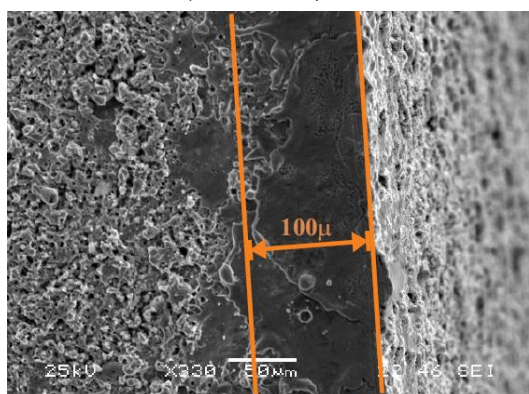
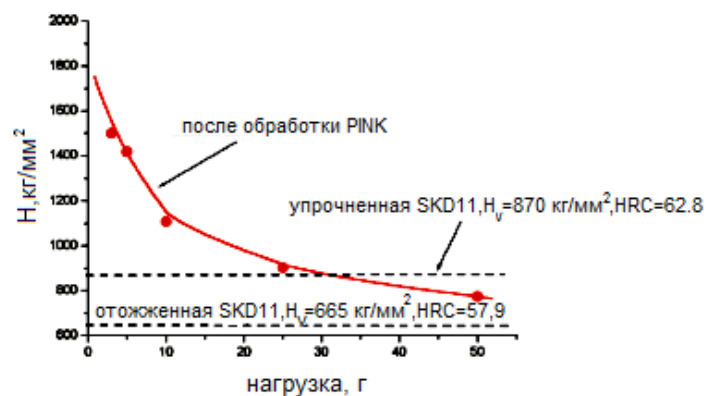


Рисунок 2.3. Зависимость энергии электронного пучка от давления аргона (расстояние от электронной пушки до calorimetra указано на рисунке)

Диффузия азота наблюдалась на глубину около 100 мкм в случае экспериментов с *SKD11*. Твердость при этом увеличилась с 870 кг/мм² до 1750 кг/мм². Это связано с формированием интерметаллического композита  $Fe_4N$  (Рис. 2.4).



(а)



(б)

Рисунок 2.4. Поперечный шлиф мишени из стали SKD11 после диффузии ионов азота (а) и микротвердость поверхности (б)

Генерация ионного пучка была обеспечена использованием полого анода с приложением положительного потенциала в несколько кВ. Схема ионной пушки [2] приведена на рис. 2.5. Ток ионного пучка линейно зависел от плотности плазмы до плотности  $10^9$  см⁻³. При переходе в искровую стадию разряда плотность плазмы была  $10^{10}$  см⁻³ и более. Толщина двойного слоя, образуемого над поверхностью обрабатываемой мишени, при этом пропорциональна плотности плазмы.

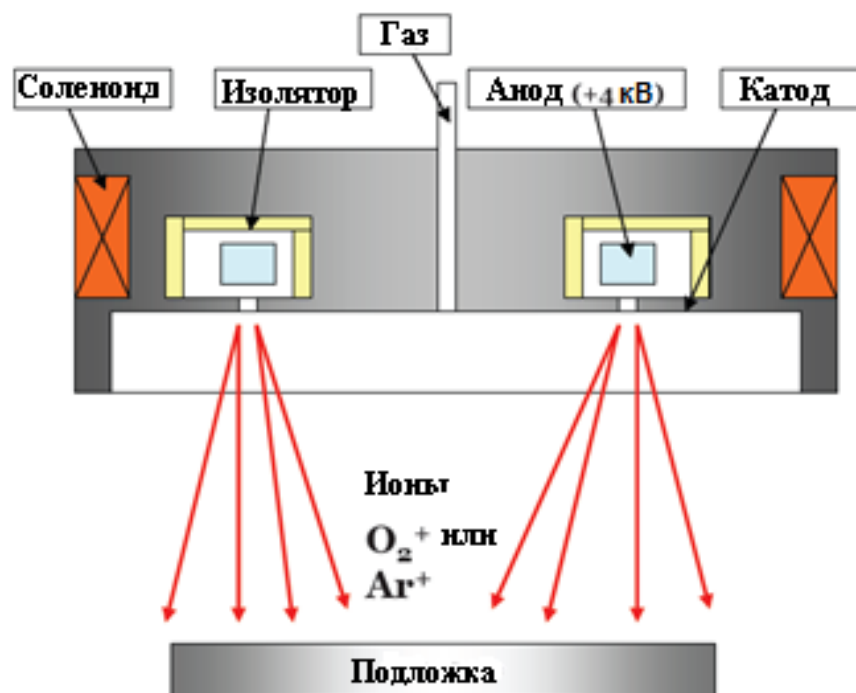


Рисунок 2.5. Схема ионной пушки

Схема процесса ионной имплантации для двух этих режимов приведена на рис. 2.6.

