

**Российское научно-техническое вакуумное общество
им. академика С.А. Векшинского**

**Московский государственный технический университет
им. Н.Э. Баумана**

АО «Вакууммаш»

Московский физико-технический институт

**Российский союз научных и инженерных общественных
объединений**

ВАКУУМНАЯ НАУКА И ТЕХНИКА

Материалы

**XXVII научно-технической конференции с участием
зарубежных специалистов
Крым, Судак, 2020, 14 – 19 сентября**

ББК 31.77
В 14
УДК 621.52

В 14 «Вакуумная наука и техника» Материалы XXVII научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов под редакцией доктора технических наук, профессора С.Б. Нестерова. М.: НОВЕЛЛА. 2020 – 295 с.

Сборник рассчитан на специалистов в области вакуумной техники, криогенной техники и нанотехнологии. Опубликованные материалы особенно полезны молодым ученым, аспирантам и студентам старших курсов, специализирующимся в указанных направлениях.

На обложке фото космонавтов Роскосмоса Александра Скворцова и Олега Скрипочки на борту МКС на фоне флага РНТВО им. академика С.А.Векшинского

Издание осуществлено с авторских оригиналов.

Ответственность за предоставление недостоверной информации, сохранение корпоративной и государственной тайны несут авторы публикаций.

ОРГКОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

СОПРЕДСЕДАТЕЛИ

| | |
|----------------------|---|
| <i>А.С. Бугаев</i> | Академик |
| <i>С.Б. Нестеров</i> | Президент Российского научно-технического вакуумного общества им. академика С.А.Векшинского |

ЧЛЕНЫ ОРГКОМИТЕТА

| | |
|-----------------------|--|
| <i>А.Н.Алексеев</i> | Генеральный директор компании ЗАО «НТО» |
| <i>В.А.Аляев</i> | Заведующий кафедрой КНИТУ |
| <i>А.С.Багдасарян</i> | Консультант генерального директора ФГУП НИИР |
| <i>Е.В. Беляева</i> | Специалист по научно-технической информации РНТВО им. академика С.А. Векшинского |
| <i>А.Ф.Белянин</i> | Руководитель научных программ ОАО ЦНИТИ «Техномаш» |
| <i>В.П.Борисов</i> | Главный научный сотрудник ИИЕТ им. С.И. Вавилова РАН |
| <i>А.В.Бурмистров</i> | Проректор КНИТУ |
| <i>С.А.Бушин</i> | Ведущий научный сотрудник ВНИИА им. Н.Л. Духова |
| <i>Д.В.Быков</i> | Почетный Председатель Совета РНТВО |
| <i>Т.М.Васильева</i> | Профессор МФТИ |
| <i>И.А.Вершинина</i> | Директор выставки вакуумного оборудования ВакуумТехЭкспо |
| <i>Ю.В.Гуляев</i> | Академик, член Президиума РАН, Президент Российского союза научных и инженерных общественных объединений |
| <i>К.Е.Демихов</i> | Заведующий кафедрой МГТУ им. Н.Э. Баумана |
| <i>А.Н.Долгов</i> | Ведущий научный сотрудник ВНИИА им. Н.Л. Духова |
| <i>С.П.Друкаренко</i> | Первый вице-президент Международного союза научных и инженерных общественных объединений |
| <i>В.М.Елинсон</i> | Профессор НИУ «МАИ» |
| <i>А.Е.Зарвин</i> | Заведующий отделом прикладной физики НГУ |
| <i>Г.Н.Иванова</i> | Секретарь РНТВО им. академика С.А. Векшинского |
| <i>В.Н.Ильин</i> | Главный технолог НПП «ГИКОМ» |
| <i>В.И.Капустин</i> | Профессор МИРЭА |
| <i>Е.Н.Капустин</i> | Генеральный директор АО «ВАКУУММАШ» |
| <i>Л.Л.Колесник</i> | Ученый секретарь РНТВО им. академика С.А. Векшинского |
| <i>М.А.Колесник</i> | Ответственный секретарь конференции |
| <i>А.А.Левченко</i> | Директор Института физики твердого тела РАН |
| <i>И.П.Ли</i> | Директор НТЦ ОАО «Плутон» |
| <i>П.П.Мальцев</i> | Научный руководитель ИСВЧПЭ РАН |
| <i>В.П.Марин</i> | Академик |
| <i>В.В.Одинокоев</i> | Заместитель генерального директора ОАО «НИИТМ» |
| <i>Ю.В.Панфилов</i> | Заведующий кафедрой МГТУ им. Н.Э. Баумана |
| <i>А.К.Ребров</i> | Академик |
| <i>Л.Н.Розанов</i> | Профессор СПбГПУ |
| <i>А.С.Слепокуров</i> | Президент научно-технического союза Крыма |
| <i>Ю.В.Цветков</i> | Академик |
| <i>В.И.Шаповалов</i> | Профессор ЛЭТИ |
| <i>Е.П.Шешин</i> | Профессор МФТИ |

ОРГАНИЗАЦИИ УЧАСТНИКИ

АО «Вакууммаш», г. Казань
АО "Криогенмонтаж", г. Москва
АО «Научно-исследовательский институт точного машиностроения», г. Москва, г. Зеленоград
АО «НИИВТ им. С.А.Векшинского», г. Москва
АО «НПО Лавочкина», г. Химки, Московская обл.
АО «Плутон», г. Москва
Владимирский центр механической обработки, г. Владимир
ВНИИМ им. Д.И.Менделеева, г. Санкт-Петербург
ГБУЗ МО «МОНИКИ им. М.Ф. Владимирского», г. Москва
Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, г. Гомель, Белоруссия
Грозненский технический колледж, г. Грозный
Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, Аналитический центр коллективного пользования, г. Махачкала
Ивановская государственная сельскохозяйственная академия имени Д.К. Беляева, г. Иваново
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва
Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва
Институт прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород
Институт Проблем Машиноведения РАН, г. Санкт-Петербург
Институт регенеративной медицины Первого МГМУ имени И.М. Сеченова Минздрава России, г. Москва
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва
Институт физики, Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, г. Махачкала
Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Московская обл.
Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Республика Коми, г. Сыктывкар
ИТФ им. Л.Д.Ландау РАН, г. Москва
Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань
МИРЭА-Российский технологический университет, г. Москва
МАИ (Национальный исследовательский университет), г. Москва
МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва
МФТИ, г. Долгопрудный, Московская обл.
Нижегородский государственный университет, г. Нижний Новгород
Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск

Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Московская обл.
ООО «БУТИС», г. Москва
ООО «НПО Гелиосфера», г. Санкт-Петербург
ООО «Ферри Ватт», г. Казань
ООО «ЭЛТОЧПРИБОР», г. Москва, г. Зеленоград
Российский университет дружбы народов, г. Москва
Российское научно-техническое вакуумное общество им. академика С.А. Векшинского,
г. Москва
Северный (Арктический) федеральный университет им. М. В. Ломоносова,
г. Архангельск
ФГБУ "НИЦ "Курчатовский институт", г. Москва
ФГУП «ВНИИА им. Н.Л.Духова», г. Москва
ФГУП «ВНИИАМ» ГНЦ Российской Федерации, г. Москва
ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН),
г. Москва
ФГАБУ ВПО Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ), г. Москва
Чеченский государственный университет, г Грозный
National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Bucharest, Romania

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| ПРЕДИСЛОВИЕ..... | 10 |
| ПРИВЕТСТВИЯ..... | 11 |
| ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ..... | 12 |
| <i>И.Б.Федоров</i> . Развивать инженерное дело..... | 12 |
| <i>Ю.Н. Климов, Ю.В. Поляков</i> . К 90-летию акционерного общества «Плутон». Достижения и перспективы развития АО «Плутон»..... | 16 |
| СЕКЦИЯ 1. ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ВАКУУМЕ..... | 22 |
| <i>Н.А.Завольский, Е.В.Иляков, Ю.К.Калынов, И.С.Кулагин, В.Н.Мануилов, А.С.Шевченко</i> . Исследование возможности генерации в релятивистском гиротроне на второй гармонике гирочастоты с селекцией рабочей моды продольными дроссельными канавками..... | 22 |
| <i>Н.А.Завольский, Е.В.Иляков, Ю.К.Калынов, И.С.Кулагин, В.Н.Мануилов, А.С.Шевченко</i> . Разработка релятивистского гиротрона на третьей гармонике гирочастоты со связанными резонаторами..... | 27 |
| <i>Е.К.Казенас, Ю.В.Цветков, Г.К.Астахова, В.А.Волченкова, О.А.Овчинникова, Н.А.Андреева, Т.Н.Пенкина, М.Н.Есаулов</i> . Термодинамика испарения молибдатов щелочных металлов в вакууме..... | 32 |
| <i>М.Р.Султанова, А.А.Левченко</i> . Регистрация вихревого движения в объеме сверхтекучего гелия по инжектированным зарядам. | 39 |
| <i>А.Е.Зарвин, К.А.Дубровин, В.В.Каляда, А.С.Яскин</i> . Новые возможности экспериментального моделирования газовых струй в вакууме..... | 43 |
| <i>Ф.О.Султанов, И.Б.Быхало</i> , Методика определения распределения концентрации раствора в ламинарном потоке воды в стеклянном канале..... | 48 |
| <i>В.Б.Ефимов, Л.П.Межов-Деглин</i> . Стабильность примесь-гелиевых нанокластеров..... | 53 |
| СЕКЦИЯ 2. ВАКУУМНЫЕ СИСТЕМЫ И УСТРОЙСТВА..... | 58 |
| <i>А.А.Исаев, А.В.Бурмистров, А.А.Райков, С.И.Саликеев</i> . Метод расчета откачных характеристик двн типа Рутс, работающих при повышенных давлениях (вязкостный режим течения газа в зазорах)..... | 58 |
| <i>А.В.Тюрин, А.В.Бурмистров, Е.Н.Капустин</i> . Комплексные экспериментальные исследования «большого» отечественного безмасляного спирального вакуумного насоса с быстрой действия 60 м ³ /ч..... | 63 |
| <i>Д.М.Фомин</i> . Аттестация испытательного оборудования при испытаниях на герметичность масс-спектрометрическим методом..... | 68 |
| <i>С.А.Бушин</i> . Результаты исследований влияния ряда термодинамических параметров на метрологические характеристики при контроле герметичности..... | 72 |
| <i>В.П.Михайлов, А.А.Копылов, А.В.Казаков, Д.К.Товмаченко</i> . Активная виброизоляция высоковакуумного оборудования..... | 79 |
| <i>У.С. Гордеева</i> . Алгоритм определения основных параметров турбомолекулярного вакуумного насоса..... | 84 |

| | |
|--|------------|
| <i>А.Е.Вязовецкова, В.В.Вязовецков.</i> Эволюция представлений по совершенствованию прогреваемых сверхвысоковакуумных коммутационных устройств..... | 91 |
| <i>А.А.Галузин.</i> Разбиение процесса низкотемпературного обезвоживания в вакууме на ряд этапов..... | 98 |
| <i>Э.Ф.Вознесенский, Ю.А.Тимошина, И.С.Мифтахов, А.В.Трофимов, Я.О.Желонкин.</i> Применение функциональных порошков и плазменных методов для модификации текстильных материалов..... | 106 |
| СЕКЦИЯ 3. СПЕЦИАЛЬНОЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ..... | 111 |
| <i>В.В.Одинокоев, В.В.Панин.</i> Экспериментальное исследование вакуумно-плазменных процессов атомно-слоевого осаждения пленок..... | 111 |
| <i>В.Т.Рябов.</i> Концепция комплексной параллельной разработки механических, электронных и программных компонентов вакуумного технологического оборудования..... | 118 |
| <i>С.В.Сажнев, В.И.Князев.</i> Прецизионная подача газов в вакуумный реактор технологического оборудования с термокоррекцией внешней среды..... | 123 |
| <i>Хтет Вэй Ян Чжо, Т.М.Васильева, М.Н.Васильев, Д.Г.Чухчин.</i> Плазмохимический реактор гибридного типа для переработки целлюлозосодержащего органического сырья..... | 128 |
| <i>Хтет Ко Ко Зау, Т.М.Васильева, Аунг Чжо У, Йе Хлаинг Тун, М.Н.Васильев, М.И.Виноградов И.С.Макаров.</i> Комбинированная плазма в процессах обработки волокон..... | 133 |
| <i>Зау Йе Мьинт, Т.М.Васильева, И.К.Наумова, М.Н.Васильев.</i> Пучково-плазменный реактор для получения фитостимуляторов из природных гетерополисахаридов.... | 141 |
| СЕКЦИЯ 4. ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ И НАНОСТРУКТУРЫ..... | 147 |
| <i>Ю.В. Панфилов.</i> Упрочняющие углеродные алмазные и алмазоподобные покрытия..... | 147 |
| <i>А.В.Редьков, С.А.Кукушкин.</i> Вакансионные механизмы эволюции кристаллов и тонких плёнок под влиянием внешней нагрузки..... | 153 |
| <i>А.Х.Абдуев, А.Ш.Асваров, А.К.Ахмедов, А.М.Амиров, Г.И.Баландина, В.В.Беляев, А.С.Борисова, Л.С.Фляжникова.</i> Термо- и механодесорбция цинка и кислорода с поверхности нанопорошков ZNO при пониженном давлении кислорода..... | 156 |
| <i>О.Г.Андреасян, С.В.Сидорова.</i> Апробация модели электрической проводимости островковых тонких плёнок..... | 161 |
| <i>М.А.Швырева, О.Г.Андреасян.</i> Исследование влияния параметров процесса наносферной литографии на размеры островковых наноструктур..... | 164 |
| <i>А.Т.Гарифулина.</i> Исследование влияния защитных пленок SiO ₂ на стойкость ПАВ фильтров к воздействию радиочастотных сигналов большой мощности..... | 168 |
| <i>А.Д.Купцов, И.В.Михайлова, С.В.Сидорова, К.М.Моисеев, Д.Д.Васильев.</i> Особенности формирования функциональных слоев тонкопленочных датчиков сопротивления..... | 173 |

| | |
|--|-----|
| СЕКЦИЯ 5. ВАКУУМНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС..... | 179 |
| <i>Е.Ю.Котляров, А.Ю.Кочетков, А.Н.Зайцев.</i> Результаты экспресс-испытаний промышленного позисторного нагревателя в условиях вакуума..... | 179 |
| <i>Е.В.Жировов, В.А.Кобзев, А.М.Зверев, К.В.Сметанин, В.И.Матвиенко.</i> Работы в рамках борьбы с коронавирусной инфекцией COVID -19 по вводу в эксплуатацию систем кислородоснабжения на объектах здравоохранения г.Москвы и Московской области..... | 187 |
| <i>Е.В.Жировов, Е.В.Чубаров, В.А.Кобзев, О.Е.Чубаров, А.М.Зверев.</i> Технические аспекты локализации и устранения микродефектов (течей) во внутренних сосудах и трубопроводах криогенных систем с вакуумной теплоизоляцией без нарушения целостности кожуха с помощью анаэробных герметиков..... | 190 |
| <i>Е.В.Жировов, К.В.Сметанин, Н.В.Артемова.</i> Опыт измерения остаточного давления в теплоизоляционных полостях (ТИП) криогенных резервуаров РЦГ-250/0,6, РЦГ-250/1,0, РЦГ-250/1,1 системы заправки жидким кислородом и системы обеспечения азотом на космодроме "Восточный" (старт для "Ангары").. | 193 |
| <i>С.Б.Нестеров, А.А.Филатов.</i> Перспективные источники излучения для крупнобаратинных имитаторов солнечного излучения..... | 196 |
| СЕКЦИЯ 6. БИМЕДИЦИНСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ..... | 199 |
| <i>Кхин Маунг Хтау, Т.М.Васильева, М.Н.Васильев, Е.В.Удоротина, Л.А.Кувшинова.</i> Риформинг лигноцеллюлозной биомассы в электронно-пучковой плазме форвакуумного давления..... | 199 |
| <i>Л.И.Кравец, В.А. Алтынов, Р.В.Гайнутдинов, V.Satulu, V.Mitu, G.Dinescu.</i> Гидрофобизация трековой мембраны из полиэтилентерефталата методом магнетронного осаждения полимеров на ее поверхности..... | 208 |
| <i>Л.И.Кравец, М.А.Ярмоленко, А.А.Рогачев, Р.В.Гайнутдинов, В.А.Алтынов, Н.Е.Лизунов.</i> Формирование на поверхности трековых мембран гидрофобных покрытий методом электронно-лучевого диспергирования поливинилхлорида в вакууме..... | 215 |
| <i>А.В.Демьянова, Д.А.Лепешко, Е.А.Митрофанов, С.Б.Симакин, А.М.Сипкин.</i> Гистологическое исследование поверхностей тканей после остеосинтеза костей лицевого скелета посредством титановых пластин с углеродсодержащим ионно-плазменным покрытием..... | 222 |
| <i>А.В.Шведов, В.М.Елинсон, П.А.Щур.</i> Физико-химические свойства углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных осаждением из газовой фазы при атмосферном давлении в динамическом режиме нанесения..... | 226 |
| <i>В.М. Елинсон, П.А.Щур.</i> Технология формирования антимикробных фторуглеродных покрытий с углеродным подслоем на поверхности полимеров... | 232 |
| <i>А.В.Шведов, В.М.Елинсон, В.И.Кузькин, В.В.Мурныкина.</i> Исследование спектров поглощения фторуглеродных покрытий, полученных при помощи нч-плазмотрона атмосферного давления..... | 240 |
| <i>А.В.Бирдибекова, Т.С.Демина, А.Б.Гильман, Е.В.Истранова, П.С.Тимашев.</i> Имобилизация коллагена на модифицированные в плазме пленки полилактида.. | 246 |

| | |
|--|-----|
| СЕКЦИЯ 7. ЭМИССИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ИСТОЧНИКИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ПРИБОРАХ И УСТРОЙСТВАХ | 251 |
| <i>В.И.Капустин, И.П.Ли, Н.Е.Леденцова, Н.Е.Кожевникова, А.С.Серпичев.</i> Нанопорошок никеля как эффективный активатор оксидно-никелевых катодов.... | 251 |
| <i>В.И.Капустин, И.П.Ли.</i> Теория, электронная структура и физикохимия материалов катодов свч приборов (презентация монографии)..... | 256 |
| <i>Н.И.Скрипкин, А.В.Шмелев, А.И.Проников.</i> Моделирование и разработка магнетронов в коротковолновой части миллиметрового диапазона длин волн..... | 261 |
| <i>С.М.Умаев, Д.Н.Борисенко, Н.Н.Колесников, А.А.Левченко, И.А.Ремизов.</i> Влияние абсорбции гелия и водорода на эмиссионные свойства углеродных нанотрубок..... | 268 |
| ИНФОРМАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ..... | 273 |
| <i>С.Б.Нестеров.</i> Глобальный форум академиков в области научных и технических инноваций и сотрудничества..... | 273 |
| <i>Е.Н.Капустин, Т.В.Данилова.</i> Развитие стандартизации – важнейший вклад АО «Вакууммаш» в инновационное развитие российского вакуумного машиностроения..... | 275 |
| ПРЕЗЕНТАЦИИ КОМПАНИЙ..... | 286 |
| Интек Аналитика..... | 286 |
| Владимирский центр механической обработки..... | 289 |
| ПОЗДРАВЛЕНИЕ С ЮБИЛЕЕМ..... | 290 |
| Быков Дмитрий Васильевич..... | 290 |
| НЕКРОЛОГ..... | 292 |
| Чубаров Евгений Васильевич..... | 292 |
| АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ..... | 293 |

ПРЕДИСЛОВИЕ

100 лет назад, в 1920 году, родилась отечественная электровакуумная отрасль промышленности. В архиве РАН мы обнаружили документ, написанный академиком АН СССР С.А. Векшинским. Приводим выдержку из этого документа: «Самый факт зарождения у нас новой отрасли промышленности (электровакуумной, как ее теперь называют), привел к созданию и изучению новой техники – техники высокого вакуума, постепенное поднятие уровня которой вывело ее уже из круга чисто радиотехнических интересов, расширив его горизонты в сторону рентген-техники, техники выпрямления сильных токов, проводной связи, телевидения и телемеханики, электромедицины и технической химии.

Временем зарождения у нас электронных вакуумных приборов следует считать 1920 г., когда почти одновременно возникли четыре научно-технических группы, занявшиеся получением и применением высокого вакуума. Профессор М.А. Бонч-Бруевич с сотрудниками существовавшей тогда Радио-лаборатории НКПиТ работал в Нижнем Новгороде, профессор Н.Д. Папалекси – в Одессе, профессор А.А. Чернышев и профессор М.М. Богословский – в Ленинграде».

В 2019 г. ведущему предприятию России в области эмиссионной электроники АО «Плутон» исполнилось 90 лет.

80 лет назад в соответствии с приказом № 60 Наркомата тяжелого машиностроения СССР от 5.11.1939 г. в системе главного управления автогенной промышленности была создана Всесоюзная монтажно-техническая контора. Сегодня это АО «Криогенмонтаж».

75 лет назад, 4 апреля 1945 г., родился Председатель РВО профессор Д.В.Быков. Этим юбилеям мы посвящаем конференцию.

Знаменательным событием является приветствие космонавтов Роскосмоса Александра Скворцова и Олега Скрипочки с борта Международной космической станции членам РНТВО им. академика С.А. Векшинского.

В августе 2020 г. во Франции начато строительство международного термоядерного реактора ITER.

В решение вакуумно-технологической проблемы реактора значительный вклад внесли ученые РНЦ «Курчатовский институт», НИИЭФА им. Д.В. Ефремова, НИИВТ им. С.А. Векшинского. Вопросы, связанные с ITER, регулярно рассматривались на всех наших конференциях.

Нам удалось сохранить музей НИИВТ им. С.А. Векшинского. Сегодня экспонаты переданы в Федеральный музей космонавтики в Калуге. Планируется разместить их в отдельном зале. Научная библиотека академика С.А. Векшинского сегодня находится в РНТВО.

Мы приобрели опыт публикации избранных материалов, представляемых на ежегодных конференциях, проводимых под эгидой РНТВО, в Москве, Санкт-Петербурге, Судаке, в цитируемых журналах. В материалы конференции включены 50 докладов 136 участников, представляющих 45 организаций из 19 городов.

Благодарим за помощь ЗАО "Интек Аналитика" и Владимирский центр механической обработки.

Президент РНТВО им. академика С.А. Векшинского,
председатель оргкомитета конференции
С.Б.Нестеров

ПРИВЕТСТВИЯ

ПРИВЕТСТВИЕ С БОРТА МКС

Уважаемые сотрудники научно-технического вакуумного общества имени академика Сергея Аркадьевича Векшинского!

В 2020 году отечественной электровакуумной отрасли исполняется 100 лет.

На борту Международной космической станции на орбите сегодня находится флаг вашего общества. Это событие посвящается всем российским ученым и специалистам, работавшим в разное время в области вакуумной и криогенной техники.

Мы приветствуем сотрудников флагмана отечественного вакуумного машиностроения акционерного общества «Вакууммаш», Московского государственного технического университета им. Н.Э.Баумана, Казанского научно-исследовательского технологического университета, членов Российского союза научных и инженерных общественных объединений.

Желаем вам успехов во всех направлениях вашей деятельности, в том числе в расширении международного технического сотрудничества с организациями космической отрасли.

Космонавты Роскосмоса Александр Скворцов и Олег Скрипочка

ПРИВЕТСТВИЕ ОТ КОМПАНИИ ИНТЕК АНАЛИТИКА

Уважаемые коллеги!

От лица генерального спонсора компании «Интек Аналитика» приветствую всех участников 27-ой научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника». Уже много лет наша компания сотрудничает с Российским вакуумным обществом имени академика С.А. Векшинского, поддерживая организуемые им выставки и конференции, позволяющие обсуждать актуальные вопросы, современные достижения и открытия, демонстрировать новинки оборудования.

Желаю всем участникам успешного проведения конференции, дальнейших достижений и открытий. В свою очередь хочу отметить, что компания «Интек Аналитика», являясь официальным дистрибьютором и сервисным партнером таких зарубежных компаний как Edwards, VAT и HSR, всегда открыта для общения, мы стремимся помогать решать стоящие перед Вами - нашими клиентами - задачи.

Заместитель генерального директора
«Интек Аналитика»
Д.В. Ловцюс

+79219440508
dmitry.lovcus@intech-group.ru

РАЗВИВАТЬ ИНЖЕНЕРНОЕ ДЕЛО

TO DEVELOP ENGINEERING EDUCATION

И.Б.Федоров

I.B.Fedorov

МГТУ им. Н.Э. Баумана, г.Москва

В работе обсуждаются особенности российского инженерного образования, его проблемы и пути их решения.

Features of the Russian engineering education, its problems and ways of their solution are discussed.

Российские технические, инженерные школы по признанию и российской и мировой общественности всегда отличались высоким качеством подготовки, всегда были гордостью образовательной системы страны. Многочисленные контакты с высшими школами разных стран, в том числе с самыми передовыми, лучшими вузами мира, контакты, получившие особое развитие после начала 90-х годов убедительно подтверждают это мнение. Массачусетский технологический институт, Кембридж, Эколь Политехник, Мюнхенский, Миланский технические университеты являются полноправными партнерами ведущих технических университетов России.

Между тем, нередко приходится слышать мнение некоторых доморощенных экспертов, что у нас плохое инженерное образование, что оно срочно требует коренной ломки и перестройки, мнение, основанное либо на их недостаточной компетентности, либо обусловленное какими-то иными соображениями.

Конечно, это мнение неправильное. Я говорю так не для того, чтобы защитить «честь мундира», а чтобы мы могли спокойно, объективно обсудить проблемы российского инженерного образования. Надо сказать, что в России к инженерному образованию во все времена было особое, заботливое отношение. Начиная с середины 19 века весьма бурно развивалась сеть высших инженерных учебных заведений. Этот процесс продолжался и в 20 веке, причем особенно следует отметить постоянное внимание и поддержку правительства страны в деле развития высшего образования. Как пример, приведу один любопытный документ, относящийся к июню 1942 г. Это постановление Правительства страны, отменяющее решение Комитета по высшей школе о сокращении срока обучения в вузах с 5 до 3,5 лет как неправильное и предписывающее восстановить прежние сроки обучения. Заметим, что это был один из самых тяжелых периодов Великой Отечественной войны. Сейчас мы вновь видим возрастание внимания к решению проблем инженерного образования как важнейшего элемента инновационного развития страны.

Главная особенность российского инженерного образования – сочетание глубокой фундаментальной подготовки с широтой профессиональных познаний, принцип «обучение на основе науки». Среди сильных сторон российской инженерной школы также следует отметить методическую продуманность учебного процесса, традиционные устойчивые связи с промышленностью.

Формы этих связей различны – они включают выполнение вузами НИОКР по заказам предприятий или совместно с ними, создание базовых кафедр на предприятиях и научных лабораторий в вузах, что сравнительно недавно закреплено законом, приглашение в вуз специалистов промышленности для чтения лекций и проведения учебных занятий на кафедрах, производственные практики на предприятиях и выполнение там курсовых и дипломных проектов. Тесная связь с ведущими предприятиями – одна из

отличительных особенностей наших технических университетов. Эта связь позволяет решать и другую важную задачу – трудоустройство выпускников вузов. Практика показала, что наименьшие сложности с трудоустройством выпускников во время экономического кризиса имели те вузы, у которых сложились устойчивые, как правило, многолетние контакты с производством.

Конечно, качество образования может существенно отличаться от вуза к вузу, как, собственно, и есть во всех странах мира и у нас, поэтому я буду говорить в основном о подготовке в ведущих инженерных вузах России, определяющих лицо инженерного корпуса страны. Здесь я хочу сказать об одном недоразумении в оценке промышленностью выпускников инженерных вузов. Иногда технические вузы упрекают в том, что их выпускники не «заточены» под конкретные нужды предприятий, и такое мнение довольно распространено. Но я бы не торопился с подобной оценкой. наших заказчиков понять можно: им нужен инженер под данное оборудование, под конкретное производство. Но такой подход не назовешь дальновидным, поскольку он предполагает несколько упрощенную схему подготовки инженеров. Такая схема есть – это подготовка инженеров-эксплуатационников или, может быть, бакалавров. Если же нужен инженер на высокотехнологичное быстро меняющееся производство или для проектирования и разработки изделий новой техники и новых технологий, то здесь нужна другая подготовка, требующая сильную фундаментальную составляющую и удлиненный срок обучения специалистов. Все это в системе нашего инженерного образования есть и требует только некоторого упорядочения, чтобы инженер-разработчик был направлен в НИИ и КБ, а инженер-эксплуатационник – на конкретное производство.

Теперь о проблемах и задачах. Прежде всего, я считаю, что главное – это сохранить в современных условиях и развивать тот высокий уровень инженерного образования, который был достигнут в нашей стране. Приведу еще один пример оценки независимым экспертом качества российского инженерного образования, прежде всего качества подготовки инженеров-разработчиков, которыми всегда гордилась Россия. Вице-президент США Джозеф Байден во время визита в нашу страну заявил, что в Америке высоко ценят научно-техническое сотрудничество с Россией, цитирую: «потому, что российские инженеры – лучшие в мире». При этом он опирался на мнение фирмы «Боинг», которая хорошо знает и наших инженеров, и инженеров других стран, поскольку речь идет о корпорации, имеющей предприятия во многих регионах мира. Слышать это, конечно, приятно, но вместе с тем возникает и беспокойство, потому что, к сожалению, определенное снижение уровня подготовки инженеров происходит. Тому есть много причин. Начну от истоков – со средней школы. К сожалению, качество школьного образования продолжает снижаться, и, что особенно нас заботит, с каждым годом ухудшается математическая подготовка, а это самым тесным образом связано с качеством подготовки инженеров. Дело дошло до того, что мы вынуждены тратить время на чтение лекций первокурсникам по элементарной математике, по сути, преподавать школьный курс, и это при том, что в инженерных вузах буквально с первых дней действует очень жесткий график занятий.

Сейчас за решение проблем школьного образования взялись вплотную, и мы надеемся, что положение будет выправляться, прежде всего, за счет улучшения обучения по базовым дисциплинам, в число которых, несомненно, входит математика.

Может, это покажется несколько удивительным, но одной из важнейших, а может быть, самой важной проблемой повышения качества инженерного образования я бы назвал имидж инженера, уважение к инженерному труду в обществе. Этого сейчас нет. Причин тому много – и низкие зарплаты инженеров даже в ключевых высокотехнологичных областях науки и промышленности, нет хороших художественных произведений (книг, кинофильмов) об инженерах (а они были), отсутствие профессионального, грамотного PR. Одним словом, нет общественного внимания к инженерному труду, невысок статус инженера, исчезло было даже слово «инженер» из образовательных документов. В

высокоразвитых странах дело обстоит по-другому. Например, наш бывший соотечественник, выпускник Санкт-Петербургского университета, работающий сейчас во Франции, утверждает, что на Западе наиболее почитаемым является звание «инженер». На мое замечание, что, может быть, это эквивалентно магистру, он заявил: нет, я сам уже трижды магистр, а самое большое уважение к инженеру; лучшие выпускники школ Франции идут в технические вузы, в отличие от нас.

Невысокий статус инженера, демографический кризис приводят к тому, что в последние годы опять, как это было в 90-е годы, падает число желающих поступать в технические вузы, а среди поступающих немало имеющих низкие баллы ЕГЭ, что также не способствует повышению качества инженерного образования. Отсюда некоторые эксперты делают парадоксальный вывод: раз так, надо сокращать прием в технические вузы, чтобы не выпускать слабых инженеров. Такой тезис вдвойне ошибочен – во-первых, связь между качеством приема и выпуска конечно, есть, но она неоднозначна – здесь не все, но очень многое зависит от вуза, а во-вторых, предлагается система с положительной обратной связью, которая, как известно, в принципе неустойчива, т.е. с таким подходом, последовательно сокращая прием, мы можем вообще свести к нулю выпуск инженеров. Понятно, что нужны другие, конструктивные подходы по обеспечению притока хорошо подготовленных абитуриентов, ориентированных на поступление в технические вузы. Одним из таких подходов является широкое развитие олимпиад школьников.

Другой путь формирования контингента поступающих – целевой прием, но он пока не получил большого развития из-за низкой активности предприятий.

Вообще следует активнее вести профориентацию учащейся молодежи с целью усиления ее направленности на сферы материального производства. Надо обратить самое серьезное внимание на политехническое образование школьников, восстановить необходимые объемы технологической подготовки учащихся в средней общеобразовательной школе, что было еще сравнительно недавно, развивать кружки и дома детского технического творчества. При этом можно ожидать улучшения ситуации при приеме в учебные заведения всех уровней профессионального образования – начального, среднего и высшего.

Обучение в техническом университете обходится дорого, прежде всего потому, что требует дорогостоящего лабораторного оборудования и приборов. Их приобретение осуществляется за счет бюджета вуза, который, как правило, далеко не полностью закрывает его потребности, а также за счет внебюджетных средств. Их вуз зарабатывает сам, выполняя НИОКР, различные программы, осуществляя платное обучение. Ранее большую помощь оказывали нам предприятия – партнеры по НИОКР, передавая вузам оборудование, прежде всего специальное, которое в магазине купить вообще невозможно. Теперь для такой передачи надо заплатить государству налог на прибыль, весьма значительный, учитывая, как правило, большую стоимость передаваемого оборудования, зачастую уникального. Ни предприятие, ни вуз этого сделать не в состоянии, и, таким образом, важный канал развития материально-технической базы инженерных вузов оказался фактически перекрытым. Необходимо освободить процесс передачи оборудования от уплаты налога на прибыль, если оно предназначено для проведения учебного процесса.

Еще один путь частичного решения проблемы обеспечения вузов современным оборудованием – создание центров коллективного пользования – пока используется недостаточно.

О науке. Я уже говорил, что для технических университетов это важнейшая сторона их деятельности еще и потому, что наука является основой их образовательного процесса. Причем в ведущих технических университетах масштабы научной работы очень неплохие – сотни миллионов и даже миллиарды рублей в год. Конечным ее итогом является создание высокоэффективной, конкурентной по стандартам мирового рынка высокотехнологичной продукции.

Создание такой продукции – это целый ряд сложных, многосвязных процессов, начиная с фундаментальных исследований и кончая выпуском продукции. В последнее время мы увлеклись – и причины этого понятны – конечным этапом процесса, в частности, ОКРами с немедленной выдачей результатов. И пока это удается за счет больших теоретических заделов, полученных нами ранее. Однако возникает опасение, что возможностей глубокой теоретической проработки при создании принципиально новых изделий сейчас как правило, нет, и мы живем прежними запасами. Заказчик не дает ни средств, ни времени на проведение такой проработки.

Необходимо выдерживать пропорции при выделении средств по поддержке этапов создания высокотехнологичной продукции для эффективного формирования цепочки: фундаментальные исследования → поисковые исследования → прикладные разработки → ОКР и далее этапы коммерциализации.

Это может быть сделано путем, например, директивного закрепления 10-20% средств от стоимости заказа на проведение вузом фундаментальных и поисковых исследований.

Конечно, я не мог коснуться всех проблем инженерного образования, даже таких важных, как социальные – низкий уровень заработной платы профессорско-преподавательского состава, а отсюда дефицит молодых преподавателей, острые жилищные проблемы у многих сотрудников вузов, а также другие проблемы.

В заключение приведу мнение, высказанное Экспертным советом по правовым вопросам развития образования при Комитете Государственной думы по образованию: «Необходимо принять закон «Об инженерной деятельности», в котором были бы заложены основные положения этой важнейшей сферы, необходимой для инновационного развития и модернизации страны».

К 90-ЛЕТИЮ АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА «ПЛУТОН»

ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ АО «ПЛУТОН»

ACHIEVEMENTS AND FUTURE DEVELOPMENT OF JSC "PLUTON"

Ю.Н. Климов

Ю.В. Поляков / polyakov@pluton.msk.ru

Yu.N. Klimov, Yu.V. Polyakov

АО «Плутон», Москва

В статье рассмотрены основные достижения и перспективы развития АО «Плутон» как одного из ведущих предприятий радиоэлектронной промышленности Российской Федерации.

The article discusses the main achievements and development prospects of JSC "Pluton" as one of the leading enterprises of the radio-electronic industry of the Russian Federation.

Образованное в 1929 году АО «Плутон» является уникальным предприятием по разработке электровакуумных приборов сверхвысокой частоты (ЭВП СВЧ) с наличием замкнутого технологического цикла изготовления. Импульсные магнетроны и лампы бегущей волны (ЛБВ) являются основными видами ЭВП СВЧ, производимыми в АО «Плутон». За 90-летнюю историю создана номенклатура изделий, включающая импульсные магнетроны 2-х и 3-х сантиметрового диапазона длин волн, 8 миллиметрового диапазона длин волн, широкополосные спиральные ЛБВ. АО «Плутон» является единственным в мире изготовителем безнакального магнетрона и магнетрона 2-х миллиметрового диапазона длин волн.

Уникальную технологию изготовления указанных выше приборов удалось сохранить в сложный период отсутствия контрактов на поставку в 90-е годы, когда потребность в ЭВП СВЧ сократилась более чем в 10 раз. Благодаря принятым руководством Общества организационным мероприятиям, сохранен коллектив специалистов, определяющих качество и дальнейшее развитие предприятия, в том числе главные конструкторы по направлениям.

В начале 2000-х годов начинается постепенное восстановление производства, заказы на продукцию увеличиваются, проводится замена или ремонт изношенных производственных мощностей, приобретается современное высокоточное оборудование, ремонтируется изношенная инфраструктура.

В области перспективных разработок в период с 2003 года завершены работы по созданию следующих ЭВП СВЧ:

- магнетрон импульсный 2-мм диапазона длин волн с безотказностью 1000 часов с жидкостным охлаждением; магнетрон импульсный 2-мм диапазона длин волн с безотказностью 1200 часов с воздушным принудительным охлаждением; магнетрон импульсный 3-мм диапазона длин волн с безотказностью 1500 часов (рис. 1) (главный конструктор Н.И. Скрипкин);



Рис. 1. Магнетроны импульсные 2-х и 3-х мм диапазона длин волн.

- магнетрон импульсный (прибор №1 на рис. 2) с автоэлектронным запуском, классической, пакетированной, частично магнитоэкранированной конструкции, 8-мм диапазона длин волн с выходной мощностью 2 кВт при массе 0,3 кг; магнетрон импульсный (прибор № 2 на рис. 2) с автоэлектронным запуском, классической, пакетированной, частично магнитоэкранированной конструкции, 8-мм диапазона длин волн с выходной мощностью 10 кВт при массе 0,33 кг; магнетрон импульсный (прибор №3 на рис. 2) с автоэлектронным запуском, классической, пакетированной, частично магнитоэкранированной конструкции, 8-мм диапазона длин волн с выходной мощностью 25 кВт при массе 0,36 кг; магнетрон импульсный (прибор №4 на рис. 2) с перестраиваемой частотой, автоэлектронным запуском, коаксиальной, пакетированной, частично магнитоэкранированной конструкции, 8-мм диапазона длин волн с выходной мощностью 7 кВт при массе 0,6 кг; магнетрон импульсный (прибор №5 на рис. 2) с перестраиваемой частотой, автоэлектронным запуском, коаксиальной, пакетированной, частично магнитоэкранированной конструкции, 8-мм диапазона длин волн с выходной мощностью 25 кВт при массе 0,65 кг; магнетрон импульсный (прибор №6 на рис. 2) с перестраиваемой частотой, автоэлектронным запуском коаксиальной, пакетированной, магнитоэкранированной конструкции, 2-см диапазона длин волн с выходной мощностью 1,5 кВт при массе 0,62 кг (главный конструктор, к.т.н. М.Н. Зыбин);

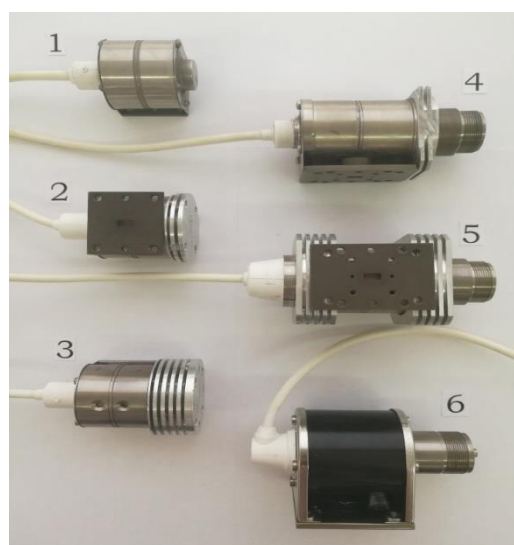


Рис. 2. Безнакальные магнетроны импульсные.

- магнетрон импульсный с перестраиваемой частотой, автоэлектронным запуском коаксиальной, пакетированной, частично магнитоэкранированной конструкции, 2-см диапазона длин волн с выходной мощностью 35 - 50 кВт при массе 1,3 кг (главный конструктор, д.т.н. А.А. Гурко);

- спиральная импульсная ЛБВ с выходной импульсной мощностью не менее 500 Вт при скважности 2; спиральная ЛБВ непрерывного действия с выходной мощностью не менее 400 Вт (главный конструктор, к.т.н. Г.А. Азов).

В последние годы при создании радиоэлектронной аппаратуры различного назначения наблюдается значительное возрастание потребности в мощных ЛБВ импульсного действия, предназначенных для использования в радиолокационных системах, а также широкополосных ЛБВ непрерывного действия для использования в аппаратуре РЭБ. В АО «Плутон» под руководством Г.А. Азова проводятся работы, направленные на разработку таких приборов, в первую очередь опытно-конструкторские работы (ОКР) по созданию импульсной ЛБВ 8-ми миллиметрового диапазона длин волн, обеспечивающую выходную мощность 1 кВт с воздушным принудительным охлаждением (главный конструктор Г.А. Азов). При разработке этой ЛБВ впервые на предприятии была применена замедляющая система (ЗС) в виде цепочки связанных резонаторов (ЦСР), обеспечивающая работоспособность прибора при значительно более высоких тепловых нагрузках по сравнению со спиральными ЗС, совмещенная с магнитной периодической фокусирующей системой, создающей продольное магнитное поле необходимой амплитуды с наличием высших гармонических составляющих, что позволяет обеспечить устойчивую фокусировку высокоинтенсивного электронного потока сверхмалого диаметра. В установленном порядке проводится постановка на производство импульсной ЛБВ 8-мм диапазона длин волн с выходной мощностью не менее 6 кВт при скважности 15 разработки ООО «Элтек-96» - главный конструктор, к.ф.-м.н. Б.А. Белявский (рис. 3).



Рис. 3. ЛБВ 8-ми мм диапазона длин волн.

В современной радиолокации использование рабочей частоты в коротковолновой части миллиметрового диапазона длин волн позволяет достигать высокой точности определения угловых координат объекта при небольших размерах антенного устройства, в том числе для определения малоразмерных целей на фоне больших объектов. Модули, работающие на коротких наносекундных импульсах, позволяют использовать их в локаторах следующего поколения для работы в космосе, ближней локации мониторинга пространства. В АО «Плутон» проводятся следующие поисковые работы в области коротковолновой части миллиметрового диапазона длин волн:

а) Магнетроны (рис. 4) с механической поршневой перестройкой частоты (14 % от величины полосы литеры);

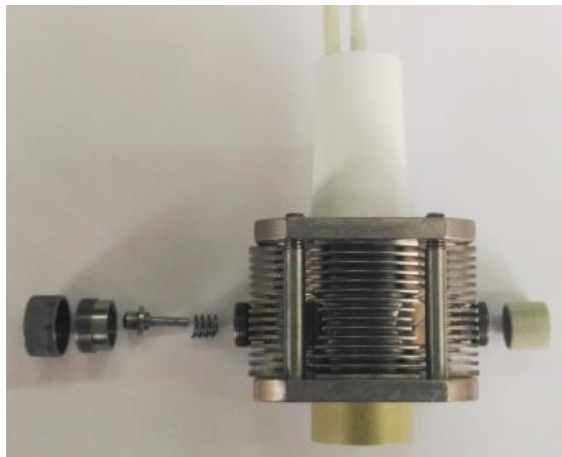
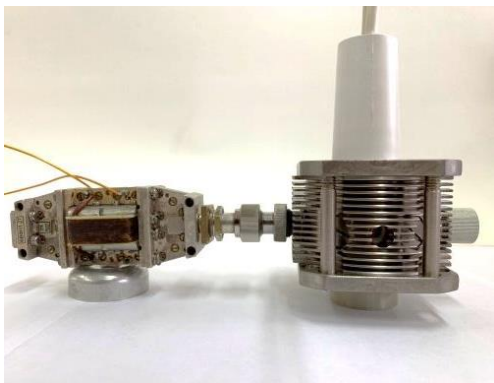


Рис. 4. Магнетрон с механической поршневой перестройкой частоты.

б) Магнетроны с «быстрой» электронной перестройкой частоты (рис. 5а) от импульса к импульсу с помощью ферритового электронно-управляемого фазовращателя, подсоединенного к реактивному выводу (4 % от величины полосы литеры);

в) Магнетроны со стабилизацией частоты с помощью квазиоптического резонатора (рис. 5б), подсоединенного к реактивному выводу (стабильность не более 10^{-6}).



а



б

Рис. 5. а) Магнетрон с «быстрой» электронной перестройкой частоты;
б) Магнетрон со стабилизацией частоты

Рассмотренные устройства для быстрой перестройки частоты и стабилизации импульсных магнетронов могут быть интегрированы в существующие конструкции корпусов магнетронов.

С целью расширения выпускаемой номенклатуры изделий, проводится разработка нового для организации типа ЭВП СВЧ – клистрона (рис. 6), в рамках которой реализованы мероприятия по набору квалифицированных кадров, техническому перевооружению, изготовлению необходимой оснастки. В результате изготовлены опытные образцы изделий, которые в настоящее время проходят необходимые испытания и корректировки конструкции (главный конструктор, к.т.н. И.А. Фрейдович).

Кроме ОКР, направленных на разработку ЭВП СВЧ, под руководством директора Научно-Технического Центра «Базовые технологии ЭВП», к.т.н. И.П. Ли проводятся различные научно-исследовательские работы в области катодной и вакуумной тематик, направленных на совершенствование приборов СВЧ.

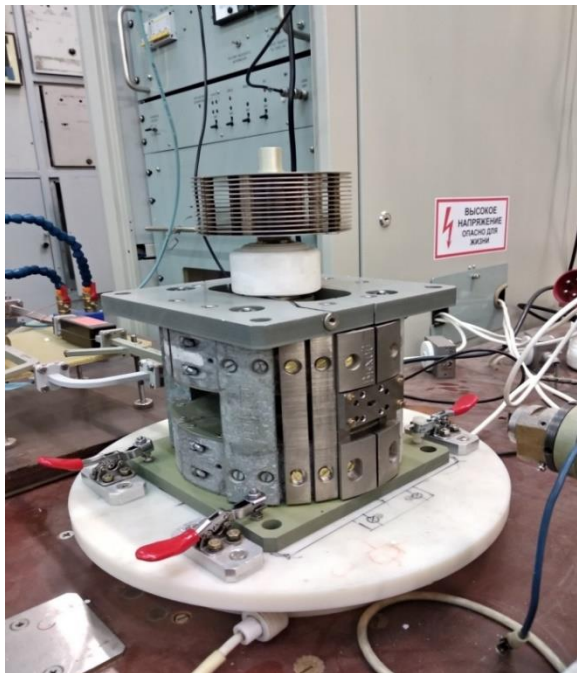


Рис. 6. Клистрон на стенде динамических испытаний.

В частности, внедрена в серийное производство прогрессивная технология изготовления прессованных палладий-бариевых катодов для всех типов магнетронов с безнакальным запуском, завершена, начатая с нуля, работа по синтезу различных модификаций тройного карбоната бария-стронция-кальция, завершается работа по разработке технологии изготовления прессованных агломерированных оксидно-никелевых катодов, ведутся работы по совершенствованию технологии откачки приборов в поле акустических волн и мн. др.

В целом, следует отметить, что созданный в 2009 году Научно-Технический Центр «Базовые технологии ЭВП», состоящий преимущественно из молодых специалистов и учёных (7 кандидатов наук и 1 доктор физико-математических наук), за последние 10 лет провёл целый комплекс прорывных научно-исследовательских работ, по материалам которых опубликовано более 150 научных статей и получено более 10 патентов РФ на изобретения.

При разработке и эксплуатации аппаратуры с применением ЭВП СВЧ особое внимание уделяется надежности, габаритным размерам, массе, потребляемой мощности, стойкости к воздействию механических воздействий. Питающие напряжения, обеспечивающие функционирование ЭПВ СВЧ, имеют жесткие требования к качеству и стабильности параметров в течение всего срока эксплуатации изделий (до десятков тысяч часов). Повышенные требования к качеству модулирующего импульса напряжения предъявляют безнакальные магнетроны.

В настоящее время, потребители изделий АО «Плутон» сталкиваются с трудностями в производстве подобных источников питания, связанными с тем, что их разработка проводилась более 25 лет назад на устаревшей элементной базе и по устаревшим принципам построения систем питания ЭВП СВЧ. С целью выполнения указанных требований во всех режимах эксплуатации целесообразно совместить ЭВП с источниками питания, обеспечивающими оптимальные режимы работы ЭВП, вместе с необходимыми системами управления в одном изделии. За счёт комплексирования ЭВП СВЧ и его источника питания удаётся существенно увеличить надёжность, а также, в ряде случаев, уменьшить массу и габариты конечного изделия. Упрощается процесс стыковки комплексированного изделия (КИ) с конечной аппаратурой. Основные мировые

производители ЭВП СВЧ (Thales, Mitsubishi, CPI, e2v и др.) придерживаются практики параллельной разработки ЭВП СВЧ и системы питания для него.

Создание КИ является сложной научно-технической задачей, для решения которой необходимо обладать опытом и знаниями в разработке как ЭВП СВЧ, так и источников питания. АО «Плутон» имеет более чем 60-летний опыт разработки и изготовления ЭВП СВЧ, а также источников питания к ним. Учитывая современное состояние рынка ЭВП СВЧ, необходимость сокращения сроков внедрения изделий в конечную продукцию, АО «Плутон» проводит ряд ОКР по созданию КИ с использованием безнакального магнетрона и магнетрона миллиметрового диапазона длин волн, изготовлены опытные образцы изделий.

ОКР проводятся с применением в разрабатываемых КИ современных источников питания с преобразованием частоты и твёрдотельных коммутирующих приборов, позволяющих создавать многофункциональные радиопередающие модули с повышенными требованиями по надежности и времени наработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

АО «Плутон» является современным и передовым предприятием отрасли, способным обеспечивать устойчивый выпуск серийной продукции, а также имеет высокий потенциал роста в области разработки ЭВП СВЧ с более жесткими требованиями по характеристикам, надежности и качеству. Обществом проводится значительная работа по модернизации инфраструктуры, созданию новых производственных площадей и привлечению к процессу разработки и изготовления квалифицированных кадров. Разработка КИ также позволяет расширить номенклатуру выпускаемой АО «Плутон» продукции как за счет модернизации существующих изделий гражданского и военного назначения, так и за счет разработки нового ЭВП и источников питания к нему.

СЕКЦИЯ 1. ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ВАКУУМЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ГЕНЕРАЦИИ В РЕЛЯТИВИСТСКОМ ГИРОТРОНЕ НА ВТОРОЙ ГАРМОНИКЕ ГИРОЧАСТОТЫ С СЕЛЕКЦИЕЙ РАБОЧЕЙ МОДЫ ПРОДОЛЬНЫМИ ДРОССЕЛЬНЫМИ КАНАВКАМИ

STUDY OF POSSIBILITY OF GENERATION IN A RELATIVISTIC GYROTRON OPERATING AT THE SECOND CYCLOTRON HARMONIC WITH OPERATING-MODE DISCRIMINATION BY LONGITUDINAL CHOKE GROOVES

Н.А.Завольский¹, Е.В.Иляков¹ / ilyakov@ipfran.ru, Ю.К.Калынов¹, И.С.Кулагин¹, (ORCID: 0000-0002-1216-6580), В.Н.Мануилов^{1,2}, А.С.Шевченко¹

N.A.Zavolsky¹, E.V.Ilyakov¹ / ilyakov@ipfran.ru, Yu.K.Kalynov¹, I.S.Kulagin¹, (ORCID: 0000-0002-1216-6580), V.N.Manuilov^{1,2}, (ORCID: 0000-0002-1216-6580), A.S.Shevchenko¹,

¹Институт прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород

²Нижегородский государственный университет, г. Нижний Новгород

При работе на гармониках гирочастоты, многие паразитные моды можно подавить с помощью продольных канавок на поверхности резонатора. Канавки глубиной полволны прерывают токи возможных мод на всех частотных диапазонах, кроме частоты выделенной циклотронной гармоники.

During operation at harmonics of gyrofrequency, many spurious modes can be crushed down by means of longitudinal grooves on the surface of cavity. Grooves of a half-wavelength depth interrupt the currents of possible modes in all frequency ranges, except the frequency of the discriminated cyclotron harmonic.

Ключевые слова: *гиротрон, циклотронная гармоника, резонатор, дроссельная канавка, рабочая мода, селекция мод.*

Key words: *gyrotron, cyclotron harmonic, cavity, choke groove, operating mode, mode discrimination.*

ВВЕДЕНИЕ

Работа релятивистских гиротронов на гармониках циклотронной частоты дает возможность продвинуться по частоте генерируемого излучения без увеличения индукции магнитного поля и с сохранением мегаваттного уровня мощности [1-4]. В частности, взаимодействие со второй гармоникой характеризуется достаточно высокой эффективностью и доступностью решения проблемы селекции мод. Например, в эксперименте [4] гиротрон с рабочей волной TE_{11.2} продемонстрировал излучение двухмегаваттного уровня мощности на частоте 55,67 ГГц с КПД 28%. Следует отметить, что структура рабочей моды TE_{11.2} такова, что у стенки резонатора сосредоточено довольно высокое СВЧ поле, поэтому повышению мощности в [4] препятствовала угроза возникновения СВЧ пробоя. Эта угроза устраняется с переходом к более высоким радиальным индексам рабочей моды, но при этом возрастает плотность спектра мод резонатора. Чтобы сохранить селективность возбуждения рабочей моды, требуются специальные методы, один из которых представлен ниже.

1. СУТЬ МЕТОДА СЕЛЕКЦИИ

Поперечно-электрические моды гиротронов инициируют на стенке резонатора СВЧ токи поперечного направления. Очевидно, прорезая в стенке резонатора продольные щели определенной глубины (дрессельные канавки) можно осуществлять частотно зависимое влияние на соответствующие моды резонатора (см. рис. 1). Если глубина канавки составляет половину длины рабочей волны излучения, то на стыке канавки и резонатора СВЧ ток будет протекать беспрепятственно, как будто бы разрыв отсутствует. Другие, существенно отличающиеся по частоте СВЧ токи, будут испытывать разрыв. Таким образом, параметры резонатора и глубину канавок можно настроить на рабочую моду, возбуждающуюся на второй или третьей гармонике гирочастоты. При этом паразитные моды на частотах низших гармоник будут подавляться, что существенно проредит спектр конкурирующих мод.

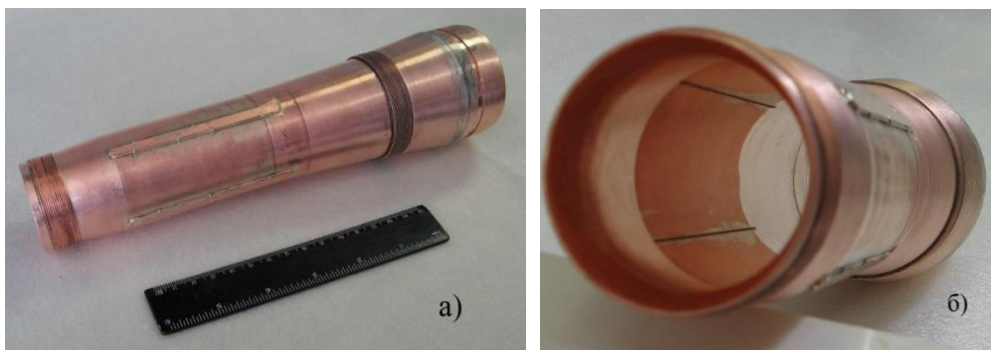


Рис. 1. Резонатор релятивистского гиротрона с дрессельными канавками: а) вид сбоку; б) вид со стороны закритического сужения.