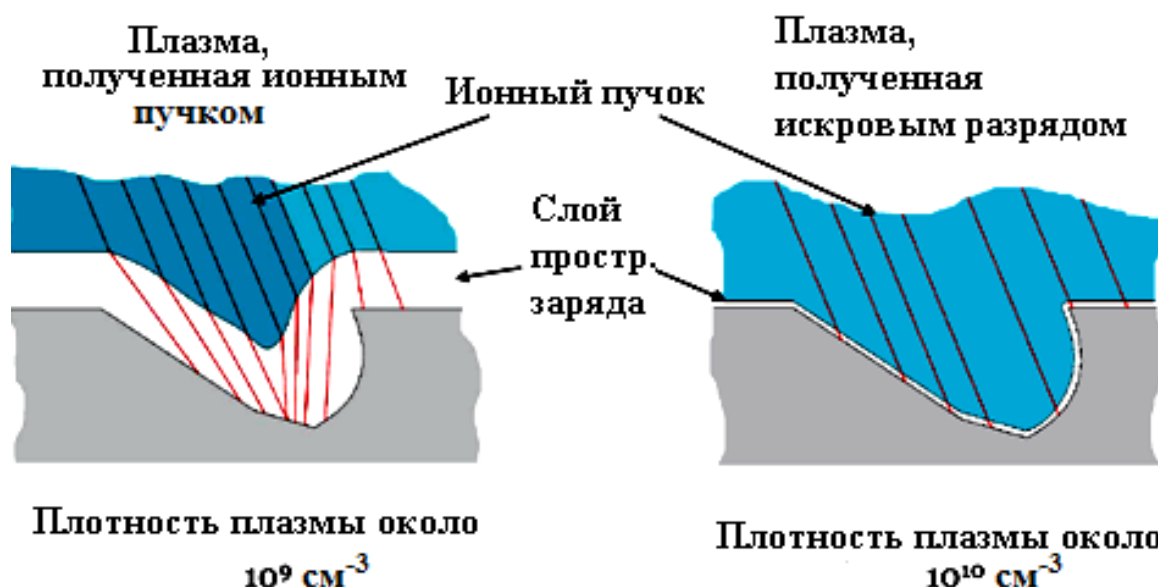
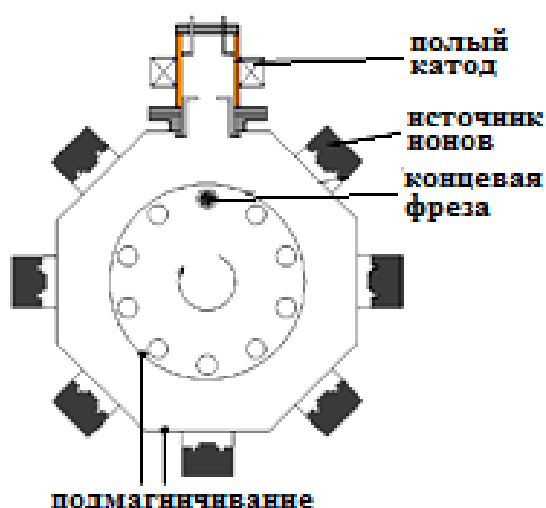


Рисунок 2.6. Формирование двойного слоя над обрабатываемой мишенью при двух различных плотностях плазмы

Для технологии обработки изделий из металлических материалов была создана комбинированная установка для генерации электронных и ионных пучков, рис. 2.7. Электронный пучок, генерируемый в источнике с полым катодом, как правило, использовался для нагрева и отжига обрабатываемых изделий.



Рабочие параметры процесса отжига:

Напряжение на ионной пушке 3 кВ

Ток на ионной пушке 0.1-0.2 А

Разрядный ток 30 А

Напряжение смещения 0.06 кВ (50 кГц)

Давление газа для аргона 0.25-0.3 Па

Давление газа для кислорода 0.22-0.25 Па

Параметры процесса ограничены процессом перераспыления подложки и материалом держателя

Рисунок 2.7. Комбинированная установка на основе ионной пушки и источника электронов с полым катодом. Основные параметры установки приведены на рисунке

Ионный имплантер (рис. 2.8) с распылением мишени ионами плазмы, формируемой в разряде Пеннинга, был создан для решения проблемы улучшения адгезии покрытий к подложке [3]. Ток имплантации  $20 \dots 30 \text{ мА/см}^2$  при ускоряющем напряжении до 30 кВ.

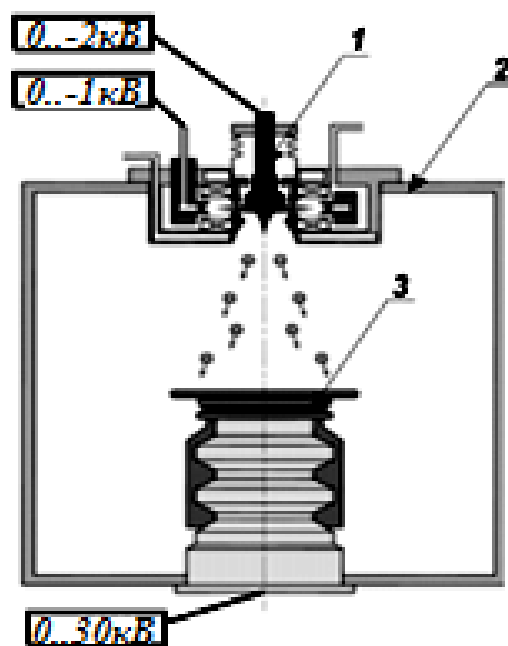


Рисунок 2.8. Фотография установки для ионной имплантации и схема ионной имплантации. 1- анод, 2- корпус установки, 3- держатель мишени со смещением

<sup>3</sup> V.V. Brukhov, Tools durability increasing by means of ions implantation, Tomsk, NTL, 2003.

Были изучены свойства твердосплавных пластин ( $WC$ , 9%  $Co$ ) и стали  $SKD11$  при обработке ионным пучком, формируемым в установке, рис. 2.9. Материал анода -  $TiB_2$ , камера заполнялась азотом в смеси с аргоном.

В случае обработки изделий из твердых сплавов ( $WC$ , 9%  $Co$ ), использование  $Ar$  более эффективно чем  $N_2$ . Коэффициент трения в случае с аргоном уменьшается на 30% и зависит от имплантируемой дозы, но увеличивается при использовании  $N_2$ . Это связано с образованием соединений азота. Износ значительно уменьшается в случае применения аргона. Значение твердости в этих случаях не показало принципиальной разницы между использованием  $N_2$  и  $Ar$ .

При обработке стали  $SKD11$  границы зерен становятся более заметными с увеличением дозы в случае использования  $Ar$  и  $N_2$ . Твердость же значительно возрастает при использовании  $N_2$ . Изменения в величине износа не были заметны как для  $Ar$ , так и для  $N_2$ .

Образование кубического нитрида бора ( $cBN$ ) внутри материала подложки с применением мишени из гексагонального нитрида бора ( $hBN$ ) было зафиксировано с помощью рентгеновского дифракционного анализа на пластинах из стали ( $SKD11$ ) и меди. Размер кристаллов был подсчитан по уравнению Шеррера:  $L = K\lambda / (\beta_0 \cos \theta B)$ . На образцах обоих материалов была подтверждена генерация  $cBN$  с размером кристаллитов около 30 нм. Соотношение фаз из кубического и гексагонального нитрида бора соотносилось как  $cBN : hBN = 83:17$ .

Основные выводы по второй главе:

1. В случае обработки материалов электронными пучками:
  - 1.1. При плотности плазмы, через которую распространяется электронный пучок  $n_p \geq (9-10) \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ , возможно сфокусировать электронный пучок на мишени с помощью внешнего магнитного поля специальной конфигурации; пучок с начальным радиусом 3 см можно сфокусировать до  $\sim 1$  см;
  - 1.2. Учет собственного магнитного поля пучка и начальный угловой разброс электронов пучка уменьшают расчетную эффективность транспортировки энергии пучка до 30% от исходной;
2. В случае плазменной обработки материалов глубина диффузии азота составляет около 100 мкм при обработке стали  $SKD11$ , при этом образование соединения  $Fe_4N$  приводит к значительному увеличению твердости: с 870  $\text{кГ/мм}^2$  до 1750  $\text{кГ/мм}^2$ .
3. Создана установка комбинированной обработки изделий ионным и электронным пучком.
4. Ионная имплантация  $Ar$  в твердые сплавы на основе карбида вольфрама более эффективна, чем имплантация  $N_2$  при низких дозах. Коэффициент трения в случае применения  $Ar$  уменьшится на 30% по сравнению с  $N_2$ . Это связано с формированием соединений азота. Твердость при этом практически не изменяется. Применение аргона также приводит к значительному улучшению трибологических свойств поверхности. При увеличении плот-

ности энергии границы зерен проявляются более значительно как при использовании  $Ar$ , так и  $N_2$ .

5. При ионной имплантации в сталь SKD11 твердость значительно возрастает при использовании  $N_2$ . Коэффициент трения уменьшается в 3 раза и в 2 раза при использовании  $Ar$ . На образцах SKD и меди было подтверждено появление кубического нитрида бора ( $cBN$ ) с размером зерен около 30 нм, отношение  $cBN$  и  $hBN$  (гексагонального) составило 83:17.

**В третьей главе** «Применение пучково-плазменных технологий» изложены области использования разработанных технологий в следующих направлениях:

**Упрочнение фасонных штампов.** Ограниченный срок службы фасонных штампов обусловлен формированием трещин на поверхности при электроэрозионном методе формирования рабочего рельефа. Их появление связано с диффузией кобальта в поверхностном слое. Увеличение срока службы достигается применением алмазоподобных твердых покрытий, которые уменьшают коэффициент трения. Анализ результатов элементного анализа показал, что в случае формирования поверхности с низкой шероховатостью сталь удовлетворяет условиям пластичности. Хрупкость и твердость зависят от содержания кобальта и однородности распределения частиц  $WC$ . Использование электронных пучков обеспечивает снижению шероховатости фасонных штампов. Поскольку такая обработка не применима для поликристаллических алмазов, алмазоподобные покрытия осаждаются после обработки электронным пучком.

**Экструзионные матрицы.** Электроразрядная обработка позволяет увеличить сопротивление распространению трещин, возникающих при облучении электронным пучком. Значительная шероховатость обрабатываемой поверхности может быть снижена за счет импульсного вакуумного пробоя, когда обрабатываемая деталь является катодом. Взрывная эмиссия электронов, формирующаяся, в основном, на микровыступах поверхности катода, приводит к снижению шероховатости поверхности (см. рис. 3.1). Трещины ликвидировались вплавлением порошка меди с помощью установки электронного облучения SOLO. Результаты сканирующей электронной микроскопии и электронного микрозондового анализа показали, что расплавленная медь проникает внутрь трещин и сглаживает поверхность.  $WC-Cu$  ( $Cu$ , связанный с  $WC$ ) имеет на 30-60% более высокое сопротивление к износу, чем  $WC-Co$  ( $Co$ , связанный с  $WC$ ). Угол смачивания бескислородной меди на поверхности  $WC$  при температуре  $MP+50K$  составляет  $0^\circ (\pm 5^\circ)$ , поэтому расплавленная медь практически полностью покрывает поверхность подложки  $WC$ . Штампы  $WC-Co$  с поверхностью, покрытой медью, показывают более низкий коэффициент трения при эксплуатации, чем алмазоподобные покрытия ( $\mu \leq 0,01$ ). При нанесении медного покрытия толщиной 0,1 мкм за счет осаждения паров  $Cu$  на  $WC$ , износ поверхности уменьшается вдвое. При этом кобальт удалялся с поверхности штампа  $WC-Co$  с помощью кислоты, а окислы – реагентом «Мураками» с одновре-

менным ультразвуковым облучением. Установку *SOLO* использовали для испарения тонких пластинок меди, расположенных под экструзионной матрицей для прессования фильтра очистки выхлопных газов дизельных двигателей. Ее применение привело к уменьшению коэффициента трения и увеличению износостойкости экструзионной матрицы.



Рисунок 3.1. Микроструктура штампа фильтра после осаждения меди

**Пресс-формы.** При использовании стали SKD11 в качестве пресс-форм причиной появления трещин является Cr, содержащийся в карбидах  $M_7C_3$ ; в стали SKD61 причина трещин – нерастворимый карбид металла (см. рис. 3.2).

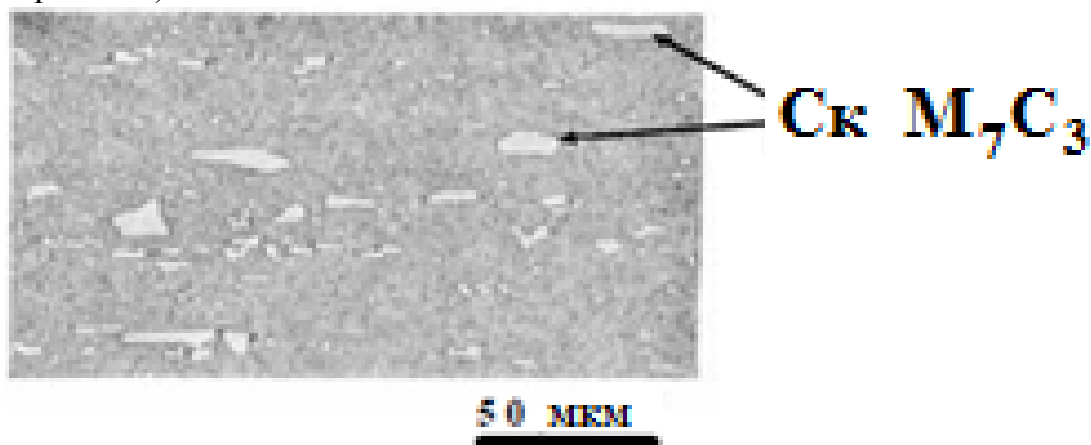


Рисунок 3.2. Микрофотография стали SKD11. Стрелками отмечены включения карбида металла с хромом.