2. ВЫБОР СХЕМЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТ ГИРОТРОНА С ГЛАДКИМ РЕЗОНАТОРОМ ПО НЕСТАЦИОНАРНОЙ МОДЕЛИ

Для экспериментальной проверки предложенного метода селекции был взят резонатор, идентичный резонатору гиротрона, в котором на релятивистском электронном пучке было получено на основной циклотронной гармонике с модой $TE_{5.3}$ излучение на частоте 30 ГГц мощностью 10 МВт с КПД 50% [5], а на второй циклотронной гармонике с модой $TE_{3.7}$ – излучение мощностью около 1 МВт на частоте 50,4 ГГц с КПД 15% [1]. В этом резонаторе были сделаны 4 продольные канавки глубиной 2.5 мм (полволны на 2-й циклотронной гармонике). Поскольку в аксиально-симметричном резонаторе паразитные несимметричные моды возбуждаются вращающимися, то всегда будет иметь место прерывание СВЧ тока канавками с нерезонансной глубиной. В режиме, обозначенном на рис. 2 звездочкой, где наблюдается одновременное выполнение стартовых условий для мод $TE_{4.3}$ и $TE_{6.2}$ на основной циклотронной гармонике и мод $TE_{3.7}$, $TE_{1.8}$ и $TE_{8.5}$ на второй циклотронной гармонике, моды первой гармонике должны быть подавлены канавками, а моды второй гармонике можно выделить соответствующей настройкой магнитного поля.

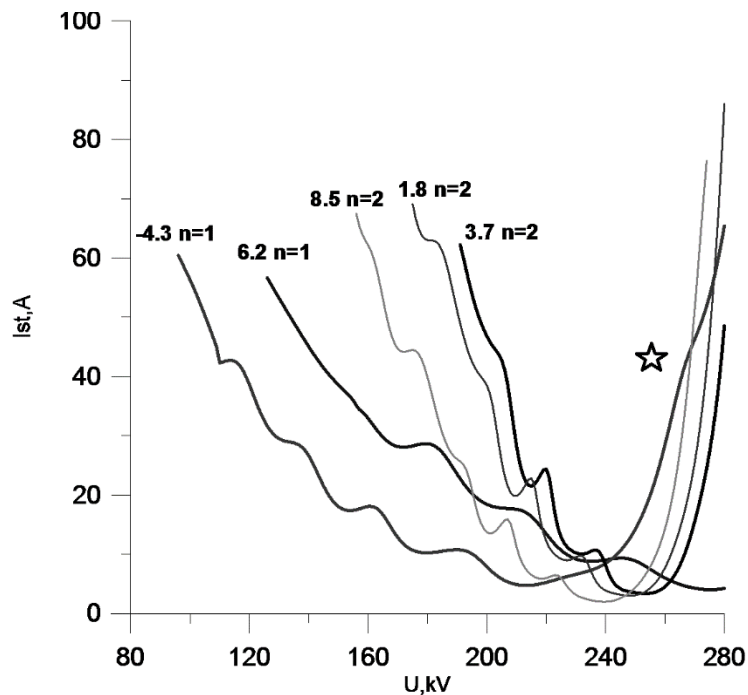


Рис. 2. Расчет стартовых токов мод в зависимости от напряжения по нестационарной модели. Звездочка отмечает режим (255 кВ, 45 А), в котором исследовалась работа гиротрона с селекцией с помощью дроссельных канавок. Магнитное поле 1.348 Тл.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАНАВОК

Вначале было проведено компьютерное моделирование электродинамических свойств резонатора с четырьмя канавками в отсутствие электронного пучка. Для этого со стороны выходного конуса в резонатор запускалась волна в виде моды TE_{5.3} на резонансной частоте (эта мода, как было сказано выше, была рабочей для гладкого резонатора в эксперименте [5] на основной циклотронной гармонике). Были рассмотрены два случая с различной глубиной канавок: (а) канавки глубиной в полволны и (б) канавки глубиной в четверть волны.

Моделирование продемонстрировало для случая (а) отсутствие разрыва СВЧ тока рабочей волны канавками: энергия естественным образом накапливалась в резонаторе в виде первой (одновариационной) продольной моды. Напротив, случай (б) демонстрировал разрыв СВЧ тока, что выражалось в отсутствии накопления энергии внутри резонатора и отражении запитывающей волны от выходного конуса резонатора.

Таким образом, было продемонстрировано, что канавки с нерезонансной глубиной, отличающейся от полволны излучения, препятствуют накоплению энергии в резонаторе, что будет выражаться в подавлении паразитной моды в гиротроне.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Однако, экспериментальные исследования показали следующее. Четыре продольные канавки глубиной 2.5 мм (в половину длины волны излучения на второй гармонике) хорошо подавляли только моды основной гармонике с нечетным азимутальным индексом, например TE_{5.3} на частоте 30 ГГц, а моды с четными индексами возбуждались с высокой мощностью и КПД (например, TE_{4.3} – 1.9 МВт с КПД 36%). При этом в гиротроне с канавками не удалось возбудить моду второй гармоники TE_{3.7}, полученную в [1], условия возбуждения которой, по-видимому, были ухудшены.

Результаты эксперимента следовало прояснить при компьютерном моделировании методом крупных частиц.

5. МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕНЕРАЦИИ

Было проведено компьютерное моделирование работы гиротрона, направленное на исследование возможности генерации излучения на моде TE_{4,3} при соответствующих расчетных параметрах электронного пучка и величине магнитного поля как в гиротроне с гладким резонатором, так и с канавками.

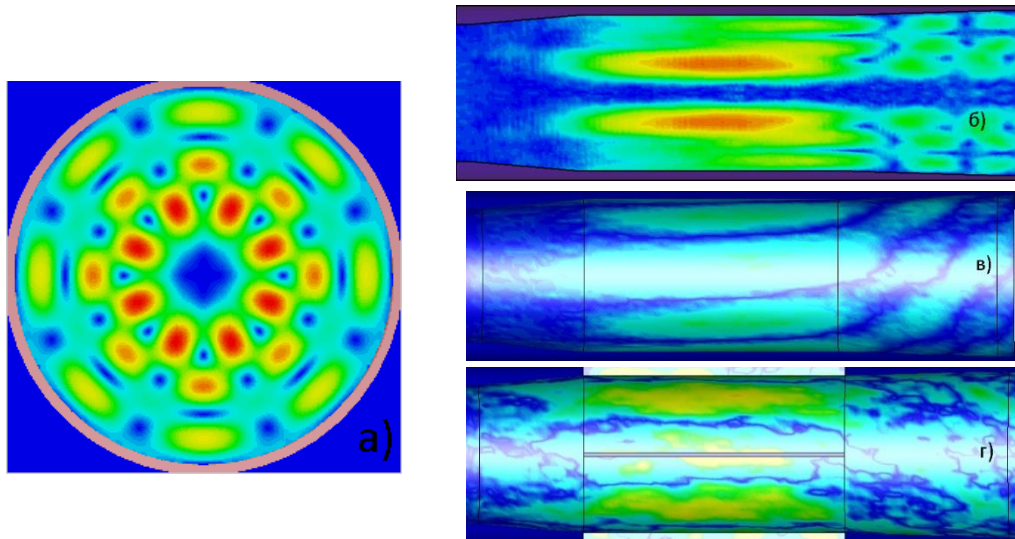


Рис. 3. Результат компьютерного моделирования генерации моды TE_{4,3} в установившемся режиме (изображена абсолютная величина СВЧ поля E): (а) – поперечное сечение резонатора; б) – продольное сечение резонатора; в) – вид на внутреннюю цилиндрическую поверхность резонатора; г) – то же с четырьмя дроссельными канавками.

При моделировании с гладким резонатором возбуждалось излучение на расчетной моде TE_{4,3} с достаточно высоким КПД – 23%. Анализ показал устойчивое возбуждение первой продольной моды (одновариационная структура поля) в однородной части резонатора (см. рис. 3,б). Структура поля в пределах резонатора поворачивается примерно на половину вариации (см. рис. 3,в).

Моделирование генерации в резонаторе с канавками показало, что в нем также способна эффективно возбуждаться мода TE_{4,3}. При этом поперечная структура моды в регулярной части резонатора не вращается, а определенным образом сориентирована по отношению к канавкам (см. рис. 3,г), в результате чего поверхностные токи канавками не прерываются и волна не возмущается. Сравнение рис. 3,в и рис. 3,г показывает, что канавки полностью устраняют небольшой азимутальный поворот структуры от начала к концу резонатора.

6. ВЫВОДЫ

Моделирование показало, что селективному возбуждению мод на второй гармонике препятствует возбуждение паразитной моды на основной гармонике, несмотря на наличие дроссельных канавок. Это оказалось возможным из-за того, что азимутальная структура паразитной моды соответствовала азимутальному расположению канавок (азимутальные вариации размещались между канавками). При этом вращение паразитной моды в резонаторе устранялось при сохранении достаточно высокого КПД.

С другой стороны, паразитные моды на первой гармонике, в принципе, могут быть подавлены нужным образом расположенными дроссельными канавками. Тем самым,

получает преимущество возбуждение генерации на второй гармонике гирочастоты. Проверку предлагаемого подхода планируется осуществить в ближайших экспериментах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 20-02-00274, 20-08-00308.

ЛИТЕРАТУРА

1. Завольский Н.А., Иляков Е.В., Калынов Ю.К., Кулагин И.С., Мануилов В.Н., Шевченко А.С. Экспериментальное исследование релятивистского гиротрона миллиметрового диапазона длин волн на второй циклотронной гармонике // «Вакуумная наука и техника». Материалы XXIII научно-технической конференции. Под ред. С.Б. Нестерова. М.: Новелла. 2016. С.29-33.
2. Завольский Н.А., Иляков Е.В., Калынов Ю.К., Кулагин И.С., Ошарин И.В., Савилов А.В. Гиротрон на второй гармонике гирочастоты с селекцией рабочей моды с помощью фазового корректора // «Вакуумная наука и техника». Материалы XXIII научно-технической конференции. Под ред. С.Б. Нестерова. М.: Новелла. 2016. С.34-38.
3. Завольский Н.А., Иляков Е.В., Калынов Ю.К., Кулагин И.С., Мануилов В.Н., Шевченко А.С. Мощный релятивистский гиротрон миллиметрового диапазона длин волн на второй циклотронной гармонике // «Вакуумная наука и техника». Материалы XXIV научно-технической конференции под ред. С.Б. Нестерова. М.: «Новелла», 2017. С. 81-85.
4. Завольский Н.А., Иляков Е.В., Калынов Ю.К., Кулагин И.С., Мануилов В.Н., Шевченко А.С. Мощный релятивистский гиротрон миллиметрового диапазона длин волн на второй циклотронной гармонике // Изв. вузов. Радиофизика. 2018. Т.61, №1. С. 44-52.
5. Н.И. Зайцев, Н.А. Завольский, В.Е. Запевалов, Е.В. Иляков, И.С. Кулагин, В.К. Лыгин, М.А. Моисеев, В.Е. Нечаев, М.И. Петелин, Р.М. Розенталь. Десятимегаваттный импульсный гиротрон с длиной волны 1 см и КПД 50% // Изв. вузов. Радиофизика. 2003. Т.46, №10. С.914-918.

РАЗРАБОТКА РЕЛЯТИВИСТСКОГО ГИРОТРОНА НА ТРЕТЬЕЙ ГАРМОНИКЕ ГИРОЧАСТОТЫ СО СВЯЗАННЫМИ РЕЗОНАТОРАМИ

DEVELOPMENT OF RELATIVISTIC GYROTRON WITH THE COUPLED CAVITIES, OPERATING AT THE THIRD HARMONIC OF GYROFREQUENCY

Н.А.Завольский¹, Е.В.Иляков¹, Ю.К.Калынов¹, И.С.Кулагин¹, (ORCID: 0000-0002-1216-6580) / ikulagin@ipfran.ru, В.Н.Мануилов^{1,2}, А.С.Шевченко¹

N.A.Zavolsky¹, E.V.Ilyakov¹, Yu.K.Kalynov¹, I.S.Kulagin¹, V.N.Manuilov^{1,2}, (ORCID: 0000-0002-1216-6580), A.S.Shevchenko¹

¹Институт прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород

²Нижегородский государственный университет, г. Нижний Новгород

Для селекции рабочей моды в гиротроне применены электродинамически связанные резонаторы, каждый из которых по отдельности не возбуждается. Методом крупных частиц проверено возбуждение общей моды. К экспериментам подготовлен винтовой электронный пучок высокого качества.

To discriminate the operating mode in gyrotron, the electro-dynamically coupled cavities are applied, which are not excited separately. Excitation of mutual mode has been tested by the PIC method. The helical electron beam of high quality has been prepared for experiments

Ключевые слова: *гиротрон, циклотронная гармоника, резонатор, связанные резонаторы, рабочая мода, селекция мод.*

Key words: *gyrotron, cyclotron harmonic, cavity, coupled cavities, operating mode, mode discrimination.*

ВВЕДЕНИЕ

Оптимистичный прогноз в освоении больших мощностей в миллиметровом диапазоне длин волн основывается на отличительном свойстве гирорезонансных приборов - их способности работать с развитыми в поперечном сечении электродинамическими системами, что упрощает решение проблем электропрочности приборов и формирования пучков с большими токами. Дальнейшее продвижение релятивистских гиротронов, обычно работающих на основном циклотронном резонансе, в направлении увеличения частоты требует соответствующего увеличения индукции магнитного поля, что ведет к усложнению и удорожанию магнитной системы. Этого предлагается избежать путем перехода к работе гиротрона на второй и третьей циклотронных гармониках. Однако работа на высоких гармониках сопряжена с ухудшением селективности ввиду добавления опасных паразитных мод, синхронных с пучком на низших гармониках. Если при работе гиротрона на второй гармонике помимо соседних мод на второй гармонике следует опасаться мод резонатора, возбуждаемых на основном циклотронном резонансе, то на третьей гармонике добавляются паразитные моды на второй гармонике. Для обеспечения селективной работы гиротрона на третьей гармонике предлагается применение электродинамической системы в виде двух связанных резонаторов с трансформацией мод (СРТМ) [1, 2]. Система представляет собой две электродинамически связанные секции различного диаметра, рассчитанные на возбуждение на одной частоте рабочих мод с одинаковым азимутальным индексом и разными радиальными индексами. На рабочей частоте в резонаторе возбуждается единая продольная полевая структура, взаимодействующая с электронным пучком в условиях соответствующего циклотронного

резонанса. Селективность обеспечивается выбором рабочей моды для первой секции достаточно свободной от паразитных колебаний.

1. ВЫБОР РАБОЧЕЙ МОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА

При расчете гиротрона на третьей гармонике гирочастоты использовалась нестационарная модель взаимодействия с нефиксированной структурой высокочастотного поля. Параметры винтового электронного пучка (энергия электронов 280 кэВ, диаметр пучка 9 мм, питч-фактор 1,3, разброс по поперечным скоростям 30% при величине магнитного поля 1,37 Тл) соответствовали выбранной комбинации рабочих мод в связанных резонаторах: во входном длиной 22 мм и диаметром 12.78 мм – мода TE_{9.1}, в выходном – длиной 26 мм и диаметром 22.674 мм – мода TE_{9.3} (рис. 1).

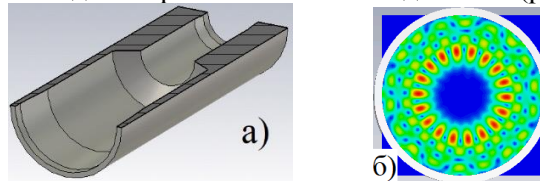


Рис. 1. Сечение резонатора гиротрона (а) и структура поля рабочей волны TE_{9.3} (б).

Связь между частями резонатора, приводящая к образованию единой комбинационной моды, проявляется в том, что радиальная вариация моды TE_{9.1} при переходе в широкий объем выходной части образует внутреннюю вариацию моды TE_{9.3}, а две недостающие внешние вариации моды TE_{9.3} возникают в ходе трансформации мод при равенстве резонансных частот двух составных частей резонатора. Расчетная частота генерации на третьей гармонике 80 ГГц.

Спектр возможных мод выходной части резонатора, где формируется мода TE_{9.3}, показан на рис. 2. Здесь только моды с 3-й циклотронной гармоникой ($n=3$) будут возбуждаться в окрестности частоты 80 ГГц. Моды с $n=2$ и $n=1$ будут принадлежать своим частотным диапазонам (соответственно 2/3 и 1/3 от 80 ГГц).

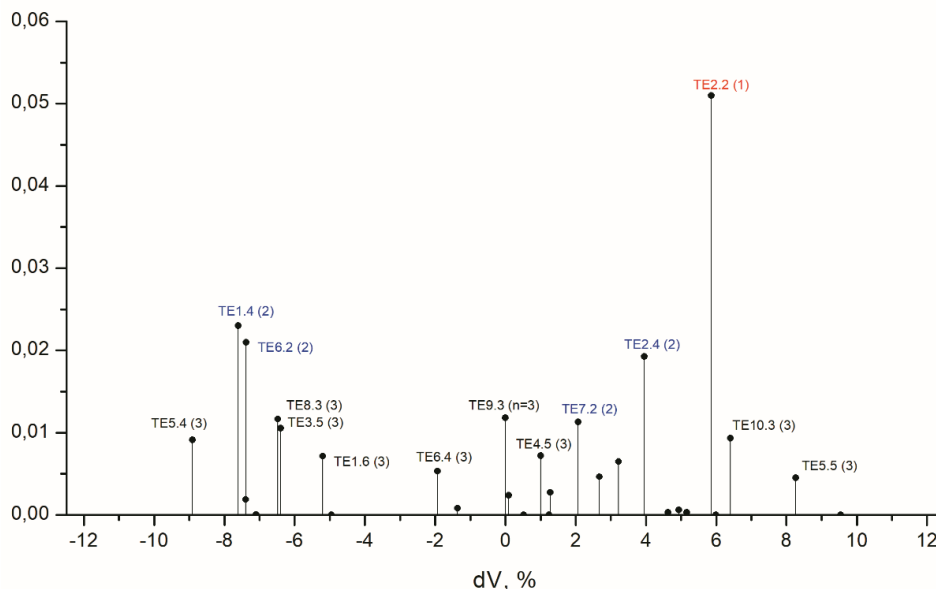


Рис.2. Расчетный спектр возможных мод, рассчитанный для выходной части резонатора. По горизонтали отложено относительное отклонение частоты от частоты рабочей волны TE_{9.3} (80 ГГц), по вертикали – фактор возбуждения. В скобках указан номер циклотронной гармоники (свой цвет для каждого номера).

Видно, что спектр в окрестности рабочей моды не показывает ее явного преимущества, так что приходится применять дополнительную селекцию мод в виде входной секции с той же резонансной частотой 80 ГГц на моде TE9.1, электродинамически связанной с выходной секцией. Сама по себе электродинамическая связь не только увеличивает длину пространства взаимодействия для этой комбинации мод, но и выделяет азимутальный индекс 9, существенно повышая возможность селективного возбуждения комбинации мод TE9.1 – TE9.3.

Расчетный спектр, рассчитанный для входной части резонатора, показан на рис. 3.

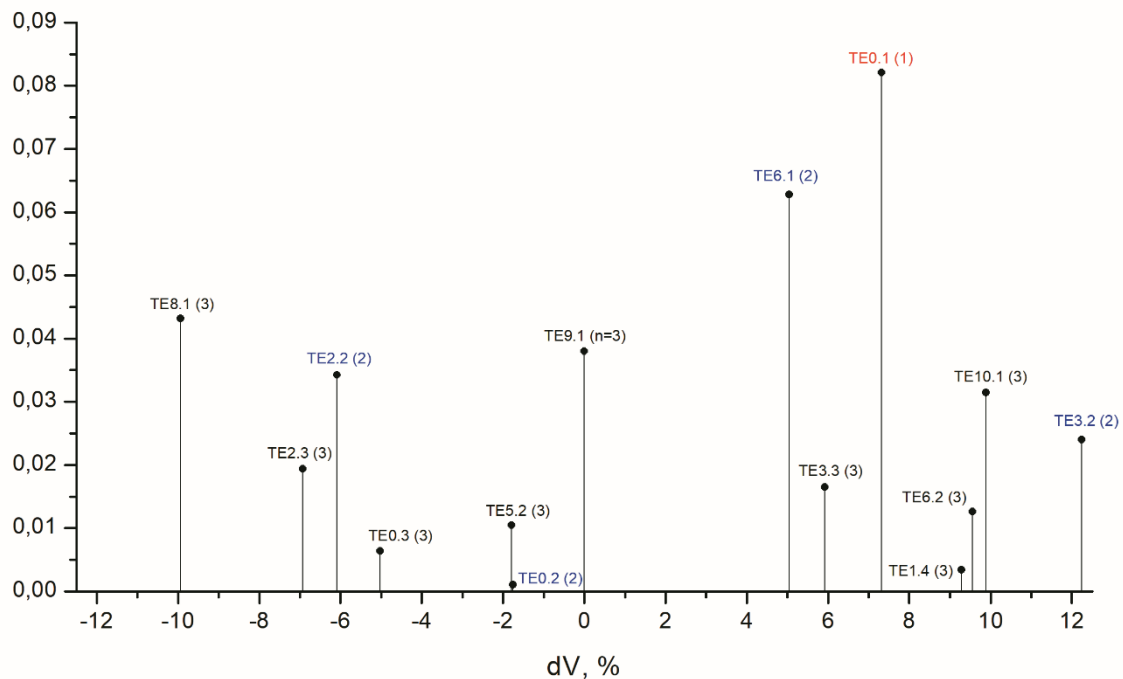


Рис.3. Расчетный спектр возможных мод, рассчитанный для входной части резонатора. По горизонтали отложено относительное отклонение частоты от частоты рабочей волны TE9.1 (80 ГГц), по вертикали – фактор возбуждения. В скобках указан номер циклотронной гармоники (свой цвет для каждого номера).

Расчет при токе 50 А показывает, что выходная мощность такого гиротрона составляет 2 МВт при КПД 14.5%.

Следует отметить, что небольшая неточность изготовления диаметра входной секции резонатора (± 10 мкм) не сказывается на стартовом токе гиротрона, составляющем $2\div 3$ А и мало влияет на его выходные параметры (рис. 4).

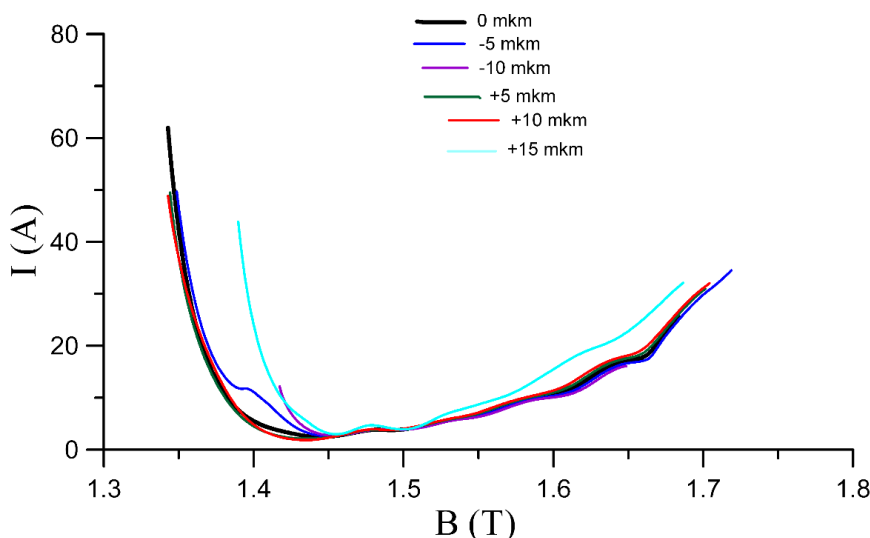


Рис.4. Стартовый ток гиротрона в зависимости от магнитного поля при различных отклонениях диаметра входной секции.

2. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ КРУПНЫХ ЧАСТИЦ

Результаты компьютерного моделирования гиротрона со связанными резонаторами методом крупных частиц сводятся к следующему.

1. При номинальных параметрах пучка (280 кВ, 50 А, диаметр 9 мм, питч-фактор 1.3) оптимальная настройка магнитного поля (1.40 Тл) не приводит к возбуждению какой-либо паразитной генерации. Установившаяся выходная мощность на рабочей частоте 79.39 ГГц составляет примерно 1.0 МВт при КПД 7.3%. При этом оказывается, что секции резонатора работают несогласованно: генерация на рабочей моде и частоте возникает во входной секции, а выходная служит лишь для пропускания излучения в выходной волновод. При переходе из одной секции в другую излучение рассеивается и на выходе представляет собой комбинацию мод $TE_{9,1}$, $TM_{9,1}$, $TE_{9,2}$, $TM_{9,2}$ и $TE_{9,3}$. В отличие от входной секции, продольная структура поля в выходной имеет характер бегущей волны.

2. При увеличенной длине выходной секции резонатора (на 3 мм) секции работают согласованно, частоты колебаний в них совпадают, поля имеют резонансный характер, рассеянные моды практически отсутствуют. Максимальный КПД составляет 6.4% при мощности 0.9 МВт. В счете с максимальным КПД наблюдается автомодуляция.

3. Конкурирующая генерация на частоте 56.75 ГГц (видимо, мода $TE_{6,1}$ входной секции) появляется на выходе из резонатора в виде рассеянной моды $TE_{6,1}$ только в условиях срыва генерации рабочей моды $TE_{9,1}$ - $TE_{9,3}$ на нижней границе диапазона резонансных магнитных полей.

Таким образом, в эксперименте может проявиться несогласованность работы секций резонатора при возбуждении расчетной комбинации мод, а также генерация паразитных мод, но компьютерное моделирование показало пути устранения этих недостатков. Риск их возникновения, очевидно, повышается при плохом качестве (азимутальная неоднородность, повышенный разброс) электронного пучка, которому следует уделить повышенное внимание.

3. ПОДГОТОВКА ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

Расчет формирования электронного пучка был проведен в рамках моноскоростной модели, при которой не учитываются шероховатости эмиттера и тепловые скорости электронов, эмитированных нагретым термокатодом. При энергии электронов 280 кэВ, диаметре пучка 10 мм, величине магнитного поля 1,40 Тл и токе 50 А расчетный питч-фактор составлял 1.34 при разбросе электронов по поперечным скоростям 7.8%.

При подготовке к экспериментальным исследованиям был сформирован пучок с близкими к расчету параметрами, качество которого было проверено с помощью магнитного анализатора релятивистских винтовых электронных пучков [3]. В создаваемой анализатором магнитной пробке электроны с наибольшей величиной поперечной компоненты скорости адиабатически отражались и не попадали на измерительный коллекторный электрод. Полученная при изменении магнитного поля в пробке кривая отсечки давала возможность вычислить экспериментальные значения питч-фактора и разброса поперечных скоростей в исследуемом электронном пучке. В данном случае (рис. 5, применяя методику расчета [3]) при токе 11 А питч-фактор равнялся 1,3, а разброс – 30%.

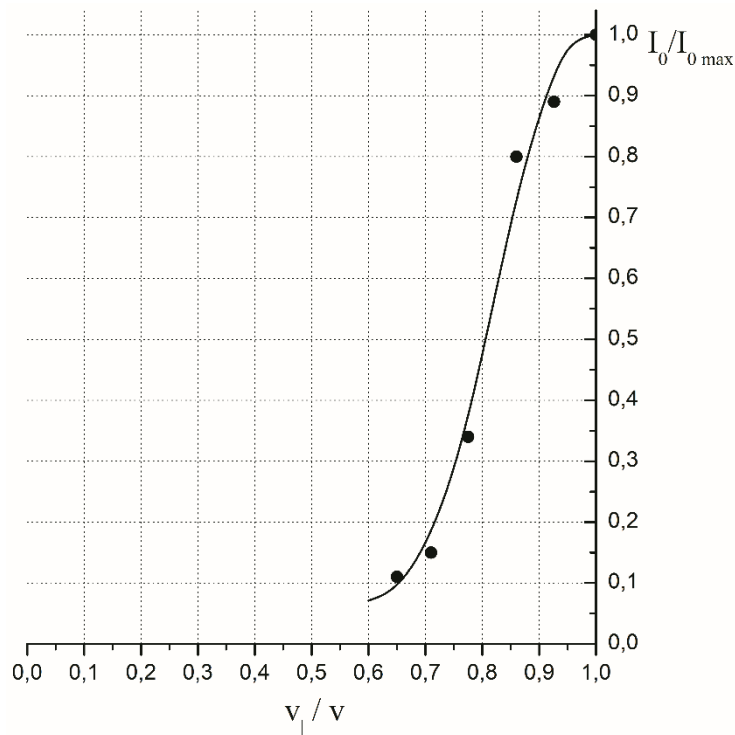


Рис.5. Кривая отсечки, полученная с помощью магнитного анализатора. По оси ординат отложено отношение тока на коллекторный электрод к максимальному току, измеряемому при отсутствии магнитного поля анализатора. По оси абсцисс отложено отношение осцилляторной скорости к полной для тех граничных электронов, которые при соответствующем соотношении магнитных полей еще преодолевают магнитную пробку и достигают коллектора.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 20-02-00274, 20-08-00308.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павельев В.Г., Цимринг Ш.Е. Открытый резонатор. А. с. 661664. Оpubл. в Б.И. 1979. №17. С.240.
2. Малыгин С.А. Мощный гиротрон на 3-й гармонике циклотронной частоты. //Радиотехника и электроника. 1986. Вып.2. С.334—336.
3. Зайцев Н.И., Иляков Е.В., Кулагин И.С., Шевченко А.С. Исследование магнитного анализатора релятивистских винтовых электронных пучков // Изв. вузов. Радиофизика. 2006. Т.49, №2. С. 134—140.

ТЕРМОДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ МОЛИБДАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВАКУУМЕ

THERMODYNAMIC VAPORIZATION MOLIBDATES OF ALKALINE METALS IN VACUUM

Е.К.Казенас¹ / ekazenas@imet.ac.ru, Ю.В.Цветков¹, Г.К.Астахова¹, В.А.Волченкова¹,
О.А.Овчинникова¹, Н.А.Андреева¹, Т.Н. Пенкина¹, М.Н.Есаулов², /mesaulov@mail.ru

E.K.Kazenas¹, Yu.V.Tsvetkov¹, G.K.Astakhova¹, V.A.Volchenkova¹, O.A.Ovchinnikova¹,
N.A.Andreeva¹, T.N.Penkina¹, M.N.Esaulov²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук (ИМЕТ РАН), г.Москва

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ), г.Москва

Приведены данные по термодинамике испарения молибдатов щелочных металлов.

Data on thermodynamic vaporization molibdates of alkaline metals are presented.

Ключевые слова: *термодинамика испарения, молибдаты щелочных металлов, масс-спектрометрия, нитриды.*

Keywords: *thermodynamics of evaporation, molibdates of alkaline metals, massspectrometry, nitrides.*

Молибдаты щелочных металлов испаряются конгруэнтно с образованием в паре мономерных молекул $M_2MoO_{4(g)}$. Это заключение следует из ряда работ выполненных методом высокотемпературной масс-спектрометрии (табл. 1).

Таблица 1

Состав пара над молибдатами щелочных металлов

| Соединение | T _{пл} | T, К | Состав пара | Литература |
|----------------------------------|-----------------|-----------|---|---------------|
| Li ₂ MoO ₄ | 974 | 1200-1800 | Li ₂ MoO ₄ , Li ₂ O, MoO ₃ | [2, 3, 4] |
| Na ₂ MoO ₄ | 960 | 1050-1300 | Na ₂ MoO ₄ | [1, 2, 5, 6] |
| K ₂ MoO ₄ | 1200 | 1160-1310 | K ₂ MoO ₄ | [7] |
| Rb ₂ MoO ₄ | 1202 | 1102-1307 | Rb ₂ MoO ₄ | [10] |
| Cs ₂ MoO ₄ | 1220 | 1070-1170 | Cs ₂ MoO ₄ | [2, 8, 9, 11] |

Исследование испарения молибдатов щелочных металлов проводилось нами с использованием высокотемпературной масс-спектрометрии. Применялись платиновые эффузионные камеры Кнудсена. Температура измерялась платино-платинородиевой термопарой, которая калибровалась по точке плавления серебра (рис.1, 2).

В докладе на 26-ой научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника» нами были представлены схема масс-спектрометра и печной блок нагрева камеры Кнудсена.

На рисунках 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 даны масс-спектры ионов (в скобках T, K): Li₂MoO₄⁺ (1450), K₂MoO₄⁺ (1250), Rb₂MoO₄⁺ (1250), Cs₂MoO₄⁺(1100), MoO₂⁺ (1500), MoO₃⁺ (1500), Rb⁺ (1250), Hg⁺ (300). Опытные и расчетные масс-спектры полностью совпадают, что подтверждает точные химические формулы газообразных молибдатов щелочных металлов.

В таблице 2 и на рис.10 приведены зависимости парциальных давлений паров мономерных молекул молибдатов щелочных металлов. Зависимости построены на основе данных работ [2, 3, 5, 6]. Видно, что летучесть молибдатов мономерных молекул увеличивается в ряду от лития к цезию за исключением молибдата натрия, т.е. проявляется закономерность, которая свойственна чистым щелочным металлам (увеличение летучести металлов в ряду от лития к цезию).

Давление пара над молибдатов натрия получено только в работе [5] по иону Na^+ . Основной же ион $\text{Na}_2\text{MoO}_4^+$ в работе [5] расшифровать не удалось. Масс-спектр иона $\text{Na}_2\text{MoO}_4^+$ частично перекрывается с масс-спектром ртути, что исключило возможность точно расшифровать и точно доказать присутствие молекулярного иона $\text{Na}_2\text{MoO}_4^+$. Вероятно поэтому давление пара над $\text{Na}_2\text{MoO}_{4(\text{ж})}$ может быть завышено вследствие неоднозначной расшифровки происхождения иона Na^+ . Ион Na^+ мог получаться как за счет диссоциативной ионизации молекул $\text{Na}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}$, так и за счет восстановительных условий эксперимента.

Таблица 2

Зависимость давления пара молибдатов щелочных металлов от температуры, P (атм) [3, 5, 7,10, 11, 15]

| Соединение | $T_{\text{пл}}, \text{K}$ | T, K | $\lg P(\text{M}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}) = -A/T + B$ | |
|---------------------------|---------------------------|-----------|--|-------|
| | | | A | B |
| Li_2MoO_4 | 974 | 1403-1504 | 14563 | 4,696 |
| Na_2MoO_4 | 960 | 1050-1300 | 13794 | 6,19 |
| K_2MoO_4 | 1200 | 1170-1310 | 15206 | 7,09 |
| Rb_2MoO_4 | 1202 | 1102-1208 | 17358 | 8,81 |
| | | 1204-1307 | 16604 | 8,29 |
| Cs_2MoO_4 | 1220 | 1026-1148 | 13724 | 6,47 |

В таблице 3 приведены термодинамические свойства газообразных молибдатов щелочных металлов.

Таблица 3

Термодинамические свойства газообразных молибдатов щелочных металлов (ΔH , кДж/моль) [3, 5, 7,10, 11, 15]

| Соединение; T, K | $\Delta H_{\text{s},\text{T}}^0$ *1 | $\Delta H_{\text{s},\text{o}}^0$ *1 | $\Delta H_{\text{s},\text{o}}^0$ *2 | $-\Delta H_{\text{f},\text{o}}^0$ | $\Delta H_{\text{at},\text{o}}^0$ |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Li_2MoO_4 1400-1500 | 278,56 | 391,71 | 405,71 | 1011,98 | 2969,89 |
| Na_2MoO_4 1050-1300 | 263,84 | 334,91 | 352,42 | 1102,06 | 2959,94 |
| K_2MoO_4 1200-1320 | 290,09 | 390,25 | 340,84 | 1149,46 | 2971,56 |
| Rb_2MoO_4 1100-1228 _(r) 1203-1307 _(ж) | 317,59 | 379,96 | 327,29 | 1038,73 | 2837,26 |
| Cs_2MoO_4 1020-1150 | 262,51 | 306,81 | 309,41 | 1096,69 | 2990,99 |

*1 Расчет по II закону термодинамики. *2 Расчет по III закону термодинамики.

Видно, что теплота сублимации молибдатов щелочных металлов, полученная по III закону термодинамики, уменьшается от Li к Cs.

В работах [12, 13, 14] приведены термодинамические данные для образования молибдатов щелочных металлов, как из простых элементов, так и из оксидов (табл. 4).

Таблица 4

Термодинамические данные для образования твердых молибдатов щелочных металлов (ΔH , ΔG , кДж/моль; ΔS э.е.) [12, 13, 14]

| Реакция | $-\Delta H^0_{298}$ | $-\Delta S^0_{298}$ | $-\Delta G^0_{298}$ |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|
| Образование из элементов | | | |
| $2Li_{(т)}+Mo_{(т)}+2O_{2(г)}=Li_2MoO_{4(т)}$ | 1518,5 | $87,7\pm 2,1$ | 1409,1 |
| $2Na_{(т)}+Mo_{(т)}+2O_{2(г)}=Na_2MoO_{4(т)}$ | 1465,8 | $91,34\pm 0,32$ | 1352,1 |
| $2K_{(т)}+Mo_{(т)}+2O_{2(г)}=K_2MoO_{4(т)}$ | 1496,4 | $90,42\pm 2,1$ | 1383,7 |
| $2Rb_{(т)}+Mo_{(т)}+2O_{2(г)}=Rb_2MoO_{4(т)}$ | 1492,5 | $85,55\pm 2,0$ | 1385,8 |
| $2Cs_{(т)}+Mo_{(т)}+2O_{2(г)}=Cs_2MoO_{4(т)}$ | 1513,2 | $86,19\pm 0,10$ | 1405,7 |
| Образование из твердых оксидов | | | |
| $Li_2O_{(т)}+MoO_{3(т)}=Li_2MoO_{4(т)}$ | 175,9 | $-3,4\pm 2,0$ | 180,1 |
| $Na_2O_{(т)}+MoO_{3(т)}=Na_2MoO_{4(т)}$ | 307,1 | $-1,57\pm 0,32$ | 309,1 |
| $K_2O_{(т)}+MoO_{3(т)}=K_2MoO_{4(т)}$ | 389,2 | $-4,0\pm 2,5$ | 394,2 |
| $Rb_2O_{(т)}+MoO_{3(т)}=Rb_2MoO_{4(т)}$ | 401,9 | $-5,7\pm 2,8$ | 409,2 |
| $Cs_2O_{(т)}+MoO_{3(т)}=Cs_2MoO_{4(т)}$ | 422,6 | $-5,68\pm 0,14$ | 429,7 |

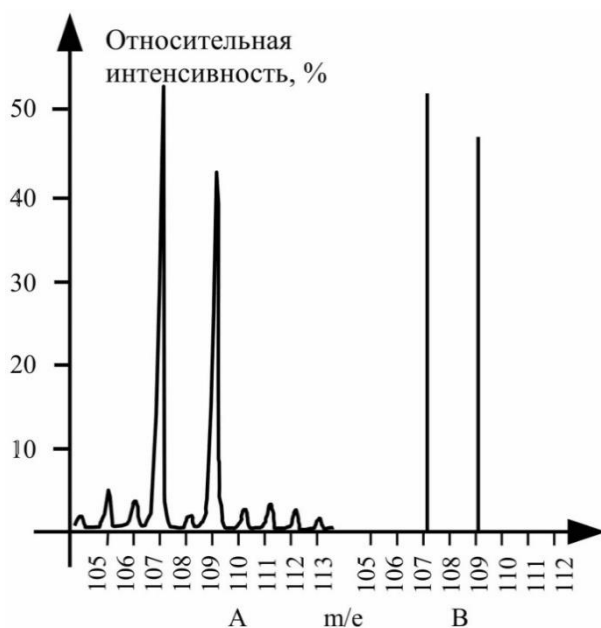


Рис. 1. Масс-спектр серебра (при 1250 К).

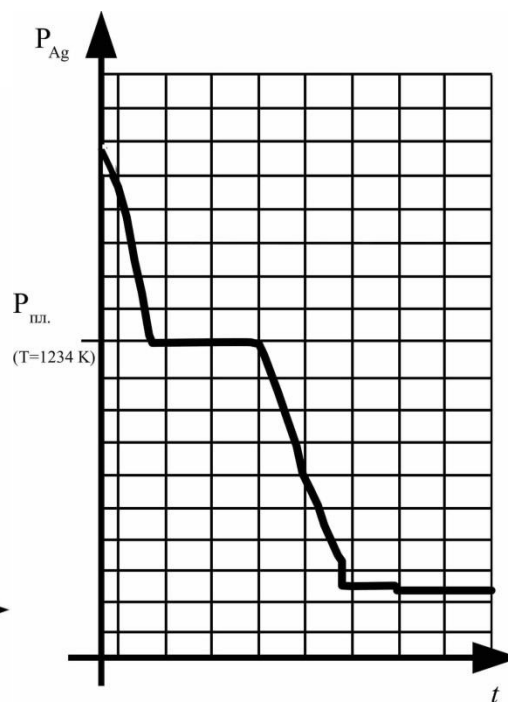


Рис. 2. Точка плавления серебра ($T_{пл}=1234K$).

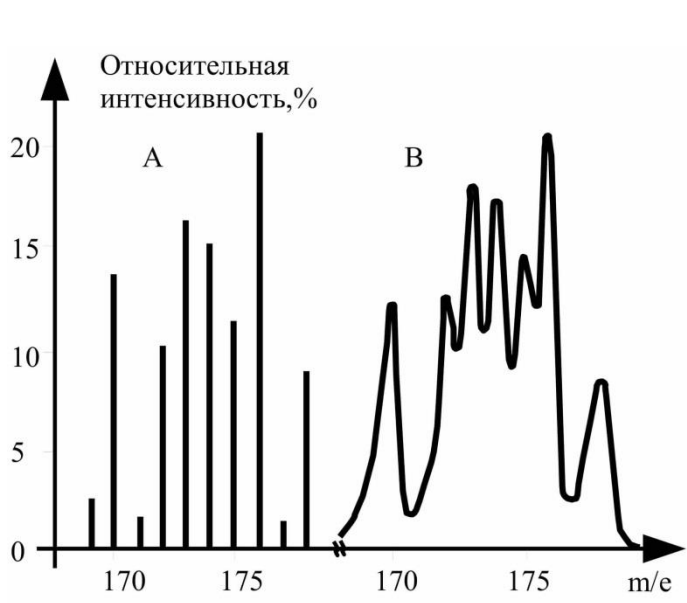


Рис. 3. Масс-спектр молибдата лития ($\text{Li}_2\text{MoO}_4^+$) (1450 К).

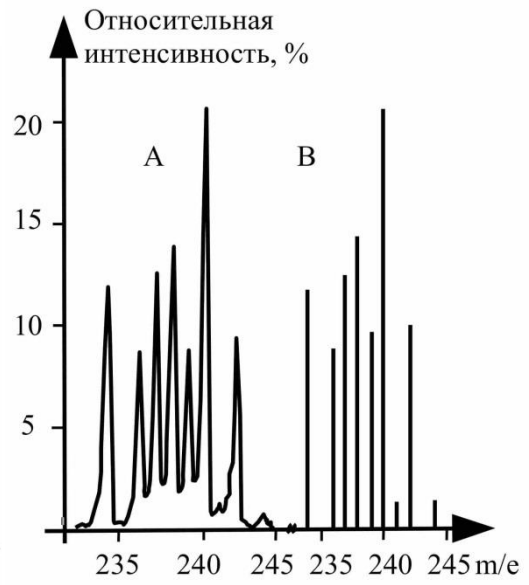


Рис. 4. Масс-спектр молибдата калия (K_2MoO_4^+) (1250 К).

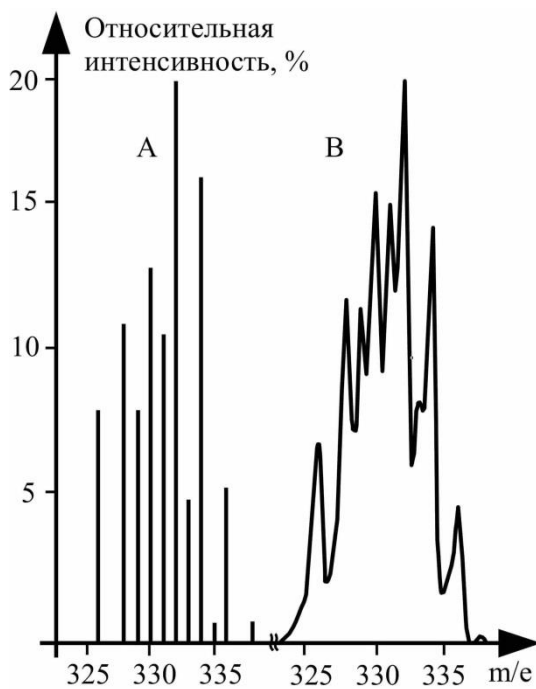


Рис. 5. Масс-спектр молибдата рубидия ($\text{Rb}_2\text{MoO}_4^+$) (1250 К).

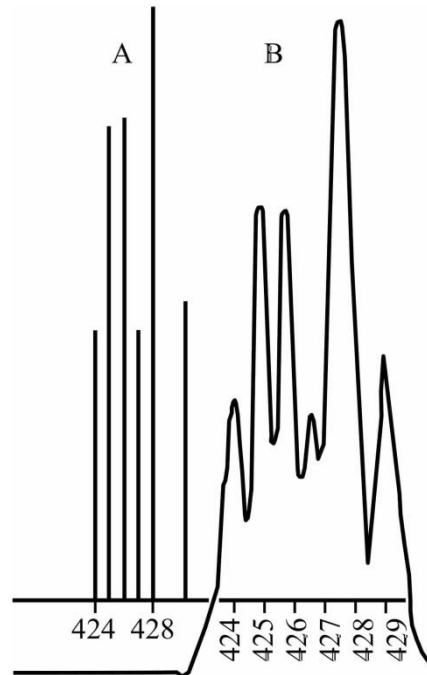


Рис. 6. Масс-спектр молибдата цезия ($\text{Cs}_2\text{MoO}_4^+$) (1100 К).

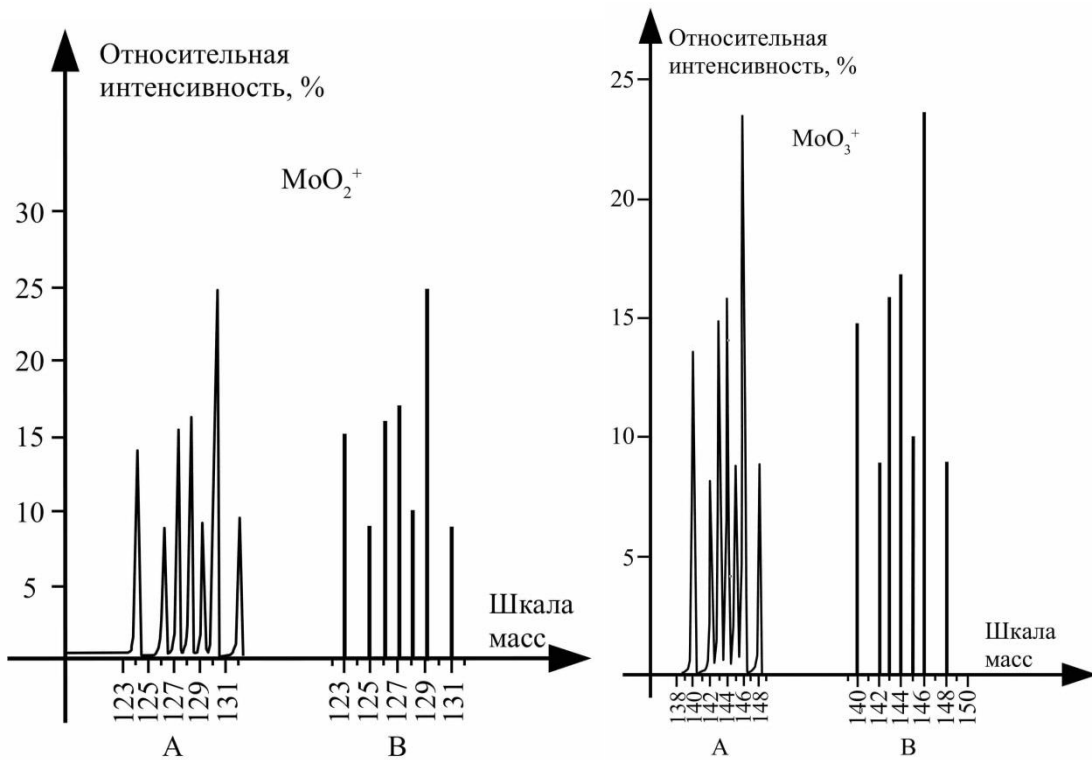


Рис. 7. Масс-спектры оксидов молибдена (MoO_2^+) (1500 К) и (MoO_3^+) (1500 К).

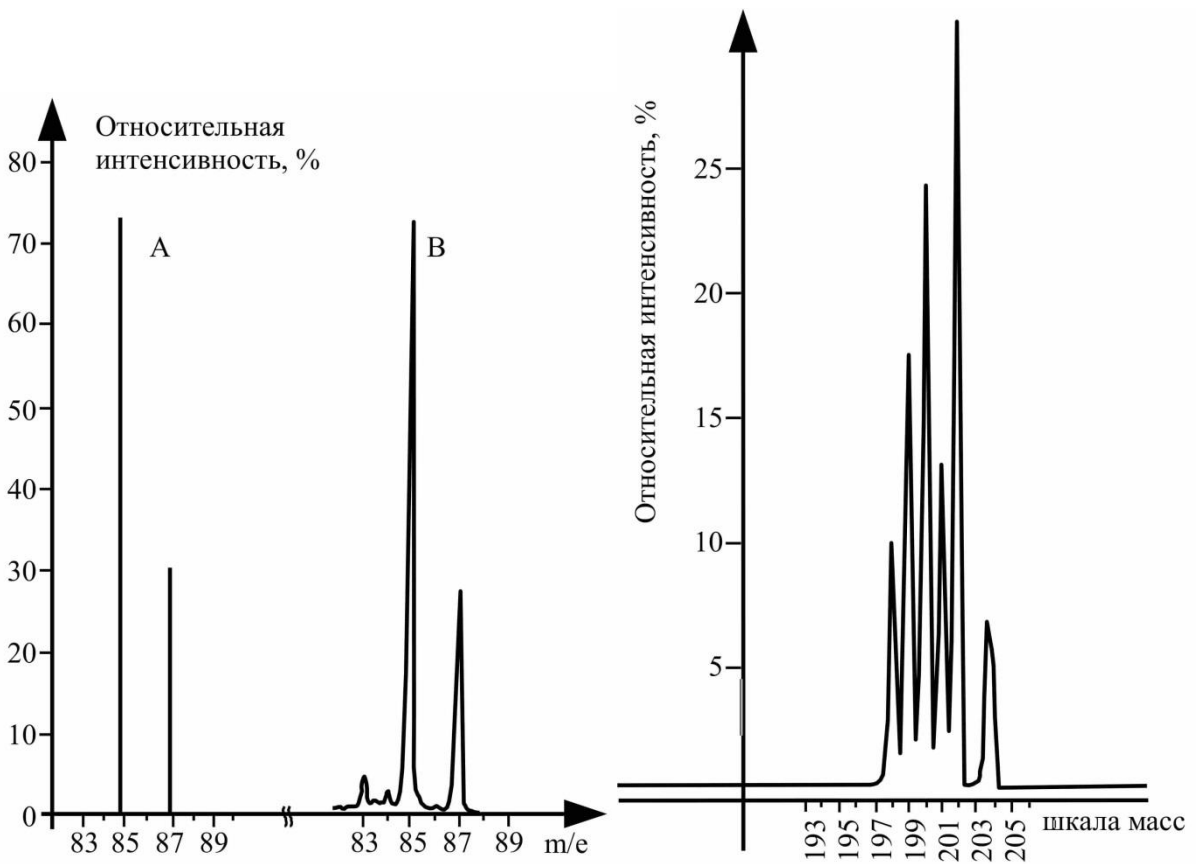


Рис. 8. Масс-спектр рубидия (Rb^+) (1250К).

Рис. 9. Масс-спектр ртути (Hg^+) (300К).

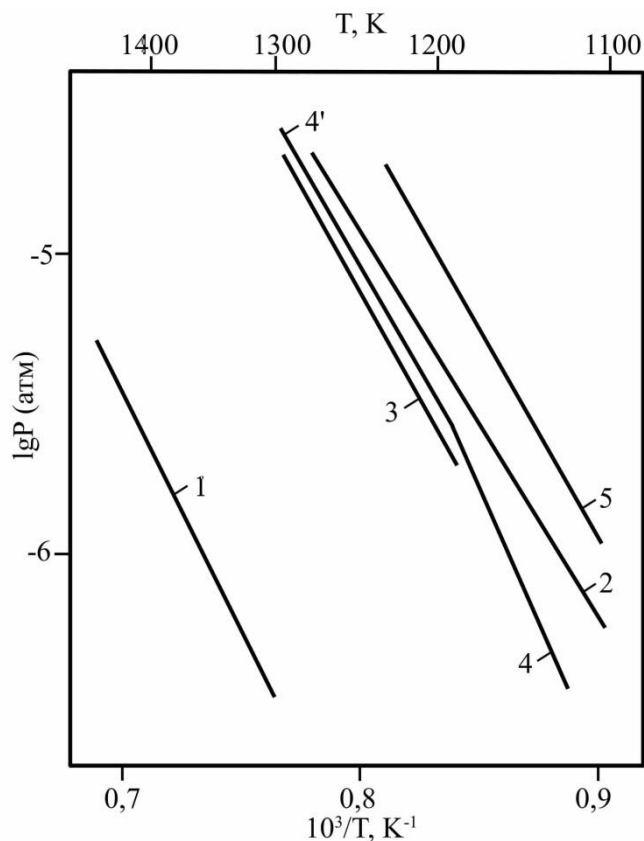


Рис. 10. Сравнительные результаты по давлению пар над молибдатами щелочных металлов: 1 – $P(\text{Li}_2\text{MoO}_4)$; 2 – $P(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$; 3 – $P(\text{K}_2\text{MoO}_4)$; 4 – $P(\text{Rb}_2\text{MoO}_4)$; 5 – $P(\text{Cs}_2\text{MoO}_4)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Choudary U.V., Gingerich K.A., Kingcade J.E. Mass spectrometric determination of the thermodynamic stabilities of gaseous molybdenum oxides and sodium molybdates and predicted stabilities of gaseous group IA tungstates, molybdates, chromates and sulfates // *J. Less-Common Metals*. 1975. V. 42, N 1. P. 111-126.
2. Yamdagni R., Pupp C., Porter R.F. Mass spectrometric study of the evaporation of lithium and sodium molybdates and tungstates // *J. Inorg. and Nucl Chem*. 1970. V.32, N 11. P. 3509-3523.
3. Казенас Е.К., Самойлова И.О., Астахова Г.К., Овчинникова О.А. Масс-спектрометрическое исследование термодинамики испарения молибдата лития // *Металлы*. 1999. № 1. С. 34-36.
4. Ikeda Y., Ito H., Mizuno T., Matsumoto G. The vaporization and thermal stability of lithium molybdates // *J. Nucl. Mater*. 1982. V.105, N 1. P.103-112.
5. Ермилова И.О., Казенас Е.К., Звиададзе Г.Н. Исследование термодинамики испарения молибдата натрия // *Журн. физ. химии*. 1976. Т. 50, №8. С. 2172-2173. Деп. в ВИНТИ 06.05.76, №1591-76.
6. Johnson I. Mass spectrometric study of the vaporization of cesium and sodium molybdates // *J. Phys. Chem*. 1975. V. 79, N 7. P. 722-7.
7. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Самойлова И.О., Астахова Г.К., Петров А.А. Масс-спектрометрическое исследование термодинамики испарения молибдата калия // *Металлы*. 2002. №5. С. 33-35.

8. Cordfunke E.H., Konings R.J., Megssen S.R. Vapor pressures of some cesium compounds. II. Cs_2MoO_4 and Cs_2RuO_4 // J. Chem. Thermodyn. 1992. V.24, N 7. P. 725-728.
9. Yamawaki M., Oka T., Yasumoto M., Sakurai H. Thermodynamic of vaporization of cesium molybdate by means of mass spectrometry // 12th IUPAC Conf. Chem. Thermodyn. [and] It Meet. 47th Calorim. Conf. Snowbird., Utah. 16-21 Aug. 1992. Program. Abstr. And Repts. – S.I.P. 319.
10. Казенас Е.К., Самойлова И.О., Астахова Г.К., Петров А.А. Масс-спектрометрическое исследование термодинамики испарения молибдата рубидия // Металлы. 2000. №6. С. 27-29.
11. Казенас Е.К., Самойлова И.О., Астахова Г.К. Масс-спектрометрическое исследование термодинамики сублимации молибдата цезия // Металлы. 1997. №4. С. 38-40.
12. O'Hare P.A.G., Hoekstra H.R. Thermo-chemistry of molybdates I. Standard enthalpy of formation of cesium molybdate (Cs_2MoO_4) // J. Chem. Thermodynamics. 1973. V. 5, N. 6. P. 851-856.
13. O'Hare P.A.G., Hoekstra H.R. Thermo-chemistry of molybdates II. Standard enthalpy of formation of rubidium molybdate and the aqueous molybdate ion // J. Chem. Thermodynamics. 1974. V. 6, N. 2. P. 117-122.
14. O'Hare P.A.G., Jensen K.J., Hoekstra H.R. Thermo-chemistry of molybdates IV. Standard enthalpy of formation of lithium molybdate, thermodynamic properties of the aqueous molybdate ion, and thermodynamic stabilities of the alkali-metal molybdates // J. Chem. Thermodynamics. 1974. V. 6, N. 7. P. 681-691.
15. Казенас Е.К. Термодинамика испарения двойных оксидов // М.: Наука. 2004, 551 с.