В связи с этим был разработан технологический процесс, включающий несколько циклов полировки материала штампа электронным пучком с низкой энергией. Для этого была разработана и осуществлена последовательность следующих операций:

- установка диафрагмы на электронную пушку;
- установка сетки;
- установка третьей катушки магнитного поля под обрабатываемым объектом;
- выбор необходимого диаметра катода;
- выбор конфигурации катода;
- определение диаметра анода;

- сканирование электронным пучком.

Эти операции, как вместе, так и по отдельности, использовали для оптимизации условий облучения электронным пучком. Результатом внедрения в производство явилось сокращение времени рабочего цикла производства изделий без усадки.

#### Медицина:

- **Стенты.** Широко используется методика лечения инфаркта миокарда с помощью установки стента и его фиксирования в коронарных артериях. Для очистки от заусенец после лазерной резки применялось кислотное травление и обработка электронным пучком 40 выстрелами по стенту, установленному на держателе, с последовательным поворотом его на  $90^\circ$  вокруг оси (угол наклона  $5 \dots 10^\circ$ ).

- **Никелид-титановые нити.** Облучение электронным пучком  $NiTi$  нитей может привести к увеличению их коррозионной стойкости. Образец, облученный электронным пучком, имеет более высокую устойчивость к коррозии. Для увеличения усталостной стойкости производят дополнительную обработку кислотой; внутренние напряжения при изгибе и размер трещин уменьшают отжигом. Небольшие трещины и вмятины можно связать с формированием выделившейся фазы  $Ni_4Ti_3$ , являющейся причиной уменьшения прочности на изгиб. Оптимальные механические свойства  $NiTi$ -нити, обработанной электронным пучком, можно получить, изменяя режим отжига для замедления выделения фазы  $Ni_4Ti_3$ . Это можно четко увидеть после выдержки при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течении 1 часа, см. рис 3.3.

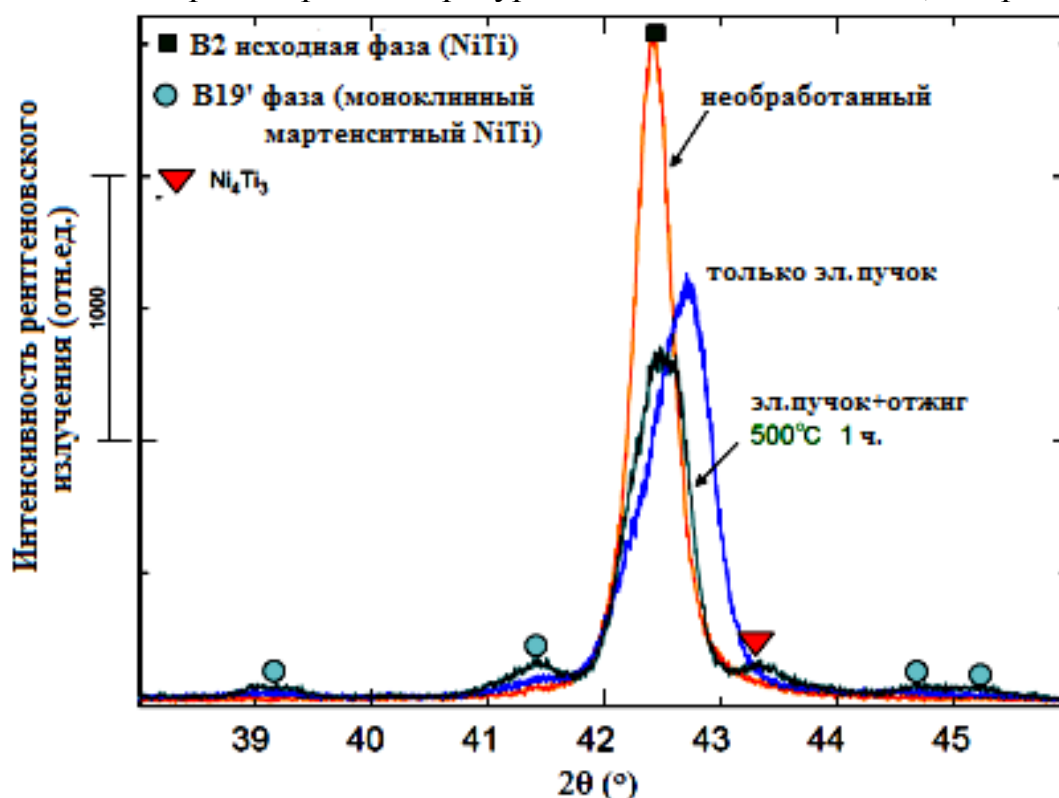


Рисунок 3.3. Рентгенограмма образцов  $Ni_4Ti_3$  после обработки электронным пучком и отжига

➤ Протезы бедра и коленного сустава. С помощью облучения протезов из металлических материалов электронным пучком получена высокая коррозионная стойкость при достижении высокой биосовместимости, а также высокая твердость и низкая шероховатость поверхности. Эти факторы увеличивают износостойкость и снижают коэффициент трения.

➤ Зубные протезы. В настоящее время все чаще для изготовления зубных протезов применяют наноструктурированные металлические материалы (например,  $Au-Ag-Pd$ ). Предложено обрабатывать их электронным пучком для уменьшения шероховатости поверхности, усиления блеска и повышения сопротивления эрозии. Наилучший эффект с наименьшим количеством циклов обработки достигается дополнительным применением титановой присадки в сплав.

➤ Фиксаторы сломанных костей из титановых сплавов. На поверхности изделий, обработанных электронным пучком, формируется тонкий мелкозернистый рекристаллизационный слой с измененной микроструктурой. Одновременно происходит сглаживание поверхности, что положительно сказывается на сопротивлении коррозии и водоотталкивающей способности.