РЕГИСТРАЦИЯ ВИХРЕВОГО ДВИЖЕНИЯ В ОБЪЕМЕ СВЕРХТЕКУЧЕГО ГЕЛИЯ ПО ИНЖЕКТИРОВАННЫМ ЗАРЯДАМ

REGISTRATION OF VORTEX MOTION IN THE BULK OF SUPERFLUID HELIUM BY INJECTED CHARGES

М.Р.Султанова^{1,2} / mabinkaiftt@issp.ac.ru, А.А.Левченко², И.А.Ремизов²

M.R.Sultanova, A.A. Levchenko, I. A. Remizov

¹Институт теоретической физики им.Л.Д.Ландау РАН, г.Москва

²Институт физики твердого тела РАН, г.Москва

Нами разработана методика изучения вихревого движения, создаваемого волнами на поверхности сверхтекучего гелия-4 с помощью зарядов, инжектированных в объем жидкости. Заряды перемещаются от источника к пятисекционному коллектору, установленному на противоположной стороне. Взаимодействие зарядов с вихрями, образованными волнами на поверхности, приводит к изменению распределения токов, регистрируемых сегментами коллектора.

We developed a technique for studying the vortex motion created by waves on the surface of superfluid helium-4 using charges injected into the bulk of the liquid. The charges move from the source to the five sectional collector mounted on the opposite side. The interaction of charges with vortices formed by the waves on the surface leads to a change in the distribution of currents recorded by the collector segments.

Ключевые слова: *сверхтекучий гелий-4, вихревое движение, волны на поверхности.*

Key words *superfluid helium-4, vortex motion, waves on the surface.*

ВВЕДЕНИЕ

Вихревое движение может быть создано волнами, распространяющимися по поверхности жидкости. Две неколлинеарные волны образуют вихревую решетку с периодом, равным длине волны [1]. Первоначально эксперименты по генерации вихрей волнами проводились на воде. Однако в природе, помимо классических жидкостей, есть еще квантовые жидкости, в которых вихревое движение квантовано. К таким жидкостям относится гелий-4 при температурах ниже 2,17. В области температур около 2,17 вихревые движения как в нормальной, так и в сверхтекучей фазах сосуществуют в объеме жидкого гелия-4. При температурах около 1,3 К преобладает движение сверхтекучей компоненты. Инжектированные заряды являются хорошими пробными частицами для изучения вихревых течений в сверхтекучей жидкости, так как они взаимодействуют с квантовыми и нормальными вихрями [2].

Основная цель данной работы - исследование формирования квантовых вихревых течений поверхностными волнами в широком диапазоне температур и изучение эволюции вихревых структур при изменении условий волновой накачки.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментальные исследования взаимодействия инжектированных положительных зарядов с вихревым движением в сверхтекучем гелии проводились в экспериментальной ячейке, помещенной в контейнер. Контейнер располагался в вакуумной полости гелиевого криостата и соединялся с сосудом с жидким гелием с помощью медного хладопровода.

Экспериментальный контейнер представлял собой цилиндр со встроенной в него экспериментальной ячейкой. Шесть металлических граней экспериментальной ячейки, не соприкасающиеся друг с другом, образуют куб. Источник заряда (U_{sours}) был установлен в одной из вертикальных граней. Гелий конденсировался в ячейку из резервуара высокого давления с газообразным гелием через капилляр. Источник заряда находился под поверхностью жидкости. На противоположной стороне расположен 5-сегментный коллектор, (-2,-1,0,1,2) - на рис. 1. Каждый сегмент был подключен к усилителю. Напряжение прикладывается к граням куба, так что введенные заряды перемещаются от источника к коллектору.

Выходные линии усилителя были подключены к АЦП. Сигнал, выходящий из АЦП, был оцифрован и записан. Верхний сегмент представлял собой полупрозрачное стекло.

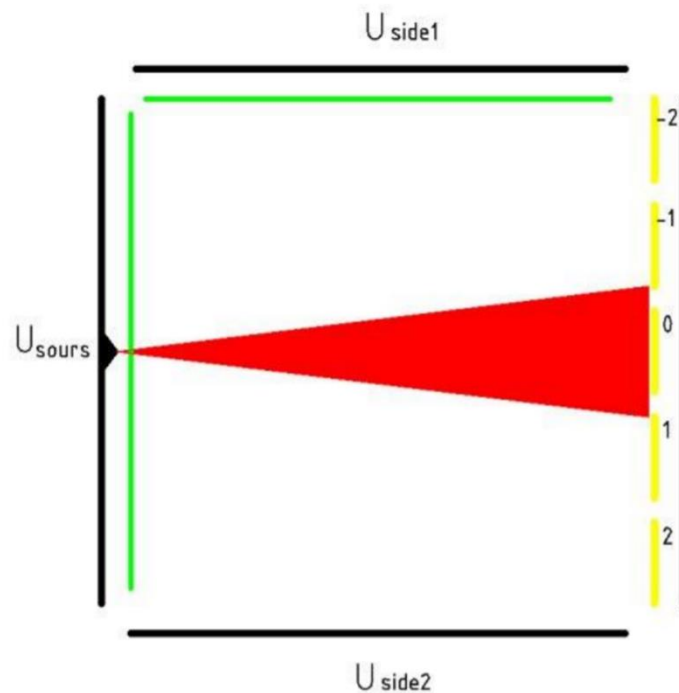


Рис. 1. Вид сверху экспериментальной ячейки. Плунжеры показаны зелеными линиями. Сегменты принимающего коллектора отмечены желтыми линиями.

Генерация волн на поверхности жидкого гелия осуществлялась двумя плунжерами, установленными перпендикулярно друг другу [3] (рис.1). Плунжеры приводились в движение независимо друг от друга с помощью электромагнитного привода. В экспериментах накачка проводилась с частотой 1-30 Гц, амплитудой волны до 0,1 мм и разностью фаз от -90° до 90° . В наших исследованиях использовались положительные заряды (ион He +). Эксперименты проводились при следующих рабочих напряжениях: $U_{\text{sours}} = 300-400$ В, $U_{\text{side1,2}} = 6-100$ В, $U_{\text{up}} = 5$ В, $U_{\text{down}} = 25-100$ В. Во время измерения было получено около 100 экспериментальных точек (~ 5 мин). Токи, приходящие на сегменты коллектора были оцифрованы, а затем подвергнуты усреднению. Фурье-фильтрация выполнялась на низких частотах для измерения постоянной составляющей тока. Также было найдено среднее значение за весь временной интервал.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В экспериментах измерялся ток на принимающих коллекторах перед накачкой и при возбуждении волн на поверхности сверхтекучего гелия плунжерами. Электрическая схема эксперимента выглядела следующим образом: на источник подавалось напряжение

$U_{\text{sours}} = 400$ В, на боковых гранях $U_{\text{side1,2}} = 6$ В, на верхнюю $U_{\text{up}} = 5$ В, на нижнюю $U_{\text{down}} = 25$ В. До включения накачки ток центрального коллектора находился на уровне 88 фА. Токи на коллекторах -1 и 1 составили 21,8 фА и 24 фА соответственно (синие гистограммы на рис. 2). Затем включалась накачка с частотой 13 Гц при разности фаз электрических сигналов, подаваемых на плунжеры $\Delta\varphi = 90$. После нескольких минут нахождения в стационарном состоянии токи были перераспределены: на центральном сегменте ток снизился до 4,5 фА, в левом сегменте (1) ток увеличился до 96 фА, в правом сегменте -1 ток, слева на уровне 17 фА. (оранжевые гистограммы на рис.2)

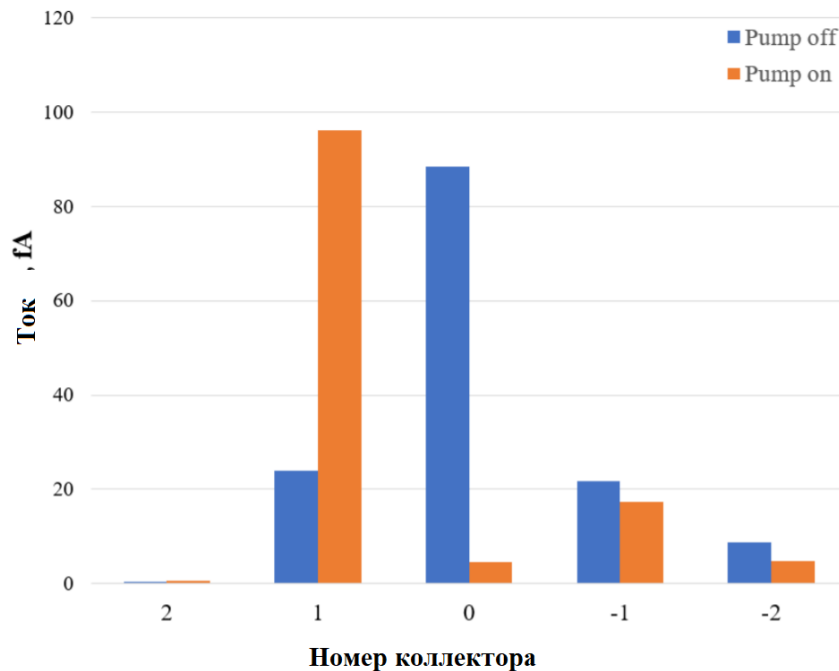


Рис.2. Ток на приемном коллекторе до накачки (синие гистограммы) и во время накачки (оранжевые гистограммы). $U_{\text{sours}} = 400$ В, $U_{\text{side1,2}} = 6$ В, $U_{\text{up}} = 5$ В, $U_{\text{down}} = 25$ В, $f_{\text{re}} = 13$ Гц, $\Delta\varphi = 90^\circ$.

Для оценки поведения вихревой системы после выключения накачки измерялась временная зависимость величины полного тока, поступающего на все 5 коллекторов. Через 5 минут после включения возбуждения волн на поверхности полный ток на коллекторах составил 99 фА. Точками на рис. 3 показаны результаты измерений, проведенных через 0, 5, 10, 15, 35, 45 минут после выключения накачки. Видно, что полный ток увеличивается со временем примерно на 30%. Можно предположить, что примерно такая же доля зарядов не достигла коллекторов из-за взаимодействия с вихрями. По-видимому, в результате взаимодействия заряды могли отклоняться от прямой траектории и переходить к боковым граням.

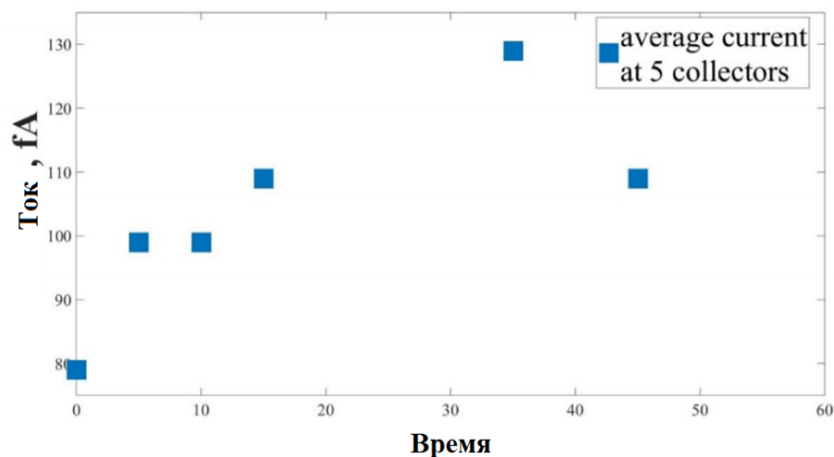


Рис. 3. Зависимость полного тока от времени. $U_{\text{sours}} = 350$ В, $U_{\text{side1}} = 6$ В, $U_{\text{side2}} = 6$ В, $U_{\text{up}} = 5$ В, $U_{\text{down}} = 25$ В, $F_{\text{req}} = 13$ Гц, $A = 10$ В, $\Delta\varphi = 90^\circ$

Предполагается, что при накачке волны образуют вихревую решетку, которая со временем превращается в сложную структуру с вихрями разных размеров. После выключения накачки вихревая структура затухает в результате вязких потерь. Эта зависимость отличается от предсказаний Винена для полной длины квантового вихря $L \propto t - 3/2$. Взаимодействие зарядов с системой вихрей ослабевает, что приводит к увеличению полного тока.

ВЫВОДЫ

Разработана методика исследования поведения вихревой системы в сверхтекучем гелии-4 с помощью инжектируемых зарядов. Первые эксперименты показывают, что волны на поверхности сверхтекучего гелия порождают вихри, проникающие в объем. В будущих экспериментах мы планируем более подробно изучить взаимодействие зарядов с квантовыми вихрями.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ #075-15-2019-1893

ЛИТЕРАТУРА

1. S V Filatov, V M Parfenyev, S S Vergeles, M Y Brazhnikov, A A Levchenko, V V Lebedev 2016 Phys. Rev. Lett. 116 (5) 054501.
2. P M Walmsley, A I Golov, H E Hall, A A Levchenko, and W F Vinen 2007 PRL 99 265302
3. M Yu Brazhnikov, A A Levchenko, L P Mezhev-Deglin 2002 Instrum. Exp. Tech. 45 758

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ГАЗОВЫХ СТРУЙ В ВАКУУМЕ

NEW POSSIBILITIES FOR EXPERIMENTAL MODELING OF GAS JETS IN A VACUUM

А.Е.Зарвин, (ORCID: 0000-0002-1973-5088) / zarvin@phys.nsu.ru
К.А.Дубровин, (ORCID: 0000-0001-9655-1242),
В.В.Каляда, (ORCID: 0000-0003-2739-5017),
А.С.Яскин, (ORCID: 0000-0003-0600-5366)

A.E.Zarvin, K.A.Dubrovin, V.V.Kalyda, A.S.Yaskin,

Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск

Приведены результаты моделирования процессов, происходящих в сверхзвуковых потоках разреженных газов при истечении из сопел космических аппаратов и их движении в разреженной атмосфере произвольно заданного состава. Результаты иллюстрированы примерами измерений на компактном лабораторном газодинамическом стенде с помощью современных диагностических методов.

The results of modeling the processes occurring in supersonic flows of rarefied gases when they flow out of the nozzles of spacecraft and movement in a rarefied atmosphere of an specified composition are presented. The results are illustrated with examples of measurements on a compact laboratory installation using modern diagnostic methods.

Ключевые слова: вакуум, газодинамика сверхзвуковых потоков, визуализация течений, сканирование, электронные, молекулярные пучки, донное давление

Key words: vacuum, gas dynamics of supersonic flows, visualization of flows, scanning, electronic, molecular beams, given pressure.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов, происходящих в сверхзвуковых потоках, истекающих в вакуум или сильно разреженную окружающую среду, является в настоящее время актуальной задачей в различных областях науки и техники. Резкое падение плотности и температуры в таких потоках позволяет моделировать и изучать процессы колебательного, вращательного и поступательного энергообмена в газах [1]. Падение температуры при сохранении достаточного числа столкновений в потоке обеспечивает условия кластерообразования и интенсивной конденсации. Поэтому сверхзвуковые струи оказались чрезвычайно удобным и преимущественно применяемым способом получения кластеров нужного размера. Достаточно перечислить только важнейшие, на наш взгляд направления исследований, ведущихся с использованием кластеров или кластеризованных потоков: фуллерены, фуллериты, фуллереноподобные частицы и области их применения [2]; тонкопленочные покрытия с новыми свойствами, сформированные в кластерных потоках [3]; травление подложек, имплантация атомов на малые глубины [4]; субнанометровая полировка поверхностей твердых тел [5]; внутрикластерный энергообмен, в том числе инверсная заселенность отдельных уровней [6]; химические реакции в кластерах или с их участием [7] и др. (см., например, обзор [8]).

Одно из важнейших технологических применений сверхзвуковых струй связано с космическими полётами. При разработке перспективных пилотируемых транспортных кораблей нового поколения, планов полётов на Луну и Марс, создании малых и микроспутников встает острая необходимость наземного моделирования элементов

космических аппаратов (КА). Данная задача подразумевает подробное изучение истечения сверхзвуковых струй из отдельных сопел и многосопельных компоновок в условиях сильно разреженных атмосфер или глубокого вакуума; взаимодействия этих струй с набегающим сильно разреженным потоком, а также с элементами собственных конструкций КА или с объектами причаливания; формирования потоков с нужными характеристиками путем пассивного или активного воздействия на поток. Чрезвычайно важными являются задачи моделирования истечения в сильно разреженную среду газожидкостных смесей и жидкостей, а также ионно-плазменных струй [9].

В настоящей работе приведены некоторые результаты моделирования одиночных и блочных струй с помощью современных диагностических средств, в условиях подобия заданным в качестве примера натурным параметрам.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Воспроизведение на наземных газодинамических установках условий работы реальных двигателей КА требует огромных материальных и финансовых затрат [10]. В настоящее время большинство лабораторных вакуумных газодинамических стендов России (таких, например, как установки ВС-4, ВИКА и ВИКИНГ Института теплофизика СО РАН [11-12]), предназначенных для моделирования процессов вблизи КА в разреженном пространстве, требует кардинального переоснащения. На текущий момент они экономически нерентабельны. Численные расчёты (в том числе прямое компьютерное моделирование полётной газодинамики), несмотря на значительные успехи последнего времени, не гарантируют полного и адекватного описания сложных физико-химических процессов вблизи КА при работе двигателей в условиях вакуума и требуют валидации посредством эксперимента. Вынос экспериментов в открытый космос, проведение натуральных измерений на малых спутниках, а также микро- и наноспутниках требует вложения больших финансовых средств и привлечения многочисленных коллективов специалистов. Ввиду этого появляется необходимость решения возникающих задач путём использования наземного моделирования на малогабаритных лабораторных экспериментальных установках и миниатюрных моделях, применяя методы подобия [13] или используя импульсные режимы истечения [14]. Такой вариант решения проблемы при всей его сложности является актуальным, востребованным и остро необходимым.

В настоящей работе мы приводим результаты, полученные на многофункциональном газодинамическом стенде ЛЭМПУС-2 отдела прикладной физики Новосибирского государственного университета [15], предназначенном, в частности, для работы при повышенных расходах газа с сохранением высокого разрежения в рабочей камере. Стенд обеспечен высоковакуумными высокопроизводительными и безмасляными насосами, позволившими достичь в непрерывном режиме истечения предельной массовой скорости вакуумной откачки по диоксиду углерода ~ 0.2 г/с и при импульсном истечении до 2 г/с, при давлении окружающего пространства ниже 0.5 Па. Проведение экспериментов на установке требует на порядки меньших затрат энергии и расходуемых материалов, чем на известных крупных газодинамических установках второй половины и конца 20-го века, как в непрерывном, так и в импульсном режимах истечения. Моделирование истечения сверхзвуковых струй газов и газовых смесей проводилось с использованием миниатюрных сопел субмиллиметрового размера.

Экспериментальная апробация моделирования поля течения струй проведена на одиночном сопле и многосопловых компоновках при разных условиях по давлению торможения. Высоковольтный электронный пучок использован для визуализации газодинамических течений с помощью разработанной системы сканирования и для определения абсолютных значений локальной плотности и вращательной температуры при использовании современной спектральной аппаратуры. С помощью молекулярно-пучковой масс-спектрометрии оценивалось наличие в потоках кластеров, а свободномолекулярным датчиком осуществлялись измерения давления вблизи донной

плоскости соплового блока. Кроме того молекулярно-пучковые методы обеспечили возможность измерения скорости и поступательной температуры.

Ниже приведены и обсуждаются некоторые из полученных результатов, а также наработанный опыт и возможности использования малогабаритных стенов для моделирования сложных течений. К сожалению, ограничения статьи по объему не позволяют проиллюстрировать значительную часть разработанных, адаптированных и внедренных методов и диагностических методик.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В модельных экспериментах используются холодные газовые потоки, соответственно, не светящиеся. В то же время, при истечении в вакуум в сверхзвуковых струях быстро падает плотность, вследствие чего теневые методы исследования, широко применяемые в аэродинамических трубах при моделировании течений при давлениях, соответствующих малым высотам, оказываются непригодными. Поэтому для визуализации таких потоков необходимо возбуждение излучения в струе. В качестве источника возбуждения в большинстве случаев используют высоковольтный электронный пучок [16]. Пример такой визуализации приведен на рис. 1. Показано свечение струи азота, истекающей из одиночного сверхзвукового конического сопла с диаметром критического сечения $d^* = 0.215$ мм. Результат получен при давлении торможения $P_0 = 400$ кПа, давлении фонового газа $P_h = 2$ Па. Параметры возбуждающего электронного пучка: энергия электронов $E_e = 10$ кэВ, ток пучка $I_e = 20$ мА. Область электронного пучка на изображении ослаблена на порядок. Из сравнения с известными размерами элементов форкамеры сопла можно оценить истинный размер струи. Наблюдается веретенообразная структура сверхзвуковой струи, зона смешения (более яркие полосы по бокам), х-образная конфигурация, замыкающая первую бочку.

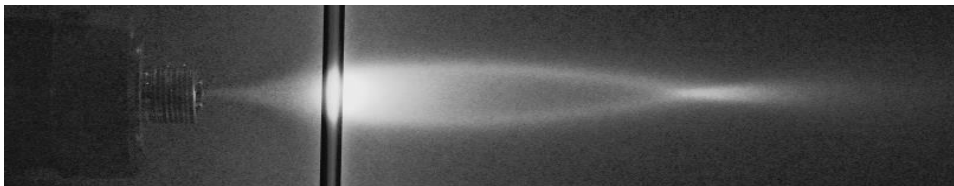


Рис. 1. Сверхзвуковая струя азота. Засветка высоковольтным электронным пучком.

Другой способ определения распределений плотности в поле истекающих струй состоит в использовании спектральных измерений интенсивности свечения на выбранной длине волны (для атомарных газов) или интегральной интенсивности колебательной полосы (для молекулярных газов) [17]. Обязательным условием, в реальности сильно ограничивающим выбор участка спектра, является отсутствие перекрытия другими полосами, либо другим газом в случае истечения смесей. Тем не менее, в ряде случаев такие измерения достаточно точны. Как показывают многочисленные измерения, в условиях истечения, не возмущенных проникновением в струю фонового газа из окружающего пространства, а также процессом конденсации, совпадение с изэнтропическим расчетом очень хорошее, что подтверждает возможность измерений распределений плотности в струях методом электронно-пучковой спектроскопии на малогабаритных установках и с миниатюрными соплами.

Фоторегистрация продольных и поперечных сечений сверхзвуковых потоков начала использоваться при исследованиях газодинамики сверхзвуковых струй вскоре после применения высоковольтных хорошо сфокусированных пучков электронов для локальных измерений плотности разреженного газа [16]. Нами предложен и осуществлен переход на современную технику регистрации. В качестве детектора излучения использован ручной сканер изображения, представляющий собой линейку фотодатчиков

длиной около 200 мм, обеспечивающую разрешение до 900x900 dpi. Считывание информации осуществляется в режиме online на микро-SD-карту. Таким образом, формируется файл с цифровыми данными, которые могут быть представлены как в виде изображения светящегося объекта, так и в виде графиков изменений плотности для выбранной координаты. Пример таких изображений при истечении рабочего газа через компоновку четырех сверхзвуковых газовых источников представлен на рис. 2 для продольного (рис. 2,а) и поперечных (рис. 2,б,в,д) сечений потока на разных расстояниях от соплового блока. Скорость сканирования 2 мм/с. Температура соплового блока $T_0 = 300$ К. Давление в форкамере $P_0 = 100$ кПа. Давление окружающего фонового газа $P_h = 0.5$ Па. Диаметр электронного пучка не превышал 1 мм. Для удобства представления реальные размеры изображений не соблюдены.

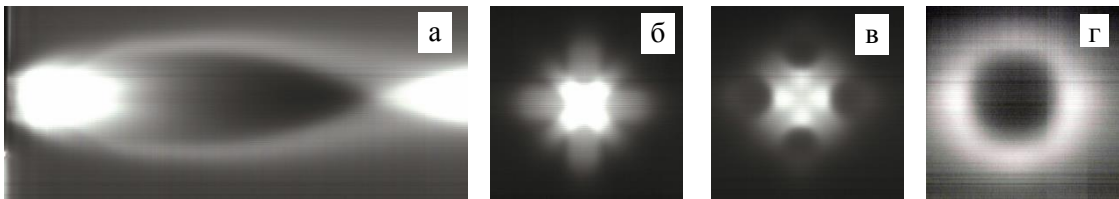


Рис. 2. Сканированные изображения продольного (а) и поперечных (б), (в), (г) профилей составной струи, истекающей из квадратной сборки сопел.

Преимуществом данного способа измерений является быстрое получение информации в цифровом виде, позволяющее практически в режиме реального времени с высоким разрешением получать графики распределений плотности в интересующих сечениях.

На рис. 3 приведен результат измерений донного давления, P_d , для компоновки из восьми одинаковых сверхзвуковых сопел с $d^* = 0.21$ мм при давлении в форкамерах сопел $P_0 = 60$ кПа и давлении окружающего пространства $P_h = 0.66$ Па.

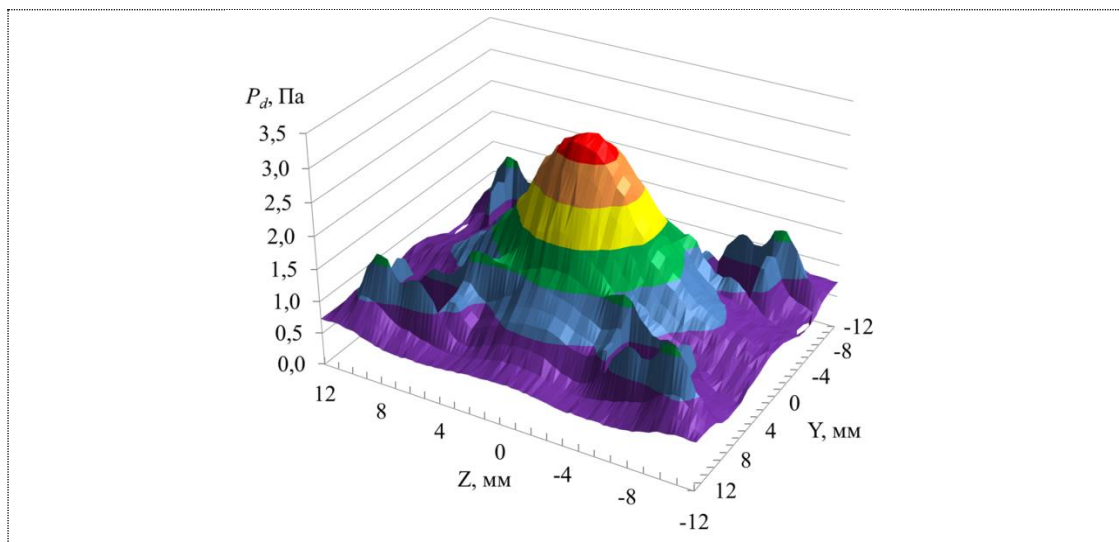


Рис. 3. Трёхмерный график распределения донного давления.

Измерение распределения донного давления, т.е. силового воздействия от вихревых потоков газа в направлении донной части соплового блока и деталей конструкции КА, в условиях сильного разрежения окружающего пространства представляет собой достаточно сложную задачу. При моделировании в вакууме погрешности использования трубки Пито (или свободномолекулярного датчика) по сравнению с традиционными аэродинамическими режимами существенно возрастают. В

условиях моделирования на небольшом высоковакуумном газодинамическом стенде потребовалась миниатюризация моделей донного экрана соплового блока с соответствующей миниатюризацией средств диагностики. В качестве датчика был использован тонкостенный капилляр внутренним диаметром 0.5 мм. Измерение абсолютных значений давления проводилось системой с использованием квадрупольного масс-спектрометра.

ВЫВОДЫ

На примерах продемонстрированы возможности применения на малогабаритной экспериментальной установке Новосибирского государственного университета методов и средств диагностики сверхзвуковых потоков, истекающих из одиночных сопел и сопловых блоков в вакуум или разреженное пространство. Имеющееся оборудование и разработанные методики могут быть использованы для моделирования процессов при разработке авиационно-космических систем нового поколения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Прикладная физика» НГУ при финансовой поддержке РФФИ (№ 20-01-00332/20) и Министерства науки и высшего образования РФ (№ FSUS-2020-0039).

ЛИТЕРАТУРА

1. Campargue R 1984 *J Phys Chem* 88 4466-74
2. Natural Fullerenes and Related Structures of Elemental Carbon 2006 // Ed. Frans J.M. Rietmeijer eBook Springer The Netherlands 295p
3. Popok V N 2011 *Mater. Sci. Eng. R.* 72 137-57
4. Toyoda N and Yamada I 2015 *Physics Procedia* 66 556-60
5. Andreev A A, Chernysh V S, Ermakov Y A and Ieshkin A E 2013 *Vacuum* 91 47-53
6. Madirbaev V Z, Zarvin A E and Korobeishchikov N G 2014 *Advances in Nonequilibrium Processes: Plasma, Combustion, and Atmosphere* 76-82 / Ed A.M. Starik and S.M. Frolov (Moscow Torus Press 344p)
7. Zhang M, Yang T, Wang Z, Ma X-F, Zhang Y, Greer S M, Stoian S A, Ouyang Z-W, Nojiri H, Kurmoo M and Zeng M-H 2017 *Chem. Sci.* 8 5356–61
8. Polymer-Based Multifunctional Nanocomposites and Their Applications 2019 // Ed John Zhanhu Guo, Kenan Song, Chuntai Liu (Elsevier Higher Education Press) 319p
9. Yarygin V N, Gerasimov Yu I, Krylov A N, Mishina L V, Prikhodko V G and Yarygin I V 2011 *Thermophys Aerodin* 18 333-58
10. Reynier F 2016 *Prog. Aerosp. Sci.* 85 1-32
11. Bochkarev A A, Velikanov E G, Rebrov A K, Sharafutdinov R G and Yarygin V N 1974 *Experimental Methods in Dynamics of Rarefied Gases* // Novosibirsk, IT AS USSR 6-23
12. Yarygin V N, Prikhodko V G and Yarygin I V 2018 *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* 59 801–8
13. Gerasimov J and Yarygin V 2012 *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics* **13(1)** <http://chemphys.edu.ru/issues/2012-13-1/articles/295/>
14. Zarvin A E, Korobeishchikov N G, Kaljada V V, Madirbaev V Z and Khodakov M D 2011 *4th Central Eur. Symp. on Plasma Chemistry, Zlatibor, Serbia* // Ed. M M Kuraica and B M Obradović. P. 147-8.
15. Zarvin A E, Kalyada V V, Madirbaev V Zh, Korobeishchikov N G, Khodakov M D, Yaskin A S, Khudozhnikov V E and Gimelshein S F 2017 *IEEE Trans Pl Sci* 45 819-27
16. Kislyakov N I, Rebrov A K and Sharafutdinov R G 1975 *J Appl Mech Tech Phys* 16 187-95
17. Smith J A and Driscoll J F 1975 *J. Fluid Mech.* **72** 695-719.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА В ЛАМИНАРНОМ ПОТОКЕ ВОДЫ В СТЕКЛЯННОМ КАНАЛЕ

PROCEDURE FOR DETERMINING THE DYE SOLUTION CONCENTRATION DISTRIBUTION IN LAMINAR WATER FLOW IN GLASS CHANNEL

Ф.О.Султанов^{1,2} / sultanov@issp.ac.ru, И.Б.Быхало²

F.O.Sultanov I.B. Bykhalo

¹ИТФ им. Л.Д.Ландау РАН, г.Москва

²ИФТТ РАН, г.Москва

Разработана экспериментальная методика определения зависимости распределения концентрации раствора Родамина Ж в потоке воды в стеклянном канале. Продемонстрировано, что в потоке воды, движущемся в стеклянном канале, устанавливается стационарная картина распределения концентрации раствора в воде вдоль канала. Концентрация красителя равномерно распределяется по каналу за счет молекулярной диффузии.

An experimental technique has been developed aimed at determining a dependence of the distribution of Rhodamine G concentration in a water solution flow in a glass channel. It has been demonstrated that in the water flow moving in the glass channel, a stationary pattern of the distribution of solution concentration in water along the channel is established. The dye concentration is distributed uniformly over the channel due to molecular diffusion.

Ключевые слова: молекулярная диффузия, распределение концентрации, раствор Родамина Ж, поток воды.

Key words: molecular diffusion, concentration distribution, Rhodamine G solution, water flow.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование течений в трубках и каналах маленького размера в последнее время представляет все больший интерес в различных сферах. Уменьшение размеров трубок и каналов привело к созданию так называемых микрофлюидных устройств. Изучение микрофлюидных систем, может найти применение во многих практических приложениях, таких как: микромиксеры, охлаждающие системы в микросистемах, системы диагностики биологических объектов и т.д.

Каналы Т-типа (рис.1) являются наиболее простой в изготовлении и эффективной формой флюидных устройств. В работе [1] были представлены результаты по численному моделированию процесса смешения двух жидкостей в Т-каналах с различными диаметрами входных и выходных каналов. Авторы работы показали, что существует несколько различных режимов течения в Т-канале. При малых значения чисел Рейнольдса, равных не более 50, в канале устанавливается ламинарный режим течения и преобладает диффузионный механизм перемешивания.

Число Рейнольдса вычисляется по формуле:

$$Re = \frac{\rho v D_h}{\eta},$$

где ρ – плотность жидкости; v – среднерасходная скорость в канале; D_h – гидравлический диаметр; η – динамическая вязкость жидкости.

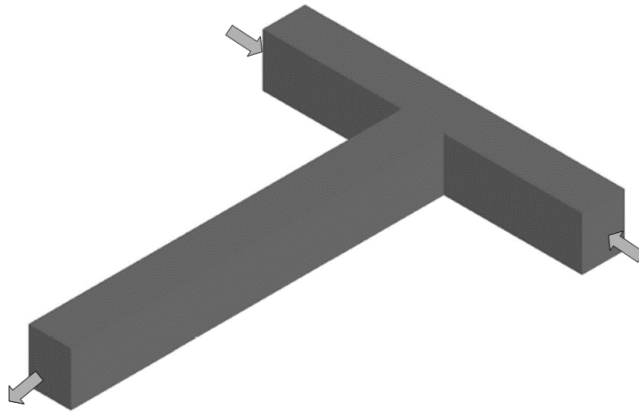


Рис. 1. Схема канала Т-типа.

Количественное описание молекулярных взаимодействий в микроканале в экспериментальной работе [2] представляет собой инструмент моделирования, который учитывает геометрию устройства, коэффициент и зависимость вязкости, ионной силы и других факторов окружающей среды. Модель, представленная в этом исследовании была двумерной; рассматривалось изменение концентрации по длине канала. Результаты убедительно показывают, что она подходит для моделирования первичных процессов в канале Т-типа.

Линейные задачи диффузии в тонких трубках или каналах решаются аналогично методам, предложенным при решении задач теплопроводности в тонких стержнях [3]. Исходя из этого уравнение, для решения задачи о диффузии в тонком канале будет выглядеть следующим образом:

$$c = \frac{c_0}{2} + \frac{2c_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{2n-1} \cdot \exp\left(\frac{-\pi^2 D(2n-1)^2}{l^2} \cdot t\right) \cdot \cos\left(\frac{\pi(2n-1)x}{l}\right) \quad (1)$$

где c_0 – начальная концентрация, l – ширина канала, D – коэффициент диффузии.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию диффузии в ламинарных потоках в стеклянных каналах.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводились на экспериментальной установке, продемонстрированной на рис. 2. На предметный столик оптического микроскопа помещался стеклянный канал Т-типа, который фиксировался четырьмя небольшими магнитами. Т-канал имел два входных отверстия и одно выходное. К входным отверстиям подводились два гибких тефлоновых капилляра, внутренний диаметр которых составлял 0.6 миллиметра. К выходному отверстию был подсоединен короткий капилляр, через который жидкость сливалась в небольшую емкость. Два входных капилляра, с другой стороны, были подсоединены к шприцам объемом по 2 миллилитра. Они устанавливались на шприцевой насос SPLab02 с контролируемым объемным расходом в диапазоне от 0,001 мкл/мин до 127 мл/мин. Для регистрации эксперимента на оптическом микроскопе Микмед-6 была установлена беззеркальная камера SONY NEX-5R, с помощью которой производились снимки через объектив микроскопа с номинальным увеличением $\times 10$. Пространственное разрешение в плоскости объекта равно ~ 1 мкм, а глубина резкости составляла ~ 10 мкм. Полученные изображения обрабатывались с помощью различных графических редакторов и пакета прикладных программ Matlab. Вся установка находилась на оптическом столе с пневматической виброизолирующей системой 1VIS10.

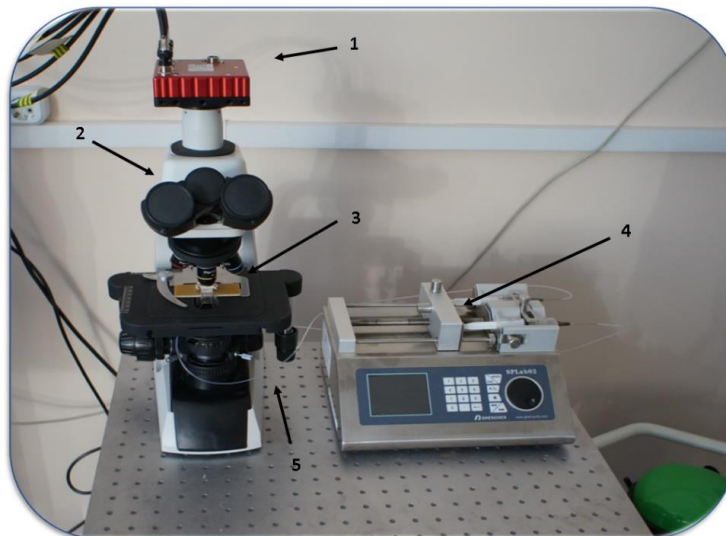


Рис. 2. Схема установки: 1 – высокоскоростная камера; 2 – оптический микроскоп Микмед-6; 3 – стеклянный канал; 4 – шприцевой насос; 5 – тефлоновый капилляр.

Для изготовления стеклянных каналов Т-типа брались три предметных стекла с гладко отшлифованными гранями. Одно из стекол разрезалось на три части для образования Т-формы. Полученные три части устанавливались между двумя другими целыми стеклами, образуя канал Т-формы, и склеивались. С трех торцевых сторон полученного чипа образовывались отверстия. В эти отверстия вклеивались капилляры из нержавеющей стали, которые служили коннекторами для чипа. Получался прозрачный чип, его размеры составляли 76x26x3 мм (рис. 4). Внутренняя ширина канала на всем участке была равна 0.6 мм, высота – 1 мм. Длина канала от места слияния двух каналов в один до выходного отверстия составляла 54 мм. Длины двух входных каналов составляли по 12.5 мм.

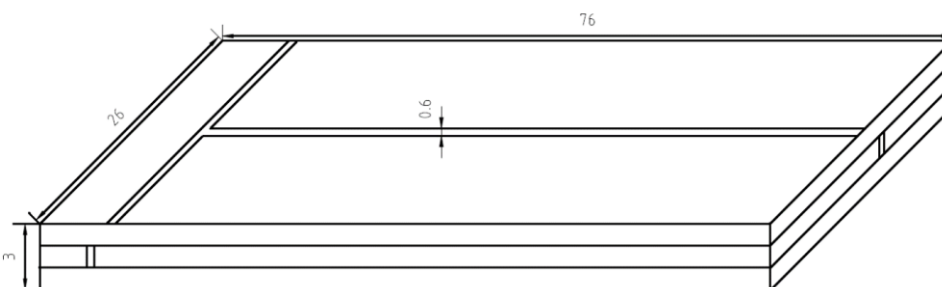


Рис. 3. Схема чипа с каналом Т-типа.

Для корректной обработки полученных изображений эксперимент проходил в несколько этапов. После настройки камеры и света, делался снимок только света исходящего от источника света под предметным столиком, без установленного чипа. Затем устанавливался канал на столик и производилась съемка пустого канала. Параметры камеры и подсветки оставались неизменными на протяжении всех циклов съемок. Далее в канал подавались два потока чистой дистиллированной воды, и камера фиксировала изображения канала с водой. И только после всей этой процедуры, которая делалась для дальнейшей нормировки яркости и цвета изображений канала, подавались потоки красителем и водой.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Эксперимент проходил при комнатной температуре. Кадры на Рис.4 были сделаны при средней скорости потока $v = 0,5$ мм/с. А число Рейнольдса составляло $Re = 0,4$.

Для определения зависимостей распределений концентрации раствора в потоке поперек канала, брались профили интенсивности изображения в серединной области каждого участка канала (рис. 4). Профиль интенсивности получался в виде сигмоиды, что неплохо согласуется с [4]. На рис. 4 представлены три области канала. По оси абсцисс представлена ширина канала. По оси ординат интенсивность яркости обрабатываемого изображения, где нижние значения показывают область канала с раствором Родамина Ж, а верхние значения, область канала без содержания Родамина. Чем дальше от начала соединения, тем переходная область сигмоиды становится плавнее, а разность значений интенсивности уменьшается.

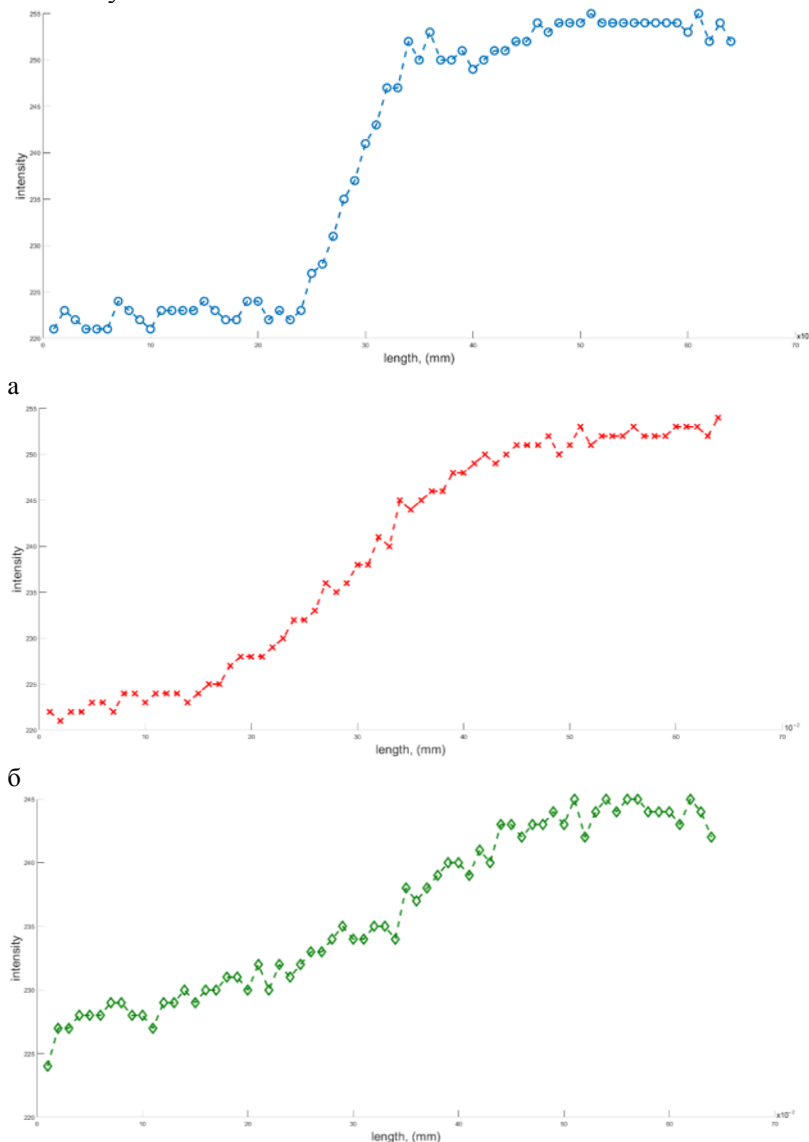


Рис. 4. Поперечные интенсивности участков канала п; а – участок соединения двух потоков; б – участок середины канала; в – участок конца канала.

Для большей наглядности были взяты семь равномерно удаленных поперечных профилей интенсивности по длине канала (рис. 5). Видно, как изменяется наклон кривой по мере удаления потока от места соединения.

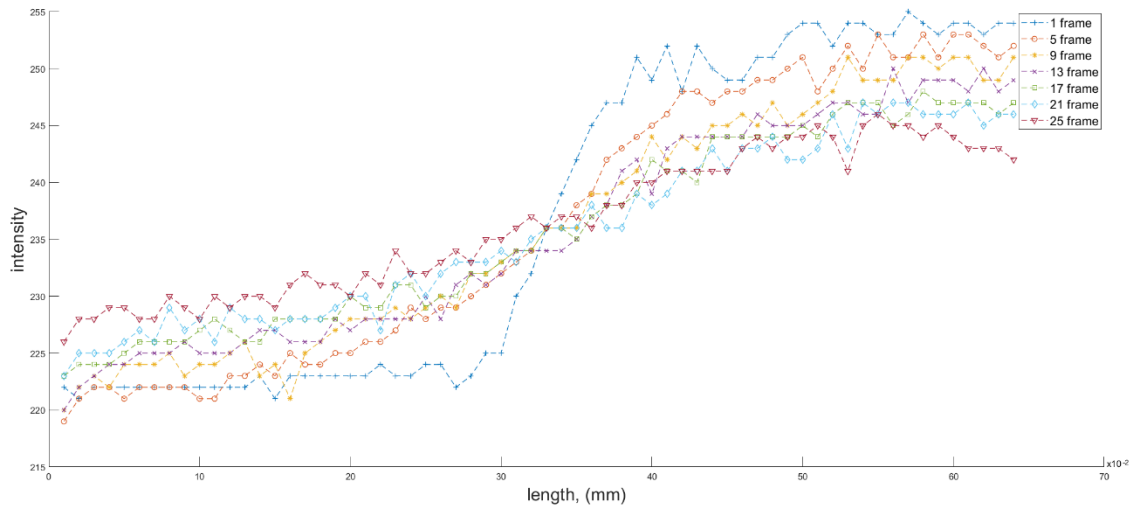


Рис. 5. Профили интенсивности

Начальная концентрация Родамина Ж в воде составляла $\sim 6,3 \times 10^6$ см⁻³. Коэффициент диффузии Родамина в воде равен $\sim 4,4 \times 10^{-6}$ см²/с. Исходя из этих данных, а также значений параметров размера канала и скорости потока, используя формулу (1) была построена аналитическая модель зависимости интенсивности от ширины канала на разных участках (рис. 6). Как видно из представленных графиков, экспериментальный результат находится в хорошем качественном согласии с моделью.

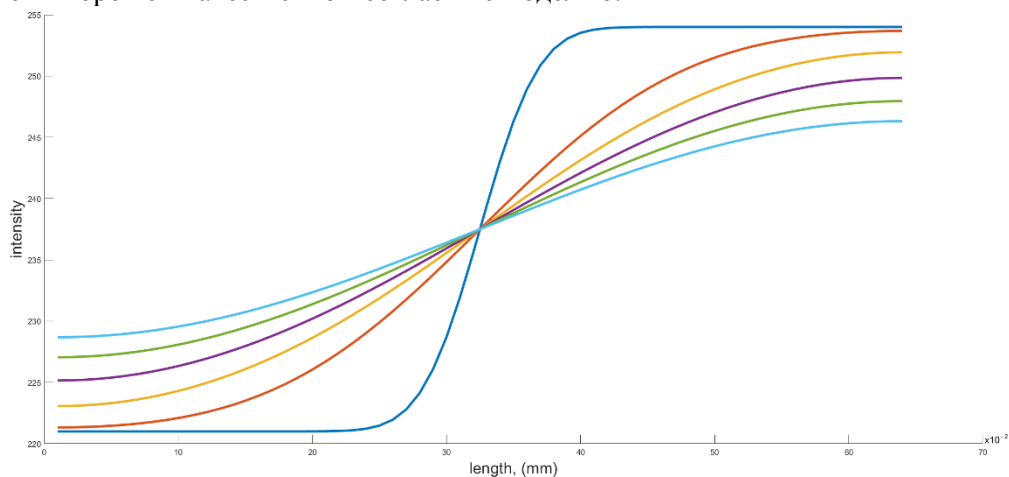


Рис. 6. Модель зависимости интенсивности по ширине канала

ВЫВОДЫ

Разработана экспериментальная методика, позволяющая оценивать распределение интенсивности изображений потока в каналах. Зная начальную концентрацию раствора, можно легко интерпретировать значения интенсивности в процентное или количественное содержание раствора в потоке жидкости. Что даст полную картину в потоке в канале. Поскольку параметры канала задаются изначально, посчитав среднюю скорость потока и время, можно легко посчитать коэффициент диффузии. Полученные экспериментальные результаты находятся в хорошем качественном согласии с моделью.

Представленная методика не привязана к размерам исследуемых систем. Что в дальнейшем даст возможность исследовать ламинарные потоки в микроканалах.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ #075-15-2019-1893

ЛИТЕРАТУРА

1. Kockmann N., Foll C., Woias P. Flow regimes and mass transfer characteristics in static micro mixers // Proceedings of SPIE. – 2003. - V. 4982. - P.319-329
2. Ismagilov, R. F., A. D. Stroock, P. J. A. Kenis, and G. Whitesides. 2000. Experimental and theoretical scaling laws for transverse diffusive broadening in two-phase laminar flows in microchannels. Appl. Phys. Lett. 76:2376 –2378.
3. Араманович И. Г., Левин В. И. Уравнения математической физики 1969.
4. Kamholz A. E., Schilling. Optical Measurement of Transverse Molecular Diffusion in a Microchannel. Biophysical Journal Volume 80 April 2001 1967–1972.

СТАБИЛЬНОСТЬ ПРИМЕСЬ-ГЕЛИЕВЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ

STABILITY OF IMPURITY-HELIUM NANOCCLUSERS

В.Б.Ефимов, (ORCID: 0000-0002-9195-2458)

Л.П.Межов-Деглин, (ORCID: 0000-0001-5080-3483) / victor_efimov@yahoo.co.uk

V.V.Efimov, VL.P.Mezhov-Deglin

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская обл.

При экспериментальном изучении рассеяния нейтронов на нанокластерных образцах примесь-гелиевых гелей было показано, что распад образцов происходит в три фазы: в первой, в среде жидкого гелия может происходить распад крупных наночастиц на более мелкие. Во-второй фазе, после испарения жидкого гелия из рабочей ампулы, происходит оседание примесного каркаса и уплотнение нижней части образца. В третьей фазе при более высоких температурах, которые в 2-4 раз ниже температуры плавления примесной основы каркаса происходит полное разрушение образца и образование аморфного порошка.

An experimental study of neutron scattering on nanocluster samples of impurity-helium gels reveals that the decay of the samples occurs in three phases: in the first, in liquid helium large nanoparticle can decay into smaller ones. In the second stage, after the evaporation of liquid helium from the working ampoule, the impurity framework falls down and the lower part of the sample is compacted. In the third stage at higher temperatures, which are in 2-4 times lower than the melting temperatures of the impurity base of the sample frame, the sample is completely destroyed and an amorphous powder is formed.

Ключевые слова: *примесь-гелиевые гели, низкие давления, сверхтекучий гелий, наночастицы, рассеяние нейтронов*

Key words: *impurity-helium gels, low pressures, superfluid helium, nanoparticles, neutron scattering*

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время с развитием микроэлектроники и компьютерной техники интенсивно исследуется поведение нанокристаллов и наночастиц, их стабильность и физические свойства. На физические свойства наночастиц (характерные размеры < 100 нм) как

кристаллической, так и аморфной структуры существенно влияют «размерные эффекты», что приводит к новому поведению, зависящему от размеров частиц. Например, нами было обнаружено существенное отличие не только температур перехода, но и механизма фазовых переходов для наночастиц по сравнению с массивными образцами [1,2]. В качестве основных механизмов формирования наноструктур можно выделить, во-первых, уменьшение размеров макрообъектов (измельчение, дезинтегрирование и т.д.) и во-вторых, создание наноструктур из атомов и молекул. Одна из проблем, возникающая при использовании наноструктур – это их стабильность и возможное изменение свойств при изменении внешних условий, в частности температуры. Проведенные нами исследования были направлены на изучение стабильности сформированных примесь-гелиевых нанокластерных структур.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

В институте физики твердого тела РАН была разработана методика для получения примесь-гелиевых гелей, что позволило формировать нанокристаллические частицы из веществ, находящихся в газообразном и жидком состоянии при комнатной температуре [3]. Суть методики сводится к быстрому охлаждению смеси малой концентрации примеси в виде газа или пара жидкости в большом количестве газообразного гелия от комнатной температуры до температуры сверхтекучего гелия при малом давлении этой смеси, что обеспечивает достаточно большой ламинарный поток смеси по трубке наполнения и быстрое ее охлаждение за счет эффективного теплообмена со стенками трубки и холодным гелиевым паром. Давление паров гелия, осуществляющих охлаждение потока смеси, обычно составляло величину порядка 5-10 мм рт. ст. Скорости конденсации гелиевой смеси были порядка 2-10 см³/с при нормальных условиях при сечении трубки в 4 см², что дает оценки для числа Рейнольдса порядка 100, что существенно ниже турбулентного режима течения газа. Ламинарное течения газа по трубке позволяет осуществлять движение газа без контакта со стенками основного потока. В частности, такое течение позволяет проводить конденсацию смеси гелия с водяным паром на границе со сверхтекучим гелием, а не на стенках трубки заполнения в процессе движения смеси, что было бы невозможным при турбулентном течении смеси.

Конденсация смеси примеси (в газообразном или паровом состоянии) с гелием позволяет получать нанокластерные конгломераты примесных атомов или молекул, окруженных слоем отвердевшего гелия и пропитанных сверхтекучим гелием [4]. Концентрация примесных атомов в таких образцах составляет несколько процентов. Внешний вид таких гелей показан на рис. 1.

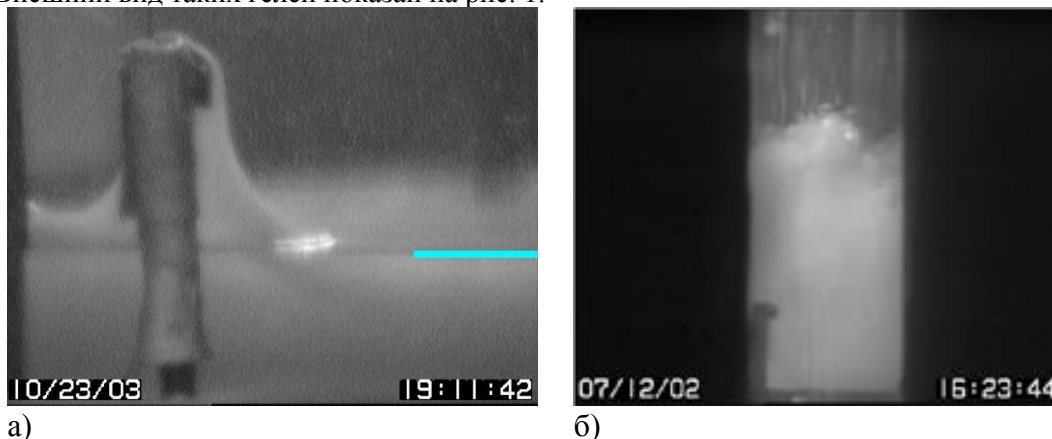


Рис. 1. а) Вид дейтериевого геля в процессе уплотнения, голубой линией указан уровень гелия; б) процесс формирования тяжеловодно-гелиевого геля.

Такие системы, с одной стороны, позволяют исследовать поведение квантовой жидкости в ограниченной геометрии, т.к. поры в примесь-гелиевых гелях имеют размеры порядка размеров частиц, т.е. нанометровые размеры. С другой стороны, нанокластерные частицы примесь-гелиевых гелей и наноразмерные аморфные частицы, образующиеся в процессе распада гелей и испарения гелия из них, можно применять для изучения динамики фазовых переходов, процессов кристаллизации в них и влияния размера частиц на механизмы таких фазовых переходов. Нейтронные и рентгеноскопические исследования показали, что размер таких кластеров для разных примесей может быть от десяти нм до микронных размеров [4].

Для определения стабильности примесь-гелиевых гелей нами была разработана методика определения температуры распада каркаса примесь-гелиевого геля по изменению рассеянию нейтронного пучка в разных местах образца по высоте – на расстоянии нескольких мм ото дна и на высоте в 10-20 мм. Оказалось, что распад каркаса примесь-гелиевого геля претерпевает три стадии: в первой стадии еще в жидком гелии происходит частичный распад наночастиц на более мелкие, что выражается в увеличении рассеяния нейтронов на большие углы. Во второй стадии после испарения гелия происходит опадание примесного каркаса, уменьшение рассеяния нейтронов в верхней части ампулы и увеличении рассеяния нейтронов в нижней. На рис. 1 а) для дейтериевого геля это хорошо видно, как сползание гелеобразного образца в нижнюю часть ампулы. В третьей стадии происходит полный распад образца и образование плотного аморфного порошка в нижней части ампулы.