**Режущий инструмент.** В настоящее время все более широкое применение в промышленности находит использования режущего инструмента, работающего без специального охлаждения. В связи с этим, широко востребованы твердые алмазоподобные покрытия, обладающие низким коэффициентом трения. Основной проблемой является повышение адгезии покрытия к поверхности инструмента. На адгезионные свойства покрытия влияют примеси кислорода и азота в процессе осаждения покрытий. Ионная имплантация  $TiB_2$  повышает качество покрытий, не изменяет размеры инструмента и уменьшает износ вдвое. Зона контакта инструмента с обрабатываемой деталью на глубине 3 .. 5 мкм при этом нагревается до температуры плавления стали.

**Детали двигателя.** Обнаружено, что при смазке безводородные алмазоподобные пленки показывают более низкий коэффициент трения, чем алмазоподобные пленки, содержащие водород, за счет абсорбции глицерола моноолеата (GMO) в смазке. В связи с этим, необходимо обеспечивать высокую адгезию покрытий и стабильный коэффициент трения, не увеличивающийся по мере износа.

**Алмазоподобные пленки на основе углерода.** Кристаллизация пластинчатых слитков изотропного графита с алмазоподобным покрытием, производимого в полупроводниковой промышленности, происходит с невысокой скоростью. В связи с этим, формирование покрытий изделий из углерода представляет значительные трудности. Нам удалось найти режим формирования углеродного покрытия с увеличенной твердостью и высокой адгезией. Это обеспечивается нагревом графита в вакууме при температуре 200°C в течении 2 часов.

**Наноглерод, луковичы наноглерода и наноалмазы.** Существуют два пути их создания. Один из них – производство в сухом виде «алмаза из сажи», рис. 3.4.

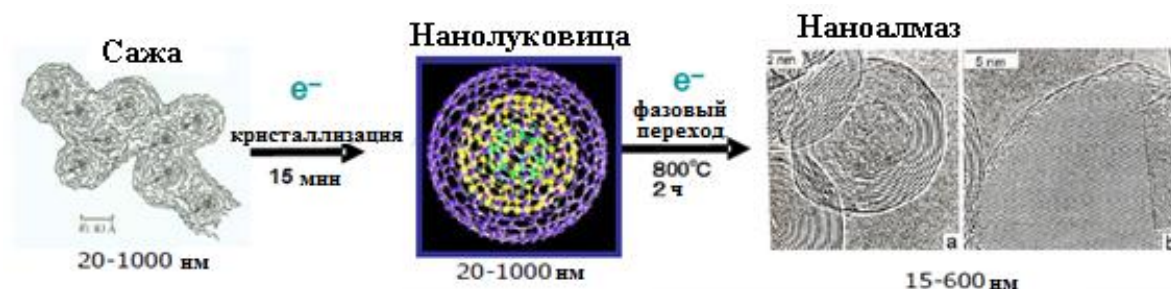


Рисунок 3.4. Схема формирования наноалмазов и нанолуковиц из сажи

Ранее нанолуковицы были получены в ПЭМ при длительной экспозиции. Нами была произведена трансформация графита в графитовую нанолуковицу при облучении электронным пучком. Большие частицы нанолуковиц с диаметром 90 нм могли быть получены из аморфного графита с использованием импульсного облучения (30 кВ, 100 выстрелов). В данном методе роль катализатора для синтеза нанолуковицы играет «медная плазма». Электронный пучок, плазма меди и высокое значение плотности и являются в данном методе необходимыми составляющими. Переход изотропного графита в нанолуковицу может быть произведен при плотности тока  $17 \text{ кА/см}^2$  и плотности энергии  $78 \text{ Дж/см}^2$ . Как показал анализ на ПЭМ, при использовании данного метода, после двух лет выдержки образца, нанолуковицы были стабильны (см. рис. 3.5).

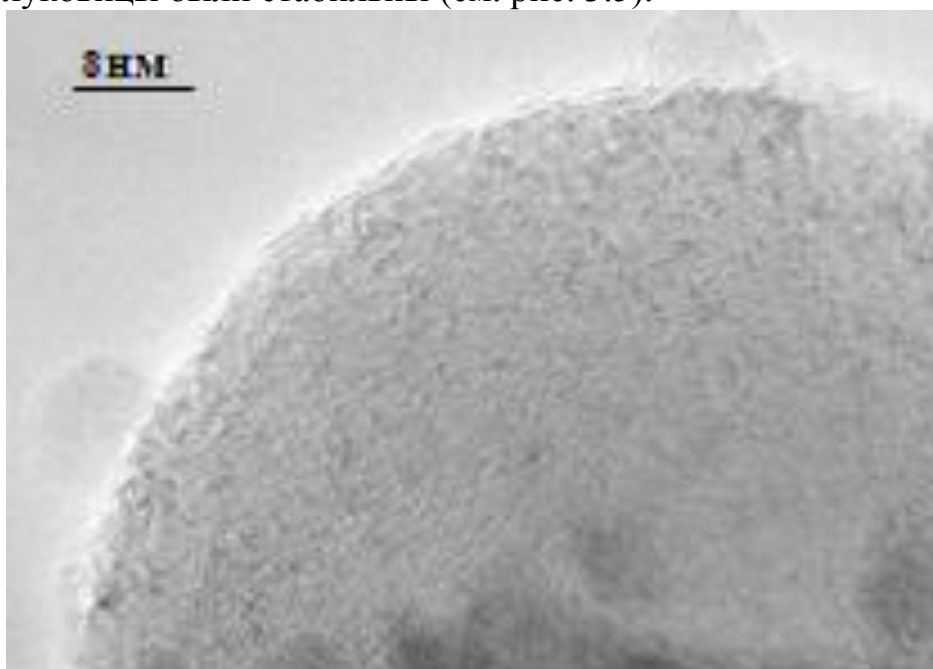


Рисунок 3.5. ПЭМ-фотография нанолуковицы

Трансформация структуры происходит за счет разрушения связей углерода с помощью электронного пучка, выбивания атомов углерода из решетки и увеличения температуры. Достигаемая температура за счет высокой плотности тока за один импульс может быть достаточной для испарения графита.