На рис. 2 показано уменьшение рассеяния нейтронов и в нижней части ампулы, т.к. нейтронный пучок уже не захватывает плотный слой порошка на дне ампулы. На графике хорошо видно, что интенсивность нейтронов вблизи дна начинает возрастать при T выше 30 К и при температуре выше 70 К примесный каркас полностью теряет устойчивость и опадает на дно в виде аморфного порошка. Независимые исследования [5]

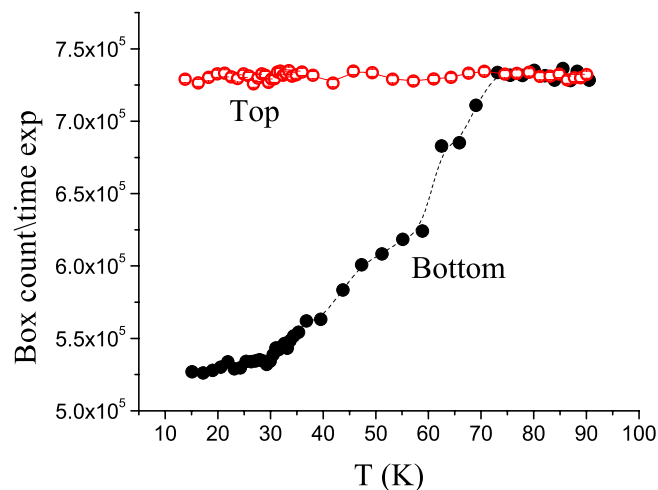


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности нейтронного пучка возле дна ампулы (3 мм) и на высоте 23 мм, образец C₆D₆ геля.

В связи с этими исследованиями возник вопрос о стабильности примесных каркасов примесь-гелиевых гелей, в которых взаимодействие между примесными частицами соответствует энергетическим связям в кристаллах, собранных из самих примесей. Однако наряду с этими связями аморфные наночастицы имеют большое

количество разорванных связей, что определяется спецификой формирования образцов особенно после сублимации гелиевых атомов. Кроме того, в процессе формирования примесь-гелиевых гелей атомы или молекулы примеси притягивают к себе за счет Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия атомы гелия, что может приводить к образованию оболочки локализованных атомов гелия вокруг примеси.

По результатам этих измерений можно оценить характерные температуры окончательного распада примесного каркаса. На сводном графике 3 приведены результаты исследования распада различных примесь-гелиевых гелей как функция температуры плавления вещества примеси. При этом T распада в 2-4 раза ниже T плавления.

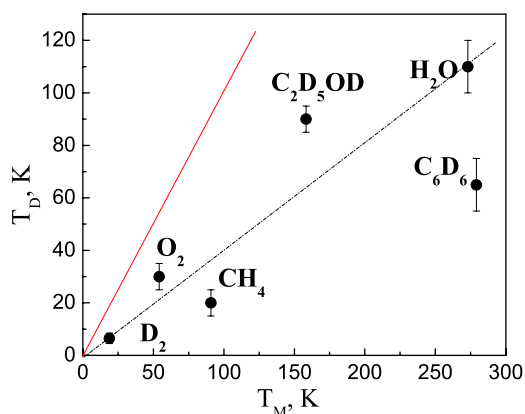


Рис. 3. температура распада различных примесь-гелиевых гелей в зависимости от температуры плавления примеси. Прямая красная линия – температура плавления, пунктирная линия – усредненная температура распада гелей.

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Распадные процессы для примесь-гелиевых гелей обычно проходят в три этапа. Первый этап, хорошо наблюдаемый в гелях с легкими примесными молекулами (дейтериевый, кислородный, метановый), связан с распадом больших нанокластеров на более мелкие. Этот распад начинается еще в сверхтекучем гелии и связан, по-видимому, с противотоком нормальной и сверхтекучей компонент гелия из-за потоков тепла в рабочей ампуле. Более явно такие процессы происходят при кипении гелия в области температур от T_λ до 4.2 К. Второй этап связан с испарением гелия из ампулы и уменьшения уровня гелия, что приводит к уплотнению примесного каркаса в нижней части ампулы за счет освобождения верхней части сосуда. Более интересен третий этап, связанный с полным распадом примесного каркаса и опаданием примеси в виде аморфного порошка. Оценки энергии связи [6] между молекулами газов и атомами гелия дают масштаб таких взаимодействия порядка десятков градусов. Так для пары азота-гелий энергия связи оценивается в 33 К, что близко к температуре распада кислородно-гелиевого каркаса в наших экспериментах. Эта энергия существенно ниже энергии связи между молекулами каркаса, которая коррелирует с температурой плавления примеси. Таким образом можно предположить, что на третьем этапе распада примесного каркаса атомы гелия перестают удерживаться Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием примесными молекулами каркаса, что приводит к уменьшению его устойчивости. Такое поведение изначально аморфного образца удовлетворительно вписывается как в модель накопления дефектов, так и в модель разрыва кластерных связей при повышении температуры образца. Теоретические расчеты и компьютерное моделирование как процессов формирования примесь-гелиевых гелей, так и распада связей примесь-атом гелия могут дать окончательный ответ о природе устойчивости нанокластерных каркасов из молекул и атомов примеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Б. Ефимов, Л.П. Межов-Деглин, О.Г. Рыбченко., Материалы XXVI Научно-технической конференции, под редакцией С.Б.Нестерова, М. НОВЕЛЛА, с 43-47 (2019)
2. В.Б. Ефимова, Л.П. Межов-Деглина, О.Г. Рыбченко. ФНТ, 46, 2, 155-163 (2020)
3. V.Efimov, L.Mezhov-Deglin, Patent N 2399581, “Method of preparation of nanoparticles from gases and vapor of fluids” (2010)
4. V.V. Efimov, L.P. Mezhov-Deglin, C. D. Dewhurst, et al, Advances in High Energy Physics, vol. 2015, ID 808212.
5. В.Б.Ефимов, А.Н. Изотов, О.Г.Рыбченко. ФНТ, 44, 10, 1404-1411 (2018)
6. Е.Б.Гордон, А.Ф.Шестаков, ФНТ 26, 5, 1 (2000)

СЕКЦИЯ 2. ВАКУУМНЫЕ СИСТЕМЫ И УСТРОЙСТВА

**МЕТОД РАСЧЕТА ОТКАЧНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДВН ТИПА РУТС,
РАБОТАЮЩИХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ (ВЯЗКОСТНЫЙ РЕЖИМ
ТЕЧЕНИЯ ГАЗА В ЗАЗОРАХ)**

**METHOD FOR CALCULATION OF PUMPING CHARACTERISTICS OF ROOTS
PUMP WORKING AT HIGH PRESSURES (VISCIOUS GAS FLOW IN CLEARANCES)**

А. А. Исаев^{1,2} / isaevaa050391@yandex.ru,,

А. В. Бурмистров¹ / burm@kstu.ru,

А. А. Райков¹ / alraykov@kstu.ru,

С. И. Саликеев¹ / salikeev_s@mail.ru

A. A. Isaev, A. V. Burmistrov, A. A. Raiko, S. I. Salikeev

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань

²АО «Вакууммаш», г. Казань

Рассматривается метод расчета откачных характеристик двухроторного вакуумного насоса типа Рутс, основанный на уравнениях состояния и сохранения энергии, записанных в дифференциальной форме. Проведена верификация разработанной математической модели путем сопоставления результатов расчета с экспериментальными данными, полученными для насоса ДВН-50 при работе на разных частотах вращения и в агрегате с различными форвакуумными насосами. Показано, что для обеспечения лучшей сходимости расчета и эксперимента необходимо провести дополнительные исследования потерь, возникающих при заполнении отсеченных объемов.

Method for calculation of pumping characteristics of Roots pump based on equations of state and energy conservation written in differential form is considered. Verification of the developed mathematical model is carried out by comparison of calculated results and experimental data obtained for Roots pump DVN-50 when working with different forepumps at different rotation speeds. It is shown that in order to obtain better convergence of calculated and experimental data it is necessary to carry out additional study of losses arising when cut off volumes are filled.

Ключевые слова: двухроторный насос, перетекания газа, индикаторные диаграммы, быстрота действия.

Keywords: Roots pump, gas flow, full power, pumping speed.

ВВЕДЕНИЕ

Двухроторные вакуумные насосы типа Рутс (ДВН) традиционно являются одними из наиболее востребованных средств получения вакуума [1, 2]. Особенно актуальным расширением номенклатуры выпуска ДВН и совершенствования их конструкций стало в связи с массовым переходом потребителей вакуумной техники на использование безмасляных вакуумных насосов. Как известно, ДВН, чаще всего, используют в качестве первой ступени откачки, последовательно присоединяя к ним форвакуумные насосы различных типов. Это приводит к росту быстроты откачки технологического объема и снижению в десятки раз предельного остаточного давления.

В России ДВН серийно выпускаются лишь на АО «Вакууммаш» (г.Казань) и представлены малыми насосами НВД-200 и НВД-600 с быстротой действия 200 и 600 м³/ч

[3]. С учетом курса России на импортозамещение такая номенклатура явно недостаточна для покрытия потребности отечественной промышленности и настоятельно требуется разработка целого ряда современных энергоэффективных ДВН. В первую очередь, требуются отечественные насосы гораздо большей производительности.

В настоящее время НИР и ОКР по разработке и освоению выпуска линейки ДВН с быстротой действия от 500 до 5000 м³/ч ведутся на АО «Вакууммаш» [4].

Создание новых двухроторных машин базируется на математическом моделировании процесса откачки, что позволяет прогнозировать откачные параметры проектируемого ДВН и выбирать оптимальные геометрические размеры роторного механизма.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для расчетов характеристик ДВН может использоваться модель, основанную на рассмотрении ДВН как объемно-скоростного средства откачки [5, 6]. При этом обратные перетекания через щелевые каналы рассматриваются с учетом подвижности стенок роторов. Метод работает во всех трех режимах течения газа в щелевых каналах и дает хорошее согласие с экспериментальными данными. Основными недостатками данного подхода являются использование при расчете усредненных по углу поворота роторов параметров газа в рабочей полости насоса, на входе и выходе. Кроме того, для учета динамических потерь при заполнении отсеченных объемов, снижающих быстроту действия насоса, используется коэффициент заполнения, определяемый экспериментально для конкретного насоса.

Избежать этих недостатков позволяет математическая модель, построенная на основе уравнений состояния и сохранения энергии, записанных в дифференциальной форме в виде [7, 8]

$$\frac{dP}{d\alpha} = \frac{k-1}{\omega V} \left(\omega \frac{dQ_T}{d\alpha} + G_{пр} h_{пр} - G_{ут} h_{ут} - \frac{k}{k-1} \omega P \frac{dV}{d\alpha} \right),$$

$$\frac{dT}{d\alpha} = \frac{(k-1)T}{\omega PV} \left(\omega \frac{dQ_T}{d\alpha} + \frac{k-1}{k} (G_{пр} - G_{ут}) \cdot h_{ут} + G_{пр} (h_{пр} - h_{ут}) - \omega P \frac{dV}{d\alpha} \right),$$
(1)

где Q_T – внешнее подведенное тепло; $G_{пр}, G_{ут}$ – секундный приход и уход газа; $h_{пр}, h_{ут}$ – энтальпия притекающего и утекающего газа; k – показатель адиабаты; P – давление газа; T – температура газа; V – объем газа; ω – угловая скорость ротора; α – угол поворота ротора.

Данный подход позволяет определить параметры газа при любом положении роторов и с успехом применялся для расчёта спиральных и кулачково-зубчатых насосов, работающих в вакуумном режиме, в работах [9, 10].

Система дифференциальных уравнений (1) решается методом последовательных приближений, так как изначально неизвестны параметры газа в отсеченных объемах. В результате решения находятся диаграммы давления и температуры в рассматриваемых объемах.

Индикаторная диаграмма для одной отсеченной полости ДВН показана на рис. 1.

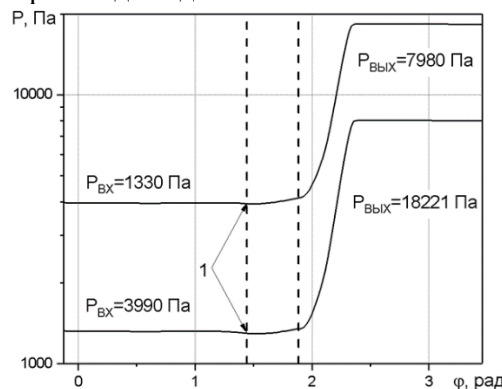


Рис. 1 Индикаторные диаграммы для отсеченной полости: 1 – начало процесса переноса газа в отсеченном объеме.

При низких давлениях всасывания давление в отсечённом объеме будет ниже входного (точка 1), что снижает действительную быстроту действия. Это объясняется влиянием сопротивления участка между ротором и корпусом на входном участке.

Быстрота действия для конкретного перепада давлений между входом и выходом определяется из уравнения

$$S_{\text{ВЫХ}} = \frac{R_{\Gamma} T_{\Gamma}}{P_{\text{ВХ}}} \int_0^{2\pi} (M_{\text{ВХ} \rightarrow 1} - M_{1 \rightarrow \text{ВХ}}) d\varphi, \quad (2)$$

где $M_{\text{ВХ} \rightarrow 1}$ – массовый расход из патрубка входа в рабочую полость при входе, $M_{1 \rightarrow \text{ВХ}}$ – обратный поток в сторону входа, φ – угол поворота ротора, $P_{\text{ВХ}}, T_{\Gamma}$ – давление и температура на входе, R_{Γ} – газовая постоянная.

Проводимости межроторной и радиальных щелей в вязкостном, переходном и молекулярном режимах течения находились с помощью универсального метода расчета проводимости каналов [11].

Так как давление выхода неизвестно заранее, то для массива давлений в диапазоне $P_{\text{ВХ}} = \{0, S_{\Gamma, \text{ДВН}}\}$, $P_{\text{ВЫХ}} = \{0, S_{\text{МАХ.ФВН}}\}$ рассчитываются быстроты действия ДВН, которые затем описываются интерполяционной функцией

$$S_{\text{ДВН}} = f_1(P_{\text{ВХ}}, P_{\text{ВЫХ}}). \quad (3)$$

Из условия $S_{\text{ДВН}} P_{\text{ВХ}} = S_{\text{ФВН}} P_{\text{ВЫХ}}$ при известных характеристиках форвакуумного насоса данную функцию можно преобразовать к виду $P_{\text{ВХ}} = f_2(S_{\text{ФВН}}, P_{\text{ВЫХ}})$. Подставив давление входа в уравнение (3) можно получить откачную характеристику агрегата.

Разработанная математическая модель ДВН реализована в виде программ в пакете Mathematica [12]. Уравнения решались численным методом LSODE с автоматическим переключением на неявные методы, что позволяет разрешать проблему жесткости системы уравнений (1).

ОБСУЖДЕНИЕ

Верификация математической модели проведена путем сопоставления результатов расчета откачных характеристик насоса ДВН-50 с экспериментальными данными, полученными в работе [5]. Данный насос имел следующие основные размеры: радиус роторов $R=60$ мм, длина роторов $L=150$ мм, межроторный зазор $\square_{PP}=0,176$ мм, радиальные зазоры $\square_{PK1}=0,071$ мм, $\square_{PK2}=0,074$ мм, торцевые зазоры $\square_{T1}=\square_{T2}=0,11$ мм, геометрическая быстрота действия на один оборот ротора составляет $S_{\Gamma I}=1,9$ л/с.

Сопоставление расчетных и экспериментальных характеристик агрегата ДВН-50 с 2НВР-5ДМ, работающего при различных частотах вращения, представлено на рис.2. На рис.3 показаны зависимости, полученные при разных форвакуумных насосах. Расчетные характеристики получены путем решения уравнений (1)-(3) с учетом потерь быстроты действия во входном патрубке. Сопротивление входного патрубка учитывалось по формулам для короткого цилиндрического трубопровода [13]. Можно видеть, что при высоких частотах вращения (рис.2) и больших потоках (рис.2, 3) расчетные кривые располагаются выше экспериментальных, хотя отклонения не критичны. Отклонения объясняются тем, что в представленной математической модели не учитываются потери, возникающие при заполнении отсеченных объемов ДВН. Для их учета необходимы отдельные дополнительные исследования по аналогии, например, с работой [14].

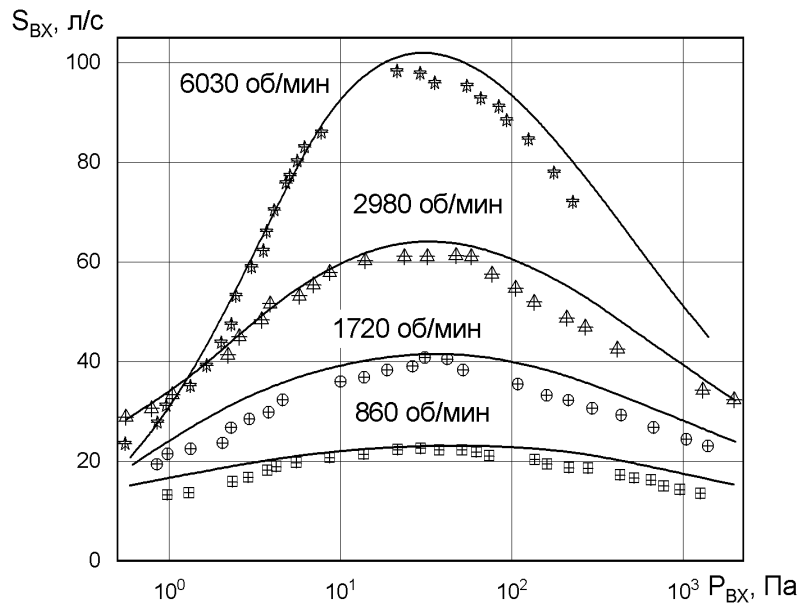


Рис. 2. Быстрота действия агрегата ДВН-50+2НВР-5ДМ: линии – расчет, точки – эксперимент [5].

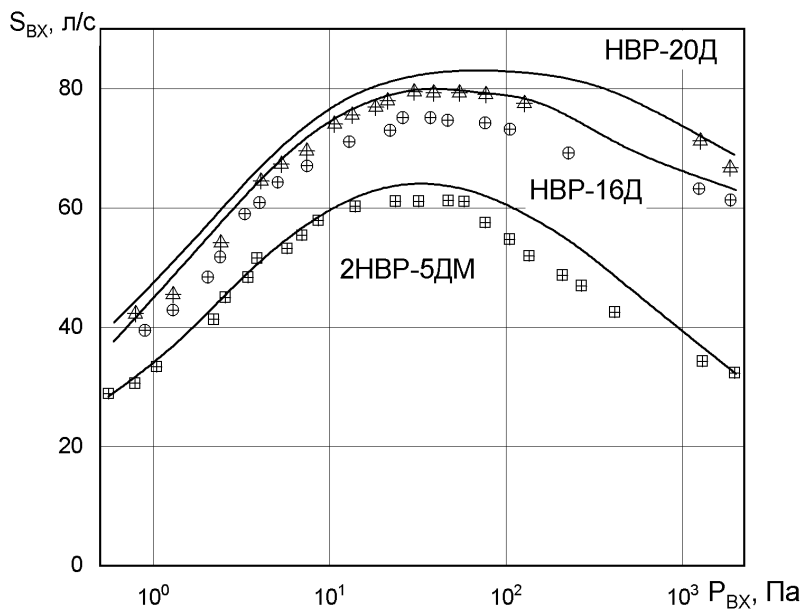


Рис. 3. Быстрота действия ДВН-50 в агрегате с различными форвакуумными насосами при частоте вращения роторов 3000 об/мин: линии – расчет, точки – эксперимент [5].

ВЫВОДЫ

Полученные результаты позволяют оценить адекватность разработанной математической модели. Наличие отклонения расчета от эксперимента показывает, что необходим дополнительный учет сопротивлений, возникающих при заполнении отсеченных объемов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Современное состояние рынка безмасляных форвакуумных средств откачки / И. В. Ануфриева, Ю. К. Васильев, В. Н. Кеменов, С. Б. Нестеров, Т. С. Строгова // Вакуумная техника и технология. – 2003. - Т.13, № 2. - С. 93-99.
2. Бурмистров, А.В. Некоторые аспекты выбора безмасляных насосов среднего вакуума / А.В. Бурмистров, С.И. Саликеев, А.А. Райков // Вестник Казанского технологического университета. - 2013, Т.16. – № 10. - С.220-223.
3. НВД-200 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://vacma.ru/products/roots_pump/nvd/382/, свободный
4. Бурмистров, А. В. Разработка нового типоразмерного ряда ДВН типа Рутс / А.В. Бурмистров, А.А. Райков, С.И. Саликеев, Е.Н. Капустин // Материалы XXVI научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника» с участием зарубежных специалистов под редакцией С.Б. Нестерова. М.: НОБЕЛЛА. - 2019. – С. 63-68.
5. Бурмистров А.В. Создание и исследование бесконтактных вакуумных насосов: дис... докт.техн.наук / А. В. Бурмистров; МГТУ им. Н.Э. Баумана. – Москва, 2006. - 363с.
6. Бесконтактные вакуумные насосы: учебное пособие / А.В. Бурмистров, С.И. Саликеев; Федер. Агентство по образованию. Казан. гос. технол ун-т. – Казань: КГТУ, 2010. – 104 с.
7. Мамонтов, М. А. Вопросы термодинамики тела переменной массы / М. А. Мамонтов. – Тула: Приокское книжн.изд-во, 1970. – 87 С.
8. Фотин, Б. С. Рабочие процессы поршневых компрессоров: автореф. дис. ... д – ра техн. наук / Б. С. Фотин. – Л., 1974. – 34с.
9. Бурмистров А.В. Математическая модель рабочего процесса безмасляного спирального вакуумного насоса / А. В. Бурмистров, С. И. Саликеев, А. А. Райков, А.В. Тюрин, Р. Р. Якупов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. - 2018, – № 6 (123). - С.103-113.
10. Raykov A, Salikeev S, Burmistrov A, Alyayev V, Fomina M The working process of an oil-free claw vacuum pump: A mathematical model for analysis of the pumping characteristics// Vakuuum in Forschung und Praxis 2017 Vol. 29 Is.2 P. 45-49.
11. Прямые и обратные потоки в бесконтактных вакуумных насосах: монография / А.В. Бурмистров, С.И. Саликеев, М.Д. Бронштейн. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009. -232 с.
12. Wolfram Mathematica license file for Kazan National Research Technology University # L3543-5535
13. Вакуумная техника: Справочник / К.Е. Демихов, Ю.В. Панфилов, Н.К. Никулин и др.; под общ. ред. К.Е. Демихова, Ю.В. Панфилова. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 2009. 590 с., ил.
14. Райков А.А., Саликеев С.И., Бурмистров А.В. Исследование потерь во входном и выходном трактах кулачково-зубчатого вакуумного насоса // Компрессорная техника и пневматика. – 2009. -№ 8. - С.13-18.

**КОМПЛЕКСНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ «БОЛЬШОГО»
ОТЕЧЕСТВЕННОГО БЕЗМАСЛЯНОГО СПИРАЛЬНОГО ВАКУУМНОГО
НАСОСА С БЫСТРОТОЙ ДЕЙСТВИЯ 60 М³/Ч.**

**COMPLEX EXPERIMENTAL STUDY OF A "LARGE" DOMESTIC OIL-FREE
SCROLL VACUUM PUMP WITH PUMPING SPEED OF 60 M³/HR.**

А.В.Тюрин^{1,2} / tyurin92@mail.ru,

А.В.Бурмистров¹ / burm@kstu.ru,

Е.Н. Капустин² / kazan@vacma.ru.

A. Tyurin, A. Burmistrov, E. Kapustin

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, г.Казань

²АО «Вакууммаш», г.Казань

В настоящей работе представлены результаты измерений основных параметров безмасляного спирального насоса НВСП-60. Показано, что предельное остаточное давление при частоте вращений 1500 об/мин составляет около 1Па, а номинальная быстрота действия – 13,5 л/с.

This paper presents the results of measurements of the main parameters of the oil-free spiral pump NVSp-60. It is shown that the ultimate pressure at rotation speed of 1500 rpm is about 1Pa, and the nominal pumping speed is 13.5 l/s.

Ключевые слова: спиральный вакуумный насос, предельное остаточное давление, быстрота действия, частота вращения

Key words: scroll vacuum pump, ultimate pressure, pumping speed, rotation speed

ВВЕДЕНИЕ

Для отечественной промышленности начало XXI века стало периодом разработки и освоения выпуска механических безмасляных средств откачки [1]. Так, первые безмасляные спиральные вакуумные насосы появились лишь в 2016 году и были представлены тремя насосами серии НВСП, выпускаемыми АО «Вакууммаш» (г.Казань), с быстротой действия 4, 12 и 35 м³/ч. Такой линейки явно недостаточно для удовлетворения потребностей у потребителей безмасляной откачки и требовалось ее расширение в сторону создания машины с большей быстротой действия. Анализ насосов, выпускаемых ведущими зарубежными производителями, показывает, что самые большие машины имеют быстроту действия 60 м³/ч. Поэтому в настоящее время завершаются работы по созданию насоса НВСП-60 с геометрической быстротой действия 60 м³/ч [2] и в предлагаемой работе представлены результаты комплексных экспериментальных исследований первого образца.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Безмасляный спиральный вакуумный насос НВСП-60 (рис.1) – машина с двухсторонним подвижным спиральным элементом. За счет этого рабочий процесс в НВСП-60 протекает одновременно в двух параллельно включенных камерах, что обеспечивается удваивание быстроты действия насоса, при незначительном увеличении габаритных размеров.



Рис. 1. Вид стенда комплексных экспериментальных исследований НВСП.

Для проведения комплексных экспериментальных исследований НВСП-60 был создан стенд, позволяющий получать следующие зависимости:

- предельного остаточного давления насоса от частоты вращения приводного вала;
- быстроты действия от давления на входе в насос при различных частотах вращения приводного вала;
- потребляемой мощности от давления на входе в насос при различных частотах вращения приводного вала;
- температуры корпуса, подвижного и неподвижного спиральных элементов, газа на входе и выходе от давления на входе в насос.

Измерения быстроты действия насоса проводилось согласно ISO 21360-1:2012 Давление измерялось образцовым деформационно-термопарным вакуумметром ВДТО-2 с относительной погрешностью $\pm 10\%$ в диапазоне от $1,33 \cdot 10^{-3}$ до $6,65 \cdot 10^3$ Па, и абсолютной погрешностью ± 665 Па в диапазоне от $6,65 \cdot 10^3$ до $1,06 \cdot 10^5$ Па. Расход газа, поступающий в измерительную камеру, определялся при помощи регуляторов расхода газа MKS.

Мощность, потребляемая насосом, измерялась многофункциональным измерительным прибором ЩМ120. Частота вращения изменялась при помощи частотного преобразователя EI-8001-005H., а ее величина контролировалась по контрастной метке, закрепленной на крыльчатке электродвигателя с помощью фототахометра АКТАКОМ АТТ-6002.

С целью получения температурного поля насоса было установлено пять термопар. Одна термопара устанавливалась на корпус насоса максимально близко к газобалластному устройству, две термопары также устанавливались на корпус насоса, но максимально близко к входному и выходному патрубкам насоса. Еще две термопары измеряли температуру газа на входе и выходе соответственно. Значения температур фиксировались каждые 5 минут до достижения стационарного теплового режима, который характеризовался тем, что температура в течении 10 минут менялась не более чем на 1°C . Измерение температур проводилось при штатной частоте вращения (1500 об/мин) для трех наиболее характерных давлений: предельное остаточное, 1330 Па и 13300 Па.

Принципиальная схема стенда испытаний НВСП-60 представлена на рис. 2.

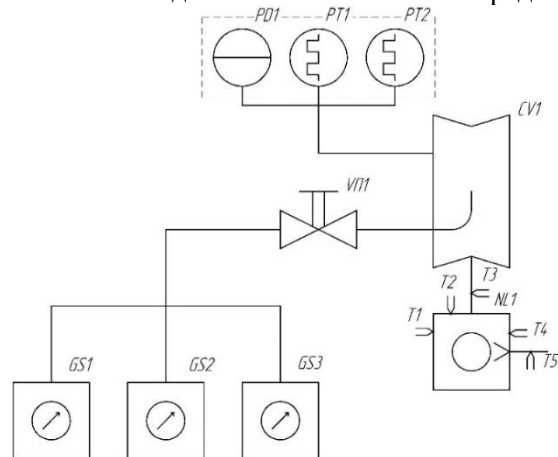


Рис. 2. Принципиальная схема стенда для исследования НВСП:
 NL1 – экспериментальный НВСП-60; CV1 – измерительная камера;
 PT1, PT2, PD1 – термопарные и деформационные датчики, входящие в состав ВДТО-2; V11 – ручной клапан; G1..G3 – регуляторы расхода газа; T1..T6 – термопары.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 3 представлена зависимость предельного остаточного давления от частоты вращения приводного вала. Данная зависимость является типичной для всех НВСП [3, 4]. При увеличении частоты вращения до 1000 об/мин предельное остаточное давление резко снижается. Дальнейшее увеличение частоты вращения приводит к незначительному уменьшению предельного остаточного давления, т.е. зависимость стремится к асимптоте. В данном случае это давление ≈ 1 Па. Описанное выше явление происходит в силу того, что поток обратных перетеканий снижается с повышением частоты вращения, но только до определенного уровня, а далее он остается практически постоянным.

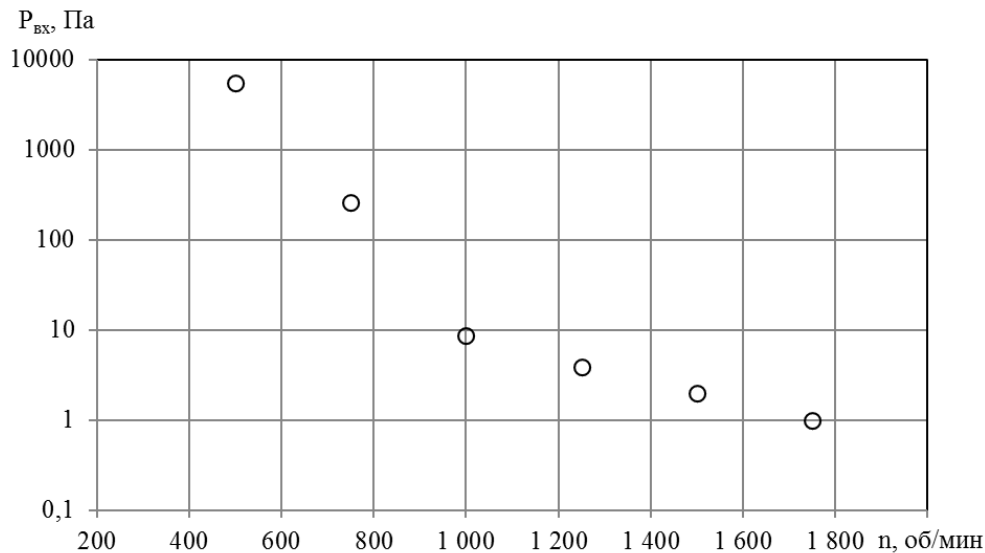


Рис. 3. Зависимость предельного остаточного давления НВСП-60 от частоты вращения приводного вала.

Зависимость быстроты действия от давления на входе аналогична характеристикам вакуумных насосов с масляным уплотнением (ВНМУ), что позволяет использовать их в качестве безмасляной альтернативы ВНМУ. Положительным качеством

НВСП-60 является то, что при повышении давления выше 1000Па быстрота действия практически не снижается. Следует также отметить, что с увеличением частоты вращения приводного вала расширяется участок с номинальной быстротой действия насоса (рис. 4). Так же, как и в случае с предельным остаточным давлением, рост быстроты действия с увеличением частоты вращения замедляется.

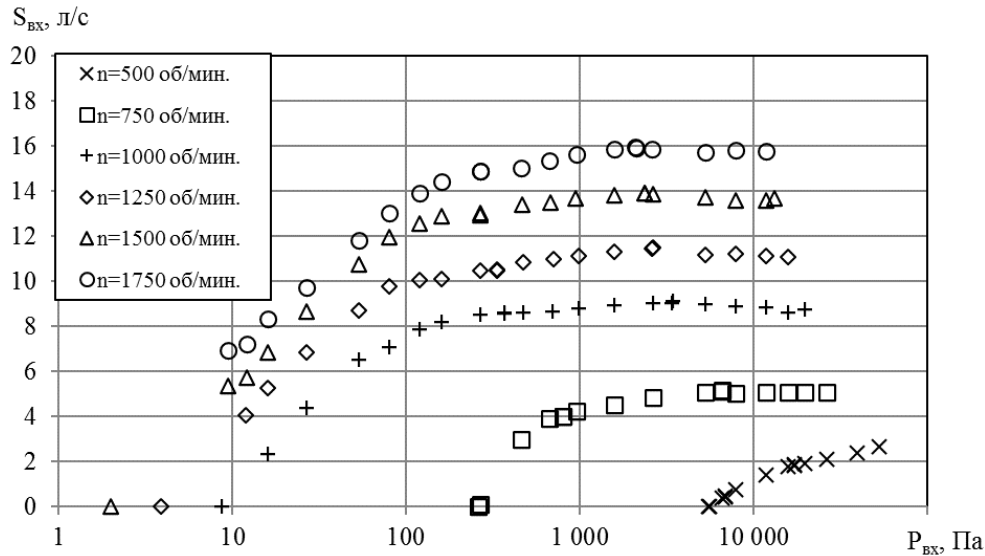


Рис. 4. Зависимости быстроты действия НВСП-60 от давления на входе при различных частотах вращения приводного вала.

Характерно, что мощность, потребляемая НВСП - 60, слабо зависит от входного давления. Рост мощности при повышении давления проявляется только при частотах вращения приводного вала, больших 1250 об/мин. Это связано с возникновением пережатия газа в рабочих полостях насоса.

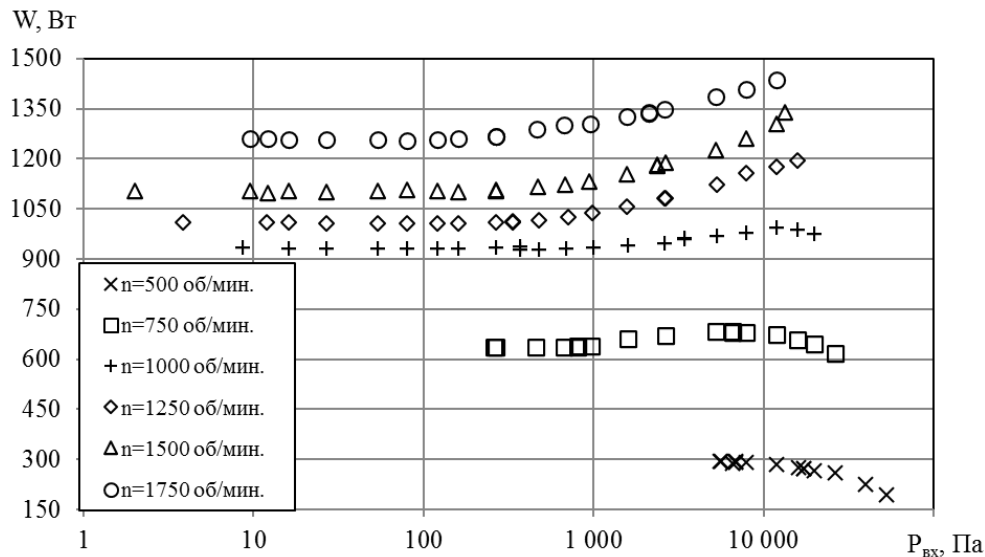


Рис. 5. Зависимость потребляемой мощности от давления на входе в насос при различных частотах вращения приводного вала.

В результате измерений также были установлены значения температур, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты измерений температур

| Место установки термомпары | Максимальное значение температуры, °С (при давлении на входе, Па) | Минимальное значение температуры, °С (при давлении на входе, Па) |
|---|---|--|
| Корпус насоса (максимально близко к газобалластному устройству) | 43,6 (13300) | 39,2 (остаточное) |
| Корпус насоса (максимально близко к входному патрубку) | 51,8 (13300) | 43,8 (остаточное) |
| Во входном патрубке | 30,6 (13300) | 20,9 (остаточное) |
| Корпус насоса (максимально близко к выходному патрубку) | 47,8 (1330) | 46 (остаточное) |
| В выходном патрубке | 74,7 (13300) | 46,5 (остаточное) |

Из таблицы видно, что максимальные температуры наблюдаются при напуске на вход насоса потока газа. Также следует отметить, что работа насоса на предельном остаточном давлении является наименее энергозатратным режимом работы в силу того, что насос практически не совершает работы по переносу газа с выхода на вход.

ВЫВОДЫ

Проведены комплексные экспериментальные исследования первого отечественного «большого» спирального вакуумного насоса. Полученные экспериментальные характеристики подтверждают правильность принятых конструктивных решений и могут быть использованы для верификации разрабатываемых математических моделей «больших» насосов с двухсторонним подвижным элементом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурмистров А.В., Капустин Е.Н., Саликеев С.И., Исаев А.А., "Перспективы развития отечественных «безмасляных» средств создания вакуума" Материалы XIV Международной научно-технической конференции "Вакуумная техника, материалы и технология" (Москва, КВЦ «Сокольники», 2019, 16-17 апреля) / Москва. НОВЕЛЛА.2019-275с.. 2019, с.15-19.
2. Бурмистров А.В. Разработка «большого» отечественного безмасляного спирального вакуумного насоса с быстротой действия 60 м³/ч. / А.В.Бурмистров, С.И.Саликеев, А.В.Тюрин, А.А.Райков, *Е.Н.Капустин. // Вакуумная техника, материалы и технология: материалы 13-й Международной научно – технической конференции. 24-26 апреля 2018 г., Москва. – Москва, 2018. – С. 22 – 25.
- 3.Li, Z. Theoretical and experimental study of dry scroll vacuum pump / Z. Li, L. Li, Y. Zhao, G. Bu, P. Shu // Vacuum. – 2010. – vol.84, №3. –pp. 415–421.
4. Бурмистров, А.В. Исследование характеристик типоразмерного ряда отечественных безмасляных спиральных вакуумных насосов / А.В. Бурмистров, С.И. Саликеев, В.А. Аляев, Е.Н. Капустин // Материалы XI Международной научно-технической конференции «Вакуумная техника, материалы и технология», М.: НОВЕЛЛА. 2016. – С.12 – 16.

АТТЕСТАЦИЯ ИСПЫТАТЕЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ПРИ ИСПЫТАНИЯХ НА ГЕРМЕТИЧНОСТЬ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

VERIFICATION OF TESTING EQUIPMENT DURING TIGHTNESS TESTING BY THE MASS SPECTROMETRIC METHOD

Д.М.Фомин (ORCID: 0000-0002-0264-2491) / vacuum@vniim.ru

D.M.Fomin

Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И.Менделеева,
г. Санкт-Петербург

Представлены основные причины проведения процедуры аттестации испытательного оборудования. Приводятся основные этапы аттестации испытательного оборудования (стенда для контроля герметичности на основе течеискателя масс-спектрометрического гелиевого).

The main reasons for the procedure for the verification of testing equipment are presented. The main stages of verification of testing equipment (a test bench for tightness control based on a mass spectrometric helium leak detector) are given.

Ключевые слова: аттестация испытательного оборудования, течеискатель масс-спектрометрический гелиевый, вакуум, метрология

Key words: verification of testing equipment, mass spectrometric helium leak detector, vacuum, metrology.

ВВЕДЕНИЕ

Получение достоверных данных при испытаниях на герметичность масс-спектрометрическим методом готовой продукции на предприятиях различных отраслей промышленности является важнейшей проблемой. Частичным решением проблемы стало метрологическое обеспечение течеискателей масс-спектрометрических гелиевых и мер потока (течей гелиевых), однако есть ряд случаев, когда проведение одной процедуры поверки недостаточно. Поэтому в ряде случаев на предприятиях проводят процедуру аттестации испытательного оборудования.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

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

В каких случаях нужна аттестация:

- при испытаниях на сложных многокомпонентных установках, состоящих из нескольких видов средств измерений, имеющие свои метрологические и технические характеристики, а также системы имеющие программное обеспечение (далее по тексту – ПО) для обработки измерительной информации;
- при испытаниях методами, метрологические характеристики которых не нормированы, например, методом шупа. В документации на оборудование можно нормировать точностные характеристики методом шупа при соблюдении определенных условий проведения испытаний;
- при проведении испытаний с помощью технических средств, которые не утверждены в качестве средств измерений, например, течеискатели масс-

спектрометрические гелиевые советского производства (ПТИ-6, ПТИ-7, ПТИ-10 и др.), а также течеискатели масс-спектрометрические гелиевые импортного производства неутвержденные в установленном порядке качестве средств измерений.

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

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

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

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

РЕЗУЛЬТАТЫ

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

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

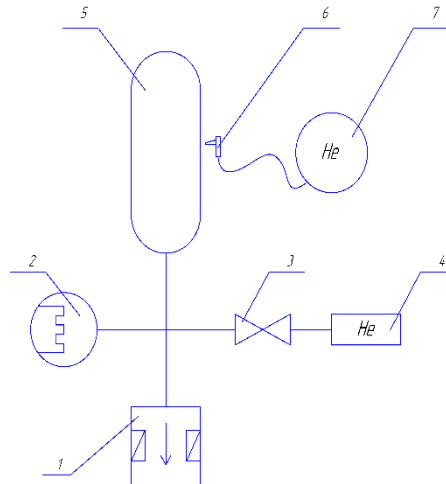


Рис. 1. Вакуумная схема стенда для контроля герметичности на основе течеискателя масс-спектрометрического гелиевого.

Средства измерений, входящие в состав стенда, утвержденного типа и внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. Все средства измерений проходят периодическую поверку в соответствии с межповерочными интервалами. Стенд обеспечен набором из трех мер потока с различными значениями потоков. Значения потоков должны быть равномерно распределены по всему допускаемому интервалу воспроизведения (измерения) испытываемой величины. При проведении аттестации, а также при эксплуатации стенда течеискатель масс-спектрометрический гелиевый настраивается (калибруется) с помощью внешних мер потока, величина меры потока для настройки (калибровки) выбирается близкая по значению к контролируемой норме герметичности. При эксплуатации мер потока важно учитывать температурную поправку для конкретной меры потока. Для пересчета потока необходимо использовать следующую формулу:

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

где Q_T – поток, воспроизводимый мерой потока при температуре T , Па·м³/с;
 Q_K – поток, воспроизводимый мерой потока при температуре ее поверки (калибровки) T_K , Па·м³/с;
 K_T – температурная поправка, указанная производителем;
 T – температура эксплуатации меры потока, К;
 T_K – температура поверки (калибровки) меры потока, К. [1]

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

Основными нормированными характеристиками стенда являются:

- диапазон воспроизводимого (измеряемого) потока газа (гелий) в вакууме, Па·м³/с;
- остаточное давление на входе течеискателя масс-спектрометрического гелиевого,

Па;

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

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

измерительной информации, осуществляется в ходе утверждения типа средств измерений и подтверждается при периодической поверке.

Для проведения аттестации приказом руководителя организации – владельца испытательного оборудования назначается комиссия. В процессе аттестации, в конкретном примере, диапазон воспроизводимого (измеряемого) потока газа (гелий) в вакууме предлагается определять с помощью проверки минимального потока гелия, регистрируемого течеискателем масс-спектрометрическим гелиевым (чувствительность). Данную операцию рекомендуется произвести с учетом требований ГОСТ Р 53177-2008 «Вакуумная техника. Определение характеристик масс-спектрометрического метода контроля герметичности».

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

$$Q_{\text{мин}} = \frac{U_{\text{мин}}}{K_Q}, \quad (2)$$

где $U_{\text{мин}}$ - минимальный регистрируемый сигнал;
 K_Q - коэффициент чувствительности. [2]

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

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

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

ВЫВОДЫ

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Фомин Д.М. Метрологическое обеспечение мер потока газа в вакууме. // Наноидустрия спецвыпуск. Труды 26-й научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника» Республика Крым, ТОК «Судак», 16-21 сентября 2019 г., 2020 – 2s, том 13 – с. 79-83.
2. ГОСТ Р 53177-2008 «Вакуумная техника. Определение характеристик масс-спектрометрического метода контроля герметичности»

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ВЛИЯНИЯ РЯДА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИ КОНТРОЛЕ ГЕРМЕТИЧНОСТИ

THE RESULTS OF STUDIES OF THE INFLUENCE OF A NUMBER OF THERMODYNAMIC PARAMETERS ON THE METROLOGICAL CHARACTERISTICS DURING LEAKAGE CONTROL

С. А. Бушин / vnii4@vnii.ru

S.A. Bushin

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л.Духова», г. Москва,

Представлены результаты исследований о влиянии ряда термодинамических параметров на точность измерения степени негерметичности газонаполненных разрядников при высокочувствительном контроле герметичности на установке УФКГ¹. При косвенном методе измерения погрешность искомой величины утечки обуславливается неопределенностями, из которых доминирующими являются значения стандартных отклонений давления пробного (рабочего) газа и объема полости, в которой он заключен.

The results of studies of the influence of a number of thermodynamic parameters on the measurement accuracy of the degree of leakage of gas-filled arresters at highly sensitive leakage control at the UFKG installation are presented. With an indirect measurement method, error of the desired value leakage value is determined by the uncertainties, of which dominant are the standard deviations of the pressure of the test (working) gas and the volume of the cavity in which it is enclosed.

Ключевые слова: контроль герметичности, высокочувствительные испытания, степень негерметичности, поток утечки, косвенные измерения, погрешность, относительное среднеквадратическое отклонение, объем, давление газа, температура.

Key words: leakage control, highly sensitive tests, degree of leakage, leakage flow, indirect measurements, error, relative standard deviation, volume, gas pressure, temperature.

ВВЕДЕНИЕ

Одними из основных характеристик любой электрофизической установки, являются метрологические характеристики, представляющие собой информацию о свойствах измерительных приборов и факторов, влияющих на результаты измерений и их точность. В частности, при контроле герметичности в зависимости от погрешности проводимых испытаний на нижнем пределе оценка свойства герметизируемого объекта – считать последний годным, либо отнести его к числу забракованных? – является вопросом весьма неоднозначным для принятия правильного решения при отсутствии сведений о допуске отклонения от заданной нормы герметичности.

Требования достижения единства и высокой точности измерений при течеискании в настоящее время приобретают все большую актуальность и распространенность. При этом разрабатываемые методики и специальные технические средства для реализации высокочувствительных испытаний, основанные на масс-спектрометрическом методе, вызывают особый интерес [2-4]. Главным образом, это обусловлено необходимостью

¹Автоматизированная масс-спектрометрическая установка финишного контроля герметичности миниатюрных газонаполненных разрядников [1]

идентификации течей с величинами близкими по значению к чувствительности вышеуказанного метода. Однако имеется ряд проблем, связанных с достоверностью оценок результатов испытаний на герметичность при масс-спектрометрическом контроле. Во многом это вызвано неопределенностями измерений термодинамических параметров, используемых при косвенных измерениях величины степени негерметичности, характеризуемой суммарным расходом воздуха (пробного/рабочего газа), поступающего через течи в единицу времени при нормальных условиях. В связи с этим, при решении задачи по определению допустимых отклонений от номинального значения потока натекания, устанавливаемого практически для любых герметизируемых объектов, будь это элемент, устройство или вакуумная система, во внимание принимаются именно такие параметры как объём V , температура T и давление газа P [5].

В настоящей работе представлено детальное рассмотрение вышеуказанных параметров на примере проведённых исследований метрологических характеристик для промышленного образца масс-спектрометрической автоматизированной установки финишного контроля герметичности газонаполненных разрядников [1,6].

ПРИНЦИП МЕТОДА КОНТРОЛЯ ГЕРМЕТИЧНОСТИ

В основе метода по определению степени негерметичности газонаполненных разрядников [7] на установке УФКГ лежит метод неразрушающего контроля, основанный на регистрации ионов пробного (рабочего) газа, проникающего через сквозные дефекты контролируемого объекта. На базе данного метода применён способ накопления, при котором идентифицируемый газ (неон), истекающий из исследуемого разрядника в некоторый герметизированный объём, перепускается через заданный интервал времени в измерительный объём, где регистрирующей системой производится его обнаружение, фиксация и количественная оценка.

Степень негерметичности определяется по разности нарастающих сигналов масс-спектрометра, а именно: минимального, установившегося после перепуска накопленного газа, и фонового, отнесенных на момент начала перепуска путем экстраполяции линеаризированной методом наименьших квадратов прямой, характеризующий полезный сигнал, относительно построенной линии регрессии, относящейся к фону.

ПАРАМЕТРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ТОЧНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ КОНТРОЛЕ ГЕРМЕТИЧНОСТИ.

ВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКИЙ И ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПАРАМЕТРЫ

Как уже было отмечено, при определении степени негерметичности в числе параметров, необходимых для получения количественной оценки потока утечки из изделия требуется располагать информацией о величине объема. При этом необходимо располагать значениями вместимости, как самого объекта контроля, так и объема измерительной системы, где непосредственно проводятся измерения.

Для определения величин объемов вакуумной системы установки финишного контроля использовался экспансионный (объемный) метод, основанный на законе Бойля-Мариотта. В качестве калиброванного объема использовался порционный объем $V_{\text{МК}}$ (микрообъем), величина которого определялась весовым методом; значение микрообъема составило $0.635 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$, а значение ее относительного среднеквадратического отклонения (СКО) $\sigma_0(V_{\text{МК}})$ не превысило 1.14 %.

Определение объемов измерительной системы основывалось на способе, заключающемся в последовательной цепочке проводимых экспансионных циклов перепуска исходной порции газа из одного объема в другой. При приготовлении порций в контрольном объеме $V_{\text{МК}}$ использовались два манометрических преобразователя абсолютного действия 1) *MKS “Baratron” 690A* ($\pm 2 \%$), (MKS Instruments, США) и 2) *BVD-5* ($\pm 3-5 \%$), (ФГУП НИИВТ им. С.А. Векшинского, Россия).

Суммарное стандартное отклонение $\sigma_0(V_{\Sigma})$ объединенного объема измерительной системы из четырех составляющих была оценена в 45.5 % при расчетной вместимости

$2.691 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Полученное значение погрешности можно считать за ошибку со сравнительно большой величиной неприемлемой для расчетов, в связи с высокими требованиями, предъявляемыми к оценке измеряемой степени негерметичности с заданным значением $\pm 15 \%$. Поэтому для ее снижения требовалось изменить методический подход в определении величин объемов.

Следует отметить, что трудности, связанные с появлением сравнительно больших погрешностей, возникают, как правило, при определении объемов, входящих в состав сложных полиблочных вакуумных систем, состоящих из n -го количества объемов. Особенно проблемными в практическом аспекте являются измерения, проводимые со свободными объемами у конструкций с относительно малыми вместимостями, примыкающими к объемам, которые могут быть больше по величине на несколько десятичных порядков.

В виду невозможности применения известных технических решений определения вместимостей объемов для рассматриваемой конфигурации вакуумной системы установки возникла необходимость в разработке нового методического подхода при измерениях.

Сущность предложенного технического решения [8] состоит в том, что для исключения влияния погрешности измерения давления в исходной порции, а также задействованных вспомогательных объемов, потребовалось кроме создания порции в контрольном объеме создавать аналогичную порцию в измеряемом объеме с тем же показателем давления, что и у порции в контрольном объеме $V_{\text{МК}}$, с последующим расширением в объединенный объем, величина которого остается неизменной после каждого расширения.

Надо отметить, что характерной особенностью нового решения является то, что в нем учтены побочные явления, связанные с адсорбционно-десорбционными процессами, проявление которых наиболее выражено в системах в условиях высокого вакуума, а также с возможностью возникновения теплового эффекта (явление тепловой эффузии), связанного с изменением температуры при перепусках, когда истечение газа не является квазистатическим изотермическим процессом. Установлено, что различия в значениях температур стенок объемов вакуумной системы перед прямым и обратным перепусками на 1 К приводит к возникновению относительной погрешности в 0.3% .

На основе данных, полученных по результатам испытаний, среднее (из восьми камер) значение объема камеры накопления $V_{\text{КН}}$ оценено в $1.279 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$, при этом величина СКО $\sigma_0(V_{\text{КН}})$ составила 2.1% . Значение оценки величины вместимости суммарного объема, включающего вспомогательные объемы описанным выше способом, составило – $V_{\Sigma} = 2.5969 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, а его стандартное отклонение – $\sigma_0(V_{\Sigma}) = 2.516 \%$.

Полученные значения стандартных отклонений объемов в отличие от ранее установленных можно считать приемлемыми, поскольку их точность измерений находится приблизительно на том же высоком уровне точности измерения порционного микрообъема $V_{\text{МК}}$, используемого для определения искомых значений вместимостей.

ПАРАМЕТР, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЙ ПАРЦИАЛЬНЫМ ДАВЛЕНИЕМ (ИОННЫЙ ТОК)

Квадрупольные масс-спектрометры, широко используемые в настоящее время в вакуумных исследованиях, а также для контроля герметичности и, в частности, на установке УФКГ (*QMG220*), относятся к классу приборов для качественного анализа. Тем не менее, было бы оправданным попытаться провести необходимый метрологический анализ с тем, чтобы использовать его в оценке возможности применения данного прибора в качестве измерительного средства, тем более что, согласно ГОСТ 15624-75 (взамен ГОСТ 15624-70) [9], масс-спектрометр является измерительным прибором (см. кодификатор групп средств измерений МИ2614-2006; код группы – 3133601) [10].

Для получения достоверной оценки результатов количественного анализа при использовании газоаналитического метода необходимо выполнение определенных условий (предположений). К ним относятся: 1) стабильность отношений линий в масс-спектрах каждого вещества; 2) постоянство чувствительности масс-спектрометра; 3)

линейная суперпозиция линий различных компонентов; 4) пропорциональная зависимость между интенсивностью и парциальным давлением компонентов.

Следует отметить, что все эти предположения удовлетворяются только с некоторыми допущениями. Так, например, стабильность отношения линий в спектрах зависит во многом от стабильности режима работы источника. При этом, как было показано в работах [11-13], количество и относительная величина пиков индивидуальных газов для большинства масс-анализаторов практически неизменны в диапазоне энергий ионизирующих электронов 70-130 эВ. Обозначенный диапазон энергий для масс-спектрометра данного типа является базовым.

К числу параметров, ответственных за стабильность относятся также спектро-аналитические коэффициенты, а именно: коэффициент переноса ионов, коэффициент использования пробы и производительность, которые, в конечном счете, могут быть объединены воедино в коэффициент передачи датчика анализатора [14]. В этой связи существенным фактором стабильности для масс-спектрометра является постоянство последнего.

Выражение для коэффициента передачи датчика квадрупольного масс-спектрометра K_{oi} [15] описывается следующей зависимостью:

$$K_{oi} = S_i \cdot \eta_i \cdot K_i, \quad (1)$$

где S_i – эффективность ионного источника; η_i – трансмиссия масс-спектрометра; K_i – коэффициент усиления по току.

Эффективность ионного источника, как было показано в работе [16], прямо пропорциональна максимальному давлению анализируемого газа, выходной апертуре ионного источника, ускоряющему напряжению и относительному коэффициенту ионизации α_i , при этом обратная пропорциональность присуща величине длины стержня электрода, а также верхней границе диапазона анализируемых масс. Согласно имеющимся данным [17], эффективность ионного источника имеет порядок ≈ 10 ионов/электрон мм рт.ст.. Из числа всех обозначенных параметров, главным образом, безразмерный относительный коэффициент ионизации можно выделить как наиболее «уязвимый» в плане предельных характеристик разброса. Однако, если проводить некоторую аналогию между коэффициентом ионизации и пиковой воспроизводимостью отношений амплитуд азота по отношению к воздуху при постоянных условиях (в течение 8 часов) согласно паспортным данным на масс-спектрометр, то эта приведенная величина в среднем составляет $\pm 0.5\%$. При этом все остальные имеют также относительно жесткие предельные отклонения и приблизительно одинаковые по величине.

Коэффициент трансмиссии при относительно высокой разрешающей способности в диапазоне масс – 1-45 а.е.м. также стабилен, поскольку возможные погрешности напрямую зависят только от линейных размеров апертуры источника и расстояния между электродами, которые в свою очередь регламентированы.