**Полировка поверхности ультрафиолетовым излучением.** Полировку поверхности поликристаллических алмазов и алмазоподобных покрытий осуществляют ультрафиолетовым излучением вместе с фотокатализатором  $TiO_2$ . На поверхности фотокатализатора происходят реакции окисления и восстановления (см. рис. 3.6). Этот метод позволяет удалять атомы углерода в форме  $CO_2$  с поверхности. Окислению способствует фотокатализатор  $TiO_2$ , который обеспечивает генерацию радикалов кислорода и гидроксила с помощью фотокатализа. Поликристаллический алмаз с первоначальной шероховатостью  $Ra$  0,278 мкм,  $Rz$  1,840 мкм после обработки в течении 2 часов ультрафиолетовым излучением с добавлением порошка  $TiO_2$  имеет шероховатость  $Ra$  0,062 мкм и  $Rz$  0,060 мкм.

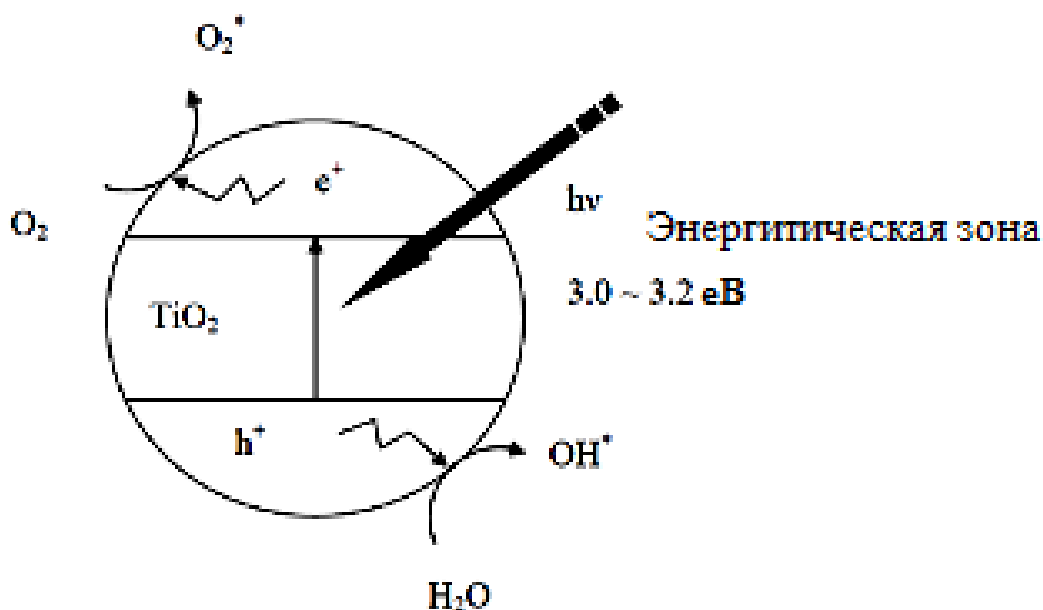


Рисунок 3.6. Механизм реакции фотокатализа с использованием  $TiO_2$

Данный механизм генерации  $CO_2$ , представляется двумя стадиями:



Двуокись титана в соединении с азотом при добавлении чистой двуокиси титана ( $TiO_2/TiO_{2-x}N_y$ ) имеет более высокую фотокаталитическую активность, чем анатаз (см. рис. 3.7).

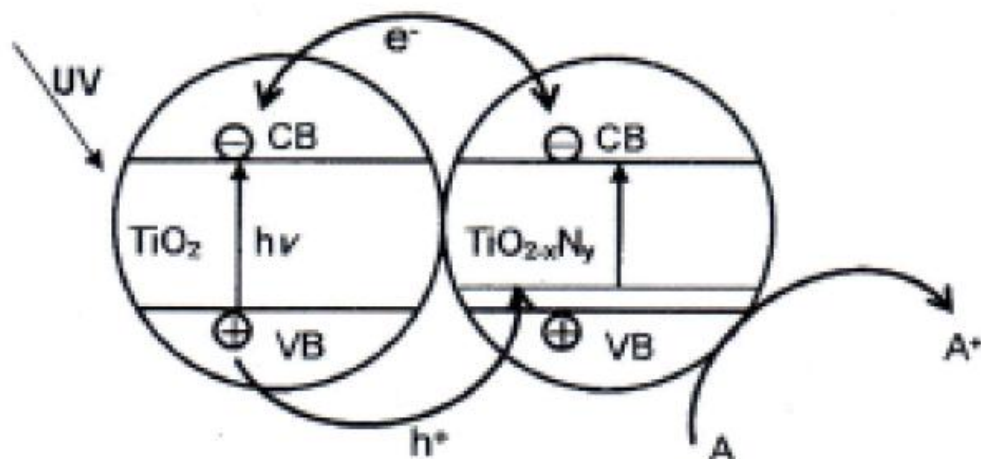
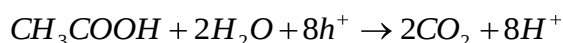
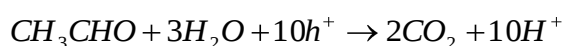
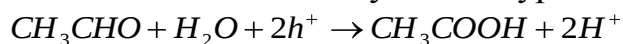


Рисунок 3.7. Схема фотоиндуцированного разделения заряда на соединениях  $TiO_2/TiO_{2-x}N_y$

Реакция может быть описана следующими уравнениями:



**Товары народного потребления – лезвия бритвы.** Заточка острия лезвия происходит с помощью воздействия плазмы – физического распыления поверхности ионами плазмы инертного газа. Основным параметром источника плазмы для данной обработки является однородность плотности ионного тока вдоль поверхности лезвия. Наиболее эффективными источниками ионов для обработки больших поверхностей являются ускорители с замкнутым дрейфом электронов и узкой зоной ускорения. Генераторы газовой плазмы на основе газового разряда с термокатодом используются для высокоэффективной обработки ионами плазмы с концентрацией до  $10^{10} \text{ см}^{-3}$  при давлении 0,8 .. 1,5 Па. Процесс азотирования обеспечивает нагрев лезвий до 350 °С, при этом начинается процесс диффузии атомов азота с поверхности лезвий. Катод генератора дуговой плазмы представляет собой комбинацию полого плазменного катода и термокатада. Варьируемые параметры: плотность лезвий в загрузке на держателе, расстояние от источников ионов, ориентация лезвий относительно оси ионного пучка, величина ускоряющего напряжения и ток ионов. При напряжении смещения 800 В и давлении в камере 1,2 Па источник смещения обеспечивал необходимый режим обработки. В данном случае средний ток разряда составлял 8-12 А. Это позволило создать лезвие с углом заточки 16° и радиусом закругления лезвия 300 Å.