С целью повышения пороговой чувствительности, а также снижения постоянной времени квадрупольный фильтр масс снабжен вторично-электронным множителем (ВЭУ). Значение коэффициента усиления ВЭУ при $U_{вэу} \leq 3500$ В составляет по оценкам значение $1 \cdot 10^8$. Как известно существенным недостатком всех конструкций ВЭУ является нестабильность коэффициента усиления [18], особенно снижение его после контакта с атмосферой. Коэффициент усиления характеризует среднее число электронов на аноде ВЭУ (последний диод) при попадании одного иона на его катод (первый диод). Поскольку вторичная ионно- и электронно-электронная эмиссия носят статистический характер, то ожидаемая частота выбивания вторичных электронов ($p=0, 1, 2...$) при соударении с поверхностью отдельного иона или электрона описывается распределением Пуассона [19]. Поэтому величина коэффициента усиления для каждого отдельного иона флуктуирует около среднего значения.

Проведенный метрологический анализ показал, что погрешность коэффициента передачи масс-спектрометра в значительной степени зависит от стабильности

коэффициента вторичной эмиссии и коэффициента ионизации различных веществ в азотном (аргоновом) эквиваленте. При этом полученная оценка среднего квадратичного отклонения $\sigma_0^2(K_{oi})$ составляет $\pm 3.2\%$.

Кроме коэффициента передачи существенную роль играет реализация усилительной части масс-спектрометра. Одним из требований, предъявляемых к газоанализаторам, является увеличение минимальной доли i -го компонента, которую можно обнаружить при максимальном рабочем давлении в объеме, то есть речь идет об увеличении динамического диапазона. Поставляемый измерительный электронный модуль – IO220 газоанализатора, выполненный на основе интегрированной платы включает в состав своих электронно-технических устройств логарифмический усилитель, который перекрывает динамический диапазон изменения ионного тока из шести декад и полностью отвечает методическим требованиям проведения процесса записи масс-спектров в реальных условиях.

На рис. 1 представлены графики зависимостей изменения СКО $\sigma_0(U_{\text{вых}})$, вносимых логарифмическим усилителем с учетом погрешности, от функции, описываемой линией аппроксимации «а», и суммарного стандартного отклонения результата измерения уже с учетом отклонений коэффициента передачи масс-спектрометра «б».

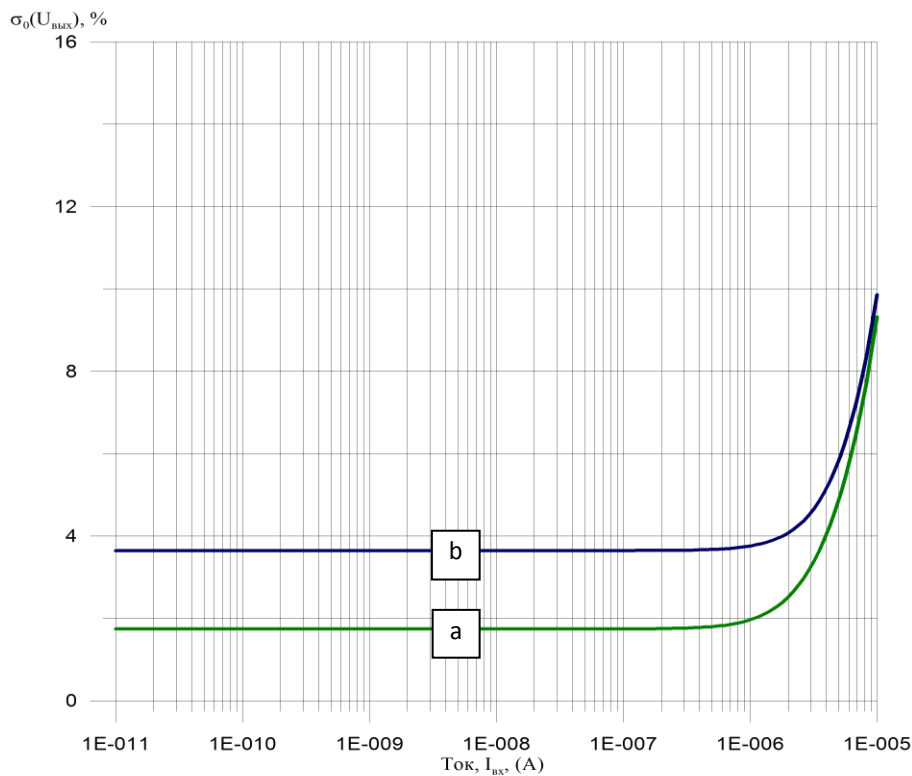


Рис.1. Зависимость $\sigma_0(U_{\text{вых}})$ от входного ионного тока $I_{\text{вх}}$.

Теоретический анализ предельных значений погрешности выходного сигнала с массовым числом 20 М/е (главная линия в спектре неона – рабочего газа в полости контролируемого разрядника) показывает, что в диапазоне токовых значений $1 \cdot 10^{-11}$ – $7 \cdot 10^{-7}$ А величина ошибки постоянна и находится на уровне 1.75 % ($4,5369 \cdot 10^{-4}$). При этом в области от $7 \cdot 10^{-7}$ А до $3.8 \cdot 10^{-6}$ А погрешность по экспоненте растет до 3.9 %, а в пределе от $3.8 \cdot 10^{-6}$ А до $1 \cdot 10^{-5}$ А – до 9.4 %. Проведенные исследования характеристик рассеивания типовых масс-спектров с массовым числом 20 М/е в диапазоне от $1.6 \cdot 10^{-11}$ А до $1 \cdot 10^{-6}$ А имеют схожий разброс: от 4 % до 0.93 %.

В процессе работы на УФКГ экспериментально получены данные о средней квадратической погрешности случайной составляющей коэффициента чувствительности

масс-спектрометра по контрольному газу; погрешность составила $\pm 7.396 \%$, что также подтверждает правомерность подхода о наличии постоянства в значениях чувствительности масс-спектрометра.

Таким образом, можно сделать следующее предположение, что данный масс-спектрометр в виду стабильности его основных метрологических характеристик и сравнительно высоких точностных показателей фактически допустимо рассматривать в качестве измерительного средства.

ОЦЕНКА ОСНОВНОЙ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ПОТОКА УТЕЧКИ В ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ РАЗРЯДНИКАХ

Степень негерметичности (поток утечки Q_n) разрядника определяется выражением:

$$Q_n = \frac{(I - I_0) \cdot V_{\Sigma}}{S \cdot t_n}, \quad (2)$$

где I_0, I – амплитуда пика газоанализатора на 20-м М/е соответственно перед перепуском и после перепуска порции газа в объединенный объем измерительной системы из камеры накопления, [А]; S – коэффициент абсолютной чувствительности измерительной системы, [А/Па]; V_{Σ} – суммарный объем измерительной системы и камеры накопления, [м³]; t_n – время накопления, [с].

На основании общей формулы (2) можно записать соответствующее выражение для относительной дисперсии потока Q_n :

$$\frac{D(Q_n)}{Q_n^2} = \frac{1}{n} \cdot \left[1 + \frac{2 \cdot \frac{I}{I_0}}{\left(\frac{I}{I_0} - 1\right)^2} \right] \cdot \left[\frac{D(I)}{I^2} + \frac{D(V_{\Sigma})}{V_{\Sigma}^2} + \frac{D(S)}{S^2} + \frac{D(t_n)}{t_n^2} \right]. \quad (3)$$

Как отмечалось ранее, дисперсия измерения интенсивности пика на молекулярном 20 М/е определяется случайной составляющей и для расчетов оставлена без изменения – $4.5369 \cdot 10^{-4}$; соотношение I/I_0 использовалось со значением 2.1 [среднее (2,5-1,7)]. Погрешность измерения суммарного объема измерительной системы и камеры накопления с размещенным в нем прибором V_{Σ} в виде относительной дисперсии составляет – $6.333 \cdot 10^{-4}$. Методически установлено, что процесс контроля динамики изменения полезного сигнала протекает в течение 90...120 с, что составляет 178..236 точек-отсчетов (n); для расчетов число измерений n выбиралось равным 178 точкам.

Расчетное значение относительной дисперсии коэффициента абсолютной чувствительности масс-спектрометра $\frac{D(S)}{S^2}$ соответствует значению $5.471 \cdot 10^{-3}$.

Относительная дисперсия измерения времени накопления t_n обусловлена при автоматической обработке особенностями аппаратных реализаций прерываний операционной системы WINDOWS относительно запроса и установки текущего времени. Отсчет времени идет примерно 64 раза в секунду, что равносильно затрачиванию 15.6 мс на каждый отсчет. Отсюда, используя закон равномерного распределения для погрешности времени накопления с учетом максимально допустимой экспозиции в 30 мин и пренебрегая последними двумя составляющими из-за их малости, получим:

$$\frac{D(\Delta t)}{\Delta t^2} = \frac{1}{1.645^2} \cdot \frac{|\Delta t|^2}{\Delta t^2} = (1.1 - 2.6) \cdot 10^{-7},$$

следовательно, $\sigma_0(\Delta t) < 0.1 \%$.

Таким образом, результирующая СКО степени негерметичности [20] оценивается значением $\sigma_0(Q_n) = 7.8\%$ и не превышает заданное значение погрешности измерения степени негерметичности в 15 %.

ВЫВОДЫ

Величина степени негерметичности на основе метода косвенных измерений непосредственно выводится из исходных параметров, являющихся результатами прямых измерений физических величин – объема, давления, температуры и величины меры длительности – времени. При этом для оценивания неопределенности измерения итогового результата используются неопределенности, оцененные для каждого отдельного термодинамического параметра, а также периода времени натекания (накопления).

В количественном аспекте невысокая точность результатов измерений потока утечки (натекания) может быть обусловлена в основном доминирующими погрешностями от двух параметров – изолированных от откачки объема камеры накопления с контролируемым объектом совместно с объемом измерительной системы, в которой заключен датчик масс-анализатора, и давления контролируемой среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 101072 РФ, МКПО 10-05. Автоматизированная установка финишного контроля герметичности / Смирнов Г А, Хапов А С, Козловская Т И, Бушин С А, Черных Е В, Баканов А П, Галкин С С; заяв. и патентооблад. Гос. корпор. по атом. энерг. Росатом; ФГУП Всерос. науч.-исслед. ин-т автоматики им. Н. Л. Духова. – № 20015502993; заявл. 24.08.15; опубл. 16.12.16.
2. Chen X, Xiao L, Huang T, Shu Y, Chen P and Cha L 2006 J. Vac. Real time calibration for ultrasensitive leak detection 81 257.
3. Reich G 1987 J. Vac. Leak detection with tracer gases; sensitivity and relevant limiting factors 37 n.8/9 691.
4. Hidalgo J M and Segovia de J L 2006 J. Vac. 2008 Leak calibration by comparison with reference standard leaks 82 1151.
5. Бэр Г Д 1977 Техническая термодинамика (Москва:Мир) с 519.
6. Bushin S A, Kozlovskaya T I 2017 Proc. 15th Asia-Pacific Conference on Non-Destructive Testing (APCNDT2017) Automated equipment for final leak tightness inspection of miniature gas-filled instruments. 13-17 november, Singapore.
7. Бушин С А 2012 Вакуум. техн. и технол. Методика высокочувствительного контроля герметичности газонаполненных разрядников по истечению неона т.22, №2 с 98.
8. Пат. 2680159 РФ, МПК G 01F 1/00; G 01F 17/00; G 01L 27/00; G 01L 23/00. Способ определения объемов замкнутых полостей / Бушин С А; заяв. и патентооблад. Гос. Корпор. по атом. энерг. Росатом; ФГУП Всерос. науч.-исслед. ин-т автоматики им. Н. Л. Духова. – № 2018103223; заявл. 29.01.18; опубл. 18.02.19. Бюл. № 5. с 27.
9. ГОСТ 15624-75 Масс-спектрометры. Термины и определения. – Введ. 1987–01–01. – Москва: Изд-во стандартов, 1987. – 11 с.
10. МИ2614-2006 Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Кодификатор групп средств измерений – Введ. 2006-05-19. – Москва: ФГУП ВНИИМС, 2006. – 202 с.
11. Рафаэльсон А Э и Шерешевский А М 1968 Масс-спектрометрические приборы (Москва:Атомиздат) с.235
12. Гуревич Л С, Розанов Л Н и Саксаганский Г Л 1971 Электронная техника. Сер. Приемно-усилительные лампы К вопросу о количественном анализе смесей в вакуумных системах с помощью масс-спектрометров **вып.1(18) 29**
13. Шумиловский Н Н, Стаховский Р И 1966 Масс-спектральные методы (Москва-Ленинград: Энергия) с 160

14. Ehlert T C 1970 J. Phys Determination of transmission characteristics in mass filters 3 E3 237
15. Слободенюк Г И 1974 Квадрупольные масс-спектрометры (Москва: Атомиздат) с 272.
16. Huber W K and Rettinghaus G 1979 J. Vac. Sci. and Technol Validity of mass spectrometric measurements at pressures excreding 10^{-4} mbar **16**, №2 681
17. Аверина А П 1962 ПТЭ Омегатрон как измеритель парциальных давлений в высоковакуумных системах №3 123
18. Blanchord W R et al. 1986 J. Vac. Sci. and Technol Long-term chauges in the sen sitivity of quadrupole mass spektrometers A4 **3**, Pt **2** 1715
19. Сысоев А А и Чупахин М С 1977 Введение в масс-спектрометрию (Москва:Атомиздат) 304
20. Бушин С А и Галкин С С 2017 Вакуумная техника и технология Источники погрешностей при измерениях степени негерметичности на установке УФКГ т. **27**, №4 1–5.

АКТИВНАЯ ВИБРОИЗОЛЯЦИЯ ВЫСОКОВАКУУМНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

ACTIVE VIBRATION ISOLATION OF HIGH VACUUM EQUIPMENT

В.П.Михайлов / mikhailov@bmstu.ru

А.А.Копылов / wertyoz@bk.ru

А.В.Казаков / kazalexander@mail.ru

Д.К.Товмаченко / svarog4@mail.ru

V. P. Mikhailov, A. A. Kopylov, A.V. Kazakov, D. K. Tovmachenko

МГТУ им. Н. Э. Баумана, г.Москва

Дано описание устройства и принципа работы активной виброизолирующей платформы на основе магнитореологического (МР) эластомера для высоковакуумного оборудования. Представлены результаты экспериментальных исследований привода платформы в режиме активной виброизоляции и определен коэффициент передачи амплитуды виброперемещений.

A description of the device and the principle of operation of an active vibration-isolating platform based on magnetorheological (MR) elastomer for high vacuum equipment are given. The results of experimental studies of the platform drive in the active vibration isolation mode are presented and the transmission coefficient of the vibration displacement amplitude is determined.

Ключевые слова: платформа для активной виброизоляции, высокоточный привод, высоковакуумное оборудование, магнитореологический эластомер, замкнутая система управления, коэффициент передачи амплитуды виброперемещений.

Key words: platform for active vibration isolation, high-precision drive, high vacuum equipment, magnetorheological elastomer, closed-loop control system, transmission coefficient of vibration displacement amplitude.

ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии исследования и производства микро- и наноструктур (наноплёнок, объёмных структур), обладают широким набором методик исследования

локальных свойств поверхности, для чего необходимо проводить работы с прецизионной точностью на атомарном уровне (менее 0,1 нм) [1]. К подобному технологическому оборудованию относятся установки, реализующие обработку поверхности оптическими, ионными, электронными или рентгеновскими пучками (растровые электронные микроскопы, сканирующие зондовые микроскопы, оборудование для микро- и нанолитографии и др.) [2,3]. Примером такого оборудования служит высоковакуумный сканирующий электронный микроскоп. Механическая замкнутая система крепления основных узлов микроскопа, включающая узлы электронно-оптической системы, высоковакуумную камеру, координатный стол, образец для исследования, детектор вторичных электронов, имеет невысокую жесткость и малые резонансные частоты, формируемые этими инерционными элементами. Резонансные явления в СЭМ проявляются в диапазоне от 0,5 до 10 Гц и выше, т.е. в том диапазоне, в котором недостаточно эффективно работают существующие системы пассивной и активной виброизоляции: пневматические, гидравлические, пьезоэлектрические и др. [4-11].

Для защиты высоковакуумного оборудования от внешних вибраций применяются различные типы виброизолирующих систем, которые подразделяются на пассивные и активные. Пассивные системы эффективно подавляют вибрации при частотах более 40-50 Гц, при этом, в низкочастотной области такие системы малоэффективны, так как не могут скомпенсировать резонансные явления. Для виброизоляции в низкочастотном диапазоне применяют системы активной виброизоляции, использующие энергию дополнительного источника. Наибольшей эффективностью обладают современные системы, объединяющие в себе активную и пассивную виброизоляцию.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАТФОРМЫ В РЕЖИМЕ АКТИВНОЙ ВИБРОИЗОЛЯЦИИ

Платформа для активной виброизоляции представляет собой две плиты, между которыми располагаются четыре узла упругой подвески с массовыми корректорами и четыре привода на основе магнитореологического (МР) эластомера. Общий вид платформы на основе МР эластомера показан на рис. 1 (верхняя плита не показана).

Привод (рис. 2) позиционирующего стола содержит мембрану 1 из МР эластомера с подвижным жестким центром 2, корпус 3, электромагнитную катушку 4, сердечник 5, основание 6. Сердечник образует с жестким центром воздушный зазор. Привод работает следующим образом: при подаче управляющего тока в электромагнитную катушку в электромагнитной системе возникает замкнутое магнитное поле. В мембране формируется радиальное магнитное поле с индукцией, которая имеет максимум вблизи жесткого центра. Под действием магнитной индукции мембрана 1 с жестким центром перемещается в осевом направлении в пределах воздушного зазора. МР эластомер представляет собой матрицу из силиконового каучука, в которой распределены частицы карбонильного железа сферической формы с размерами частиц от 1 до 10 мкм [12]. МР эластомеры при действии магнитного поля могут обратимо деформироваться и менять вязкоупругие свойства. Эта способность МР эластомеров позволяет улучшить демпфирование и повысить точность стабилизации платформы в активном режиме.



Рис. 1. Общий вид платформы на основе МР эластомера.
(верхняя плита не показана)

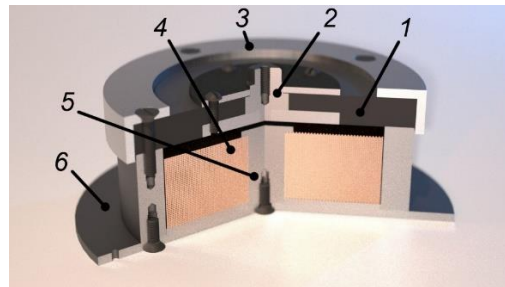


Рис. 2. Привод платформы на основе МР эластомера

Целью экспериментов являлось исследование эффективности подавления внешних вибраций платформой с замкнутой системой управления. Для управления приводом использовался персональный компьютер с программой в среде LabView, блок АЦП/ЦАП National Instruments USB-6009, емкостной датчик перемещения с контроллером датчиков DT6220 (Micro-Epsilon, Германия) с погрешностью измерения – 0,04 мкм [12].

Для исследования активного режима виброизоляции с замкнутой системой управления был разработан экспериментальный стенд, схема которого показана на рис. 3. Привод I состоит из жёсткого центра 1; мембраны из эластомера 2; корпуса 3; катушки 4; сердечника 5. Стенд содержит также основание привода 6; направляющую толкателя 7; толкатель 8; подшипники 9; вал эксцентрика 10; эксцентрик 11; муфту 12; мотор-редуктор 13 с червячным редуктором и регулятором частоты; основание стенда 14; блок усилителей 15; датчики емкостные 16, 17; персональный компьютер 18; цифро-аналоговый преобразователь 19; аналогово-цифровые преобразователи 20, 21. Внешний вид стенда показан на рис. 4.

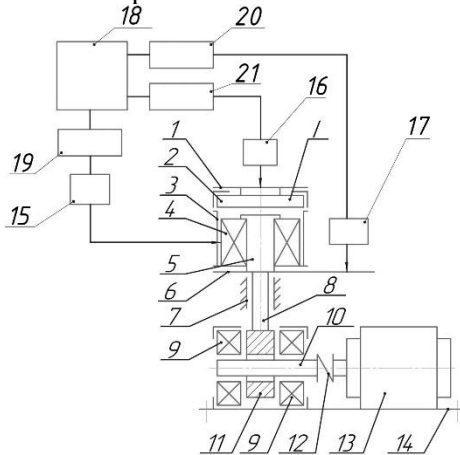


Рис. 3. Схема лабораторного стенда для измерения КПАВ

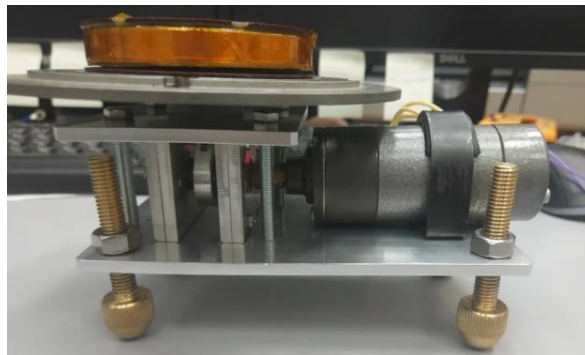


Рис. 4. Внешний вид стенда

Стенд работает следующим образом. На основание привода 6 воздействует синусоидальное периодическое колебание с заданными характеристиками, генерируемое эксцентриком 11. При этом основание привода 6 совершает вертикальное возвратно-поступательное перемещение в пределах требуемого диапазона. Величина совершаемых перемещений обусловлена размерами эксцентрика 11, который жёстко соединён с основанием демпфера 6 через толкатель 8. Эксцентрик 11 установлен на вал эксцентрика 10 через подшипник скольжения, при этом вал 8 фиксируется в корпусе стенда на двух шариковых подшипниках 9. Скорость вращения вала эксцентрика 8 задаётся червячным мотор-редуктором 13, соединённом через муфту 12. Регулирование скорости вращения червячного мотор-редуктора 13, осуществляют лабораторным источником постоянного тока.

Основным параметром, характеризующим виброизолирующую систему, является коэффициент передачи амплитуды виброперемещений (КПАВ), равный отношению амплитуд виброперемещений изолируемого жесткого центра 1 и основания привода 6 (см. рис. 3). Система автоматического управления с помощью АЦП1 и АЦП2 получает показания вибраций с датчиков перемещения Д1 и Д2. После обработки полученных данных генерируется соответствующий управляющий сигнал, передающийся через ЦАП в блок усилителей, откуда сигнал поступает на катушку привода, создавая необходимое перемещение, противоположное возмущению.

Коэффициент передачи амплитуды виброперемещений показывает, какая часть колебаний передаётся при вибрациях с основания привода 6 на жесткий центр 1. Этот

параметр важен для оценки эффективности работы привода, т.е. для оценки его демпфирующих свойств:

$$\text{КПАВ} = \frac{A_1}{A_0},$$

где A_1 – амплитуда колебаний жесткого центра 1; A_0 – амплитуда колебаний основания привода 6.

КПАВ должен стремиться к наименьшему возможному значению. Для систем активной виброизоляции хорошим показателем считается КПАВ ниже 0,1.

В этой зоне найти максимальное и минимальное значения перемещения, и по ним вычислить амплитуду колебаний по формуле:

$$A = \frac{\delta_{\max} - \delta_{\min}}{2},$$

где A – амплитуда колебаний; δ_{\max} – максимальное значение координаты; δ_{\min} – минимальное значение координаты.

В ходе исследований был проведён эксперимент, на основе полученных данных с датчиков 16 и 17, построен график зависимости перемещения от времени, график представлен на рис. 5.

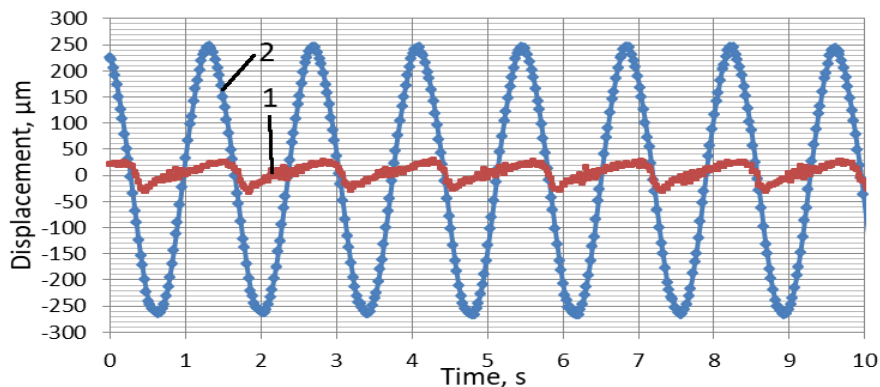


Рис. 5. Графики зависимости перемещения привода от времени: 1 – с активной виброизоляцией; 2 – без активной виброизоляции.

По результатам эксперимента определен коэффициент передачи амплитуды виброперемещений, который составляет около 0,05...0,10. Полученные результаты показывают, что предлагаемый привод эффективно уменьшает амплитуду виброперемещений при частоте около 1 Гц.

ВЫВОДЫ

1. Для активной защиты высоковакуумного оборудования от внешних вибраций необходимо использование высокоточных быстродействующих исполнительных механизмов с хорошими демпфирующими свойствами.
2. МР эластомеры являются перспективными материалами для использования в качестве элементов высокоточного привода для активных виброизолирующих систем.
3. Высокоточный привод на основе МР эластомера обеспечивает коэффициент передачи амплитуды виброперемещений в диапазоне 0,05...0,10, что показывает высокую эффективность работы замкнутой системы управления при низких частотах колебаний (около 1 Гц). При этом амплитуды вибрации снизились с 250 мкм до 10...20 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Wigglesworth, S. Jordan. *Semicond. Int.*, 2009, 32, 10, pp 4–26

2. Böse Holger Würzburg, Röder Rene Grossenlupnitz. US Patent No. 20080318045 A1. Appl. No. 11/574397, 25.08.2005, Date of Patent 27.08.2004.
3. Yu. K. Gruzevich, V. A. Soldatenkov, V. M. Achil'diev, A. D. Levkovich, A. N. Bedro, M. N. Komarova, and I.V.Voronin. Journal of Optical Technology. Vol. 85, Issue 5, pp 308-313 (2018) <https://doi.org/10.1364/JOT.85.000308>
4. Active Vibration Isolation. Accurion. <http://www.accurion.com>.
5. Ovchinnikov I., Brancevich P. 2017 Procedia Engineering. 176, pp 610-617 DOI: 10.1016/j.proeng.2017.02.304.
6. Krestnikovskiy K.V., Panovko G.Ya., Shokhin A.E. 2016 Vibroengineering Procedia. 8, pp 208-212
7. Panovko G., Shokhin A., Eremeykin S. 2016 Vibroengineering Procedia. 8, pp 174-178 (in Russian)
8. Chernikov, S.A. Journal of Machinery Manufacture and Reliability. (2015) 44: 439. <https://doi.org/10.3103/S1052618815050052>.
9. Mikhailov V.P., Bazinenkov A.M. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2017. - Vol. 431. - pp 266 – 268 DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.10.007.
10. V.P. Mikhailov, A.M. Bazinenkov, P. A. Dolinin and G. V. Stepanov. Instruments and Experimental Techniques, 2018, Vol. 61, No. 3, pp 427–432
11. V.P. Mikhailov, A.M. Bazinenkov, P. A. Dolinin and G. V. Stepanov. Russian Engineering Research, 2018, Vol. 38, No. 6, pp 434–437 DOI: 10.3103/S1068798X18060138.
12. Micro-Epsilon capaNCDT 6200 // URL: <https://www.microepsilon.com/download/manuals/man--capaNCDT-6200--en.pdf> (дата обращения: 16.05.2019)

АЛГОРИТМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТУРБОМОЛЕКУЛЯРНОГО ВАКУУМНОГО НАСОСА

THE ALGORITHM FOR DETERMINING OF THE MAIN PARAMETERS OF THE TURBOMOLECULAR VACUUM PUMP

У.С. Гордеева / tests.ibmes@gmail.com

U.S. Gordeeva

МГТУ им. Н.Э. Баумана, г.Москва

Разработан алгоритм расчета основных параметров турбомолекулярного вакуумного насоса (ТМН) в молекулярном режиме течения газа. Расчет основан на использовании метода Монте-Карло (методе пробной частицы). Проведено статистическое моделирование процесса переноса молекул газа через межлопаточный канал в молекулярном режиме течения газа. Была проведена верификация полученных данных путем сравнения их с теоретическими данными.

An algorithm for calculating the main parameters of a turbomolecular vacuum pump (TMP) in the free molecular regime has been developed. The calculation is based on Direct Simulation Monte Carlo method (test particle method). Statistical modelling of the transfer of gas molecules through the blade channel in the free molecular regime of gas flow has been carried out. The obtained results were verified by comparing them with theoretical data.

Ключевые слова: турбомолекулярный вакуумный насос, быстрота действия насоса, предельное остаточное давление, вероятность перехода, метод Монте-Карло.

Keywords: turbomolecular vacuum pump, pumping speed, ultimate pressure, transition probability, Direct Simulation Monte Carlo (DSMC)

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время турбомолекулярные вакуумные насосы (ТМН) нашли широкое применение как в различных областях науки, так и областях промышленного производства. ТМН являются незаменимыми для обеспечения требуемых параметров технологических процессов в областях химической и нефтехимической отраслей, электронной микроскопии, физики тонких пленок и др. [1-3].

В сравнении с высоковакуумными средствами откачки других типов ТМН обладают рядом преимуществ [4,5], среди которых можно выделить:

1. отсутствие загрязнения откачиваемого объема органическими углеводородными соединениями;
2. обеспечение требуемой быстроты действия в широком диапазоне давлений;
3. низкое энергопотребление при эксплуатации в рабочем режиме;
4. незначительно выраженное явление селективности откачки.

Для моделирования процессов, протекающих в проточной части ТМН различными исследователями, применяются различные как аналитические, так и численные методы. Аналитические модели могут применяться для расчета основных параметров ТМН. Эти модели являются вычислительно-эффективными и точными, но недостатком таких моделей является то, что они применяются для расчета основных параметров конкретных насосов, наиболее распространенных топологий [7-9]. В связи с достаточно сложной математической моделью процессов, протекающих в ТМН с комбинированной проточной частью, а также необходимостью учета нарушения молекулярного режима течения газа в проточной части ТМН для расчета основных параметров применяют численные методы,

наиболее распространенным из которых является метод статистического моделирования Монте-Карло[10-12].

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА

Для определения основных параметров насоса при молекулярном режиме течения газа используется метод статического моделирования Монте-Карло. Блок-схема процесса определения основных характеристик насоса приведена на рис. 1.

Определение основных характеристик насоса происходит следующим образом. Сначала создается расчетная сетка, представляющая собой набор связанных ячеек, соответствующих межлопаточным пространствам статорного/роторного колеса/спирального канала молекулярной ступени. После этого в случайно выбранной ячейке генерируется частица, направление движения частицы выбирается случайно, величина скорости частицы разыгрывается согласно распределению Максвелла.

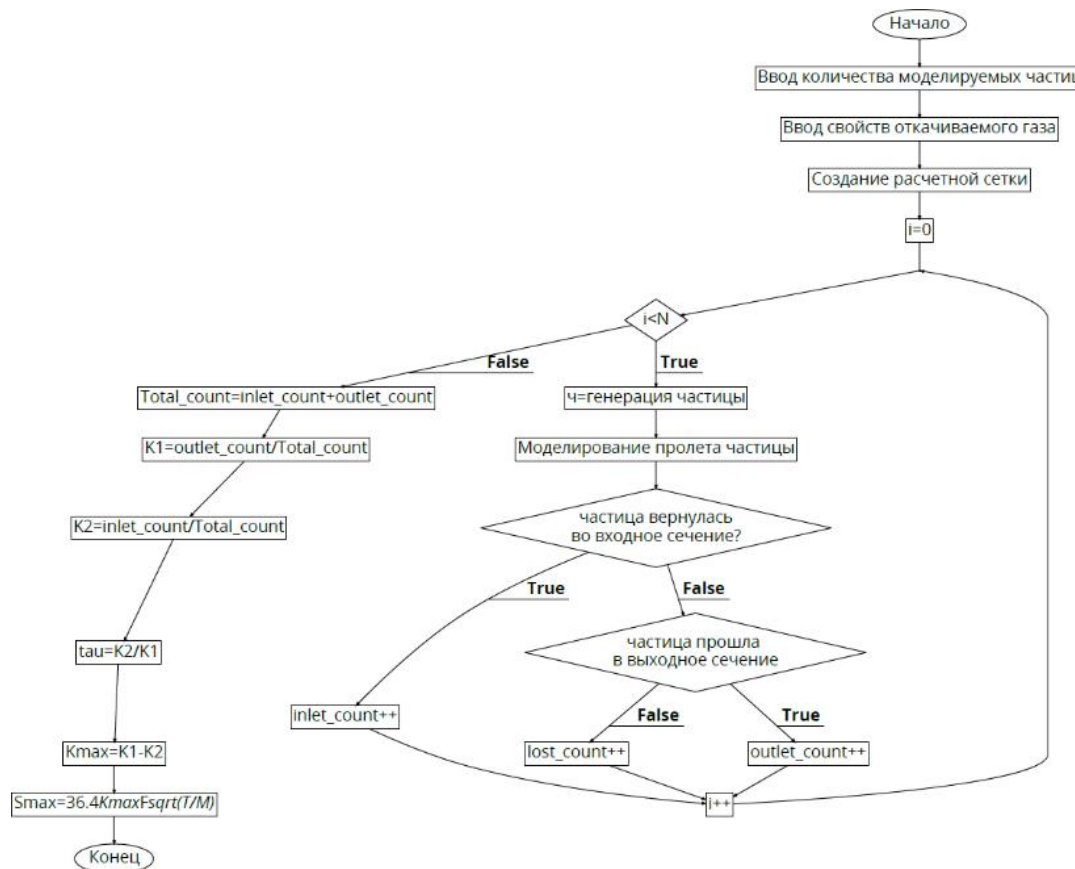


Рис. 1. Блок-схема программы для определения основных параметров насоса при молекулярном режиме течения газа.

Проводится моделирование движения частицы внутри расчетной сетки, в конце моделирования проводится инициализация частицы. Данный процесс повторяется для большого количества частиц, после чего по полученным значениям количества частиц, вернувшихся на входное сечение и прошедшим на выходное сечение $N_{вход}$ и $N_{выход}$, соответственно, определяется быстрота действия насоса S_{max} и степень повышения давления τ_{max} по следующим формулам (1), (2):

$$\tau_{max} = \frac{N_{выход}}{N_{вход}} \quad (1)$$

$$S_{max} = \frac{N_{выход} - N_{вход}}{N_{выход} + N_{вход}} * 36,4 * F * \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (2)$$

Где F – площадь входного сечения, м²
 T – температура газа, К;
 M – молекулярная масса газа, кг/моль.

Блок-схема подпрограммы для моделирования движения одной частицы в пределах одной ячейки представлена на рис. 2.

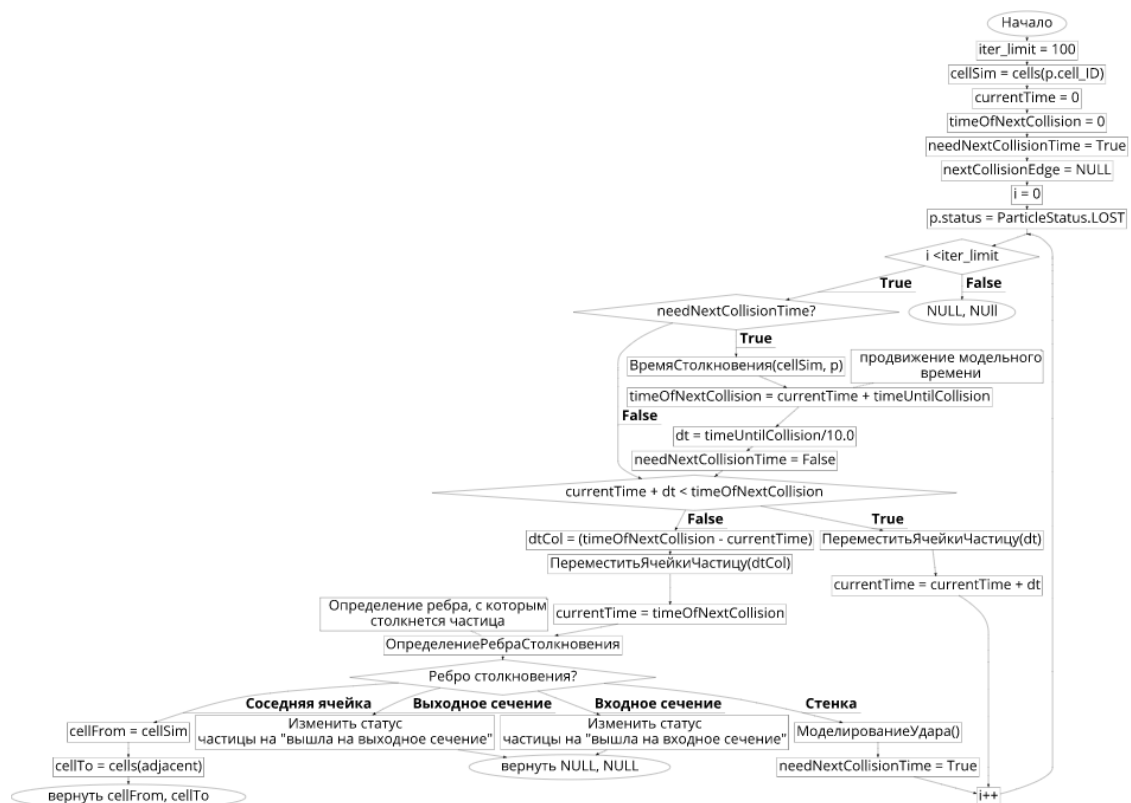


Рис. 2. Блок-схема подпрограммы для моделирования движения одной частицы в пределах одной ячейки.

Проводится моделирование частицы в пределах текущей ячейки. Если по результатам моделирования частица попала на входное сечение или выходное сечение, то частице присваивается соответствующий статус, и моделирование останавливается. Если частица перемещается в другую ячейку, то изменяется текущая ячейка для моделирования, и процесс моделирования в пределах одной ячейки повторяется. Вышеприведенный процесс моделирования повторяется до выполнения одного из критериев останова моделирования:

1. Частица переместилась на входное сечение
2. Частица переместилась на выходное сечение

3. Частица была потеряна - в программе задан предел перемещений из одной ячейки в другую, задаваемый пользователем. В случае, если предел перемещений превышает, моделирование останавливается.

Блок-схема подпрограммы для моделирования движения одной частицы в расчетной сетке на рис. 3.

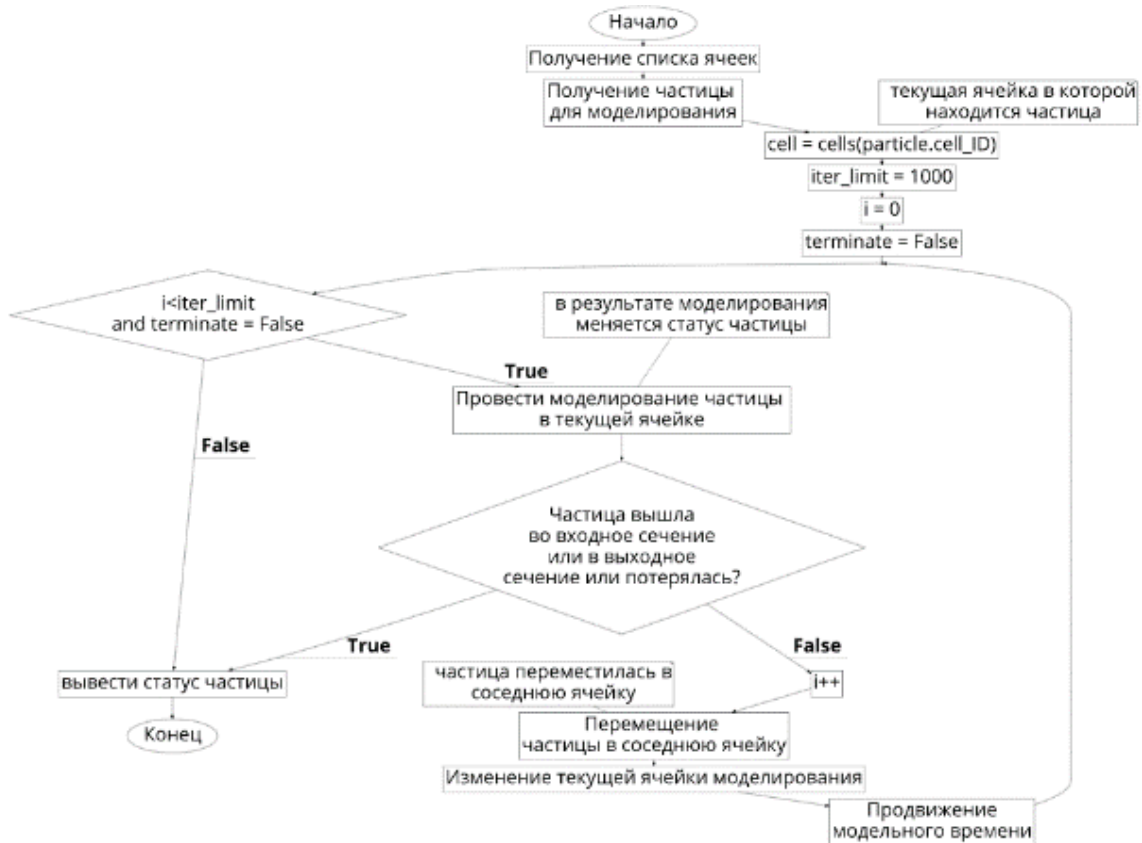


Рис. 3. Блок-схема подпрограммы для моделирования движения одной частицы в расчетной сетке.

На каждой итерации определяется, требуется ли рассчитать время и место следующего достижения частицей границы ячейки с учетом движения ячейки. Если это необходимо, рассчитывается время и место достижения частицей границы ячейки, и рассчитывается временной шаг моделирования в зависимости от времени до следующего достижения частицей границы ячейки.

В случае достижения границ ячейки, временной шаг корректируется по формуле (3):

$$\Delta t = t_{\text{пересеч}} - t_{\text{текущ}} \quad (3)$$

Где $t_{\text{пересеч}}$ – время пересечения частицей границы ячейки, с

$t_{\text{текущ}}$ – текущее время моделирования, с

После этого выполняется перерасчет координаты частицы и ячейки с учетом ее текущей скорости.

В предлагаемой математической модели определенное количество межлопаточных пространств ротора и статора, равномерно распределенных по длине окружности, заменяется одной ячейкой статора и одной ячейкой ротора. Координаты ячеек статора и ротора обновляются на каждом шаге моделирования согласно схеме, приведенной на рис. 4.

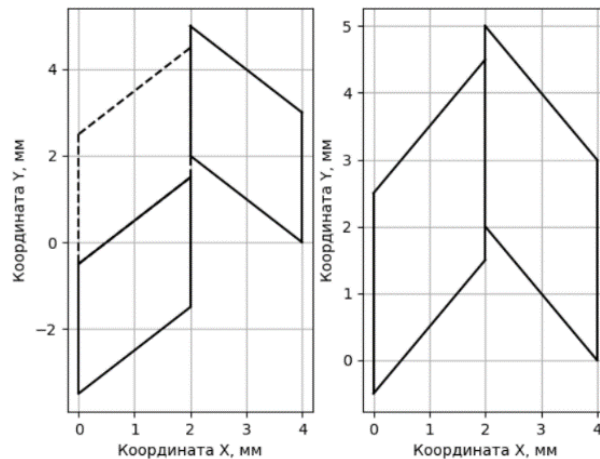


Рис. 4. Схема смены ячейки; слева – текущая ячейка до замены (обозначена пунктирными линиями), справа – после замены.

В случае достижения частицей границы ячейки проводится одно из следующих действий:

1. Граница ячейки – стенка. В этом случае величина скорости частицы разыгрывается по распределению Максвелла, направление движения определяется по вероятностному закону диффузного отражения.
2. Граница ячейки – входное или выходное сечение. В этом случае моделирование останавливается, и частице присваивается соответствующий статус.
3. Граница ячейки – граница соседней расчетной ячейки. В этом случае производится перемещение частицы в соседнюю ячейку.

Процесс моделирования повторяется до выхода частицы на входное/выходное сечение/превышения предела итераций.

Таким образом разработанный метод расчета позволяет провести моделирование перемещения частицы в проточной части ТМН. Описать процессы, происходящие при столкновении частицы со стенками и переносе частицы с одной ячейки на другую.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате применения разработанного метода расчета основных параметров ТМН были рассчитаны максимальное отношение давлений и K_{max} результирующая вероятность перехода молекул газа через межлопаточные каналы, имеющие различные геометрические параметры α и a/b при разных отношениях $c_1 = u/v_n$ скорости движения канала к наиболее вероятному значению тепловой скорости v_n , в предположении диффузного отражения молекул от поверхности лопаток или стенок.

Результаты расчета представлены на рис. 5 и 6.

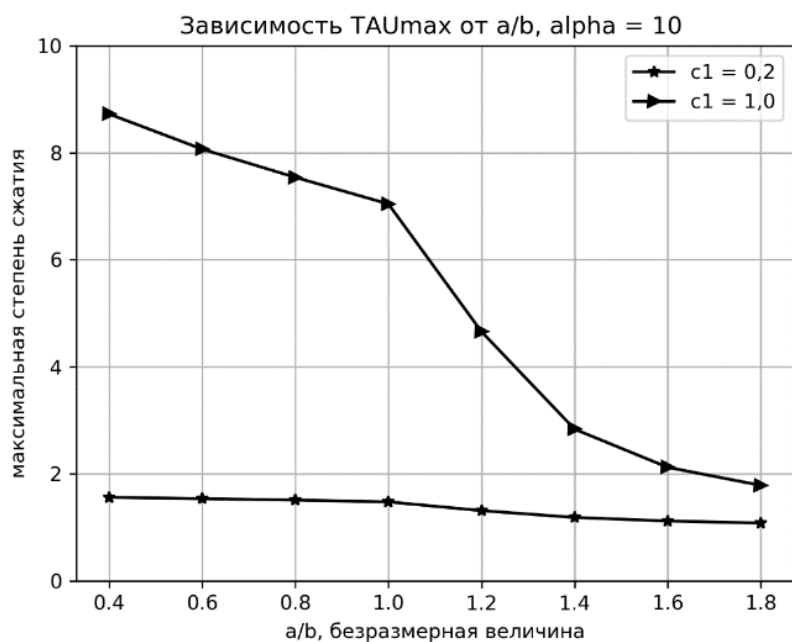


Рис. 5. Значения максимального отношения давлений, τ_{\max}

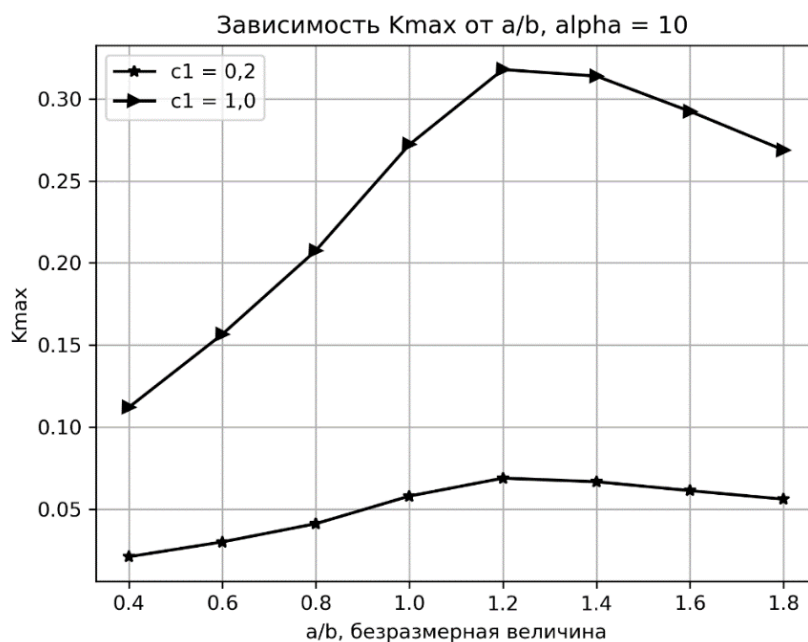


Рис. 6. Значения вероятностей перехода через межлопаточный канал, K_{\max}

ОБСУЖДЕНИЕ

Для верификации результатов, полученных при помощи разработанного метода расчета, было проведено сравнение рассчитанных данных с теоретическими данными [7]. Результаты представлены на рис. 7.

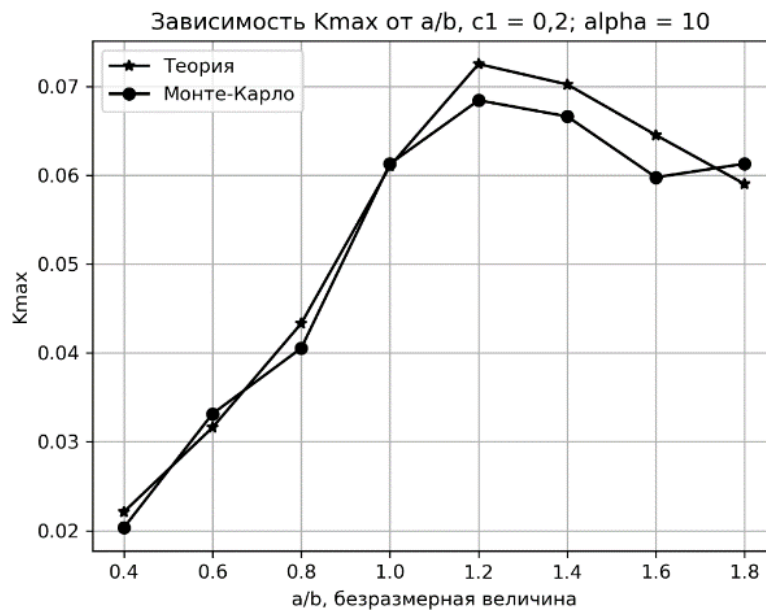


Рис. 7. Сравнение расчетных данных с теоретическими данными.

ВЫВОДЫ

Разработан алгоритм расчета параметров ТМН с комбинированной проточной частью с учетом разработанной математической модели.

Проведено статическое моделирование процесса переноса молекул газа через межлопаточный канал в молекулярном режиме течения газа.

Разработанный алгоритм будет применен при разработке метода расчета основных параметров ТМН, работающего при нарушении молекулярного режима течения газа в проточной части.

ЛИТЕРАТУРА

1. U S Gordeeva et al 2020 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 781 012010
2. U. S. Gordeeva, K. E. Demikhov, and A. A. Ochkov. "Specifics of the application of mechanical vacuum pumps in vacuum distillation units used in chemical and oil and gas industries." AIP Conference Proceedings. Vol. 2141. No. 1. AIP Publishing LLC, 2019.
3. Вакуумная техника. Справочник К.Е. Демихов, Ю.В. Панфилов, Н.К. Никулин и др. // М.: Машиностроение. 2009. 590 с.
4. N. Sengil Performance increase in turbomolecular pumps with curved type blades //Vacuum. 2012. Vol. 86. №. 11. 1764-1769 pp.
5. T. N. Schneider et al. Empirical and numerical calculations in two dimensions for predicting the performance of a single stage turbomolecular pump //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 1998. Vol. 16. №. 1. 175-180 pp.
6. E.V. Svichkar, N.K. Nikulin, K.E. Demikhov, Calculation method of pumping characteristics of high-vacuum system with turbomolecular vacuum pump, AIP Conference Proceedings 2007, edited by M. D. Furnish et al. (American Institute of Physics, Melville, NY, 2002), 030032 (2018).
7. E.V. Svichkar, N.K. Nikulin, V.S. Klyucharov, K.E. Demikhov Molecular-viscous vacuum pump (MVVP), AIP Conference Proceedings 1876, edited by M. D. Furnish et al. (American Institute of Physics, Melville, NY, 2002), 020058 (2017).
8. U. S. Gordeeva, K. E. Demikhov, and A. A. Ochkov. "Development of calculation method of main parameters of vacuum liquid transportation system." IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Vol. 387. 2018.

9. G. Scherer-Abreu, R.A. Abreu Numerical modelling of the molecular and transitional flow regimes in vacuum components //Vacuum. 1995. Vol. 46. №. 8-10. 863-866 pp.

10. S. Giors et al. Computational fluid dynamic model of a tapered Holweck vacuum pump operating in the viscous and transition regimes. I. Vacuum performance //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 2006. Vol. 24. №. 4. 1584-1591 pp.

11. V. I. Tokmantsev, V. D. Seleznev The direct jumping of molecules through the compression of gas centrifuge //Vacuum. 2014. Vol. 109. 349-353 pp.

12. R. Versluis et al. Numerical investigation of turbomolecular pumps using the direct simulation Monte Carlo method with moving surfaces //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 2009. Vol. 27. №. 3. 543-547 pp.

ЭВОЛЮЦИЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ПО СОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ ПРОГРЕВАЕМЫХ СВЕРХВЫСОКОВАКУУМНЫХ КОММУТАЦИОННЫХ УСТРОЙСТВ

THE EVOLUTION OF IDEAS FOR IMPROVING HEATED ULTRA-HIGH VACUUM SWITCHING DEVICES

А.Е.Вязовецкова, В.В.Вязовецков / aev241@yandex.ru, vyazovetskov@rambler.ru

A.E.Vyazovetskova, V.V.Vyazovetskov

ФГБУ "Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", г. Москва

Анализируются известные предложения по повышению качества сверхвысоковакуумных коммутационных разъёмных устройств. Основной тенденцией развития сверхвысоковакуумных разъёмных соединений принята концепция повышения вакуумной плотности узлов герметизации в процессе многократного термоциклирования. Обсуждаются модельные представления контактных взаимодействий в процессах герметизации и термоциклирования разъёмного соединения. Указываются конструктивные особенности выполнения рекомендуемых коммутационных устройств.

The well-known proposals for improving the quality of ultra-high vacuum switching disconnectable devices are analyzed. The main trend in the progress of ultra-high-vacuum detachable joints is the accepted concept of increasing the vacuum density of sealing units in the process of multiple thermal cycling. Model representations of contact interactions in the processes of sealing and thermal cycling of a detachable joint are discussed. The design features of the recommended switching devices are indicated.

Ключевые слова: *разъёмные соединения, сверхвысокий вакуум, контактные взаимодействия, герметизация, термоциклирование.*

Ключевые слова: Key words: *joints, ultra-high vacuum, contact interactions, sealing, multiple thermal cycling.*

Успешная эксплуатация вакуумных систем всегда определяется возможностью обеспечения герметичности коммутационных устройств (фланцевых соединений и клапанов). Наличие течи в сверхвысоковакуумной системе приводит к сорбции атмосферных газов на внутри камерных поверхностях с малой зависимостью от расположения и параметров средств откачки. Влияние сорбированного газа обязательно

проявляется на величину предельного вакуума и в резком повышении давления при энергетическом воздействии на камеру (поднятии тока заряженных частиц в ускорителях, в процессе образования плазменного шнура в термоядерных установках). Для сверхвысоковакуумных комплексов поиск и ликвидация появившегося натекания ведёт к большим временным и материальным затратам.

В современном справочнике [1, с.411] указывается, что соединения “conflat” удовлетворительны лишь до диаметров 12 дюймов. В качестве альтернативы для больших проходных сечений предлагается опробовать соединение типа Helicoflex с целью приобретения опыта до принятия окончательного решения об использовании в рамках крупного проекта [1, с.408, 411- 412]. В одной из последних публикаций [2] отмечена потеря герметичности соединения « conflat» с проходным сечением Ду 250 мм при нагружении вакуумпровода сравнительно небольшим моментом - 8 кН·м. Конструкция типа «Helicoflex» с проходным сечением Ду 528 мм имела повышенное значение потока натекания ($>1 \cdot 10^{-10}$ л·мбар/с). Была рекомендована известная деформационная схема с упругим С-образным уплотнителем, покрытым пластичным покрытием и установленным между полированными герметизирующими поверхностями фланцев [3, с.259].

Совершенствование конструкций фланцевых соединений проводилось в СССР с целью замены надёжных канавочно-клиновых соединений на более компактные устройства с меньшими усилиями герметизации [4-6]. О.К.Курбатов замечает, что ГОСТ 26526-85 на сверхвысоковакуумные разъёмные соединения типа «conflat» принят по технико-политическим соображениям [6, с.27]. Экспериментально установлено, что эти соединения с проходными размерами Ду 250 мм оказались ненадёжными в условиях термоциклирования [6, 7]. Исследование различных конструкций фланцевых соединений на герметичность в процессе термоциклирования показало, что более надёжными оказались соединения со встречными канавками [5 - 7]. Данные компактные устройства, разработанные для условных проходов не более 200 мм, были приняты в качестве стандарта НИИВТ имени С.А.Векшинского (СТП «Сверхвысоковакуумные фланцевые соединения»).

При малом наклоне герметизирующих поверхностей возможно сохранение некоторой плотности контакта при полном снятии внешнего усилия за счёт эффекта клина [8, с.153]. Усилие герметизации следует выбирать завышенным для выхода зависимости потока натекания от усилия герметизации на плато. Тогда при ползучести уплотнителя или поводках герметизирующих элементов запасённая энергия поддерживает вакуумно-плотное контактирование герметизирующих элементов [9 - 11].

Высокая чувствительность тонкой плёнки пластичного уплотнителя к малейшим перекосам герметизирующей поверхности, к радиальным рискам и другим дефектам на уплотняющей поверхности отмечалась в ранней обзорной работе [12, с.42]. Вакуумная плотность соединения снижается при попадании в зону герметизации частиц пыли [13] или в случае коробления герметизирующих поверхностей после термоциклирования соединения [14]. Изготовление и ремонт такой деформационной схемы требует высокоточного специализированного оборудования. Работоспособность таких клапанов с условными проходами Ду 400 мм и более является проблематичной. Поэтому большее внимание уделялось разработке узлов герметизации с толстым уплотнителем, выполняемых по традиционным технологиям.

Известны публикации, посвященные изучению зависимости величины потока натекания от усилия герметизации без выдачи конкретных рекомендаций выполнения устройств [15 - 18]. Большое влияние на вакуумную плотность герметизируемого соединения оказывают трудно контролируемые огрехи изготовления или поводок герметизирующих поверхностей, окисление уплотнителя, попадание пыли в зону герметизации, небрежность монтажа. Обосновать выбор рекомендуемых схем на основе анализа способности различных деформационных схем заполнять зазор между герметизирующими поверхностями возможно посредством теоретического анализа процесса деформации материалов.

Метод верхней оценки процесса деформации материалов основан на принципе наименьшего действия, описанного Пьером Мопертьюи и Леонардом Эйлером в середине 18 века для перемещения материальной точки. Деформационные потоки будут распространяться по области, в которой затраты на преодоление энергии связи вдоль будут минимальными. В отличие от исходного метода верхней оценки [19, 20] нами уточняются кинематические возможные поля скоростей перемещений следующими дополнениями [21]:

- постулируется принцип предпочтительного движения частиц (энергии), согласно которому перемещение материала на свободную поверхность обязательно произойдёт при достижении достаточный условий;
- рассеяние мощности на границе жестко пластичной зоны деформации определяется касательной и нормальной составляющих скоростей;
- расчёт потерь мощности потока скоростей учитывает не только потери по границам жёстких областей, но общую площадь деформированной зоны с задаваемой в ней скоростью.

Определение наиболее вероятного поля перемещения материала уплотнителя оценивалось минимизацией значений функционала J , рассчитываемого системой уравнений:

$$\begin{cases} \vec{\Pi}_{вх} l_{вх} = \sum_{kзеп}^g \vec{\Pi}_{kзеп} l_{kзеп} + \sum_{iзр}^n \vec{\Pi}_{iзр} l_{iзр} + \sum_{тсв}^q \vec{\Pi}_{тсв} l_{тсв} \\ J = \min_{1...m} \left\{ \sum_{i=1}^r \vec{V}_j \cdot S_i \right\}, \end{cases}$$

где $\vec{\Pi}_{вх}, \vec{\Pi}_{кзеп}, \vec{\Pi}_{iзр}, \vec{\Pi}_{тсв}$ - значения удельных потоков полей скоростей перемещения соответственно на границе входа в деформируемую область материала уплотнителя, через $kзеп$ герметизирующую поверхность, через $iзр$ внутреннюю граничную разрывную поверхность, на $тсв$ свободную поверхность;

$l_{вх}, l_{кзеп}, l_{iзр}, l_{тсв}$ - длины границ поверхности входа энергетического потока, к герметизирующей поверхности, i внутренней граничной разрывной поверхности, m свободной поверхности;

\vec{V}_j, S_j - скорость и площадь жёсткого перемещения материала в j треугольнике;

g, n, q – соответственно количество герметизирующих поверхностей, внутренних граничных разрывных поверхностей, свободных поверхностей через которые выходит перемещаемый материал.

m, r – числа вариантов кинематически возможных полей и количества жёстких блоков в каждом варианте

Величина поворота потока перемещаемого материала зависит от энергии связи элементарных ячеек, выраженной в величине напряжения сдвига, а также от направления и величины входящего энергетического потока. На рис.1 а представлен случай перемещения приповерхностного материала уплотнителя по нормали без достижения вакуумной плотности контакта герметизирующих поверхностей. Такая ситуация типична при большой энергии связи контактируемых твёрдых материалов. Другой случай перемещения входящего потока, но направлению близкого к нормали, возникает на некотором цикле герметизации соединения при увеличении зоны силового контакта. Тогда поворот энергетического потока вдоль приповерхностной области для касательного смещения поверхностного слоя становится более затратным по сравнению с его распространением по глубинному пространству материала уплотнителя. Вакуумная плотность соединения заметно не повышается, развивается объёмная деформация уплотнителя. Дальнейшее увеличение усилия приводит к ещё большему перемещению

энергетического потока в уплотнитель, не улучшая вакуумную плотность контакта. Приходится разбирать соединение и удалять отработанный слой уплотнителя.

Особенности перемещения поверхностного слоя толстого уплотнителя поясняются схемами на рис. 1, где большими вертикальными стрелками условно показано направление прикладываемого усилия и маленькими стрелками направление смещения поверхностного слоя уплотнителя.

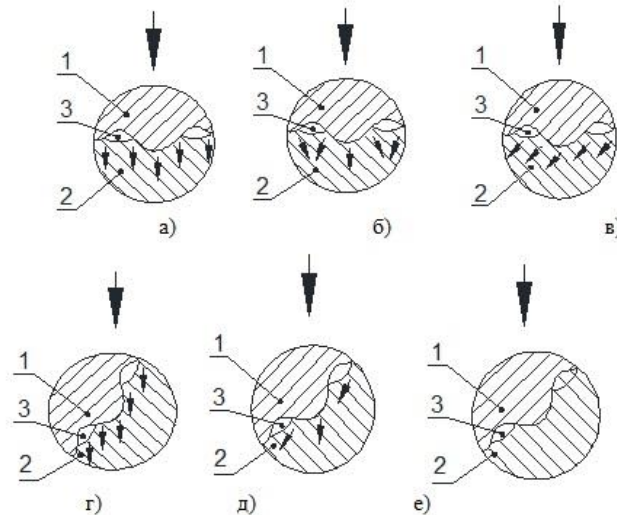


Рис.1. Схемы перемещения материала уплотнителя на микроучастках силового взаимодействия по плоской (а, б, в) и наклонной герметизирующей поверхности (г, д, е): 1-герметизирующий элемент, 2- пластичный уплотнитель, 3- зазор между герметизирующим элементом и уплотнителем.

Снижение энергии связи в материале уплотнителя способствует повороту перемещаемого в нём приповерхностного материала, показанному на рис.1б. Краевой эффект вынужденного касательного перемещения приповерхностного слоя пластичного уплотнителя наглядно демонстрировался на конференциях [10]. На рис. 1 в показано касательное перемещение поверхностного слоя пластичного уплотнителя, способствующее большей заполняемости зазоров между герметизирующими поверхностями.

При малом угле наклона герметизирующей поверхности и отсутствии силового противодействия подложки возможно касательная деформация поверхностных слоёв без достаточного заполнения зазоров между герметизирующими поверхностями. Именно такое взаимодействие описано в работе [8] и условно показано на рис. 1 г.

Более эффективным заполнением зазора между герметизирующими поверхностями является использование краевого эффекта для наклонной герметизирующей поверхности условно показанных на рис. 1 д. Радиальное взаимодействие герметизирующих поверхностей способно сохранять вакуумную плотность при снижении прикладываемых усилий герметизации.

Запирание края наклонного участка по его границам в наибольшей мере герметизирует соединение и препятствует перемещению уплотнителя [22, 23], что и отражено на рис. 1 е. Испытания на герметичность при комнатной температуре опытных образцов с проходными отверстиями Ду 10 - 250 мм выявили их высокую вакуумную плотность с величиной потока натекания, находящейся за порогом чувствительности теческателей ($< 10^{-11} \text{ м}^3\text{Па/с}$).

Для прогреваемых сверхвысоковакуумных клапанов с дистанционным управлением рекомендуется деформационная схема с «волочением» уплотнителя [24]. Высокая герметичность соединения и сохранение площади изменяемого герметизирующего контакта (исключением валика перед зоной взаимодействия)

осуществляется при выборе геометрических соотношений герметизирующих элементов, приведённых на рис.2.

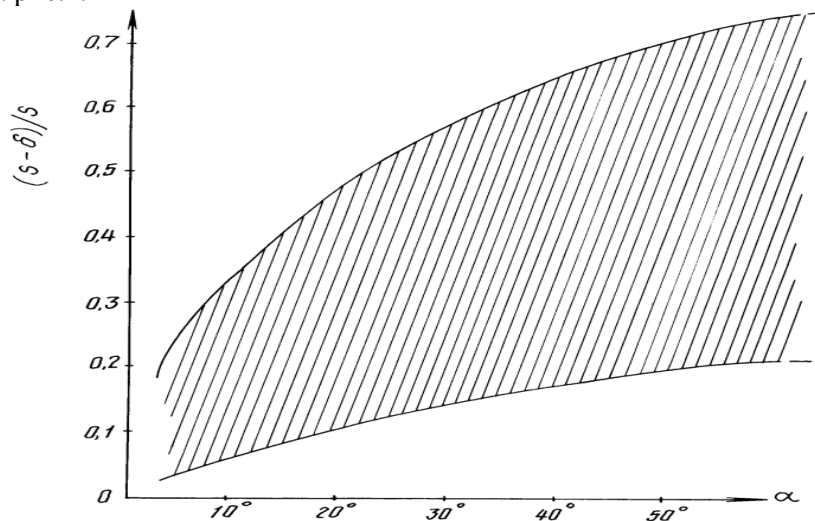


Рис.2. Рекомендуемая область выполнения герметизирующих элементов в деформационной схеме с волочением уплотнителя: α - угол наклона герметизирующей поверхности, s -первоначальная толщина кольцевого уплотнителя, b – толщина отработанного уплотнителя, $(s - b) / s$ – обжатие уплотнителя.

Испытания макетного образца Ду 46 мм с медным уплотнителем и углом наклона герметизирующей поверхности в 20° на герметичность при комнатной температуре показали его высокую вакуумную плотность при полном снятии внешнего усилия.

Настоятельно рекомендуется новый способ управления клапанами, повышающий надёжность герметизации, цикличности срабатывания и удобства контролирования проведения технологического процесса [25].

При разработке больших коммутационных устройств можно использовать уплотнитель, выполненный из термостойкого эластомера и покрытый со стороны вакуумной системы плёнкой индия или серебра. Вариант выполнения такого узла герметизации для малого проходного сечения показан в работе [26].

Проведённая работа позволила сделать следующие выводы:

1. Основным направлением совершенствования сверхвысоковакуумных коммутационных устройств выбрано поддержание их работоспособности в условиях многократного термоциклирования. Формализована природа отказа работоспособности прогреваемого разъёмного соединения. В качестве сравнительного критерия работоспособности устройства выбрана величина напряжения, необходимая для ухода материала уплотнителя из участка герметизации соединения.

2. Разработанный модифицированный метод верхней оценки деформации упруго-пластичного материала позволяет сравнивать условия контактных взаимодействий герметизирующей поверхностей различных деформационных схем.

3. Определены конструкции узлов герметизации, достаточные для устойчивого воспроизведения условий вакуумно-плотного взаимодействия герметизирующих элементов соединения в процессе его многократного термоциклирования. Сконструированы, изготовлены и успешно испытаны на герметичность при комнатной температуре опытные образцы с деформационными схемами для фланцевых и клапанных соединений.

4. Многолетнее отсутствие финансирования разработок нового поколения сверхвысоковакуумного коммутационного оборудования является характерным показателем наступившего времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. «Справочник по вакуумной технике и технологиям», под ред. Д.Хоффмана, Б. Сингха, Дж.Томаса Ш. Перевод с английского под редакцией В.А.Романько, С.Б.Нестерова. М. «ТЕХНОСФЕРА», 2011, – 736 с.
2. В.В.Анашин, А.А.Краснов, А.М.Семёнов, С.Р.Шарафеева «Вакуумно-плотные соединения для получения сверхвысокого вакуума в вакуумных системах ускорителей с широкоапертурными камерами», ПТЭ. 2019 № 5,134-135.
3. Дж.Фр.Уэстон «Техника сверхвысокого вакуума»,- М.- «Мир», 1988. -366 с.
4. А.С.Шувалов, Н.В.Бублик, А.В.Балицкий, Л.А.Филатовский «Высоковакуумные фланцевые соединения с серповидным уплотняющим профилем», ПТЭ, 1972,№ 4, с.174 – 175.
5. Л.А.Филатовский, А.С.Шувалов, О.К.Курбатов, С.Д.Васильченко «Новые малогабаритные сверхвысоковакуумные фланцевые соединения», Электронная техника, Серия ТОПО, 1982, вып.3 (112), с.62-64.
6. О.К.Курбатов «Физико-технические основы оптимизированных высоковакуумных магниторазрядных насосов, герметизирующих элементов и устройств для вакуумного технологического и аналитического оборудования электронной техники», Автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора технических наук, Москва, 2006.
7. А.С.Шувалов «Соединительные элементы сверхвысоковакуумных систем». Вакуумная техника и технология, 1994, т.4, № 4, с.2-25.
8. В.В.Вязовецков «Экспериментальные результаты исследования герметизации сферических пар». Межвузовский сборник «Электронное машиностроение, робототехника, технология ЭВП», М.1984 г., с.149-155.
9. В.В. Вязовецков «Коммутационные устройства с радиальной герметизацией», Тезисы докладов научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника», Гурзуф, 1999 г., с.35- 36.
10. А.Е.Вязовецкова, В.В.Вязовецков «Формирование вакуумной плотности в сверхвысоковакуумных прогреваемых разъёмных соединениях», материалы XIV международной научно-технической конференции, М. КВЦ «Сокольники», 2019, 16-17 апреля, с.69-73.
11. Д.Б.Зворыкин «Вопросы расчёта и конструирования цельнометаллических высоковакуумных систем и их элементов». Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук. НИИ МРТП, М.1955.
12. Б.С.Данилин «Металлические вакуумные установки. Пособие по курсу Основы электровакуумной технике.» Министерство высшего образования СССР. Всесоюзный заочный энергетический институт. Кафедра электровакуумной техники. М. 1958 . - 191с.
13. Kenjiro Obara, Tetsuys Abe, Yoshio Murarami, Masahiro Yamamoto, Masatsugu Shimizu, Kiyoshy Chiba and Kazuo Itoh “Development of All Metall Gate Valve for JT-60 Diagnostic Port (I), (II)”, Journal of the vacuum Society Japan, 1983 , V.26, N 5,p. 435-444.
14. В.В.Вязовецков, В.Л.Орлов, Н.И.Столяров «Выбор материала и испытания уплотнительных пар типа сталь-сталь для плоских затворов». Тезисы докладов научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника». Гурзуф 1994 г., с.156.
15. J.P. Boulloud, J. Schweitzer «Etude expérimental de joits métalliques pour ultra-vide», Vide, 1959, № 82.-Juillet-Août, pp.241-249.
16. Forrest O., Ratbun J. “Metal-to-Metal and Metal-Gasketed Seal for extreme environment applications”, Machine design, AUGUST 5, 1965, v. 37, N 18, p.158 - 168.
17. С.Н. Домрачёв, В.Я. Моисеев, Г.Л. Саксаганский «Конструирование разъёмных вакуумных соединений с металлическими уплотнителями.» Электронная техника, серия 4. Электровакуумные и газоразрядные приборы. 1975 г., с.67 – 74.
18. A.Rot “Sealing mechanisms in bakeable vacuum seals” The Journal of Vacuum Science & Technol. A1 (2), Apr-June 1983, p.211-219.

19. Hill R. On the State of Stress in a Plastic-Rigid Body at the Yield Point, Phil. Mag. 42, 1951, p.868.

20. Green A.P. A Theoretical Investigation of the Compression of a Ductile Material between Smooth Flat Dies, Phil. Mag.42, 1951, p.900.

21. А.Е.Вязовецкова, В.В.Вязовецков «Оценка герметизации деформационных схем разъемных цельнометаллических соединений модифицированным методом верхней оценки кинематических полей скоростей». /Материалы XX научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника». М.МИЭМ.2013, с.97 - 100.

22. А.Е.Вязовецкова, В.В.Вязовецков «Энергетические аспекты повышения надёжности герметизации сверхвысоковакуумных коммутационных устройств», материалы XII международной научно-технической конференции, М. КВЦ «Сокольники», 2017, 11-13 апреля, с.70-85.

23. Патент на изобретение RU № 2573 081 С2 «Канавочно-клиновое уплотнительное соединение» Авторы: А.Е.Вязовецкова, В.В. Вязовецков. Опубликовано: 20.01.2016 г. Бюл. № 26, 2916 г.

24. В.В.Вязовецков «Вопросы конструирования сверхвысоковакуумных клапанов с деформируемым уплотнителем». Межвузовский сборник «Электронное машиностроение, робототехника, технология ЭВП». М.1986г.,с. 81-86.

25. Патент на изобретение № 2348851 Российской Федерации «Способ дистанционного управлением клапаном варианты» / В.В. Вязовецков. – Опубликовано 10.03.2009 г., Бюл. № 7, 2009 г.

26. Г.А.Гусев «Высоковакуумные разъемные сочленения многократного использования», ПТЭ, № 2, 1974, с.169-170.

РАЗБИЕНИЕ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОБЕЗВОЖИВАНИЯ В ВАКУУМЕ НА РЯД ЭТАПОВ

SPLITTING THE PROCESS OF LOW-TEMPERATURE DEHYDRATION IN A VACUUM INTO A NUMBER OF STAGES

А.А. Галузин / galuzin1994@mail.ru

A.A. Galuzin

МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

В данной работе рассматривается технология и оборудование для низкотемпературного обезвоживания в вакууме (НОВ). Приведено описание автоматизированной установки НОВ. С целью повышения эффективности работы установки НОВ и уменьшения энергозатрат было предложено разбить процесс низкотемпературного обезвоживания в вакууме на 3 этапа.

This work discusses the technology and equipment for low-temperature dehydration in vacuum (LDV). The description of the automated equipment LDV is given. In order to increase the efficiency of the equipment LDV and reduce energy consumption, it is proposed to divide the process of low-temperature dehydration in vacuum into 3 stages.

Ключевые слова: обезвоживание, низкотемпературное обезвоживание, вакуумная сушка, технология НОВ, сушка, ИК нагрев, установка НОВ, выпарная установка, автоматизация, управление.

Keywords: dehydration, low-temperature dehydration, vacuum drying, LDV technology, evaporation, infrared heating, LDV equipment, evaporation equipment, automation, controlling.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема добычи продовольствия сопровождала человечество на протяжении всей многовековой истории. Тем не менее, со временем, человек понял, что важно не только добывать продукты питания, но и иметь возможность сохранять их на протяжении максимально возможного срока с минимальными потерями качества сырья. В процессе научной эволюции появились различные технологии, обеспечивающие хранение веществ растительного и животного происхождения в течение определенного времени. Одним из самых эффективных способов, позволяющих сохранять нативные свойства исходного продукта, является процесс обезвоживания органических веществ. Кроме того, сушка позволяет значительно снизить затраты на транспортирование и хранение сухих порошков, так как они занимают намного меньше места, чем исходные продукты [1].

Стоит отметить, что на сегодняшний день немаловажную роль играет и осложнившаяся экологическая ситуация во всем мире, которая требует особого внимания к процессам переработки и утилизации пищевых отходов. Следует обратить внимание, что такие экологические проблемы, как утилизация отходов, места их захоронения, были актуальны во все времена, но именно сегодня эти вопросы встали особенно остро, так как отходы подвергаются гниению, накапливаются в большом объеме, негативно влияя на окружающую среду. Важно отметить, что каждое промышленное предприятие в процессе своей работы загрязняет окружающий воздух. Если раньше предприятия могли ограничиться контролем границы санитарно-защитной зоны, то сегодня предприятия обязаны обеспечить экологическую и санитарно-эпидемиологическую безопасность своего производства. Для минимизации загрязнений применяются различные технологические решения: катализаторы, фильтры, изменение технологического процесса

и т.п. [2]. Существующие на сегодняшний день технологии не могут в полной мере обеспечить такую защиту. Помимо этого, в настоящее время актуальна проблема утилизации отходов при создании автономных систем жизнеобеспечения человека (в космическом пространстве, подводных лодках и пр.) [3].

Вакуумная сушка, а именно низкотемпературное обезвоживание в вакууме, является наиболее высокотехнологичным, эффективным, экономически выгодным и экологически чистым методом сушки, способным решить все описанные выше проблемы. Низкотемпературное обезвоживание, применимо к сушке продуктов питания (овощей, ягод, фруктов), медицинских препаратов, переработке куриного и свиного пометов, отходов спиртопроизводства, сахарного производства, шламов сточных вод. Кроме того, следует отметить, что метод НОВ позволяет осуществить обезвоживание пищевых продуктов и переработку отходов сельскохозяйственных производств в ценные продукты с сохранением витаминов, аминокислот и других полезных составляющих исходного материала [4-8].

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ УСТАНОВКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОБЕЗВОЖИВАНИЯ В ВАКУУМЕ

Процесс вакуумной сушки заключается в удалении определенного количества воды из общей массы продукта за счет испарения в условиях низкого вакуума.

Отметим, что первоначальная влажность отходов сельского хозяйства или шламов сточных вод, как правило, составляет до 99 % от общей массы. Проблема заключается в экологически чистой и эффективной утилизации таких отходов. Если же речь идет о получении различного рода питательных порошков (из растительной пасты, полученной из натуральных фруктов, овощей, первоначальной влажностью от 65 % до 95 %), то основная задача заключается именно в сохранении полезных свойств исходного сырья. При этом, важными факторами являются экономически выгодная эффективность установки, экологическая чистота производства и высокая производительность установки.

Все эти проблемы решает автоматизированная установка низкотемпературного обезвоживания в вакууме (НОВ). В основе конструкции и принципа действия установки НОВ лежит технология низкотемпературного обезвоживания в вакууме.

Низкотемпературное обезвоживание в вакууме – безотходная, энергосберегающая и экологически чистая технология, в процессе которой происходит испарение воды из исходного сырья при давлении ниже атмосферного в технологическом объеме (без контакта с окружающей средой) и при температурах в диапазоне 30...80 °С, что обеспечивает сохранение полезных свойств исходного вещества и уничтожение возможных живых клеток организмов, присутствующих в обрабатываемом продукте. Выходной продукт включает: сухой остаток (влажностью до 10 %), чистую воду (конденсат) и незначительный экологически безопасный выхлоп (рис.1) [3, 5-8].

Основные требования к установке и обезвоживаемым продуктам:

- производительность: 10 т/сутки;
- характер рабочего процесса – непрерывный;
- рабочая температура процесса – не более 100 °С;
- безотходность технологического процесса;
- потери питательных веществ в сухом продукте – не более 10 %.
- максимальная допустимая влажность исходного сырья – 99 %;
- время работы установки: не более 14-16 ч/сутки;
- влажность готового продукта – 12-14 %.

В установке предусмотрен нагрев обрабатываемого продукта с помощью горячей воды, получаемой от внешнего источника.

Система транспортировки продукта по теплообменнику внутри технологической камеры предусматривает различные способы его перемещения и перемешивания. Продукт может ворошиться на месте и перемещаться на шаг транспортирования. Режим транспортирования с ворошением управляется автоматически, при этом такт локальных

перемещений и число тактов ворошения в цикле перемещения задается с помощью интерфейса оператора.

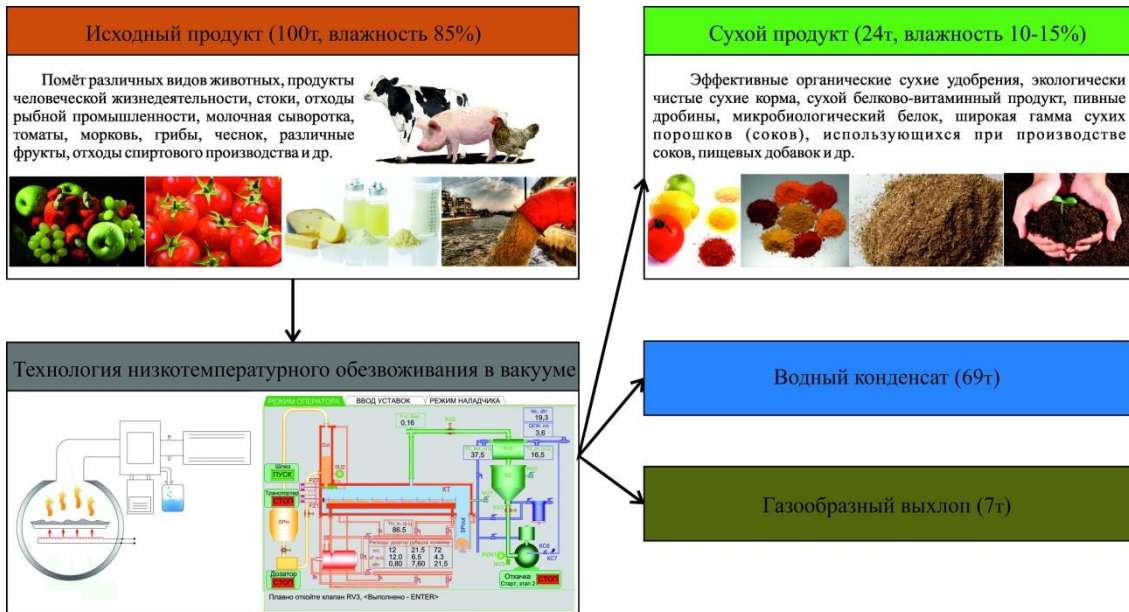


Рис. 1. Функциональная схема технологии низкотемпературного обезвоживания в вакууме.

Комплексная принципиальная схема установки НОВ представлена на рис. 2.

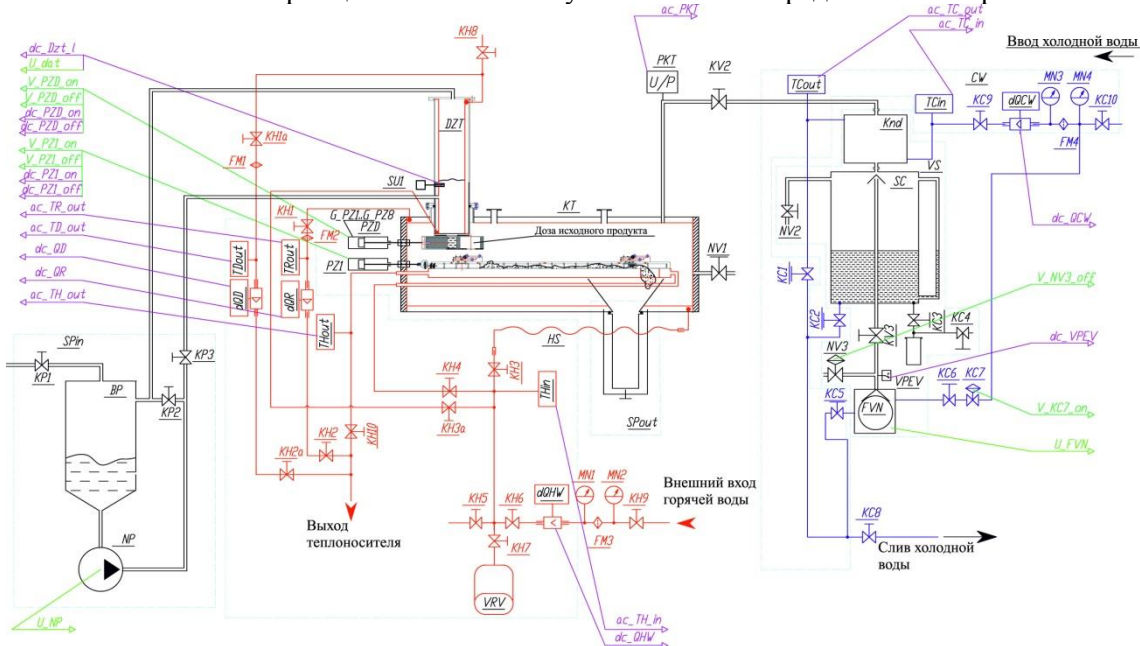


Рис. 2. Комплексная принципиальная схема установки НОВ.

Продукт из приемного бункера *Bp* насосом *NZ* подается в дозатор *Dzt*, из которого с помощью загрузочного шлюза, приводимого в действие пневмоцилиндром дозатора *PZD*, попадает в камеру технологическую *KT*.

В камере *KT* размещен теплообменник из полого алюминиевого профиля. Над ним расположен скребковый транспортер, приводимый в действие пневмоцилиндром *PZI*. Скребковый транспортер способен передвигать продукт на шаг транспортирования, либо ворошить его на месте перемещениями, меньшими, чем шаг транспортирования. При этом

продукт нагревается от алюминиевого профиля, во внутренней полости которого циркулирует горячая вода, либо отработанный пар из турбогенератора.

Нагрев продукта от теплообменника и откачка камеры технологической вакуумным насосом *FVN* приводят к интенсивному испарению содержащейся в продукте влаги. Дойдя до конца теплообменника, продукт выгружается в приемную емкость, которая при ее заполнении снимается и заменяется пустой, либо оперативно выгружается [3].

В установке НОВ предусмотрена система электропитания и автоматического управления. Система автоматического управления предназначена для управления исполнительными механизмами установки с рабочего места оператора, автоматического управления процессами, отображения их состояния на мнемосхеме, сбора данных, сохранения истории процесса. Система электропитания воспринимает управляющие сигналы системы автоматического управления и по ним коммутирует соответствующие электропоток. Обе системы смонтированы внутри шкафа управления.

Программное обеспечение установкой НОВ работает в составе управляющей сети, состоящей из компьютера рабочего места оператора (КРМО) и контроллера PLC, объединенных сетью на основе канала RS-485 (допускается замена на RS-232) или Ethernet.

Управление установкой при выходе на стационарный режим осуществляется с помощью интерфейса оператора. На мониторе отображается состояние ее подсистем и элементов. Оператор запускает процессы откачки, нагрева, подачи и транспортирования продукта, вручную по подсказке с монитора коммутируя клапана и включая насосы. Он имеет возможность задавать уставки на основные параметры реализуемых процессов, активизировать их и далее они выполняются автоматически. Ручной режим управления позволяет реализовывать нетиповые режимы и устранять нештатные ситуации.

МНОГОЭТАПНОСТЬ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОБЕЗВОЖИВАНИЯ В ВАКУУМЕ

Для отработки технологии низкотемпературного обезвоживания в вакууме на автоматизированной установке НОВ неоднократно проводили ряд экспериментов, где в качестве исходного продукта были использованы растительные пасты на основе томатов, яблок, винограда. В экспериментах использовались разные температурные режимы. Обезвоживание происходило при температурах в диапазоне 55...70 °С и вакууме с давлением 0,88 атм. Именно в этом температурном диапазоне следует проводить обезвоживание органических веществ при высоких требованиях к качеству и пищевой ценности готового продукта [3, 8-10].

Известно, что уменьшение содержащейся в исходном продукте влаги от 99 % до 12-14 % – это очень энергозатратное выпаривание. Много времени и энергии уходит на то, чтобы нагреть продукт до температуры кипения и выпарить первые 10 % влаги. Кроме того, интенсивность испарения, при движении продукта в конце транспортера, уменьшается. Это приводит к тому, что не всегда удается высушить продукт до 12-14 % влажности.

Для повышения эффективности работы установки НОВ и для уменьшения энергозатрат необходимо разбить процесс низкотемпературного обезвоживания в вакууме на ряд этапов.

1 этап – Предварительный нагрев обезвоживаемого продукта

На первом этапе, для предварительного нагрева исходного продукта, необходимо использовать выпарную вакуумную установку с внутренним или вынесенным нагревом (рис.3). Использование такой установки позволит не только нагреть исходный продукт, но и выпарить около 10-15 % влаги обрабатываемого вещества.

Исходный продукт влажностью до 99 % загружается в вакуумный бак, где нагрев от теплообменника и откачка камеры вакуумным насосом приводят к испарению влаги, содержащейся в продукте. Однако, несмотря на то, что исходный продукт должен обладать высокой влажностью, в нем все равно могут образовываться какие-то комочки, которые будут забивать трубы и значительно замедлять процесс обезвоживания. Решение данной проблемы

– применение диспергирования. Диспергирование – это тонкое измельчение, дробление твёрдых тел или жидкостей до образования веществ однородной массы (без комочков). При диспергировании твёрдых тел происходит их механическое разрушение.

Выпаренный продукт оседает внизу бака, скапливается и выбрасывается через шлюз на вход диспергатора. Благодаря такому решению продукт на выходе из выпарной вакуумной установки будет диспергированным (однородным) и частично обезвоженным, что значительно повысит эффективность дальнейшего его использования на следующем этапе сушки.

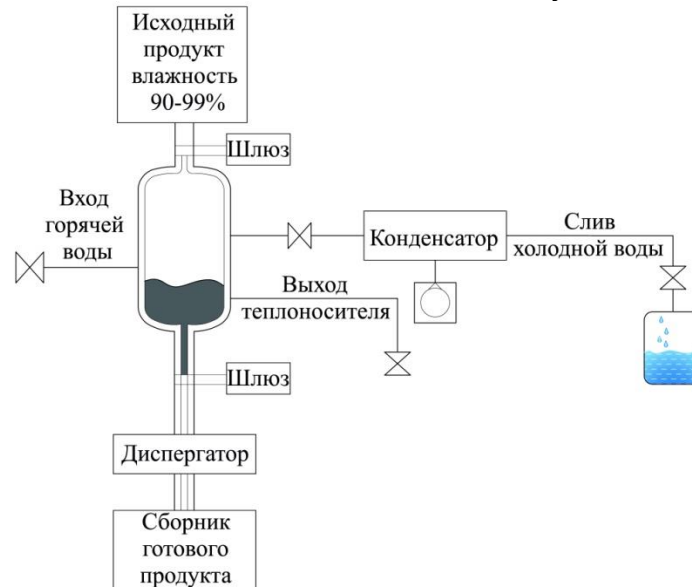


Рис. 3. Функциональная схема выпарной вакуумной установки.

Преимущества использования выпарной вакуумной установки:

- значительная экономия энергозатрат всего процесса обезвоживания;
- относительная простота конструкции;
- после прохода продукта через выпарную вакуумную установку остается только сушка, а не выпаривание.

2 этап – Интенсивное испарение.

На втором этапе, предварительно нагретый и выпаренный продукт влажностью 85-90 % попадает в автоматизированную установку низкотемпературного обезвоживания в вакууме (рис.4), где происходит интенсивное испарение влаги, содержащейся в обрабатываемом веществе.

Продукт, пройдя примерно 3/4 пути по транспортеру, высушивается до 25-30 % влажности, а далее начинается уже 3 этап – досушка. Важно отметить, что 2 и 3 этап осуществляются в автоматизированной установке НОВ.



Рис. 4. Внешний вид автоматизированной установки НОВ.

3 этап – Досушка продукта с помощью ИК нагревателей.

Теплопроводность обезвоживаемого продукта, в конце его движения по транспортеру, очень низкая, поэтому процесс испарения происходит уже не столь интенсивно, как на 2 этапе сушки. С целью увеличения интенсивности процесса испарения, **на 3 этапе обезвоживания** необходимо использовать инфракрасный нагрев в вакууме для досушки продукта до требуемых 12-14 % влажности.

Инфракрасное излучение твердых тел обусловлено возбуждением молекул и атомов тела вследствие их теплового движения. Инфракрасные нагреватели устанавливаются в верхней части вакуумной камеры ближе к концу предполагаемого движения продукта (рис.5). Короткие волны проникают глубоко в пищевые продукты не на несколько миллиметров, а до нескольких сантиметров, позволяя высушивать остатки влаги, содержащейся в обрабатываемом продукте, и сохранить все нативные свойства исходного вещества [1]. Максимальное воздействие на молекулярную структуру обеспечивает большая глубина проникновения.

Управление работой инфракрасных нагревателей осуществляется с помощью интерфейса оператора. На мониторе оператора можно настроить работу ИК нагревателей как в автоматическом, так и в ручном режиме, а световая индикация покажет какой именно режим управления включен. После того, как осуществлен перевод в ручной режим, в окне интерфейса оператора появятся кнопки для перехода на окно управления инфракрасными нагревателями, а также появится возможность включения/выключения каждого нагревателя вручную.



1. ИК нагреватели
2. Обрабатываемый продукт
3. Поток паров воды
4. Вакуумная камера
5. Теплопоток
6. Теплоноситель (горячая вода)

Рис. 5. Инфракрасные нагреватели в установке НОВ.

Таким образом, процесс низкотемпературного обезвоживания в вакууме необходимо разбить на следующие 3 этапа (рис.6):

1. Предварительный нагрев обезвоживаемого продукта.
2. Интенсивное испарение в установке НОВ.
3. Досушка продукта с помощью ИК нагревателей.

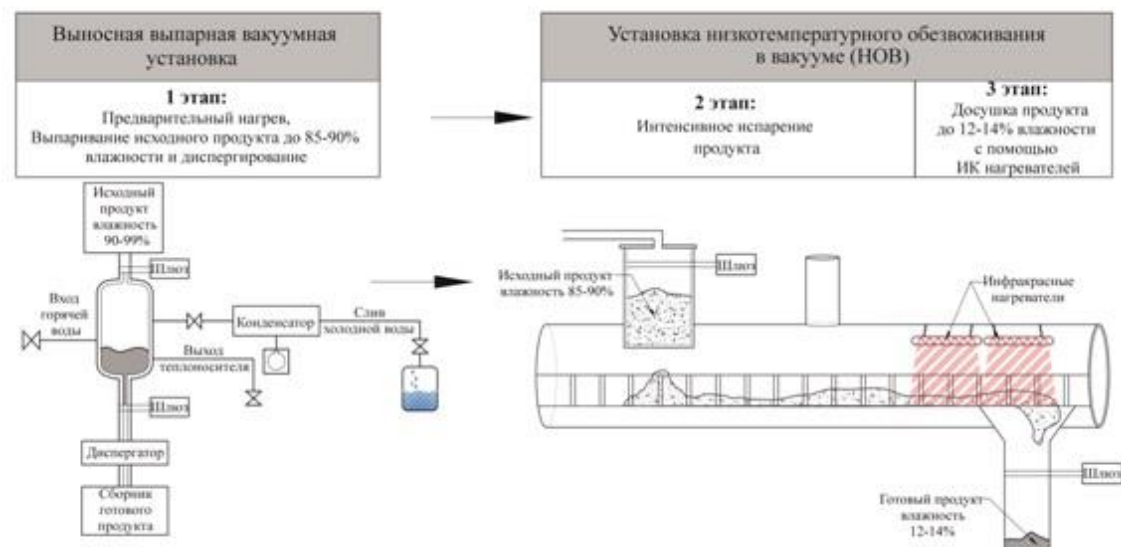


Рис. 6. Многоэтапность низкотемпературного обезвоживания в вакууме.

ВЫВОДЫ

В заключении следует подчеркнуть, что технология низкотемпературного обезвоживания в вакууме – это экологически чистый и высокотехнологический способ переработки пищевых отходов, но для внедрения данной технологии в современное производство, необходимо значительно увеличить эффективность процесса обезвоживания с целью обеспечения энергоемкости.

Следует отметить, что в данной работе, с целью повышения эффективности работы установки НОВ и уменьшения энергозатрат, было предложено разбить процесс низкотемпературного обезвоживания в вакууме на 3 этапа. Предложенная идея была внедрена в работу автоматизированной установки НОВ и первые эксперименты показали,

что время обезвоживания значительно сократилось, а значит, повысилась и производительность установки. Кроме того, включение в работу инфракрасных нагревателей позволило увеличить интенсивность испарения в конце теплообменника и, следовательно, досушить обрабатываемые продукты до требуемых 12-14 % влажности. Система автоматического управления, используемая в работе установки НОВ, обеспечивает запуск и остановку всех необходимых процессов, автоматически управляет запущенными процессами в реальном времени и передает на интерфейс оператора информацию о состоянии установки, тем самым существенно повышая эффективность технологии НОВ.

В данный момент продолжают эксперименты, результаты которых помогут наиболее точно оценить эффективность применения рассмотренной технологии НОВ. Подробное описание проведенных экспериментов по сушке пищевых отходов, с применением разбиения процесса низкотемпературного обезвоживания в вакууме на 3 этапа, будет предложено в следующих научных статьях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ратникова Л.Б., Влощинский П.Е., Широченко Г.И. и др. Вакуумная инфракрасная сушка – технология щадящей переработки растительного и животного сырья // Вестн. Сибир. университета потребительской кооперации. – 2012. – № 1(2). – С. 96–101.
2. Галузин А.А. Программно-технический комплекс для телемеханизации, управления и диагностики неэлектрифицированных технологических объектов/ А.А. Галузин // Нефть. Газ. Инновации.. – 2019. – №12. – С. 68-72.
3. Галузин А.А. Исследование процесса низкотемпературного обезвоживания в вакууме / А.А. Галузин // Политехнический молодежный журнал МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2019. – №9 (38).
4. Sagar V.R., Kumar P.S. Recent advances in drying and dehydration of fruits and vegetables: a review. J. Food Sci. Technol., 2010, vol. 47, no. 1, pp. 15–26. DOI: 10.1007/s13197-010-0010-8 URL: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs13197-010-0010-8>
5. Веселова, Е.Л. Определение закономерностей обезвоживания в вакууме и разработку структуры автоматизированного оборудования [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.13.07 / Веселова Екатерина Львовна. – М. – 1998. – 128 с. – Библиогр.: с. 121-127.
6. Ковалев Л. К. Низкотемпературное обезвоживание органических веществ большой влажности в вакууме. // Справочник. Инженерный журнал. – М.: Машиностроение. № 1. – 1997. – с. 61-62.
7. Веселова Е. Л. Обезвоживание в вакууме. Физика технологии. Применение. // Справочник. Инженерный журнал. – М.: Машиностроение. № 1. 1998. – с. 18-20.
8. Ковалева, Н.Л. Разработка и исследование процесса и оборудования низкотемпературного испарения влажосодержащих веществ в вакууме [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.27.06 / Ковалева Наталья Львовна. – М., 2004. – 164 с.
9. Галузин А.А. Исследование процессов испарения и конденсации в автоматизированной установке низкотемпературного обезвоживания в вакууме / А.А. Галузин // Наноиндустрия.. – 2020. – С. 312-321.
10. Nadi F., Tzempelikos D. Vacuum drying of apples (cv. Golden Delicious): drying characteristics, thermodynamic properties, and mass transfer parameters. Heat Mass Transfer, 2018, vol. 54, no. 7, pp. 1853–1866. DOI: 10.1007/s00231-018-2279-5

ПРИМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОРОШКОВ И ПЛАЗМЕННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

PLASMA TECHNOLOGIES FOR PRODUCING FUNCTIONAL TEXTILE MATERIALS

Э.Ф.Вознесенский¹ / howrip@mail.ru
Ю.А.Тимошина¹ / ybuki@mail.ru
И.С.Мифтахов¹ / fortmayn@mail.ru
А.В.Трофимов¹ / m_storm.zip@mail.ru
Я.О. Желонкин² / zhelonkin.ya@gmail.com

E.F.Voznesensky, Y.A.Timoshina, I.S.Miftakhov, A.V.Trofimov, Y.O. Zhelonkin.

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет

²ООО «Ферри Ватт»

Экспериментально установлена возможность получения антибактериальных трикотажных материалов, стеклоткани с регулируемой смачиваемостью, световозвращающих текстильных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

The possibility of producing antibacterial knitted materials, glass fabric with controlled wettability, retroreflective textile materials with improved performance characteristics is established experimentally.

Ключевые слова: антибактериальные трикотажные материалы, стеклоткани, световозвращающие текстильные материалы

Key words: antibacterial knitted materials, glass fabric, retroreflective textile materials.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для функционализации текстильных материалов используются различные методы модификации их поверхности. Для получения антибактериального текстиля широко применяют препараты на основе наночастиц металлов, в том числе наночастиц серебра, обладающих антибактериальной активностью по отношению ко многим видам микроорганизмов. Нанесение на текстильные волокна неорганических наночастиц позволяет создать функциональный рельеф на их поверхности, обеспечивающий получение материалов с повышенными адгезионными свойствами и регулируемой смачиваемостью. А получение современных световозвращающих текстильных материалов основано на диффузном рассеянии света на дисперсном оптическом наполнителе, в качестве которого обычно применяют микрошарики из стекла (МСШ), закрепленные на поверхности текстиля в слое светоотражающего полимерного связующего.

При нанесении функциональных модификаторов немаловажным остается выбор методов их нанесения и закрепления, а также подготовки поверхности текстильных волокон. В настоящее время предпочтение отдается применению экологичных и ресурсоэффективных подходов в получении функциональных материалов, одним из которых является модификация высокочастотной (ВЧ) плазмой пониженного давления. Обработка материалов ВЧ плазмой пониженного давления позволяет регулировать поверхностные свойства, направленно изменять адгезионные, сорбционные, оптические, физические и механические свойства модифицируемых материалов [1–3].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Оценку результатов модификации текстильных материалов функциональными наполнителями с применением ВЧ плазмы пониженного давления проводили по значениям показателей капиллярности (ГОСТ 29104.11–91), краевого угла смачивания, коэффициента световозвращения (ГОСТ Р 12.4.026-2001), зоны задержки роста микроорганизмов вокруг образца (диффузионный метод бумажных дисков).

В исследованиях использовали следующее аналитическое оборудование: прибор Kruss Easy Drop DSA 20E, конфокальный лазерный сканирующий микроскоп (КЛСМ) Olympus OLS Lext 4100, ретрорефлектометр Zehntner ZRS 6060.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для установления закономерностей воздействия параметров высокочастотной емкостной (ВЧЕ) плазмы пониженного давления на свойства трикотажных полипропиленовых (ПП) материалов при их обработке варьировали: мощность разряда $Wp = 0.4–2.2$ кВт; время обработки $\tau = 60–600$ с; давление в рабочей камере $P = 10–30$ Па; расход плазмообразующего газа $G = 0.01–0.04$ г/с; плазмообразующий газ – воздух. Значения краевого угла смачивания трикотажных материалов до и после ВЧЕ плазменной модификации представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Изменение показателей краевого угла смачивания поверхности трикотажного материала до и после ВЧЕ плазменной модификации

| Образец | Плазмообразующая среда | Угол смачивания (θ), град. |
|------------------|------------------------|-------------------------------------|
| контрольный | – | 109 |
| модифицированный | воздух | 49 |

После ВЧЕ плазменной модификации образцов наблюдается уменьшение значения краевого угла смачивания на 55% по сравнению с контрольным образцом, что позволяет произвести эффективную пропитку трикотажных полотен антибактериальным препаратом на основе наночастиц серебра. Пропитку образцов осуществляли водным коллоидным раствором с концентрацией наночастиц серебра 0.028 г/дм³, температура раствора – 22°C , время пропитки – 20 мин.

Для устойчивого закрепления наночастиц серебра в поверхностном слое нетканого материала предложен следующий режим ВЧЕ плазменной обработки: $Wp = 1.4$ кВт, $t = 180$ с, $P = 30$ Па, $G = 0.04$ г/с, плазмообразующая среда – смесь газов аргон/пропан-бутан в соотношении 70/30. Повторная ВЧЕ плазменная обработка трикотажных материалов способствует закреплению наночастиц серебра в поверхностном слое модифицируемых материалов и получению текстиля с устойчивыми антибактериальными свойствами [4].

Результаты оценки антибактериальной активности полученных трикотажных материалов представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Антибактериальная активность трикотажных материалов до и после их модификации наночастицами серебра с применением ВЧЕ плазменной обработки

| Тест-культура | Зона задержки роста микроорганизмов, мм | |
|-------------------|---|--------------------------|
| | исходный образец | модифицированный образец |
| Bacillus subtilis | 0,0 | 23,0 |
| Ps. aeruginosa | 0,0 | 22,0 |
| S. aureus | 0,0 | 22,0 |
| Candida albicans | 0,0 | 30,0 |
| Escherichia coli | 0,0 | 24,0 |

Проведенные исследования на модельных тест-культурах позволяют утверждать, что полученные трикотажные материалы, модифицированные наночастицами серебра, обладают антибактериальными свойствами по отношению к патогенной микрофлоре, и могут применяться для изготовления термобелья и одежды для активного отдыха.

Для получения текстиля с регулируемой смачиваемостью использовали стекловолоконистый материал, на который наносили наночастицы SiO₂ в соответствии с методикой, описанной в источнике [5]. Для устранения поверхностных дефектов и повышения адгезионного взаимодействия волокон с наночастицами производили предварительную высокочастотную индукционную (ВЧИ) плазменную обработку стеклоткани. Режим предварительной ВЧИ плазменной обработки: сила тока на аноде генераторной лампы $I_a = 2.5$ А, высота установки образца над срезом плазмотрона $h = 30$ мм; $\tau = 300$ с, $P = 60-90$ Па, $G = 0.06$ г/с, плазмообразующая среда – аргон. Нанесение наночастиц SiO₂ осуществляли в условиях ВЧИ плазмы в следующем режиме: $I_a = 1.6$ А, $h = 30$ мм; $\tau = 60$ с, $P = 55$ Па, $G = 0.06$ г/с, расход наночастиц SiO₂ $G_{nano} = 0.5$ г/с, плазмообразующая среда – аргон.

Полученный микрорельеф на поверхности стеклоткани с применением ВЧИ плазменной обработки оценивался методом КЛСМ (рис. 1).

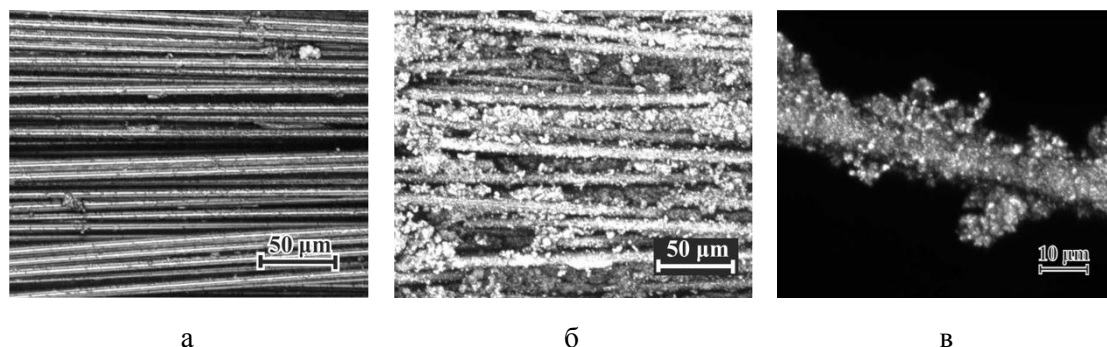


Рис. 1. КЛСМ-изображения поверхности стеклотекстильного образца: а – до модификации; б, в – после модификации.

Влияние модификации стеклоткани наночастицами SiO₂ с применением ВЧИ плазменной обработки на показатели смачиваемости представлено в таблице 3.

Таблица 3.

Влияние модификации стеклоткани наночастицами SiO₂ с применением ВЧИ плазменной обработки на показатели смачиваемости

| Образец | Значение показателя капиллярности, мм | Время подъема жидкости, с |
|------------------|---------------------------------------|---------------------------|
| контрольный | 52 | 1500 |
| модифицированный | 148 | 15 |

При нанесении наночастиц SiO₂ в условиях ВЧИ плазмы пониженного давления с предварительной плазменной обработкой стеклоткани достигается формирование развитого функционального рельефа, а модифицированный стеклотекстиль обладает повышенными показателями смачиваемости. Полученные материалы могут быть использованы для создания изоляционных материалов с управляемой смачиваемостью и композиционных материалов с улучшенными адгезионными свойствами.

Для исследования влияния применения ВЧИ плазменной модификации оптического наполнителя (МСШ) на получение световозвращающих текстильных материалов испытаниям подвергались текстильные полиэфирные (ПЭФ) ленты, полученные по экспериментальной методике [6], на основе МСШ до и после ВЧИ

плазменной модификации в режиме: $G = 0.05$ г/с; $Wp = 1.6$ кВт; $P = 40$ Па; $G_{МСШ} = 1$ г/с. Результаты оценки коэффициента световозвращения представлены в таблице 4.

Таблица 4.
Значения коэффициента световозвращения образцов светоотражающих текстильных материалов, кд/(лк·м²)

| Образец | Углы исследования | | |
|--------------------------------|-------------------|-----|-------|
| | 20' | 1° | 1°30' |
| на основе исходных МСШ | 4,9 | 2,7 | 1,9 |
| на основе модифицированных МСШ | 5,6 | 3 | 2,3 |

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности ВЧИ плазменной модификации МСШ для улучшения эксплуатационных свойств световозвращающих текстильных материалов, увеличение коэффициента световозвращения материалов на основе модифицированных МСШ на 0,3–0,7 кд/(лк·м²) составляет 14,3%, 11% и 21% для углов 20', 1° и 1°30', соответственно, относительно образцов световозвращающих текстильных материалов на основе исходных МСШ.

ОБСУЖДЕНИЕ

Применение предварительной ВЧЕ плазменной модификации для получения текстильных материалов с антибактериальными свойствами обеспечивает эффективную пропитку волокнистых материалов антибактериальным препаратом за счет очистки поверхности волокон и их активации вследствие окисления поверхностных слоев в плазмообразующей среде воздуха. Повторная плазменная обработка приводит к дополнительному закреплению наночастиц на поверхности материала за счет ионной бомбардировки и физической адсорбции наночастиц серебра в приповерхностных слоях, а также взаимодействию компонентов плазмообразующей среды пропан-бутана со свободными радикалами в поверхностном слое волокнообразующих полимеров.

Использование предварительной ВЧИ плазменной обработки для получения материалов с регулируемой смачиваемостью приводит к устранению поверхностных дефектов и повышению адгезионного взаимодействия стекловолокон с наночастицами диоксида кремния. Нанесение наночастиц в условиях ВЧИ плазмы пониженного давления позволяет получать стекловолокнистые материалы с устойчиво закрепленным модификатором на поверхности материала.

В процессах получения световозвращающих материалов ВЧИ плазменная модификация приводит к очистке поверхности МСШ от органических аппретов, технологических примесей, загрязнений, а также к сглаживанию микрорельефа МСШ. Процессы модификации МСШ связаны с физико-химическими процессами при ВЧИ-плазменной обработке, среди которых наиболее значимыми являются процессы ионной бомбардировки и рекомбинация ионов.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что ВЧ плазменная модификация является перспективным методом в процессах получения текстильных материалов с различными функциональными свойствами. Полученные материалы могут быть использованы для производства одежды повышенной комфортности с антибактериальными свойствами, создания технических текстильных материалов с регулируемой смачиваемостью, получению световозвращающих сигнальных элементов для одежды специального назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Modification of synthetic fibrous materials and products by non-equilibrium low-temperature plasma. Theory, models, methods. Sergeeva E.A., Zheltukhin V.S., Abdullin I.Sh // KSTU, 2011, 252 p.
2. Modification of nanolayers in radio-frequency plasma of low pressure. Abdullin I.Sh., Zheltukhin V.S., Sagbiev I.R., Shaekhov M.F. // KSTU, 2007, 356 p.
3. Modification of Textile Materials with Nanoparticles Using Low-Pressure High-Frequency Plasma. Timoshina Y.A., Trofimov A.V., Miftakhov I.S., Voznesensky E.F. // Nanotechnologies in Russia, 2018, 13, p. 561-564
4. Modification of surface of textile materials with silver nanoparticles in the radio-frequency induction plasma discharge of low pressure. Timoshina Y.A., Voznesensky E.F., Tskhay E.S., Sysoev V.A., Krasina I.V., Kulevtsov G.N. // Journal of Physics: Conference Series, 2019, 1328, p. 012083.
5. Creation of relief coatings on the surface of silicate materials in the plasma of radio-frequency induction discharge at low pressure. Trofimov A.V., Voznesensky E.F., Miftakhov I.S., Sharifullin F.S., and Skidchenko E.A. // Journal of Physics: Conference Series, 2017, 927, p. 012069.
6. About a possibility of increasing the adhesion strength between mineral glass and polymeric binder under radio-frequency induction plasma treatment. Miftakhov I.S., Voznesensky E.F., Trofimov A.V., Nagmutdinova A.I., Sharifullin F.S., Krasina I.V., Rakhmatullina G.R. // Journal of Physics: Conference Series, 2017, 789, p. 012033.

СЕКЦИЯ 3. СПЕЦИАЛЬНОЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК

EXPERIMENTAL STUDY OF VACUUM-PLASMA PROCESSES OF ATOMIC LAYER DEPOSITION OF FILMS

В.В. Одинокоев, В.В. Панин / vodinokov@niitm.ru
V.V.Odinokov, V.V.Panin

АО «Научно-исследовательский институт точного машиностроения», Москва, Зеленоград

Представлены результаты работы на экспериментальной установке для плазмостимулированного атомно-слоевого осаждения сверхтонких пленок на пластины диаметром 200 мм. Приведены данные о неравномерности толщины покрытий оксида титана (TiO₂) и оксида гафния (HfO₂) по диаметру пластин.