### Заключение.

В результате проведенных исследований:

- Показано, что ионная имплантация  $Ar$  в твердые сплавы на основе карбида вольфрама более эффективна, чем имплантация  $N_2$  при низких до-

зах. Коэффициент трения в случае применения  $Ar$  уменьшится на 30% по сравнению с  $N_2$ .

- Получено, что при ионной имплантации в сталь SKD11 твердость значительно возрастает при использовании  $N_2$ . Коэффициент трения уменьшается в 3 раза и в 2 раза при использовании  $Ar$ .

- На основе выполненных исследований разработан технологический процесс, включающий несколько циклов полировки материала электронным пучком с низкой энергией. Выполнены работы по упрочнению фасонных штампов, экструзионных матриц, разнообразных медицинских изделий (стенты, никелид-титановые нити, протезы бедра и коленного сустава, зубные протезы и др.).

- Произведены исследования и реализована трансформация графита в графитовую нанолуковицу при облучении сильноточным электронным пучком. Большие частицы нанолуковиц с диаметром 90 нм могли быть получены из аморфного графита с использованием импульсного облучения (30 кВ, 100 выстрелов). В данном методе роль катализатора для синтеза нанолуковицы играет «медная плазма». Переход из нанолуковицы в наноалмаз, который был открыт Банхартом, был объединен с концепцией "алмаз из сажи", как второй шаг улучшения кристалла.

Проведенные исследования в области пучково-плазменных методов модифицирования изделий из металлических материалов позволили внедрить ряд установок в промышленность. Особое внимание было уделено комбинированным методам повышения эксплуатационных свойств изделий различного назначения.

Можно выделить следующие области практического применения:

- полировка и повышение эксплуатационных свойств экструзионных матриц из сверхтвердых сплавов при использовании импульсных электронных пучков;

- повышение эксплуатационных свойств пресс-форм и фасонных штампов при комбинированном использовании электронных пучков и осаждения алмазоподобных покрытий;

- улучшение коррозионной стойкости, биосовместимости, снижение шероховатости ряда изделий, применяемых в медицине: стенты, никелид-титановые нити, протезы бедрового и коленного сустава, фиксаторы сломанных костей, зубные протезы из благородных металлов;

- повышение эксплуатационных свойств бритвенных лезвий при использовании плазменного азотирования.

В экспериментальных исследованиях использованы лабораторные стенды, разработанные в Институте сильноточной электроники СО РАН (под руководством проф. Коваля Н.Н. и проф. Проскуровского Д.И.), в Томском политехническом университете (под руководством доц. Брюхова В.В.), в Институте электрофизики УрО РАН (под руководством проф. Гаврилова Н.В.), Институте физики металлов УрО РАН (под руководством проф. Трахтенберга И.Ш.).

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Akira Okada, Yoshiyuki Uno, Kohsuke Sato, Ken Hachinota, Kensuke Uemura, Purwadi Raharjo. A New Surface Finishing Process for Bio-Titanium Alloy Products by Wide-Area Electron Beam Irradiation // J. of the Japan Society of Electrical Machining Engineers. – 2004. - Vol. 38, No.89. - P. 27-34.
2. Akira Okada, Yoshiyuki Uno, Noriyasu Yabushita, Kensuke Uemura and Purwadi Raharjo. High efficient surface finishing of bio-titanium alloy by large-area electron beam irradiation // J. of Materials Processing Technology. – 2004. – Vol. 149. - P. 506-511.
3. Akira Okada, Yoshiyuki Uno, Noriyasu Yabushita, Kensuke Uemura, Purwadi Raharjo. Study of High efficiency finishing process on machined mold surface by large-area electron beam irradiation (1st Report) – Possibility of Smoothing of EDMed Surface and Analysis of Fundamental Machining Characteristics // J. of The Japan Society for Precision Engineering. – 2003. – Vol. 69. – P. 10.
4. Akira Okada, Yoshiyuki Uno, Noriyasu Yabushita, Kensuke Uemura, Purwadi Raharjo. Smoothing of EDMed surface of precise metal mold by large-area electron beam irradiation // Die and Mold Technology. – 2003. – Vol. 18, No. 8. - P. 104-105.
5. Akira Okada, Yoshiyuki Uno, Kensuke Uemura, Purwadi Raharjo and Toshihiko Furukawa. Surface Modification of EDMed Surface by Wide-area Electron Beam Irradiation // Proc. of the 18th American Society for Precision Engineering Annual Meeting. – 2003. - P. 172 - 175.
6. Okada, Y. Uno, N. Yabushita, K. Uemura, and P. Raharjo. Study on Surface Finishing of Metal Mold by Large-area Electron Beam Irradiation // Proc. of the International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21<sup>st</sup> Century, Niigata. – 2003. - P. 55-59.
7. Akira Okada, Yoshiyuki Uno, Yabushita, Kensuke Uemura, Purwadi Raharjo. Study on Surface Finishing of Dies by Using Large Area Electron Beam // Proc. of the National Meeting of Japan Society of Electrical-Machining Engineers, Saitama. – 2002. - P. 57-60.
8. P. Raharjo, K. Uemura, A.I. Borokov. Durable SiC Honeycomb for Diesel Fuel Emission with Electron Beam Irradiation // Proc. of 8<sup>th</sup> International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, Tomsk, Russia. – 2006. - P. 408-411.
9. P. Raharjo, K. Uemura, A. Okada, Y. Uno. Application of Large Area Electron Beam Irradiation for Surface Modification of Metal Dies // Proc. of 7<sup>th</sup> International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, Tomsk, Russia. – 2004. - P. 263-266.
10. P. Raharjo, K. Uemura, A. Okada, Y. Uno. Application of Large Area Electron Beam Irradiation for Surface Modification of Implant Materials // Proc. of 7<sup>th</sup> International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, Tomsk, Russia. – 2004. - P. 267 - 270.