The results of investigations on an experimental system for plasma-enhanced atomic-layer deposition of ultrathin films on 200 mm diameter wafers are presented. Data on the thickness nonuniformity of titanium oxide (TiO₂) and hafnium oxide (HfO₂) coatings over the diameter of the wafers are presented.

Ключевые слова: *атомно-слоевое осаждение, оксид титана, оксид гафния.*

Key words: *atomic layer deposition, titanium oxide, hafnium oxide.*

Атомно-слоевое осаждение (АСО) позволяет создавать тонкие пленки толщиной в нанометровом диапазоне. Кроме того, сверхтонкие покрытия, полученные атомно-слоевым осаждением, обладают рядом уникальных характеристик: конформность, сплошность, стехиометрия, способствующим их применению в различных отраслях, как например:

- микроэлектроника (подзатворные диэлектрики с высоким k , металлические слои затворного электрода, затравочные и барьерные слои в технологии сквозных отверстий TSV и т.д.)
- солнечная энергетика (пассивирующий слой, проводящие оксиды, промежуточные многослойные многокомпонентные структуры и т.д.)
- производство твердотельных топливных элементов (анодные слои, слои электролита, катодные слои и т.д.)
- машиностроение (коррозионностойкие покрытия, пары трения и т.д.)
- медицина (биосовместимые покрытия для имплантов)

Атомно-слоевое осаждение (АСО) реализуется в виде повторно-циклируемой химической реакции последовательно адсорбированных на подложке двух реагентов – прекурсоров, продукт реакции которых формирует пленку диэлектрика либо металла. В АСО фазы сорбции прекурсоров и собственно реакции между прекурсорами перемежаются с продувкой инертным газом и откачкой объема реактора для удаления

излишков прекурсоров и газообразных продуктов реакции. Ростовый процесс в каждом цикле самоограничивается толщиной в точности одного монослоя выращиваемой пленки. Схематически фазы атомно-слоевого цикла показаны на рис. 1. На рис. 2 показаны примеры химических процессов, протекающих на поверхности образца при осаждении пленок оксида титана TiO_2 и оксида гафния HfO_2 .

Схема процесса.

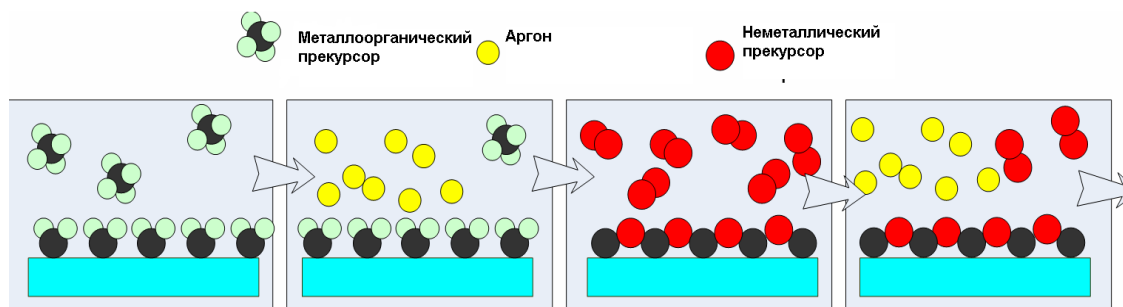


Рис. 1. Схематическое представление последовательности поверхностных реакций, формирующих один цикл АСО.

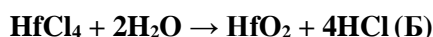
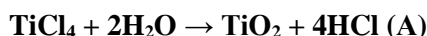


Рис. 2. Химические реакции, протекающие на поверхности образцов при атомно-слоевом осаждении сверхтонких пленок оксида титана TiO_2 (А) и оксида гафния HfO_2 (Б).

Преимуществом метода атомно-слоевого осаждения является хорошее управление стехиометрическим составом наносимых пленок с высокой степенью однородности по площади пластины. Их толщина контролируется в процессе роста с точностью до одного мономолекулярного слоя. Температура пластины в процессе нанесения пленки не превышает $300^\circ C$. Однако скорость осаждения оказывается существенно ниже, чем при использовании других методов, что ограничивает применение метода только для прецизионного нанесения сверхтонких пленок.

Для повышения производительности процесса АСО можно применять, например, удаленный источник плазмы на основе индуктивно-связанного ВЧ газового разряда. Технологические газы, проходя через область горения разряда, разлагаются на радикалы, которые участвуют в формировании пленок на поверхности образцов. Чтобы плазма в источнике не оказывала радиационного воздействия на образцы и не повреждала структуру пленок, выходная апертура источника удалена от реактора на значительное расстояние и отделена от него быстродействующим вакуумным затвором.

Прекурсорами называются химические реактивы, компоненты которых реагируют с компонентами на поверхности образцов, в результате чего образуется один молекулярный слой вещества с образованием летучих соединений, которые затем удаляются продувкой реактора.

На рис. 3 показана схема реактора установки АСО с плазменной активацией и поштучной загрузкой пластин диаметром до 200 мм с помощью шлюзовой камеры

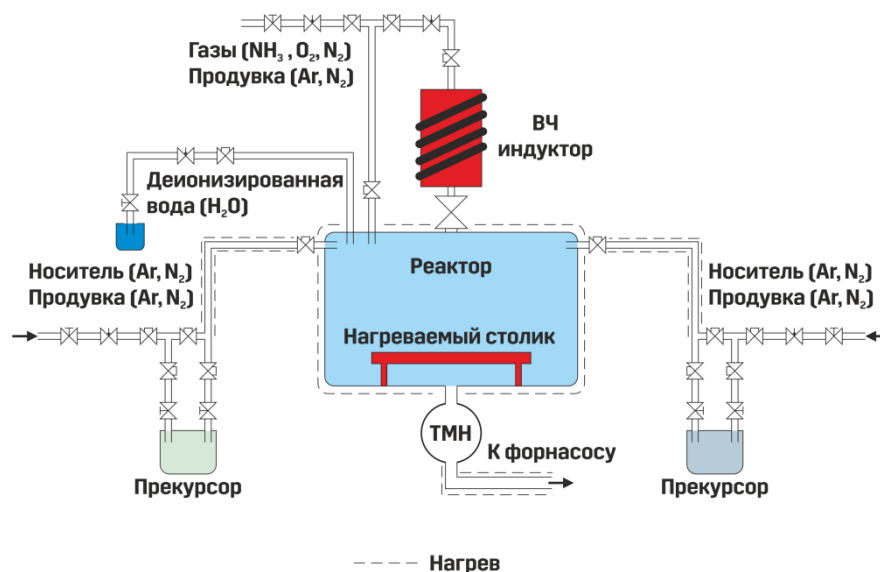


Рис. 3. Схема реактора установки.

Процесс атомно-слоевого осаждения на установке проводится следующим образом. Предельное давление достигается с помощью средств вакуумной откачки через откачные патрубки. Пластина размещается на нагреваемом до 300°C рабочем столе. Прекурсоры прокачиваются через область, где расположена пластина. Продукты реакции и непрореагировавшие компоненты удаляются средствами вакуумной. Источник плазмы применяется для генерации радикалов, получаемых при прохождении молекул газов через индуктор, подключенный через согласующее устройство подключен к генератору с частотой 13,56 МГц. Затвор отделяет источник плазмы от пластины. По окончании процесса манипулятор транспортирует обработанную подложку в шлюзовую камеру. Стенки реактора, трубопроводы подачи прекурсоров и газов, а также вакуумной системы прогреваются для исключения их загрязнения продуктами реакции и непрореагировавшими частицами.

Была проведена серия экспериментов по низкотемпературному плазмостимулированному атомно-слоевому осаждению барьерных и диэлектрических нанослоев оксида титана (TiO_2) и оксида гафния (HfO_2) на пластинах диаметром 200 мм.

Для атомно - слоевого осаждения тонких пленок TiO_2 применялся металлоорганический прекурсор четыреххлористый титан (TiCl_4) с газообразным аргоном в качестве газа-носителя. В качестве второго прекурсора (оксиданта) использовались атомы кислорода O , получаемые путем разложения газообразного кислорода O_2 в источнике плазмы. Измерение толщин пленок проводилось на спектральном эллипсометре-рефлектометре KLA-Tencor Aset F5x.

Эксперимент показал визуальную однородность осаждения тонких пленок TiO_2 . Измеренная на установке KLA-Tencor Aset F5x после проведения 800 циклов атомно-слоевого осаждения средняя по пластине толщина пленки составила 665 Å, т.е. скорость роста за цикл составила 0,8 Å/цикл. Также измерения показали, что среднее по пластине значение коэффициента преломления пленки TiO_2 составляет 2,415. Неравномерность толщины тонких пленок TiO_2 не превысила $\pm 2\%$. На рис. 4 показаны фотографии кремниевых пластин после атомно-слоевого осаждения пленок оксида титана после 400 и 800 циклов.

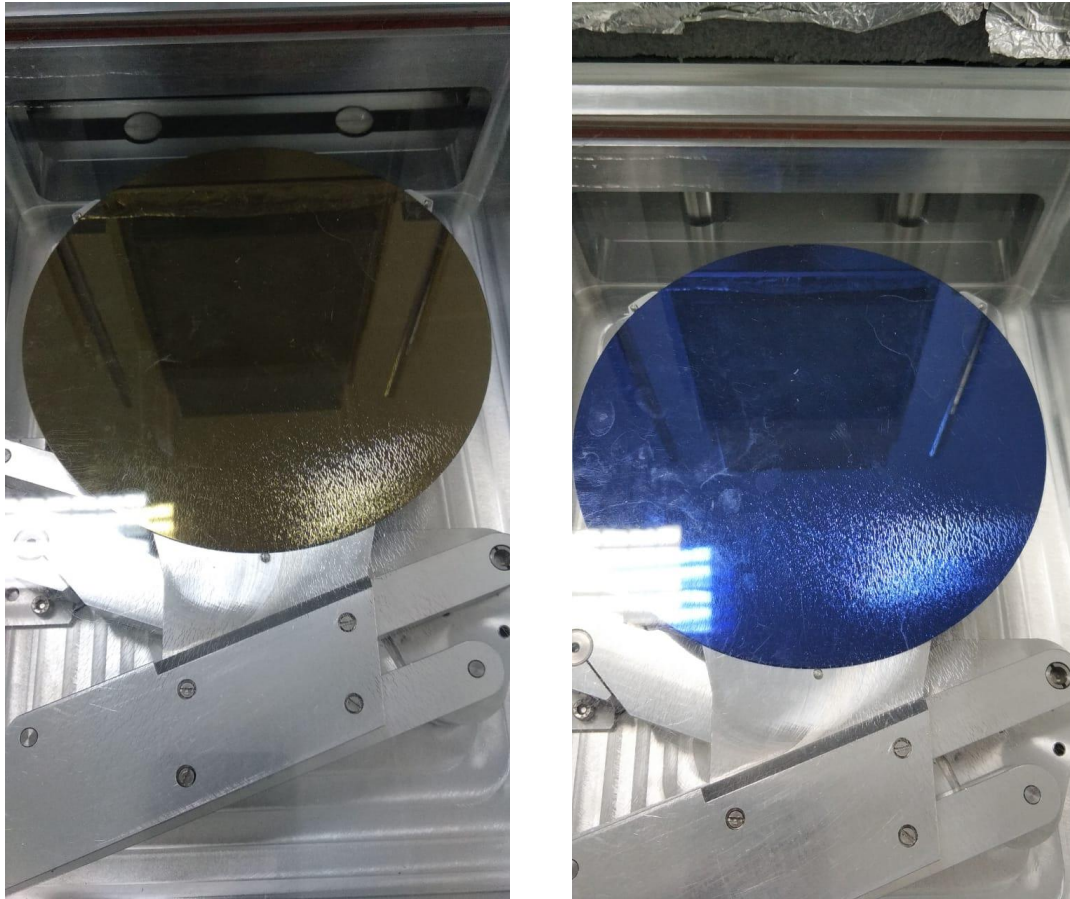


Рис. 4. Фотографии кремниевых пластин диаметром 200 мм с тонкой пленкой TiO_2 с количеством циклов 400 (слева) и 800 (справа).

Для атомно-слоевого осаждения тонких пленок HfO_2 применялся металлический прекурсор ТЕМАН, Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium(IV) с газообразным аргоном в качестве газа-носителя. В качестве второго прекурсора (оксиданта) использовались атомы кислорода O , получаемые путем разложения газообразного кислорода O_2 в источнике плазмы. Измерение толщин пленок проводилось на спектральном эллипсометре-рефлектометре KLA-Tencor Aset F5x.

Приемлемые скорости осаждения (около $1 \text{ \AA}/\text{цикл}$) и радиальный характер распределения толщины слоя по пластине, указывающий на насыщение поверхности молекулами ТЕМАН, был получен после увеличения температуры прекурсора, $T_{\text{ТЕМАН}}$, до 85°C .

При исследовании зависимости скорости и равномерности осаждения от времени импульса плазмы и расхода газа через плазму использовался исходный режим осаждения пленки HfO_2 : $T_{\text{стола}}=300^\circ\text{C}$; $T_{\text{ТЕМАН}}=85^\circ\text{C}$; $W=400 \text{ Вт}$; $\text{O}_2=3,6 \text{ л/час}$; $P=3 \text{ Па}$, время работы источника плазмы 12 секунд. Количество циклов осаждения 100. Коэффициент преломления, использованный в модели измерения, составил 2,037 (рис. 5).

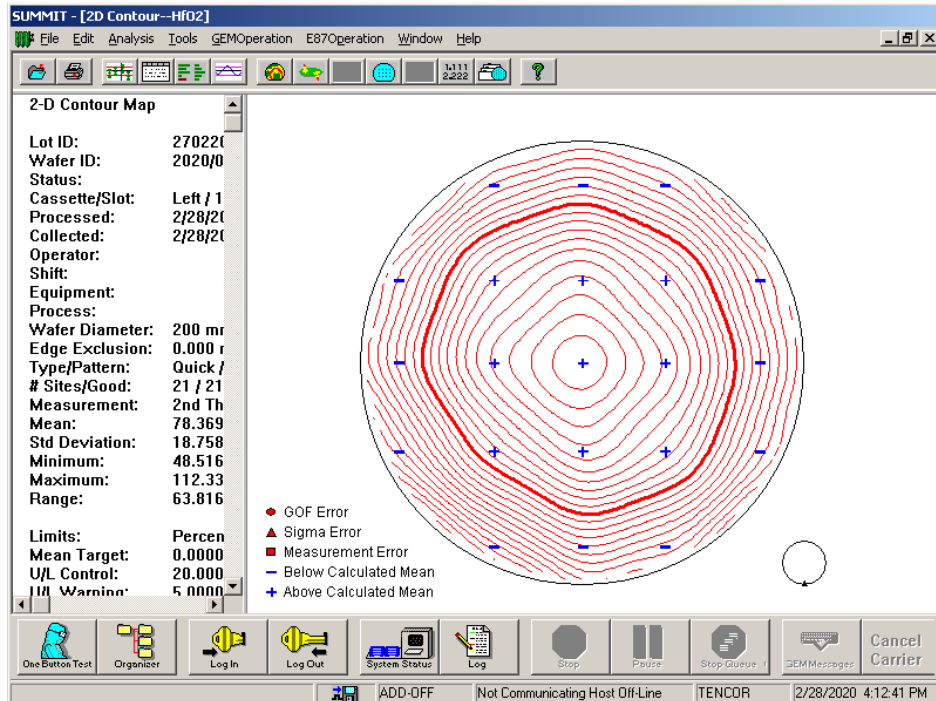


Рис. 5. Карта распределения толщины HfO_2 по пластине диаметром 200 мм после обработки со временем работы источника плазмы 12 с.

Увеличение времени работы источника плазмы с 12 до 18 секунд позволило получить более равномерную пленку. Режим осаждения пленки HfO_2 : $T_{\text{стол}}=300^\circ\text{C}$; $T_{\text{ТЕМАН}}=85^\circ\text{C}$; $W=400\text{ Вт}$; $O_2=3,6\text{ л/час}$; $P=3\text{ Па}$, время работы источника плазмы 18 секунд. Количество циклов осаждения 80 (рис. 6).

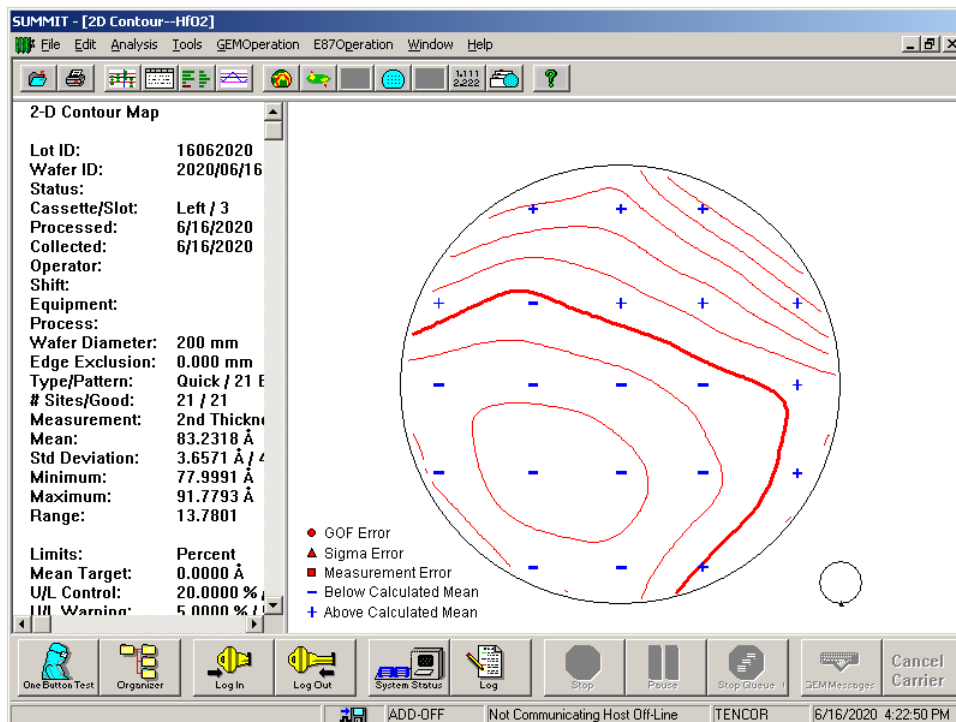


Рис. 6. Карта распределения толщины HfO_2 по пластине диаметром 200 мм после обработки со временем работы источника плазмы 18 с.

Увеличение потока кислорода через плазму (с 3,6 л/час до 9 л/час) при сохранении длительности работы источника плазмы (12 секунд) также значительно улучшило равномерность осажденного слоя: $T_{\text{стола}}=300^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{ТЕМАН}}=85^{\circ}\text{C}$; $W=400$ Вт, время работы источника плазмы 12 секунд; $O_2=9$ л/час; $P=2$ Па. Количество циклов осаждения 80 (рис. 7).

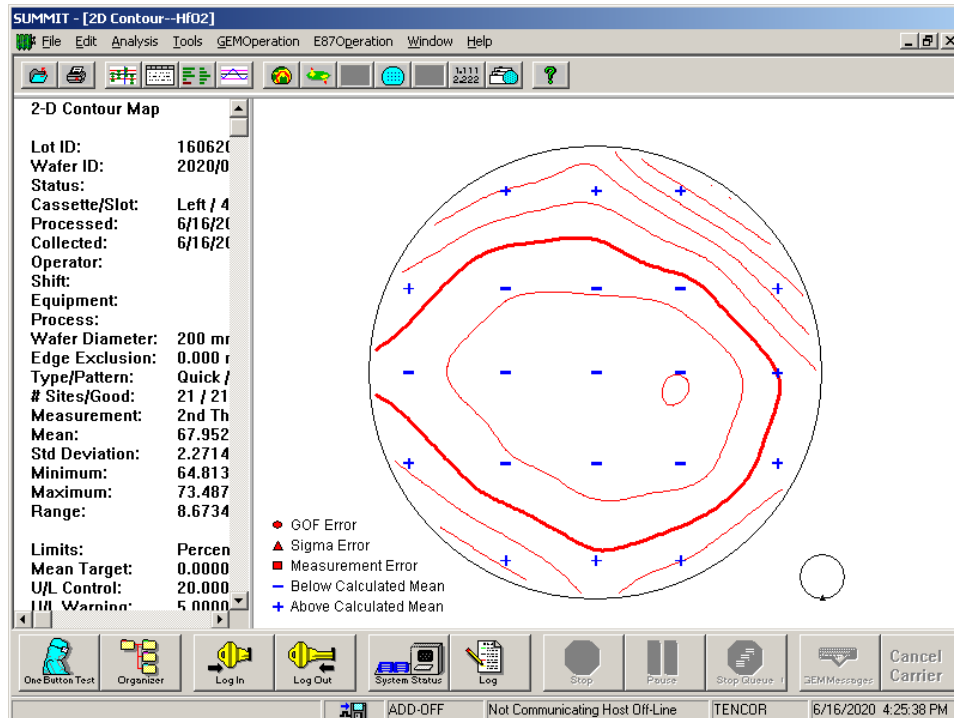


Рис. 7. Карта распределения толщины HfO_2 по пластине диаметром 200 мм после обработки со временем работы источника плазмы 12 с и расходом кислорода через него 9 л/ч.

Если в исходном режиме осаждения скорость роста по краю пластин была значительно меньше скорости роста в центре пластины, то при увеличении потока кислорода картина меняется (в центре толщина меньше, чем по краю). Это дает основание на то, что путем оптимизации потока газа через плазму (кислород или смесь кислорода и аргона), мощности, давления и длительности работы источника плазмы можно добиться необходимой равномерности слоя по пластине ($\leq \pm 2\%$). Скорость роста пленки $HfO_2 \sim 1$ Å/цикл. Коэффициент преломления тонких пленок оксида гафния составляет 2,037.

На экспериментальной установке проведены вакуумно-плазменные процессы атомно-слоевого осаждения пленок оксида титана (TiO_2) и оксида гафния (HfO_2) на пластины диаметром 200 мм. Скорость роста за цикл пленок TiO_2 была не менее 0,8 Å/цикл, а среднее по пластине значение коэффициента преломления составляет 2,415. Неравномерность толщины тонких пленок TiO_2 не превышает $\pm 2\%$. Скорость роста за цикл пленки оксида гафния (HfO_2) не менее 1 Å/цикл, а среднее по пластине значение коэффициента преломления составляет 2,037. Установлено, что путем оптимизации потока газа, мощности, давления и длительности работы источника плазмы можно добиться необходимой равномерности слоя по пластине диаметром 200 мм ($\leq \pm 2\%$). Экспериментальный образец установки плазмостимулированного атомно-слоевого осаждения позволяет изменять параметры технологического процесса, тем самым осуществлять настройку технологического процесса в широком диапазоне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gusev, E. P. Ultrathin high-K metal oxides on silicon: processing, characterization and integration issues / E. P. Gusev, [at al.] // *Microelectron. Eng.* — 2001. — Vol. 59. — P. 341 – 349.
2. Gerritsen, E. Evolution of materials technology for stacked-capacitors in 65 nm embedded-DRAM / E. Gerritsen, [at al.] // *Solid-State Electron.* — 2005. — Vol. 49. — P. 1767 – 1775.
3. Yun, S. J. Passivation of organic light-emitting diodes with aluminum oxide thin films grown by plasma-enhanced atomic layer deposition / S. J. Yun, [at al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2005. — Vol. 49. — P. 1767 – 1775.
4. Niinisto, J. Atomic Layer Deposition of High-k Oxides of the Group 4 Metals for Memory Applications /
5. J. Niinisto, [at al.] // *Advanced Engineering Materials.* — 2009. — No. 4 (11). — P. 223 – 234.
6. Wilk, G.D. High- κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations // *J. of Applied Physics.* 2001. No. 89 (10). — 5243 – 5275.
7. Mayer, T. M. Atomic-layer deposition of wear-resistant coatings for microelectromechanical devices / T. M. Mayer, [at al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2003. — Vol. 82. — P. 2883 – 2885.
8. Rammulaa, R. Atomic layer deposition of HfO₂: Effect of structure development on growth rate, morphology and optical properties of thin films // *Applied Surface Science.* – 2010 – Vol. 257 – P. 1043 – 1052.
9. Aarik, A. Atomic layer deposition of titanium dioxide from TiCl₄ and H₂O: investigation of growth mechanism // *Applied Surface Science* – 2001 – Vol. 172 – P. 148-158.

**КОНЦЕПЦИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПАРАЛЛЕЛЬНОЙ РАЗРАБОТКИ
МЕХАНИЧЕСКИХ, ЭЛЕКТРОННЫХ И ПРОГРАММНЫХ КОМПОНЕНТОВ
ВАКУУМНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ**

**CONCEPT OF COMPLEX PARALLEL DEVELOPMENT OF MECHANICAL,
ELECTRONIC AND SOFTWARE COMPONENTS OF VACUUM PROCESS
EQUIPMENT**

DOI:10.22184/

В.Т.Рябов / v_ryabov@mail.ru

V.T.Ryabov

МГТУ им. Н.Э.Баумана, г.Москва

Изложена концепция анализа и увязки материальных, энергетических и информационных потоков, связывающих различные элементы и системы оборудования, позволяющая на ранних этапах проектирования поставить четкие технические предложения на дальнейшую согласованную проработку аппаратной части и программного обеспечения.

The concept of analysis and linkage of material, energy and information flows connecting the various components and systems of equipment is presented, which allows, at the early stages of design, to put clear technical proposals for further coordinated development of hardware and software.

Ключевые слова: *вакуумное технологическое оборудование, материальные, энергетические и информационные потоки, ресурсная и процессная модели машины, информационно-управляющая сеть, аппаратное и программное обеспечение*

Key words: *vacuum process equipment, material, energy and information flows, resource and process models of the machine, resource and process models of the machine, management information network, hardware and software.*

В разработке современного вакуумного технологического оборудования, как правило, принимают участие три группы специалистов: инженеры механики вакуумщики, разрабатывающие машину в целом и ее целевые механизмы, инженеры электрики и электронщики, разрабатывающие систему энергообеспечения и аппаратную часть системы управления и инженеры программисты, разрабатывающие программное обеспечение. Исходя из заданной технологии, в большинстве случаев первоначально создаются механические компоненты машины – исполнительные механизмы, затем система управления и, наконец, ее программное обеспечение. Обратные связи в этой последовательности, как правило, реализуются слабо. Если разработчик аппаратной части системы управления и может в какой-то степени повлиять на концепцию построения механических компонентов машины, конструкцию отдельных механизмов, то ожидать влияния программиста практически не приходится. Одновременное согласованное проектирование механических, электронных и программных компонентов, исходя из заложенных в оборудование процессов, устраняет избыточность, не реализованную в параметрах машины, и позволяет сократить сроки разработки.

Важно еще на ранних стадиях проектирования рационально распределить функции между ресурсами различного рода и сформулировать четкие технические задания на них, чтобы повысить качество, распараллелить разработку и ускорить ее окончание. Это концепция параллельной (комплексной) проработки компонентов машины в противовес еще распространенной до настоящего времени концепции последовательной проработке, когда лишь на последней стадии, когда машина практически готова, разрабатывается ее программное обеспечение.

Методы и средства комплексной разработки являются предметом рассмотрения автора практически с самого начала широкого использования средств вычислительной техники в технологическом оборудовании [1]. Они прошли практическую апробацию на целом ряде разработок, доведенных до изготовления действующих образцов оборудования [2–5]. Опирается комплексная разработка на классический системный подход, в котором работа машина представляются как взаимодействие материальных, энергетических и информационных потоков между системой исполнительных механизмов, централизованной системой их энергообеспечения и управления (рис. 1).



Рис. 1. Взаимодействие систем технологического оборудования.

Ресурсы во многом, но не целиком, определяют протекающие в системе процессы. Потому графическое отображение взаимосвязи элементов системы через материальные, энергетические и информационные потоки (ресурсная модель системы, ее структура) должно дополняться описанием не только процессов, протекающих в каждом из ее элементов, но и описанием взаимодействия этих элементов внутри структуры (процессная модель системы). Причем, чем сложнее и гибче структура, тем большее значение в ее описании приобретает процессная модель

Ресурсная модель, согласно Единой Системе Технологической Подготовки Производства постоянно уточняется при разработке машины. Начиная с технического задания (ТЗ) и технического предложения (ТП), ресурсная модель проходит стадии эскизного, технического и рабочего проекта и завершается рабочими чертежами и программами обработки отдельных деталей. Также и процессная модель должна преследовать ряд целей, как по расчету и уточнению принципиальных и конструктивных решений, так и по постановке ТЗ и ТП на программное обеспечение. Процессная модель на стадии рабочего проекта должна завершаться отлаженным кодом программного обеспечения технологической машины. Уметь описывать взаимодействия элементов технологической машины различными способами - требование к современному разработчику.

Каждый элемент машины имеет целевой, материальный, энергетический и информационный интерфейсы. Целевой интерфейс – это назначение элемента в машине, выполняемые им функции, механический интерфейс – габариты и способ крепления, энергетический интерфейс – подводимые потоки энергии и их характеристики, информационный интерфейс – информационные потоки и протоколы обмена. Определить элемент или подсистему технологической машины и сформулировать четкое техническое задание на его дальнейшую проработку - значит полностью определить его целевой, механический, энергетический и информационный интерфейсы. Это основная задача инженера разработчика оборудования электронной техники, решаемая в процессе

комплексной разработки. Именно целевой интерфейс в конечном итоге определяет протекающие в элементе процессы и при проработке процессной модели окончательно превращается в загрузочный модуль его программного обеспечения.

Проработка машины идет как процесс последовательного уточнения процессной и ресурсной моделей до тех пор, пока не будет полностью определена ее комплексная принципиальная схема (ресурсная модель) и процессы, реализуемые в элементах, не доведены до описания последовательными процессами (ТЗ и ТП на программное обеспечение). Начинается разработка с создания комплексной принципиальной схемы (КПС) механических компонентов – целевых механизмов машины. При этом у каждого элемента схемы выделяется и описывается целевой, механический, энергетический и информационный интерфейсы.

На рис. 2 показан вид экрана компьютера при разработке КПС в среде ACAD. Видно, что схема заполнена множеством выносок. Это и есть отображение энергетических и информационных потоков. Они формируются, как блоки с атрибутами и сведения о них хранятся в чертеже, при этом, не загромождая его. Характеристики потоков средствами ACAD могут редактироваться и собираться в таблицы формата Excel.

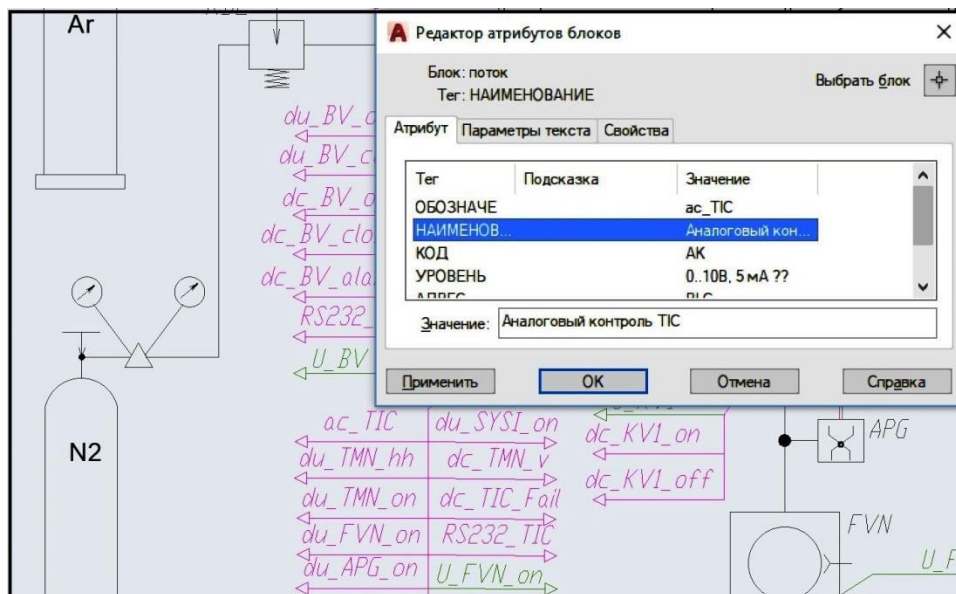


Рис. 2. Разработка КПС в среде ACAD.

Перечень энергетических и информационных потоков с их характеристиками является основой последующей разработки КПС системы энергообеспечения и управления. Все энергетические потоки группируются по видам, при необходимости корректируется система исполнительных механизмов. Намечаются элементы системы энергообеспечения: высоковольтный модуль, сетевой модуль, низковольтные модули для питания датчиков и контроллеров и др. Рассчитываются потребные характеристики этих модулей и добавляются информационные потоки, необходимые для управления соответствующими потоками энергопитания и для контроля состояния элементов.

КПС системы энергообеспечения также целесообразно разрабатывать в ACAD, сохраняя характеристики потоков в блоках с атрибутами. Одной из характеристик потока является его адрес – куда он ведет. Так создаются перекрестные ссылки между системой целевых механизмов и системой их энергообеспечения. Формально легко проверяется, все ли требуемые потоки энергии обеспечены источниками.

На завершающем этапе проработки ресурсной модели, исходя из перечня информационных потоков от системы целевых механизмов и централизованной системы энергообеспечения, разрабатывается КПС системы управления, и окончательно увязываются потоки внутри технологического оборудования. Средства обработки

информационных потоков объединяются в развитую информационно-управляющую сеть согласно предложенному в [6] шаблону. Аппаратные требования к каждому из контроллеров сети определены перечнем обрабатываемых информационных потоков.

Параллельно с ресурсной моделью разрабатывается и процессная модель. В ней ведущая роль отводится узловому контроллеру, распределяющему в жестком миллисекундном такте задания между локальными контроллерами и управляющему рядом механизмов (рис. 3).

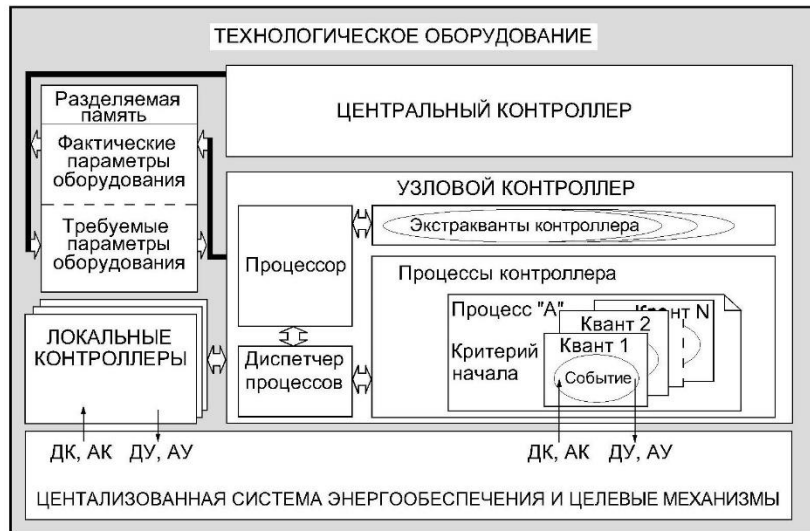


Рис. 3. Схема взаимодействия контроллеров информационно-управляющей сети вакуумного технологического оборудования.

Центральный и узловой контроллеры сети обмениваются между собой по протоколу Modbus разделяемой памятью – массивом 16-и разрядных слов, содержащим фактические и требуемые параметры оборудования. Зону фактических параметров заполняет узловой контроллер, а зону команд и требуемых параметров – центральный. При этом программу узлового контроллера следует строить так, чтобы минимизировать его работу с реальными числами и избегать сложной обработки изображений. Это забота центрального и локальных контроллеров.

За основу процессной модели принято описание работы машины взаимодействующими последовательными процессами [7], состоящими из последовательности событий и инициированных ими действий. Событие, это момент фиксации каких либо значимых изменений в состоянии объекта управления. Событие происходит мгновенно и два события контроллером одновременно не могут быть зафиксированы. Действия, напротив, протяженны во времени. Событие может быть системным или локальным. Локальное событие принадлежит только рассматриваемому процессу, системное является результатом действия ресурса, принадлежащего другому процессу, либо инициирует другой процесс. Именно через системные события и организуется взаимодействие и синхронизация процессов.

Квантом называется участок процесса между двумя системными событиями. Квант выполняется контроллером непрерывно и после своего завершения передает управление диспетчеру задач (процессов). Кванты взаимодействуют с элементами объекта управления через элементарные сигналы обмена: дискретное или аналоговое управление (ДУ, АУ) или контроль (ДК, АК). По способу перезапуска кванты делятся на синхрокванты, перезапускаемые через заданные интервалы времени и интеркванты, запускаемые внешними системными событиями, которые вызывают прерывания процессора. Синхрокванты и интеркванты перезапускаются диспетчером задач, входящим в состав программного обеспечения, в порядке очереди в соответствии с предписанными им

условиями запуска. Особую группу составляют экстракванты, которые запускаемые диспетчером задач вне очереди сразу после фиксации прерывания. После завершения экстракванта трудно гарантировать восстановление нормальной работы программного обеспечения, поэтому экстракванты рекомендуется использовать только для фиксации и мгновенной реакции на аварийные ситуации, после которых работа оборудования завершается.

Изложенные здесь основы комплексной разработки вакуумного оборудования изучаются на кафедре «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана в рамках курсов «Системы автоматического управления» для бакалавров и «Микропроцессорные системы управления» для магистров. На лекциях, семинарах и лабораторных работах на реальных примерах рассматривается разработка аппаратного обеспечения информационно-управляющих сетей технологического оборудования. Изучаются методы расчета и практической реализации линий связи между контроллерами и элементами объекта управления для передачи элементарных сигналов обмена: аналогового и дискретного контроля и управления. Рассматриваются типовые протоколы обмена по последовательным каналам связи и практические приемы организации обмена на пользовательском уровне. Осваиваются методы программирования, трансляции и отладки управляющих программ для различных контроллеров сети. На завершающем этапе обучения магистрами выполняется курсовой проект, посвященный постановке технических предложений на общую компоновку механических компонентов машины, системы их энергообеспечения и управления, выдаче технического задания и предложения на состав ее программного обеспечения.

Эта концепция параллельной проработки была неоднократно опробована и при выполнении НИР на кафедре. Например, на базе малогабаритной универсальной напылительной установки была создана автоматизированная машина с дистанционным доступом УВН-1М [8], управляемая сетью универсальных и специальных контроллеров, доступных для связи из участка локальной сети кафедры. При этом можно не только управлять установкой с компьютера, подключенного к сети кафедры, но и наблюдать за процессом работы с помощью управляемой телекамеры.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Рябов В.Т. Методы и средства комплексной проработки механических, электронных и программных компонентов технологического оборудования. Вестник МГТУ. Сер. Приборостроение. 1992, №3, с.45–55.
- 2.Рябов В.Т., Рафиков Р.Г. Технологические лидеры в электронном машиностроении. Электронная промышленность. 1989г., №7, с.53–55.
- 3.Ковалев Л.К., Ковалева Н.Л., Веселова Е.Л., Рябов В.Т. Синтез структуры систем технологического оборудования (на примере установки низкотемпературного обезвоживания в вакууме). Справочник. Инженерный журнал. №3, 2002, с. 10–16.
- 4.Ковалев Л.К., Ковалева Н.Л., Веселова Е.Л., Рябов В.Т. Синтез структуры систем технологического оборудования (на примере установки низкотемпературного обезвоживания в вакууме). Справочник. Инженерный журнал. №4, 2002, с. 8–14.
- 5.Панфилов Ю.В., Рябов В.Т., Сидорова С.В. Нанотехнологическая вакуумная установка модульного типа. Наноинженерия, 2014, №8, с.14–18.
- 6.Рябов В.Т. Инструментальные средства программирования систем управления вакуумным технологическим оборудованием. Наноиндустрия. Спецвыпуск 2020 (2s, том 13), с.101–106.
- 7.Хоар Ч. Взаимодействующие последовательные процессы: Пер. с англ. М.: Мир, 1989. – 264 с.
- 8.Панфилов Ю.В., Рябов В.Т., Сидорова С.В., Колесник Л.Л., Моисеев К.М. Интерактивный учебно-научный комплекс для выполнения работ по формированию наноструктурированных тонкопленочных покрытий. Наноинженерия, 2012, №3, с. 31–37.

**ПРЕЦИЗИОННАЯ ПОДАЧА ГАЗОВ В ВАКУУМНЫЙ РЕАКТОР
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ С ТЕРМОКОРРЕКЦИЕЙ ВНЕШНЕЙ
СРЕДЫ**

**PRECISION GAS SUPPLY TO THE VACUUM REACTOR OF PROCESS
EQUIPMENT WITH TEMPERATURE CORRECTION OF THE EXTERNAL
ENVIRONMENT**

С.В.Сажнев / sazhnev@eltochpribor.ru

В.И.Князев / gas@eltochpribor.ru

S.V.Sazhnev, V.I.Khyazev

ООО «ЭЛТОЧПРИБОР», г. Москва, г. Зеленоград

Работа посвящена термокоррекции теплового регулятора массового расхода газа (РРГ) при подаче рабочего газа в вакуумный реактор технологического оборудования.

Определена связь температуры корпуса РРГ с дополнительной приведенной погрешностью регулирования РРГ по температуре и температурой внешней среды.

На основе полученных в работе данных на базе аналогового РРГ создан цифровой РРГ с прецизионной точностью подачи рабочего газа в вакуумный реактор технологического оборудования в достаточно широком диапазоне температур внешней среды.

The work is devoted to thermal correction of the thermal mass flow controller (MFC) when the working gas is supplied to the vacuum reactor of technological equipment.

The relationship of the MFC body temperature with the additional reduced temperature control error of MFC and the ambient temperature is determined.

Based on the obtained data, based on analog MFC a digital MFC is created with precision accuracy flow of the working gas in the vacuum reactor process equipment in a rather wide range of ambient temperatures.

Ключевые слова: РРГ, регулятор массового расхода газа, вакуумное оборудование, температурная коррекция, приведенная погрешность регулирования расхода газа, цифровая плата с микроконтроллером

Keywords: MFC, gas mass flow controller, vacuum equipment, temperature correction, reduced error of gas flow control, digital microcontroller

В современном промышленном оборудовании нашли широкое применение тепловые регуляторы массового расхода газа (РРГ) [1]. Отличительной особенностью данных приборов является высокая точность регулирования расхода газа. Однако, с развитием промышленности требования к точности регулирования расхода газа возрастают [2].

Одним из определяющих факторов, влияющих на погрешность регулирования расхода газа РРГ, является температура внешней среды.

Основным элементом в конструкции РРГ, определяющим точность регулирования расхода газа, является датчик расхода газа, на котором главным образом и проявляется влияние температуры внешней среды на РРГ.

Для уменьшения влияния температуры внешней среды на датчик расхода газа можно использовать микроконтроллер (МК), встроенный в РРГ, например, как это сделано для температурной компенсации датчика давления в работе [3].

Целью данной работы является:

1. Определение связи дополнительной приведенной погрешности регулирования РРГ с температурой корпуса РРГ и температурой внешней среды при неизменной температуре рабочего газа.
2. Получение экспериментальных данных влияния температуры внешней среды на погрешность регулирования промышленного аналогового РРГ-10 «Элточприбор».
3. Изучение возможности применения МК с цифровой платой в РРГ-10 для уменьшения погрешности РРГ с помощью программной термокоррекции регулирования расхода газа.

Экспериментальная часть работы проводилась при использовании схемы, представленной на рис.1.

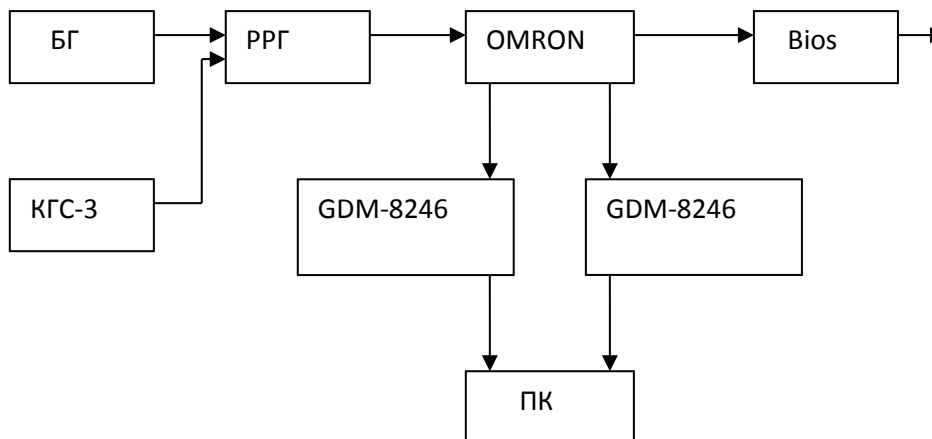


Рис.1 Блок-схема эксперимента.

БГ – блок газовый, РРГ – регулятор расхода РРГ-10 36 л/ч, OMRON – интегральный датчик расхода газа со встроенным датчиком температуры на микросхеме LM-35, Bios – измеритель расхода газа поршневого типа Bios Definer 220 с диапазоном 50 – 5000 нмл/мин, КГС-3 – контроллер газовых смесей, GDM-8246 Q и T – мультиметры для измерения сигнала датчика расхода газа OMRON и его температуры с интерфейсами RS-232 для связи с ПК, ПК – персональный компьютер.

Источником газа являлся блок газовый БГ, который питался от воздушного компрессора с максимальным избыточным давлением 3,4 атм. С помощью редуктора БГ на входе РРГ-10 устанавливалось избыточное давление 1 атм.

Измерение температуры датчика расхода газа OMRON осуществлялось встроенным в него датчиком температуры LM-35 и служило для автоматизации измерения температуры помещения, т.к. температура датчика OMRON близка к температуре помещения. Температура газа для коррекции расчета измерения расхода газа измерялась прибором Bios с встроенным в него датчиком температуры. Точность регистрации температуры во всех случаях составляет 0,1°C.

В регулятор расхода газа РРГ-10 встроена цифровая плата на основе МК компании Microchip с 12-битным АЦП в МК.

Эта плата позволяет:

1. Принимать и отправлять цифровые сигналы по протоколу Modbus RTU.
2. Формировать задание расхода газа в виде аналогового сигнала на входе серийного РРГ-10 в диапазоне напряжений 16 мВ – 5000 мВ с точностью 2 мВ.

3. Преобразовывать выходной сигнал серийного РРГ-10 в диапазоне 0 – 10 В с погрешностью не более 0,2 % в цифровой сигнал 0 – 10000 у.е. для передачи в компьютер.
4. Выполнять цифровые команды «Открыть клапан», «Закрыть клапан» и «Регулировать». Для команд «Открыть клапан» и «Закрыть клапан» на соответствующие входы серийного РРГ-10 подавать напряжения +15 В и – 15 В. Для команды «Регулировать» подавать напряжение задания расхода газа.

На основе регулятора РРГ-10 был создан цифровой регулятор РРГ-20, в котором в качестве измерителя температуры корпуса РРГ использовался датчик температуры LM35, закрепленный у основания датчика расхода газа РРГ. Температурные испытания РРГ-10 и РРГ-20 проводились при помощи термостата (рис.2). Температура в термостате изменялась от комнатной температуры до плюс 35°C. Для выравнивания температуры газа на входе РРГ с температурой окружающей среды в термостате использовался теплообменник в виде спирали из медного трубопровода диаметром 6 мм (рис.2).

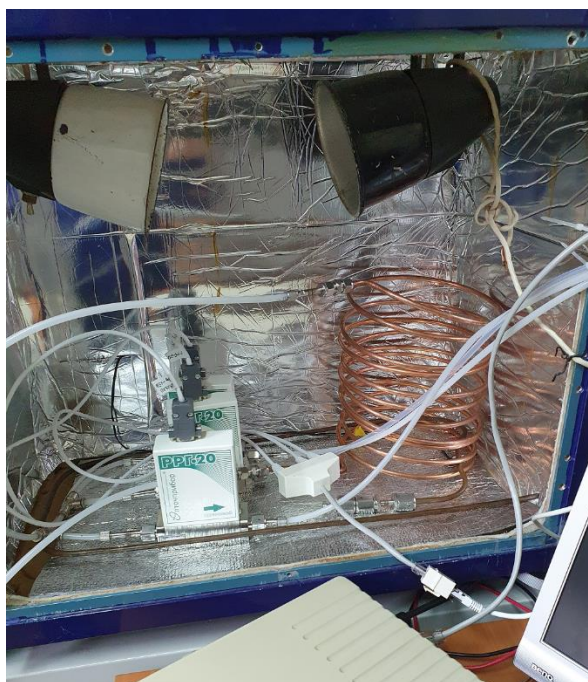


Рис.2 Термостат для температурных испытаний РРГ.

На рис. 3 - 5 представлены экспериментальные данные по исследованию влияния температуры внешней среды на точность регулирования расхода газа РРГ. Измерения расхода газа проводились с помощью калибратора Bios Definer 220 и предварительно откалиброванного датчика расхода на кристалле OMRON. Случайная погрешность датчика OMRON в диапазоне измерений расхода РРГ не превышала 0,05%.

На рис.3 представлена корреляционная зависимость между изменением температуры окружающей среды, измеренной температурным датчиком LM35, и величиной расхода газа, измеренной датчиком расхода OMRON. Регулятором расхода являлся РРГ-10 без цифровой платы внутри с диапазоном расхода 36 л/ч при 100% задании расхода.

Из рис.3 по изменяемым во времени формам сигналов видно, что между температурой среды и величиной расхода имеется корреляционная связь.

На рис.4 представлена основная приведенная погрешность того же РРГ-10, но с встроенной цифровой платой внутри в двух случаях: с выключенной программной температурной коррекцией расхода газа и с включенной. В обоих случаях в первые два

часа происходит самопрогрев РРГ, затем включается нагрев термостата до температуры плюс 35°C и продолжается термостатирование при температуре плюс 35°C в последующие два часа. Как следует из рис.4, программная термокоррекция РРГ значительно уменьшает основную приведенную погрешность РРГ. Это уменьшение составляет не менее чем 10 раз.

На рис.5 представлена зависимость основной приведенной погрешности регулирования расхода газа РРГ-10 с встроенной цифровой платой от времени, характеризующая долговременную стабильность параметров РРГ. Время наблюдения составило более полутора месяца. За это время основная приведенная погрешность регулирования расхода газа не превысила 0,3%.

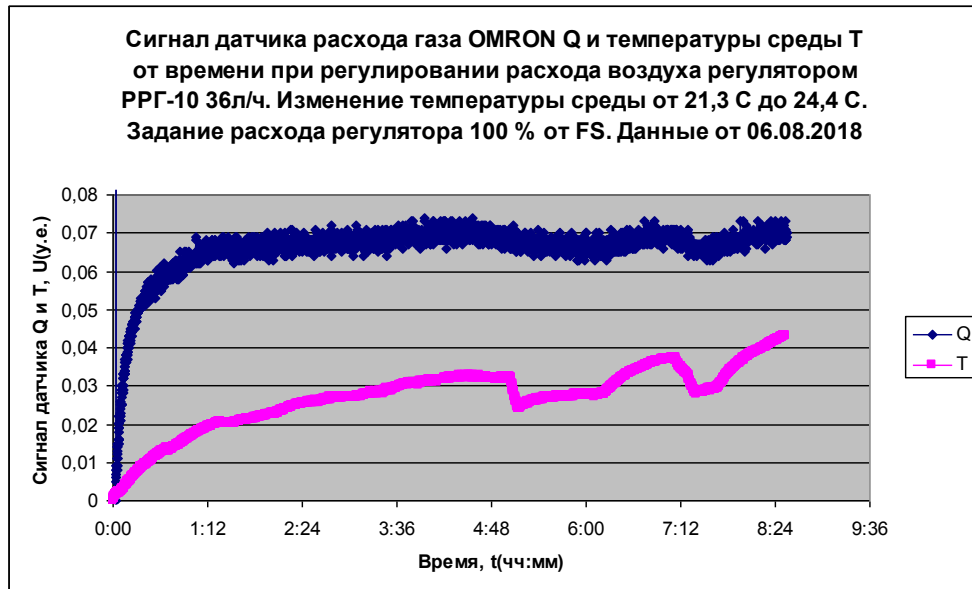


Рис.3. Корреляционная связь между изменением температуры внешней среды T и величиной расхода газа Q аналогового РРГ.

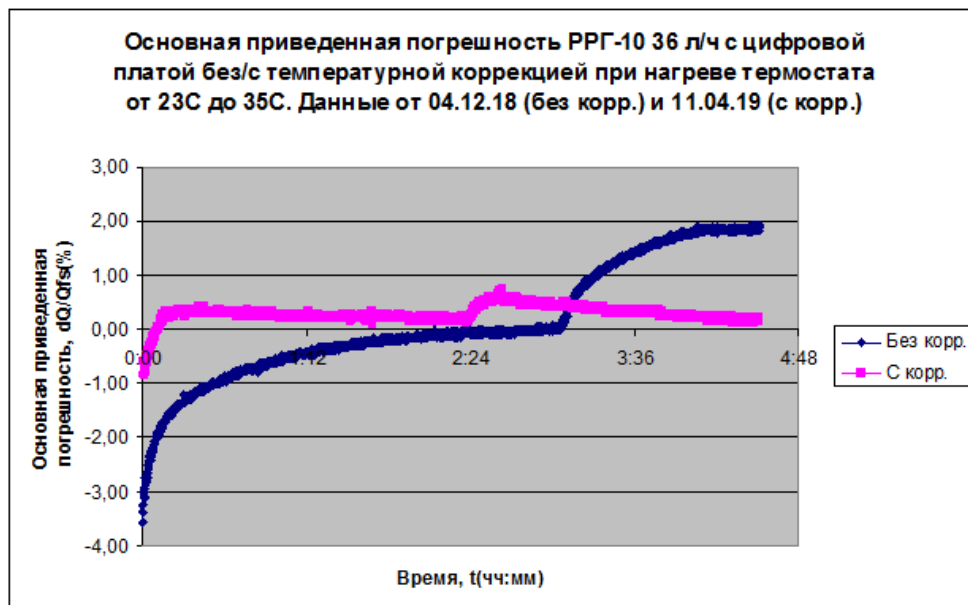


Рис.4. Основная приведенная погрешность РРГ-10 с цифровой платой внутри РРГ с выключенной и включенной программной температурной коррекцией при нагреве термостата от комнатной температуры до температуры плюс 35°C.



Рис.5. Основная приведенная погрешность РРГ-10 с цифровой платой внутри в различные дни измерений после двух часового прогрева при комнатной температуре с термокоррекцией.

ВЫВОДЫ

1. Определена связь основной приведенной погрешности регулирования теплового регулятора массового расхода газа «Элточприбор» РРГ-10 с температурой внешней среды.
2. Экспериментально показана возможность уменьшения основной приведенной погрешности аналогового РРГ-10 с помощью цифровой платы с термокоррекцией микроконтроллером внутри РРГ до величины 0,3%.
3. По результатам работы был создан цифровой РРГ с температурной коррекцией регулирования расхода газа «Элточприбор» РРГ-20 для прецизионной подачи газа в технологическое оборудование.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.И.Князев, С.В.Сажнев, Ю.Б.Цветков «Создание и управление многокомпонентной газовой смесью в рабочем объеме вакуумного оборудования» //«Gasworld Россия и СНГ», Март-Апрель 2019, с. 16 – 18
2. Robert F. Berg, David S. Green, and George E. Mattingly «Semiconductor Measurement Technology: Workshop on Mass Flow Measurement and Control for the Semiconductor Industry» //NIST Special Publication 400-101, February 2001
3. Д.Шапонич, А.Жигич «Коррекция пьезорезисторного датчика давления с использованием микроконтроллера» //Приборы и техника эксперимента, 2001, №1, с. 54-60

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ГИБРИДНОГО ТИПА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

HYBRID PLASMA-CHEMICAL REACTOR FOR PROCESSING OF CELLULOSE-CONTAINING ORGANIC RAW MATERIALS

Хтет Вэй Ян Чжо¹ / hwyk54@gmail.com (ORCID:0000-0002-5221-4532)

Т.М.Васильева¹ / tmvasilieva@gmail.com (ORCID: 0000-0001-6103-6195)

М.Н.Васильев¹ / vasilev.mn@mipt.ru

Д.Г.Чухчин² / dimatsch@mail.ru

Htet Wai Yan Kyaw, Vasilieva T.M., Vasiliev M.N., Chuhchin D.G.

¹Московский физико-технический институт Московская обл., г. Долгопрудный

²Северный (Арктический) федеральный университет им. М. В. Ломоносова, г. Архангельск

Представлена конструкция генераторов электронно-пучковой плазмы и гибридной плазмы и результаты их технологических испытаний для переработки целлюлозы и целлюлозосодержащих материалов. Показано увеличение коэффициента полезного использования плазмохимически обработанного целлюлозосодержащего сырья и повышение экологической безопасности его последующей переработки.