11. P. Raharjo, H. Wada, Y. Nomura, G. E. Ozur, D. I. Proskurovsky, V. P. Rotshtein, K. Uemura. Pulsed Electron Beam Technology for Surface Modification of Dental Materials // Proc. of 6<sup>th</sup> International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, Tomsk, Russia. – 2002. - P. 679-682.
12. V. Kukhta, P. Raharjo, K. Uemura. Electron Beam Transport and its Symmetric Energy Distribution // Proc. of 8<sup>th</sup> International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, Tomsk, Russia. – 2006 - P. 15-18.
13. Yoshiyuki Uno, Akira Okada, Noriyasu Yabushita, Kensuke Uemura, Purwadi Raharjo. Mold Surface Finishing and Modification by Large-Area Pulsed Electron Beam // Meeting of the Japan Society of Electrical-Machining Engineers, Tokyo. – 2003. - P. 12-17.
14. Rubshtein A., Trakhtenberg I., Volkova E., Vladimirov A., Gontar A., Uemura K. The interrelation between structure and mechanical properties of  $CN_x$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) coatings obtained by graphite arc sputtering // Diamond & Related Materials. – 2005. – No. 14. - P.1820-1823.
15. Trakhtenberg I., Bakunin O., Korneyev I., Plotnikov S., Rubshtein A., Uemura K. Substrate surface temperature as a decisive parameter for diamond-like carbon film adhesion to polyethylene substrates // Diamond and Related Materials. - 2000. – No. 9. - P.711-714.
16. Okada A., Uno Y., Uemura K., Raharjo P., McGeough J. Surface modification for orthopedic titanium alloy by wide-area electron beam // Proc. IMechE. – 2007. - Vol. 221, Part B. - J., Engineering Manufacture. - P. 98-101.
17. Канаев Г.Г., Кухта В.Р., Лопатин В.В., Нашилевский А.В., Ремнев Г.Е, Фурман Э.Г., Уемура К. Высоковольтный импульсный генератор для электроразрядных технологий // Становление и развитие научных исследований в высшей школе: Сборник трудов международной научной конференции, посвящённой 100-летию со дня рождения профессора А.А. Воробьёва. - 2009 - Т. 2. – С. 259-264.
18. Uemura K., Kanaev G.G., Kukhta V.R., Lopatin V.V., Nashilevskii A.V., Remnev G.E., Furman E.G. A high-voltage pulse generator for electric-discharge technologies // Instruments and Experimental Techniques. – 2010. – Vol. 53, No. 1. – P. 95-99.
19. K. Uemura, Nashilevskiy A.V., Kanaev G.G., Kukhta V.V., Lopatin V.V., Remnev G.E. Removing concrete surface by electric discharge // 10th International Conference on Modification of materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings / Edited by Koval N., Ryabchikov A., Tomsk. - 2010. – P. 764-766.
20. Remnev A.G., Shalnov K.V., Kukhta V.R., Purwadi R., Ochi T., K. Uemura. Electron Beam and Ion-Plasma Treatment of Pain-Less Syringe Needle // 10th International Conference on Modification of materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings / Edited by Koval N., Ryabchikov A., Tomsk. - 2010. – P. 278-281.

21. Канаев Г.Г., Кухта В.Р., Лопатин В.В., Нашилевский В.А., Ремнев Г.Е., Фурман Э.Г., Уемура К. Высоковольтный импульсный генератор для электроразрядных технологий // Приборы и техника эксперимента.- 2010. - № 1. – С. 105-109
22. Yoshiyuki Uno, Kensuke Uemura, Shugo Tanaka. TiB2 implantation treatment for accurate tooling formed cutter (Japanese) // Machine and Tools. - Feb, 2005. - P. 78-82.
23. Kensuke Uemura, Purwadi Raharjo, Morioki Shibuya, «Equipment for Compact Disc Manufacturing», Japanese Patent, 001086 (2004).
24. Kensuke Uemura, Seigo Uehara, Purwadi Raharjo, Dmitry I. Proskurovsky, Vladimir P. Rotshtein, Gregorii Ozur, «Electron beam machine for denture dies, method of denture surface modification by the electron beam method, and dentures irradiated by the electron beam», Japanese patent, 111778 (2003).
25. Kensuke Uemura, Seigo Uehara, Purwadi Raharjo, Dmitry I. Proskurovsky, Vladimir P. Rotshtein, Gregorii Ozur, «Surface Modification Process on Metal Dentures, Products Produced Thereby, and the Incorporated System Thereof», US patent, 6,863,531 (2005).
26. Kensuke Uemura, Seigo Uehara, Purwadi Raharjo, Proskurovsky Dmitri, Evgen'evich Ozur Grigorii, Petrovich Rotshtein Vladimir, «Surface modification process on metal dentures, products produced thereby, and the incorporated system thereof», US patent 7,002,096 (2006).
27. Uno Yoshiyuki, Okada Akira, Uemura Kensuke, Purwadi Raharjo, «Method for surface treating a die by electron beam irradiation and a die treated thereby», US patent, 7,049,539 (2006).
28. Yoshiyuki Uno, Akira Okada, Kensuke Uemura, Purwadi Raharjo, «Electron Beam Surface Modification Process on Dies and Products Produced Thereby», Japanese Patent, 001086 (2004).
29. K. Uemura et al, Japan Patent Application 2008-189637 2008,07. 23.
30. Uno Y., Okada A., Uemura K., Raharjo P. «Method of surface treatment of a die by electron beam irradiation, and the treated die», US Pat. 2003/0183743 (2003).
31. Канаев Г.Г., Кухта В.Р., Лопатин В.В., Нашилевский А.В., Ремнев Г.Е., Уемура К. Высоковольтный импульсный генератор для электроразрядных технологий. Патент РФ 2009124831 (2010).