The design of electron-beam plasma and hybrid plasma generators and the results of their technological tests for the processing of cellulose and cellulose-containing materials are presented. An increase in the efficiency of plasma-chemically treated cellulose-containing raw materials and an increase in the environmental safety of its subsequent processing are shown.

Ключевые слова: целлюлоза; целлюлозосодержащие материалы; электронно-пучковая плазма; гибридная плазма.

Key words: Cellulose; cellulose-containing materials; Electron-beam plasma; Hybrid Plasma.

ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза, являющаяся наиболее распространенными органическими биополимером, является перспективным сырьем для разнообразных технологических и промышленных применений [1]. Помимо целлюлозно-бумажного производства, она используется в химической, текстильной и пищевой промышленности, фармацевтике, микробиологии, изготовления искусственных волокон, биоразлагаемых пластиков и биотоплива, разработки гибридных материалов и наноструктур [2], что зачастую требует ее предварительной модификации и функционализации.

С другой стороны, доля целлюлозосодержащих материалов среди твердых бытовых отходов в развитых странах достигает 50% от общего количества, что делает крайне острой проблему их экологически безопасной переработки и утилизации [3].

Традиционные технологии химической переработки целлюлозы и целлюлозосодержащих материалов протекают при повышенных температурах и участии агрессивных кислотных и щелочных растворов, что приводит к инициированию побочных реакций, коррозии оборудования, загрязнению окружающей среды и требует нейтрализации образующихся сливов [4]. В отличие от химических, физические способы воздействия, например, облучение жесткими γ -квантами или ускоренными электронами, не требует применения едких и токсичных жидких реагентов и нагрева материала до высоких температур. Однако в реальной практике эти подходы не нашли широкого применения из-за высокой энергоемкости процессов, ограниченности диапазона

параметров обработки, сложности и дороговизны ускорительной техники, особенностей эксплуатации промышленных радиоизотопных источников γ -излучения.

Обработка в электронно-пучковой плазме (ЭПП) – экологически чистый контролируемый и управляемый процесс, обеспечивающий направленное воздействие на материалы органической и неорганической природы, а также высокую селективность и КПД процесса [5,6,7]. Поэтому исследование специфики воздействия ЭПП на структуру и состав различных целлюлозосодержащего сырья представляет большой научный и практический интерес. Целью настоящей также являлось и создание достаточно простой плазмохимической технологии, основанной на применении ЭПП или комбинированном воздействии ЭПП и ВЧ-разряда (гибридной плазмы, ГП) и обеспечивающей увеличение коэффициента полезного использования целлюлозосодержащих материалов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцами для испытаний служили порошковая сульфатная целлюлоза, древесина хвойных и лиственных пород деревьев, опилки, фильтровальная бумага, газетная и писчебумажная макулатура. Также были исследованы текстильные целлюлозосодержащие материалы – полоски и диски из суровых тканей, сотканных из натурального льняного волокна.

Определение выхода водорастворимых продуктов и химические анализы обработанных в плазме материалов проводили по стандартным методикам, описанным в [5,7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

На рис. 1 представлена общая схема гибридного плазмохимического реактора. Облако плазмы 12 образуется в реакционной камере 11, расположенной внутри рабочей камеры 10. Рабочая камера имеет разъем 3 для подсоединения к системе вакуумирования и разъем 4 для подачи основного плазмообразующего газа. Реакционная камера может вращаться с помощью шагового двигателя 9 с переменной скоростью. Герметичный ввод вращения 6 с держателем для неподвижного ВЧ-электрода 5 совмещен с ВЧ-вводом. Также держатель электрода имеет два разъема 8 и 7 для ВЧ-кабеля и для газовой магистрали соответственно. Центральный ВЧ-электрод 5 представляет собой пористую металлическую трубку, через которую в реакционную камеру могут подаваться дополнительные газы, если это необходимо.

Один торец реакционной камеры 11 открыт для инъекции через него электронного пучка (ЭП). Тонкий ЭП формируется электронной пушкой 1 внутри высоковакуумной камеры 14, а затем вводится в рабочую камеру 10 через специальное выводное устройство (ВУ) 13, описанное в [8]. ВУ конструктивно объединяется с электромагнитной отклоняющей системой, которая может сканировать ЭП по двум координатам для формирования желаемого раstra.

Реакционная камера оборудована сменными держателями 15 для образцов в виде пластин, пленок, волокон или продольными ребрами 16 для перешивания порошков. Другие, более сложные версии оснастки реакционной камеры были разработаны для образцов сложной формы и структуры (например, тканей).

В таблице 1 приведены типичные условия проводившихся экспериментов.

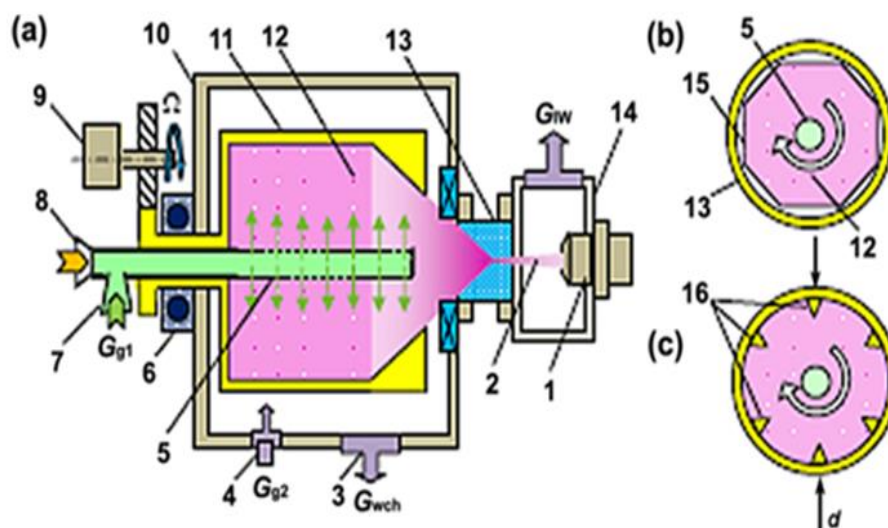


Рис.1. Схема гибридного плазмохимического реактора коаксиальной геометрии:

(а) общая компоновка; (б) поперечное сечение реакционной камеры, использовавшейся в экспериментах с компактными образцами; (в) поперечное сечение реакционной камеры, использовавшейся в экспериментах с порошками.

1 – электронная пушка, 2 – электронный пучок, 3 – коннектор вакуумной магистрали, 4 – коннектор магистрали подачи плазмообразующего газа, 5 – активный ВЧ-электрод, 6 – герметичный ввод, конструктивно совмещенный с ВЧ-вводом, 7 – коннектор магистрали присадочного газа, 8 – ВЧ-разъем, 9 – шаговый электродвигатель, 10 – рабочая камера, 11 – реакционная камера, 12 – плазменное облако, 13 – выводное окно, совмещенное с системой сканирования, 14 – высоковакуумная камера, 15 – держатель образцов, 16 – диэлектрические ребра

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было установлено, что выход водорастворимых продуктов обработке всех исследованных материалов в ЭПП или ГП в кислородсодержащих средах зависит от времени экспозиции пороговым образом. Это означает, что:

- при коротких временах экспозиции τ водорастворимые продукты нарабатываются в незначительных количествах;
- при больших временах экспозиции зависимость выхода водорастворимых продуктов от времени выходит на плато, и выход водорастворимых продуктов перестает расти.

Таблица 2 иллюстрирует характерные значения выходов водорастворимых продуктов плазмохимической модификации в ГП кислорода различного целлюлозосодержащего сырья (растворимость исходных материалов не превышала 4,1%). По-видимому, приобретение растворимости связано с формированием в результате плазменной обработки низкомолекулярных продуктов. Так, средняя молекулярная масса веществ, образующихся при обработке фильтровальной бумаги составила 441 кДа, а степень их полимеризации - 2,7.

Увеличение выхода водорастворимых продуктов в результате плазмохимической обработки древесины лиственных пород в основном обусловлено модификацией ее

целлюлозной компоненты; лигнинная компонента по данным химических анализов оказалась практически не подверженной воздействию ЭПП и ГП.

Таблица 1.

Параметры генерации ЭПП и ГП в экспериментах по модификации целлюлозы и целлюлозосодержащих материалов

| Параметр | Значение или характеристики |
|--------------------------------|---|
| Энергия электронов E_b , кэВ | 30-50 |
| Ток пучка I_b , мА | 1-20 |
| Режим сканирования ЭП | Концентрические окружности переменного диаметра |
| Давление газа P_m , Торр | 1-20 |
| Мощность ВЧ-разряда, Вт | < 50 |
| Частота ВЧ-разряда, МГц | 13,56 |
| Время обработки, мин | 2-15 |
| Состав плазмообразующей среды | O ₂ , H ₂ O |
| Диаметр корпуса реактора, мм | 22 |

Таблица 2.

Выход водорастворимых продуктов деструкции, плазмохимической модификации в ГП кислорода ($P_m = 7$ Торр) различного целлюлозосодержащего сырья

| Вид сырья | Максимальный выход водорастворимых продуктов, % |
|----------------------------|---|
| Древесина лиственных пород | 56,8 |
| Фильтровальная бумага | 34,0 |
| Писчебумажная макулатура | 63,4 |
| Газетная макулатура | 21,0 |

Обработка в ЭПП и ГП в течение 10 с радикально улучшала гидрофильность льняной ткани, сокращая время ее смачиваемости водой с 260 с (исходный материал) до 3 с, и повышая капиллярность с 1-2 мм/ч до 68 мм/ч. Важно, что нарастание этого эффекта также имело пороговый характер по времени. При электронно-микроскопических исследованиях было установлено, что структура поверхности льняного волокна до и после пучково-плазменной обработки в ГП существенно различаются: на обработанном волокне имеются множественные отщепления поверхностных мембран и их перфорация. Возникновение этих поверхностных дефектов, вероятно, является причиной повышения гидрофильности волокна и ткани в целом.

ВЫВОДЫ

Экспериментально доказана возможность получения низкомолекулярных водорастворимых продуктов плазменно-стимулированной деструкции целлюлозосодержащего сырья и улучшения гидрофильности льняных тканей в ЭПП и ГП кислорода и паров воды. При этом наблюдается пороговый характер зависимости, связывающей количественный выход водорастворимых продуктов и повышения гидрофильности целлюлозосодержащих волокон с длительностью обработки. Плазмохимическое воздействие приводит к глубоким структурным и химическим превращениям целлюлозы, составляющей основу древесины, фильтровальной бумаги, и макулатуры.

Таким образом, предложенный метод пучково-плазменной обработки может служить основой создания принципиально новых экологически чистых способов

переработки низкосортной макулатуры и целлюлозосодержащих отходов в ценные органические соединения, а также предварительной подготовки целлюлозосодержащего сырья для последующих технологических операций бумажной и текстильной промышленности, гидролизном производстве, и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pérez. S., Samain. D. Structure and engineering of celluloses // *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry.*, 2010, 64, 25–116.
2. А. А. Азанова., И. Ш. Абдуллин., Г. Н. Нруллина. Влияние потока плазмы высокочастотного емкостного разряда пониженного давления на целлюлозосодержащее суровое трикотажное полотно // *Вестник Казанского технологического университета.*, 2010, 9, 868–869.
3. Д. И. Жураховская., Н. В. Голуб. Получение водорода при утилизации отходов древесины // *Сборник материалов Первого кластера конференций ChemWasteChem, Санкт-Петербург.*, 2010, 35-36.
4. Yang B., Dai. Z., Ding. S.Y., Wyman. C. E. Enzymatic hydrolysis of cellulosic biomass // *Biofuels.*, 2011, 2, 421–450.
5. Vasilieva T., Chuhchin D., Lopatin S., Varlamov V., Sigarev A., Vasiliev M. Chitin and cellulose processing in low-temperature electron beam plasma // *Molecules.*, 2017, 22(11), 1908.
6. M. Vasiliev., T. Vasilieva., Aung Myat Hein. Hybrid plasma-chemical reactors for biopolymers processing // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2019, 52, 335202.
7. T Vasilieva., A Sigarev., D Kosyakov., N Ul'yanovskii., E Anikeenko., D Chuhchin., A Ladesov ., Aung Myat Hein ., V Miasnikov. Formation of low molecular weight oligomers from chitin and chitosan stimulated by plasma-assisted processes // *Carbohydrate Polymers.*, 2017. 163, 54-61.
8. Vasiliev M., Vasilieva T. Experimental study of the dusty plasma stability in the electron beam plasma-chemical reactors // *14th Latin American Workshop on Plasma Physics.* 2011.

КОМБИНИРОВАННАЯ ПЛАЗМА В ПРОЦЕССАХ ОБРАБОТКИ ВОЛОКОН

COMBINED PLASMA IN THE PROCESS OF FIBERS MODIFICATION

Хтет Ко Ко Зау¹, / htetkokozaaw536@gmail.com (ORCID: 0000-0002-8552-4633)

Т.М.Васильева¹ / tmvasilieva@gmail.com(ORCID: 0000-0001-6103-6195)

Аунг Чжо У¹ / roselatt1500@gmail.com (ORCID:0000-0003-4799-3284)

Йе Хлаинг Тун¹ / yehlainghtun@phystech.edu(ORCID:0000-0002-3559-9717)

М.Н.Васильев¹ / vasilev.mn@mipt.ru

М.И.Виноградов² / m.i.vinogradov1989@gmail.com

И.С.Макаров² / makarov@ips.ac.ru(ORCID:0000-0001-8183-4215)

Htet Ko Ko Zaw, T.M.Vasilieva, Aung Kyaw Oo, Ye Hlaing Htun, M.N.Vasiliev, M.I.Vinogradov, I.S.Makarov

¹Московский физико-технический институт Московская обл., г. Долгопрудный,

²ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), г. Москва

Представлены конструкция реакторов и технологические подходы для обработки тонких целлюлозных, углеродных и базальтовых волокон в плазме форвакуумного давления с целью модификации их поверхности и улучшения функциональных свойств.

Reactors design, operation and control used to process thin fibers in plasmas of forevacuum pressure are presented. Cellulose, carbon and basalt fibers were treated to modify their surface and to improve their functional properties.

Ключевые слова: углеродные и базальтовые волокна, низкотемпературная плазма, электронный пучок, ВЧ-разряд, пучково-плазменная технология, плазмохимический реактор, нанесение кремниевых нанослоев, плазмохимическая функционализация.

Key words: carbon and basalt fibers, low temperature plasma, electron beam, RF discharge, beam-plasma technology, plasma chemical reactor, deposition of silicon nanolayers, plasma chemical functionalization.

ВВЕДЕНИЕ

Нетрадиционные методы модификации тонких волокон углерода, полимеров или биополимеров являются частым предметом современных фундаментальных и прикладных исследований. Так, облучение электронными пучками (ЭП) и воздействие низкотемпературной плазмы (НТП) рассматриваются как эффективные способы подготовки волокон для дальнейшего применения в промышленности [1-7], аэрокосмических [8], субмикронных технологиях [9], оптике [10], биологии и медицине [11-16]. С помощью этих методов были обработаны и функционализированы различные органические и неорганические волокнистые материалы, что позволило улучшить свойства их поверхности или придать ей новые ценные характеристики [17-22], которые рассмотрены во многих работах [3, 33-36, 46-51].

Быстрые электроны способны разрушать структуру волокна [23-25] или образовывать поперечные связи в молекулах полимера [26-29], тогда как относительно мягкое действие частиц НТП обычно влияет только на поверхностный слой волокна [13, 17, 30-32]. В НТП возможно активировать поверхность волокна, изменять его гидрофильных/гидрофобных свойства и формировать химические группировки, способные эффективно связывать молекулы органических веществ или биологически активные макромолекулы. Таким образом, НТП позволяет подготовить волокна для

использования в качестве основы для армированных композитов и высокоэффективных материалов [26, 33-36], селективных сорбентов [37-39], биоактивных субстратов или матриц [40-45].

Имеющиеся данные показывают, что электронные пучки и НТП активируют в волокнах принципиально разные реакции, объединение которых открывает новые возможности для получения интегральных (возможно синергетических) эффектов. В наших предыдущих работах описано успешное использование комбинированной НТП, возбуждаемой совместным действием нерелятивистского ЭП и ВЧ-разряда (иногда называемой гибридной), для обработки пленок и порошков природных полимеров [52, 53].

Пучково-плазменные системы, описанные в настоящей статье, были специально разработаны для экспериментов с волокнами и тканями. Установка была оснащена новой системой электродов и системой сканирования пучка, выполняющей обработку волокна в различных вариантах:

- в неподвижных плазменных облаках и в плазменных потоках;
- в объемах плазмы, контролируемых электронным пучком (форма, размеры и состав реакционного объема контролируются электронным пучком);
- в плазме с различной зависимостью между электронным пучком и мощностью газового разряда.

Таким образом, многофункциональная экспериментальная установка может рассматриваться в качестве прототипа реактора, пригодного для динамической пучково-плазменной обработки волокон при различных температурах (от комнатной до 1000 К) в газовых смесях сложного состава в неравновесных условиях.

Следует подчеркнуть важную особенность рассматриваемого реактора: для обработки материалов используются ЭП относительно низкой энергии (<50 кэВ), и поэтому нежелательные радиационные повреждения волокон сводятся к минимуму. С другой стороны, давление газа в зоне реакции, поддерживаемой пучком, может быть увеличено до значений ~ 10 Торр, при которых обычные ВЧ-разряды не воспламеняются или нестабильны и контрагируют. В результате повышается эффективность обработки материала за счет увеличения концентрации химически активных частиц по сравнению с газоразрядной плазмой, при этом в качестве плазмообразующих сред могут быть использованы практически любые чистые газы и газообразные смеси, выбор которых зависит от желаемого эффекта модификации.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения комплексной целлюлозной нити, использовали целлюлозу со степенью полимеризации 720, содержанием влаги ~8%, массовым содержанием в сухом остатке альфа-целлюлозы ~ 92% и размером частиц <250 мкм. В качестве прямого растворителя целлюлозы использовали N-метилморфолин-N-оксид (Demochem, Китай) с содержанием воды ~8-10%. Термоокислительную деструкцию подавляли введением в систему 0,5% пропилагалата (Sigma-Aldrich, США). Целлюлозные волокна формовали из 12% растворов, которые готовили по методике [55], сухо-мокрым способом формования. Структуру исходных и подвергшихся обработке плазмой волокон исследовали методом рентгеновской дифрактометрии на установке Rigaku Rotaflex RU-200 (Rigaku, США). Также выполнялся термогравиметрический анализ и исследование эластичности исходных и обработанных волокон.

Углеродные и базальтовые волокна диаметром 1-5 мкм были поставлены для экспериментов АО «НИИГрафит» (г. Москва, Россия).

КОНСТРУКЦИЯ ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННОГО РЕАКТОРА И ПРОЦЕДУРА ОБРАБОТКИ ВОЛОКНА

Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. ВЧ-разряд (13,56 МГц) возбуждали вокруг цилиндрического электрода (5) диаметром 6 мм, изготовленного из пористой металлической (вольфрамовой, титановой, медной или

нержавеющей стали) трубки, размещенной в центральной зоне реакционной камеры (7) объемом 500 мм³. Реакционная камера заполнялась либо буферным газом (аргон), либо одним из газов-реагентов до давления $P_m = 1-10$ Торр. Второй газ-реагент продували через поры ВЧ-электрода. В экспериментах использовали благородные газы, кислород, газообразные углеводороды (СН₄), а также кислородсодержащие смеси. Для нанесения кремниевых нанослоев на углеродное и базальтовое волокно через центральный пористый электрод плазмохимического реактора продували моносилан (SiH₄) или тетрахлорид кремния (SiCl₄). Волокна для обработки (10) закреплялись на электроде.

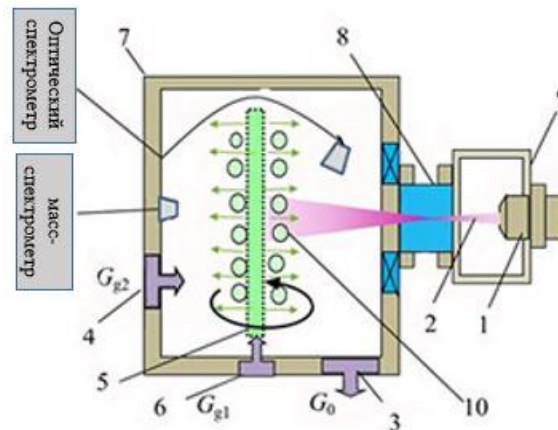


Рис.1. Схема плазмохимического реактора: 1 - электронная пушка, 2 - ЭП, 3 – подключение к вакуумному насосу (G_0), 4 - основной газовый натекатель (расход G_{g2}), 5 – ВЧ-электрод, 6 – ВЧ-вход, совмещенный с дополнительной подачей газа (расход G_{g1}), 7 - рабочая камера, 8 – выводное окно, 9 - высоковакуумная камера, 10 - обрабатываемое волокно

Непрерывный ЭП (2) формировался в высоковакуумной камере (9) электронной пушкой (1), а затем вводился в реакционную камеру через специальное газодинамическое окно (8). ЭП мог сканироваться вдоль ВЧ-электрода, чтобы контролировать локализацию плазменного облака на электроде и частично управлять составом частиц плазмы рядом с ним. Таким образом, на волокна воздействовала как ВЧ-плазма, так и плазма, возбуждаемая быстрыми электронами. Электрод вращался, чтобы избежать появления теневых зон, где волокно не подвергается воздействию ЭП.

При соответствующем выборе значения энергии ($E = 25-40$ кэВ) и тока ($I = 1-100$ мА) ЭП температура обработки волокна T может изменяться в широких пределах 300-1200 К.

Реактор был оснащен диагностическим комплексом для контроля параметров плазмы и автоматического поддержания заданных режимов плазмохимической обработки [52, 53, 56], в который вошли оптические спектрометры УФ- и ИК-диапазона (Avaspec-2048-2 и Avaspec-NIR256-1,7 (Avantes, Нидерланды)), масс-спектрометр HALO 201-RC (Hiden Analytical, Великобритания) и оптический пирометр Optris LS (Optris GmbH, Германия), используемый для дистанционного контроля температуры ВЧ-электрода и, собственно, температуры волокна T .

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 показано влияние электронного пучка на форму и расположение объема плазмы при достаточно низких (рис. 2а) и более высоких (рис. 2б) давлениях плазмообразующей среды. В первом случае пучок практически не рассеивается и, будучи

тонким, локально влияет на плазму газового разряда в очень узкой зоне. При более высоких давлениях столкновения быстрых электронов с молекулами газа вызывают интенсивное рассеяние пучка, и зона взаимодействия газоразрядной и электронно-пучковой плазмы расширяется. Однако в последнем случае плазма существует только в зоне, облучаемой ЭП, а на ВЧ-электроде появляется темная зона, где его не касается даже рассеянный ЭП. В целом результаты испытаний пучково-плазменного реактора показывают, что:

- комбинированная плазма может генерироваться вблизи достаточно длинных ВЧ-электродов и, следовательно, одновременно может быть обработано большое количество волокон (комплексная нить);
- электронно-пучковое воздействие увеличивает давление плазмообразующего газа, при котором реактор работает стабильно; в результате продолжительность обработки может быть сокращена из-за увеличения концентраций химически активных частиц;
- сканирование ЭП и вращение ВЧ-электрода гарантируют равномерность обработки волокон;
- в исследуемом реакторе возможна обработка разных типов волокон, но для получения желаемого эффекта обработки состав плазмообразующей среды, мощность ВЧ-разряда и параметры ЭП выбираются индивидуально для исследуемых образцов.

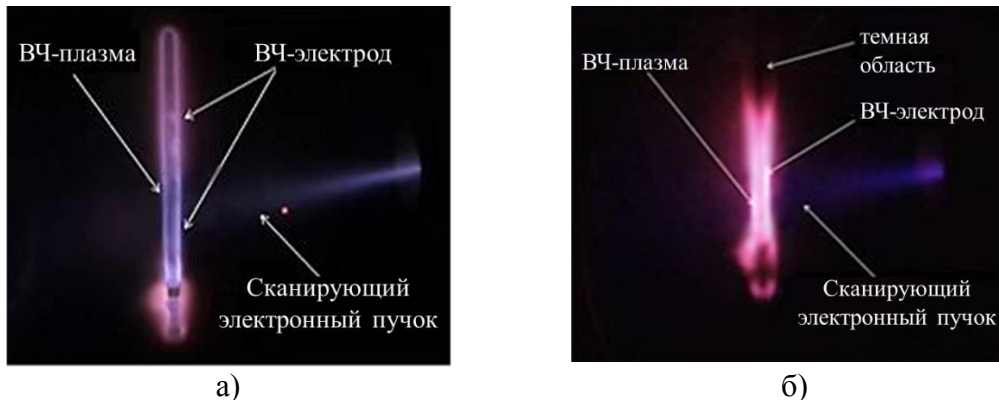


Рис. 2. Кислородная комбинированная плазма вблизи цилиндрического ВЧ-электрода, облучаемого сканированным электронным пучком ($E = 30$ кэВ, $I = 5$ мА) при температуре $T = 320$ К: (а) $P_m = 1$ Торр; (б) $P_m = 5$ Торр

Реактор был испытан для проведения трех перспективных технологий:

- повышение смачиваемости полимерных волокон для производства композиционных материалов;
- модификация целлюлозных прекурсоров для дальнейшего получения углеродных материалов на их основе;
- улучшение механических характеристик, огнестойкости углеродных и базальтовых волокон и активации их поверхности для дальнейшего покрытия другими материалами.

Сравнение свойств исходных целлюлозных волокон, и образцов, обработанных электронным пучком и в комбинированной плазме, позволило установить, что в комбинированной плазме удастся получить волокна, эластичность которых практически не отличается от исходных. Рентгенографический анализ показал, что дифрактограммы для исходных и обработанных плазмой волокон практически идентичны. Угловое положение пиков для волокон до и после обработки характерны для полиморфа целлюлозы II и находятся в области $2\theta \sim 12,3^\circ$, $\sim 20,5^\circ$ и $\sim 21,9^\circ$ [58]. При этом полученные при плазменной обработке волокна устойчивы к высокотемпературным обработкам (до 1500К). В то же время в результате воздействия быстрых электронов, сопровождающегося

сильной дегидратацией и деполимеризацией материала, прочность волокна и его устойчивость к термической деструкции снижается. Таким образом, модификация целлюлозных волокон в комбинированной НТП может рассматриваться как эффективный метод дополнительной обработки прекурсоров углеродных волокон для получения удовлетворительных механических свойств конечного продукта.

Эксперименты по прямому нанесению кремниевых нанослоев на углеродное и базальтовое волокно показали, что эти слои могут увеличить продолжительность горения материала в пламени пропановой горелки в 1,2-2,0 раза. Лучшие результаты (повышение огнестойкости примерно в два раза) были получены при послойном или комбинированном осаждении Si и SiC на базальтовых волокнах.

ОБСУЖДЕНИЕ

Настоящее исследование было сконцентрировано на экспериментах с возобновляемым и широко доступным природным сырьем, чтобы доказать преимущества пучково-плазменных технологий. Известно, что эти технологии безопасны для окружающей среды, поскольку форвакуумные реакторы такого типа обычно не производят токсичных газовых выбросов и/или опасных жидких отходов [59]. Другими очень важными особенностями, определяющими преимущества реакторов, являются:

1) Возможность использования в качестве плазмообразующих сред практически любых газов, паров и их смесей. Это значительно расширяет спектр возможных плазмохимических процессов для достижения желаемого результата обработки. Замена плазмообразующих газов или введение дополнительных реагентов позволяют проводить многоступенчатые процессы.

2) Высокие концентрации химически активных частиц, которые могут быть получены даже при низких (~ 300 К) температурах. Обычно не требуется полный нагрев реакционного объема, а обрабатываемое волокно, при необходимости, может нагреваться отдельно. Это экономит энергозатраты и упрощает конструкцию реакционной камеры и вспомогательных подсистем реактора.

3) Эффективность преобразования электроэнергии в процессах генерирования неравновесной плазмы значительно выше, чем в обычных реакторах, работающих в условиях термодинамического равновесия.

4) Контролируемое функционирование пучково-плазменных реакторов (параметры ЭП задают основные характеристики генерируемой плазмы и контролируют локализацию реакционной зоны).

ВЫВОДЫ

Результаты исследования показывают, что пучково-плазменные технологии являются перспективными для эффективной, ресурсосберегающей и экологически чистой обработки различных волокон (природных биополимеров, углеродных, базальтов и др.) с целью улучшения их функциональных свойств и получения ценных конечных или промежуточных продуктов. Предложенные подходы можно рассматривать как конкурентоспособную альтернативу традиционным методам модификации волокон.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана грантами РФФИ 20-02-00501_а и 19-38-90009.

Получение образцов выполнено в рамках госзадания ИНХС РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Effect of electron beam irradiation on the mechanical properties of buriti fiber. A. Barbosa, L. Costa, T. Portela, E. Moura, N. Del Mastro, K.G. Satyanarayana, and S. Monteiro. // *Matéria* (Rio de Janeiro), 2012, 1135 p.

2. Electron Beam Processing: a New Business and a New Industry. A.J. Stirling. // Proc. Eur. Particle Accelerator Conference, 1996, 272 p.
3. Materials: Introduction and Applications. R. Jelil. // Journal of Materials Science, 2015, 5913 p.
4. Hybrid Ship Hulls: Engineering Design Rationales. A.L. Buxton, and B.G.I. Dance. // ASM International, ISEC Congress, 2005, 9049 p.
5. Physico-Chemical Aspects of Textile Coloration. S.M. Burkinshaw. // John Wiley and Sons Ltd., UK, 2014, 197 p.
6. Applied Mechanics and Materials. N.Z. Shu, H.Y. Li, F.X. Wang, and Y.S. Dai. // 2014, 490–491 p.
7. Multifunctional fabrics of carbon nanotube fibers. T. Su, Y. Han, H. Liu, L. Li, Z. Zhang, and Z. Li. // Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 2019, 14 p.
8. Investigation on the effect of process parameters in atmospheric pressure plasma treatment on carbon fibre reinforced polymer surfaces for bonding. M. Yoozbashizadeh, M. Chartosias, C. Victorino, and D. Decker. // Materials and Manufacturing Processes, 2019, 669 p.
9. Atmospheric Dry Hydrogen Plasma Reduction of Inkjet-Printed Flexible Graphene Oxide Electrodes. V. Medvecká, D. Kovacik, A. Zahoranova, M. Cernak. // Proc. 2nd World Congress on Recent Advances in Nanotechnology, 2017, 131 p.
10. Nanotrimer enhanced optical fiber tips implemented by electron beam lithography. N. Wang, M. Zeisberger, U. Hubner, and M.A. Schmidt. // Optical Materials Express, 2018, 2246 p.
11. Combination of low-temperature plasma processes in the design of a novel ampicillin-loaded surgical mesh for hernia repair. C. Labay, J. Canal, M. Modic, U. Cvelbar, M. Quiles, M. Armengol, M. Arbos, F. Gil, and C. Canal. // 10th World Biomaterials Congress, 2016, doi: 10.3389/conf.FBIOE.2016.01.00954.
12. Regulating the Antibiotic drug release from β -tricalcium phosphate ceramics by atmospheric plasma surface engineering. C. Labay, J.M. Canal, M. Modic, U. Cvelbar, M. Quiles, M. Armengol, M.A. Arbos, F.J. Gil, and C. Canal. // Biomaterials – Journal, 2015, 132 p.
13. Future trends in plasma science. K-D. Weltmann, J.F. Kolb, M. Holub, D. Uhrlandt, M. Šimek, K. Ostrikov, S. Hamaguchi, U. Cvelbar, B. Locke, A. Fridman, P. Favia, K. Becker. // Plasma Processes and Polymers. 2019, 16 p.
14. Influence of low-temperature atmospheric pressure plasma treatment on the surface treatment of fiber post. T. Yamamura, T. Okawa, Y. Ito, T. Fujii, and M. Tanaka. // Journal of Osaka Dental University, 2019, 39 p.
15. Effect of low-temperature plasma treatment of electrospun polycaprolactone fibrous scaffolds on calcium carbonate mineralisation. A.A. Ivanova, D.S. Syromotina, S.N. Shkarina, R. Shkarin, A. Cecilia, V. Weinhardt, T. Baumbach, M.S. Saveleva, D.A. Gorin, T.E.L. Douglas, B.V. Parakhonskiy, A.G. Skirtach, P. Cools, N. De Geyter, R. Morent, C. Oehr, M.A. Surmeneva, and R. A. Surmenev. // RSC Advances - Royal Society of Chemistry, 2018, 39106 p.
16. Effect of Low-Temperature Plasma Jet on Thermal Stability and Physical Structure of Type I Collagen. V. Samouillan, N. Merbahi, M. Yousfi, J-P. Gardou, F. Delaunay, J. Dandurand, and C. Lacabanne. // IEEE Transac. Plasma Sci, 2012, 1688 p.
17. Surface Functional Poly(lactic Acid) Electrospun Nanofibers for Biosensor Applications. L.M. Shepherd, and M.W. Frey. // Fibers, 2018, doi:10.3390/fib6030061.
18. The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology. A. Haji, S.S. Qavamnia, and F. K. Bizhaem. // Journal of Biodiversity and Environmental Sciences, 2014, 602 p.
19. Comprehensive stabilization mechanism of electron-beam irradiated polyacrylonitrile fibers to shorten the conventional thermal treatment. S. Park, S.H. Yoo, H.R. Kang, S.M. Jo, H-I. Joh, and S. Lee. // International Journal of Scientific Reports, 2016, 27330 p.
20. Recent advances in carbon nanomaterials derived from biomass. C.Q. Li, H.B. Dong, and W.W. Zhang. // Sur. Eng, 2018, 870 p.

21. Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion. J. Yang, Y. Liu, J. Liu, Z. Shen, J. Liang, and X. Wang. // *Materials*, 2018, 1270 p.
22. Study on Polycarbosilane Fibers Cured by Thermal Process and Electron Beam Irradiation. J. Setiawan, Pranjono, R. Saptaaji, S. Poertadji, and Sigit. // *7th International Conf. on Physics and Its Applications*, 2014, 127 p.
23. Radiation chemistry of spurs in polymers. Z.P. Zagorski. // *Advances in radiation chemistry of polymers*, International Atomic Energy Agency, 2004, 21 pages.
24. Effect of the utilization of electron beam irradiation on the reactivity of bamboo dissolving pulp. Q-Y. Chen, X-J. Ma, J-G. Li, Q-X. Miao, and L-L. Huang. // *BioResources*, 2017, 6251 p.
25. Photocured Materials. G. Burillo, R. Clough, T. Czvikovszky, O. Güven, A. Moel, W. Liu, A. Singh, J. Yang, and T. Zaharescu. // *Rad. Phys. Chem*, 2002, 41 p.
26. Mechanical properties and water absorption behavior of hybridized kenaf/pineapple leaf fibre-reinforced high-density polyethylene composite. I.S. Aji, E.S. Zainudin, M.D. Khairul, K. Abdan, and S.M. Sapuan. // *J. Reinf. Plast. Compos*, 2012, 1827 p.
27. Applications of Particle and Laser Beams in Material Technology. Ed. by P. Misaelides. // Springer Science and Business Media Dordrecht, Germany, Heidelberg, 1995, 557 p.
28. The effect of high-energy electron beam on drawn and undrawn high density polyethylene fibers. J. Morshedian, Y. Jahani, F. Sharbafian and F.S. Zarei. // *Polyolefins Journal*, 2015, 109 p.
29. Radiation Processing of Polymer Materials and its Industrial Applications. K. Makuuchi, and S. Cheng. // Wiley, Hoboken, N.J., 2011.
30. Exploiting Plasma Exposed, Natural Surface Nanostructures in Ramie Fibers for Polymer Composite Applications. S.F. Hamad, N. Stehling, S.A. Hayes, J.P. Foreman, and C. Rodenburg. // *Materials*, 2019, 1631 p.
31. Nonthermal Plasma Chemistry and Physics. C. Oehr. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2003, 40 p.
32. A Handbook of Nuclear Applications in Humans' Lives. C. Borcia, G. Borcia, and N. Dumitrascu. // *Romanian Journal of Physics RJP*, 2011, 224 p.
33. Radiation Processing of Polymer Materials and Its Industrial Applications. T. Czvikovszky. // *Radiation Physics and Chemistry*, 1996, 425 p.
34. High energy electron irradiation effects on polystyrene films. R.C. Subhendu, S. Sabharwal, and K.S.S. Sarma. // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2012, 1426 pages.
35. Exploring the Effect of Electron Beam Irradiation on the Properties of Some EPDM-Flax Fiber Composites. M.D. Stelescu, A. Airinei, E. Manaila, N. Fifere, G. Craciun, C. Varganici, and F. Doroftei. // *Polymer Composites*, 2019, 315 p.
36. Matéria (Rio de Janeiro). P.Y. Inamura, K.C. Shimazaki, M.A.R. de Ricardo, M.E.A. de Barretos, and N.L. del Mastro. // 2010, 380 p.
37. Green and Efficient Synthesis of an Adsorbent Fiber by Plasma-induced Grafting of Glycidyl Methacrylate and Its Cd(II) Adsorption Performance. H. Chen, M. Guo, X. Yao, K. Dong, Z. Lian, W. Wei, and Z. Luo. // *Fibers and Polymers*, 2018, 722 p.
38. Mip Synthesis, Characteristics and Analytical Application. M. Ceglowski, M. Smoluch, E. Reszke, J. Silberring, and G. Schroeder. // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, 3393 p.
39. Amino-Fe₃O₄-functionalized multi-layered graphene oxide as an ecofriendly and highly effective nanoscavenger of the reactive drimaren red. T.J.M. Fraga, M.N. Carvalho, N. Marilda, M.G. Ghislandi, S. Motta, and A. da Maurício. // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2019, 36 p.
40. Visible light-driven organic photochemical synthesis in China. Y. Zhao, H. Zhao, D. Liu, Y. Zhang, M. Qian, P. Jiang, and X. Liang. // *Central China Normal University*, 2015, 210 p.

41. Applications of Plasma Technologies to Material Processing. F. Sharifi, S. Irani, M. Zandi, M. Soleimani, and S.M. Atyabi. // *Progress in Biomaterials*, 2016, 213 p.
42. Chitosan Based Regenerated Cellulose Fibers Functionalized with Plasma and Ultrasound. U.V. Brodnjak, A. Jesih, and D. Gregor-Svetec. // *Coatings*, 2018, 133 p.
43. Interface Oral Health Science 2014: Innovative Research on Biosis-Abiosis. W. Liu, Q. Cai, F. Zhang, Y. Wei, X. Zhang, Y. Wang, X. Deng, and X. Deng. // *J. Bioact. Compat. Polym.*, 2013, 453 p.
44. Influence of 6 MeV Electron Beam Irradiation on the Structural and Thermal Properties of Fibers of *Luffa cylindrica*. S. Patra, K. Mohanta, and C. Parida. // *International Journal of Modern Physics B*, 2019, 1950305 p.
45. In vivo analysis of vascularization and biocompatibility of electrospun polycaprolactone fibre mats in the rat femur chamber. D. de Cassan, A.L. Hoheisel, B. Glasmacher, and H. Menzel. // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2019, 42 p.
46. Electron beam irradiation-enhanced wettability of carbon fibers. B-H. Kim, D.H. Lee, K.S. Yang, B-C. Lee, Y.A. Kim, and M. Endo. // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 119 p.
47. Influence of oxygen plasma treatment parameters on the properties of carbon fiber. M.B. Borooj, A.M. Shoushtari, E.N. Sabet, and A. Haji. // *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2016, 2372 p.
48. Design Rules for Enhanced Interfacial Shear Response in Functionalized Carbon Fiber Epoxy Composites. L. Szabó, S. Imanishi, F. Tetsuo, M. Nishio, D. Hirose, T. Tsuchi, K. Taki, K. Ninomiya, and K. Takahashi. // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 386 p.
49. Future trends in plasma science. M. Šimek, M. Černák, O. Kylián, R. Foest, D. Hegemann, R. Martini. // *Plasma Processes and Polymers*, 2019, 1700250 p.
50. Plasma modified textiles for biomedical applications. Ed. by P.A. Serra. // *Advances in Bioengineering*, Intech, Croatia, 2015, 117 p.
51. Nanomaterials-Based Coatings: Fundamentals and Applications. M. Mirjalili, and L. Karimi. // *Journal of The Textile Institute*, 2013, 98 p.
52. Electron-Beam Plasma for Biomass Modification. T.M. Vasilieva, I.K. Naumova, O.V. Galkina, E.V. Udoratina, L.A. Kuvschinova, M.N. Vasiliev, Khin Maung Htay, and Htet Ko Ko Zaw. // *IEEE Transac. Plasma Sci*, 2020, doi:10.1109/TPS.2020.2980200.
53. Hybrid plasma chemical reactors for bio-polymers processing. M. Vasiliev, T. Vasilieva, and Aung Miat Hein. // *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2019, 335202 p.
54. Bacterial Cellulose Synthesized by *Gluconacetobacter hansenii* for Medical Applications. T.I. Gromovykh, V.S. Sadykova, S.V. Lutchenko, A.S. Dmitrenok, N.B. Feldman, T.N. Danilchuk, and V.V. Kashirin. // *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2017, 60 p.
55. Composite Fibers From Cellulose Solutions with Additives of Bis (Trimethylsilyl) Acetylene and Alkoxysilanes: Rheology, Structure and Properties. I.S. Makarov, L.K. Golova, M.I. Vinogradov, I.S. Levin, T.I. Gromovykh, N.A. Arkharova, and V.G. Kulichikhin. // *Fibre Chem*, 2019, 175 p.
56. Hybrid Plasma – Prospects for Application in Medicine and Biology. T.M. Vasilieva, M.N. Vasiliev, V.V. Garaeva, I.S. Zlobin, Zaw Ye Mint, Khin Maung Htau, Htet Wai Yan Kyaw, and Htet Ko Ko Zaw. // *Russian Physics Journal*, 2020, 2092 p.
57. Chitin and Cellulose Processing in Low-Temperature Electron Beam Plasma. T. Vasilieva, D. Chuhchin, S. Lopatin, V. Varlamov, A. Sigarev, and M. Vasiliev. // *Molecules*, 2017, 1908 p.
58. Biopolymers from Renewable Resources. Ed. by D.L. Kaplan. // *Springer Science and Business Media*, Dordrecht, Germany, Heidelberg, 2013, chapter 3.
59. Applications of electron-beam plasmas in plasmachemistry. M. Vasiliev, and T. Vasilieva. // *Encyclopedia of Plasma Technology*, Taylor & Francis Inc., USA, 2016, 152 p.

ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННЫЙ РЕАКТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФИТОСТИМУЛЯТОРОВ ИЗ ПРИРОДНЫХ ГЕТЕРОПОЛИСАХАРИДОВ

BEAM-PLASMA REACTOR FOR OBTAINING PHYTOSTIMULANTS FROM NATURAL HETEROPOLYSACCHARIDES

Зау Йе Мьинг / kankaung7492@gmail.com (ORCID:0000-0002-8464-9274)

Т.М.Васильева / tmvasilieva@gmail.com (ORCID: 0000-0001-6103-6195)

И.К.Наумова / irinauma@mail.ru

М.Н.Васильев / vasilev.mn@mipt.ru

Zaw Ye Mint, T.M.Vasilieva, I.K.Naumova, M.N.Vasiliev

¹Московский физико-технический институт Московская обл., Долгопрудный

²Ивановская государственная сельскохозяйственная академия имени Д.К. Беляева,
г.Иваново

Экспериментально исследована возможность получения хитоолигосахаридов с помощью электронно-пучковой плазмы и подтверждение их фитостимулирующей активности.

The possibility of chitooligosaccharides production in electron-beam plasma and their phytostimulating activity were experimentally studied.

Ключевые слова: электронно-пучковая плазма, хитозан, хитоолигосахариды, фитостимуляторы, сельское хозяйство.

Key words: *electron-beam plasma, chitosan, chitooligosaccharides, phytostimulants, agriculture.*

ВВЕДЕНИЕ

Природный возобновляемый и экологически безопасный биополимер хитозан и продукты его деполимеризации - хитоолигосахариды (COS) - представляют интерес для ряда коммерческих применений в биомедицине, пищевой и химической промышленности, а также для разработки материалов, снижающих нагрузку на окружающую среду [1, 2]. В последнее время активно изучается сельскохозяйственное применение хитозана и COS в качестве безопасных и нетоксичных для природы и человека фитостимуляторов и адаптогенов [1-3].

Для получения водорастворимых COS наиболее распространен химический гидролиз хитозана в разбавленных и концентрированных кислотах или щелочах при высокой температуре [4-6], имеющий множество недостатков. В качестве альтернативы химическому гидролизу были предложены ферментативная деструкция, обработка H₂O₂ или NaNO₂ [7, 8] и физические методы (гидротермическая деструкция, воздействие ультразвука и микроволнового излучения, γ -облучение и использование высокоэнергетических ионных и электронных пучков) [9-12]. Многочисленные проблемы этих методов рассмотрены в [9, 13], а также обобщены в наших предыдущих работах [14, 15].

Таким образом, необходима дальнейшая разработка дешевых, энергосберегающих, экологически чистых подходов к деструкции хитозана, способных давать высокие выходы его олигомеров с низкими показателями полидисперсности. Плазмохимические технологии, основанные на воздействии неравновесной низкотемпературной электронно-пучковой плазмы (ЭПП), становятся актуальными и перспективными для эффективной и контролируемой деполимеризации хитозана.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходный нерастворимый в воде порошок хитозана из панциря краба для дальнейшей ЭПП-обработки был получен от Bioprogress Co. (г. Щелково, Россия) и сертифицирован производителем. Исходное вещество имело среднюю вязкостную молекулярную массу $M_v = 500$ кДа, степень деацетилирования $DD = 90,3 \pm 2,1\%$ (определено $^1\text{H-NMR}$) и индекс полидисперсности 1,5. Полученные в процессе ЭПП-воздействия олигомеры были охарактеризованы методами высокоэффективной гель-проникающей хроматографии (ВЭГПХ), $^1\text{H-NMR}$, ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR) [16]. Также проводились биологические испытания фитостимулирующих свойств COS на культурах сельскохозяйственных растений, подробное описание методик которых приведено в [17].

ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВЫЙ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ДЛЯ ЭПП-СТИМУЛИРОВАННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ХИТОЗАНА

ЭПП возбуждалась путем инъекции электронного пучка (ЭП) в газообразную среду. При типичных условиях генерации ЭПП (среднее давление $0,1 < P_m < 10$ кПа и умеренная мощность ЭП $N_b < 1$ кВт) плазма является сильно неравновесной и холодной. ЭПП была получена в электронно-пучковом плазмохимическом реакторе (ЭППР), основные подсистемы которого представлены на рис. 1.

Электронно-пучковая пушка 1 располагалась в высоковакуумной камере 2 и была соединена с источником питания SR6/60 (Spellmen, США) максимальной мощностью (6) кВт, который генерировал стабилизированное высокое напряжение отрицательной полярности. Пушка образовывала непрерывный или прерывистый ЭП(3), который затем транспортировался в реакционную камеру (9) через выводное окно (ВО) (4). Когда реакционная камера была заполнена некоторым плазмообразующим газом, то в определенной зоне этой камеры образовалось облако ЭПП (11). Контроллер #1 содержал необходимые значения ускоряющего напряжения (E_b) и тока ЭП (I_b), которые можно было варьировать в пределах 20-60 кВ и 1-200 мА соответственно.

Для заполнения реакционной камеры используется автоматическая система получения плазмообразующей среды. Контроллер #3 этой системы поддерживал заданные потоки газа и посылал команды на так называемый "мотыльковый клапан"(12), который мог изменять эффективность откачки газа и, следовательно, поддерживать необходимое давление газа. Порошок хитозана загружали в смеситель 10 и диспергировали по объему смесителя при его вращении. В результате внутри объема смесителя образовывался ЭПП аэрозоля, содержащего дисперсные твердые частицы.

Порошковая загрузка смесителя составляла 10 грамм за цикл, что потребовало решения следующих проблем для успешного масштабирования:

- Увеличение общей мощности, вводимой в зону реакции, для получения требуемой потребляемой мощности на единицу объема зоны реакции;
- Пространственная однородность вкладываемой мощности по объему реакционной зоны;
- Стабильность реакционной зоны. В частности, воспрепятствование выносу частиц порошка на периферию смесительного устройства из-за их электростатической зарядки под действием ЭП.

Рабочая камера предварительно вакуумировалась до давления ~ 1 Па, а затем заполнялась спектроскопическим кислородом (Научно-промышленный центр НПЦ "Курчатовский институт", Россия) при давлении $P_m > 200$ Па. При этих давлениях электростатический заряд твердых частиц в аэрозольной плазме был незначителен, и порошок хитозана не вылетал из реакционной камеры. Экспериментально были найдены точные значения давления P_m в диапазоне 100-1000 Па для каждого заданного ускоряющего напряжения, тока ЭП и режима сканирования. Затем контроллер #3 автоматически сохранял это значение.

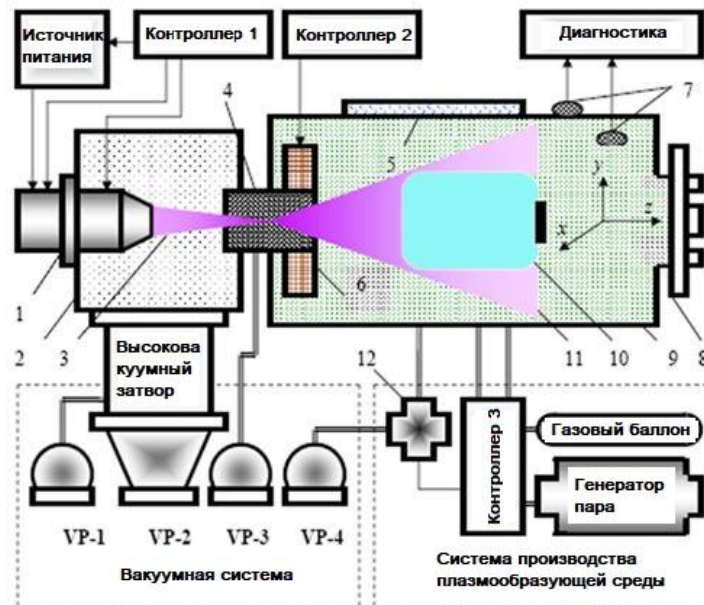


Рис.1. Электронно-пучковый плазмохимический реактор: 1 - электронная пушка; 2 – высоковакуумная камера; 3 – ЭП; 4 – инжекционное окно; 5 – рентгенозащитное окно; 6 - электромагнитные катушки (сканирующая система); 7 – датчики; 8 – многофункциональные герметичные подводящие каналы; 9 – рабочая (реакционная) камера; 10 – смесительное устройство; 11 – облако ЭПП; 12 – “двустворчатый клапан”; ВН – вакуумные насосы.

Двухступенчатое выводное окно специальной конструкции в сочетании со сканирующей системой для ЭП обеспечивало необходимую однородность и стабильность реакционной зоны при достаточно высокой мощности ЭП. Программируемый контроллер #2 сканировал ЭП по поперечному сечению смесительного устройства (независимо по осям x и y) для формирования желаемой растровой формы и изменял начальный угол расхождения ЭП для управления потребляемой мощностью в продольном направлении z .

Таблица 1.

Условия ЭПП-обработки хитозана

| Параметр | Значение или характеристики |
|---|-----------------------------|
| ЭП тока (I_b) | 1,5-2,0 мА |
| Давление кислорода (P_m) | 0,2-1,0 кПа |
| Режим сканирования ЭП | Концентрические эллипсы |
| Расстояние между окном впрыска и образцом | 250 мм |
| Время обработки τ | 5 и 10 мин |
| Температура материала (T_s) | 40°C |

Оптический ИК-пирометр Optris LS (Optris GmbH, Германия) непрерывно контролировал температурный режим процесса обработки путем измерения температуры наружной стенки смесительного устройства. Температура порошка контролировалась путем изменения только значения тока ЭП, тогда как другие параметры работы реактора (ускоряющее напряжение электронной пушки, давление газа, режим ЭП сканирования, частота вращения смесительного устройства) были фиксированными. Контроллер тока ЭП и пирометр имели обратную связь для автоматического поддержания заданной температуры процесса. Оптимизированные условия, используемые для ЭПП-обработки хитозана, приведены в Таблице 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате ЭПП-деструкции хитозана формировались низкомолекулярные хитоолигосахариды, молекулярная масса которых по данным ВЭПХ варьировалась в пределах 570–815 кДа. Таким образом, значения молекулярных масс COS соответствовали степени полимеризации олигомеров хитозана от димера до гептамера. Вероятно, что формирование хитоолигосахаридов связано с действием активных частиц плазмы (особенно активных форм кислорода) на β -1,4-гликозидные связи природного биополимера.

Степень деацетилирования является фундаментальным параметром, влияющим на химические и биологические свойства хитозана и хитоолигосахаридов, включая их фитостимулирующую активность [18]. В результате ЭПП-обработки DD, которую определяли ^1H -ЯМР в соответствии с методологией [19], незначительно увеличивалась и составляла $94,8 \pm 2,6\%$ и $96,0 \pm 1,7\%$ для хитозана, обработанного в течение 5 и 10 мин соответственно. Анализ ИК-спектров поглощения показал, что обработка в ЭПП приводила к некоторому увеличению содержания кислородсодержащих карбонильных $\text{C}=\text{O}$ и карбоксильных $-\text{COOH}$ -групп и разрушению β -1,4-гликозидных связей.

Фитостимулирующие свойства COS, полученных в ЭПП, изучали на ячмене *Hordeum vulgare*, одной из самых распространенных зерновых культур. После полива засеянных в почву семян ячменя 1%-ным водным раствором COS было обнаружено значительное усиление всхожести. Всхожесть увеличилась с 79% (контрольные семена, полив чистой водой) до 91%. Также прорастание семян, обработанных COS, произошло на 3 дня раньше, чем прорастание семян, культивируемых без применения COS.

Применение COS также улучшило формирование зеленой массы ячменя. В контрольной группе площадь поверхности листьев составляла $3,1 \text{ м}^2$ и $9,3 \text{ м}^2$ на фазах кущения и удлинения стебля соответственно, тогда как у растений, обработанных COS, эти значения составляли $4,7 \text{ м}^2$ и $11,6 \text{ м}^2$. Стимулирование прироста сухой биомассы у ячменя, обработанного COS, наблюдалось в течение всего вегетационного периода, при этом самый высокий результат (до $45,8 \text{ г}$ биомассы/100 г растений) отмечался на стадии удлинения стебля.

ОБСУЖДЕНИЕ. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ХИТОЗАНА

Для повышения эффективности реактора ЭПП обычно рассматриваются три частные проблемы:

- Эффективность преобразования электрической энергии в мощность электронного пучка;
- Потери мощности в инжекционном окне;
- Эффективность утилизации энергии, которую несут электроны, инжектируемые в реакционную камеру, т.е. процент мощности инжектируемого ЭП, используемого в процессах, непосредственно связанных с обработкой материала.

Известно, что современные ускорители электронов и электронные пушки эффективно преобразуют электрическую энергию в мощность электронного пучка. В зависимости от области применения и конструкции они способны преобразовывать до 90% и более подаваемой энергии в энергию потока ускоренных электронов. Пушки с так называемыми "плазменными катодами" предпочтительнее для плазмохимических реакторов, но обычные устройства с термоэмиссионными катодами вполне конкурентоспособны. До сих пор термоэмиссионные пушки остаются более мощными, и они могут генерировать более тонкие пучки. Этот вариант очень ценен, когда пучок транспортируется в реакционную камеру через каналы газодинамических окон, используемых в настоящем исследовании.

Потери мощности электронов в основном зависят от распределения давления, начальной энергии электронов и температуры газа, через который распространяется пучок.

В свою очередь, температура газа зависит от параметров пучка (тока, энергии электронов и диаметра пучка) и давления газа. Таким образом, конструкция каждого ВО должна быть оптимизирована в соответствии с составом плазмообразующего газа, требуемым давлением в реакционной камере и характерной температурой процесса обработки. В типичных экспериментальных условиях (Таблица 1) наши потери мощности в ВО не превышали 25% от первоначальной мощности пучка.

Только 1-2% мощности инжектируемого пучка преобразуется в сопутствующие процессы, такие как излучение оптического и рентгеновского излучения или вторичная электронная эмиссия и некоторые другие. Основная часть мощности инжектируемого пучка используется для получения химически активных частиц плазмы, поддержания желаемой температуры материала и поддержания работы реактора (например, для работы ВО). Таким образом, энергетическая эффективность реакторов достаточно высока и конкурентоспособна по сравнению с лучшими обычными химическими реакторами. Пучково-плазменные реакторы обычно не производят никаких опасных жидких сливов и выбросов токсичных газов, что дает им дополнительные преимущества с точки зрения экологической безопасности.

ВЫВОДЫ

Таким образом, плазмохимические технологии на основе ЭПП можно рассматривать как эффективную, ресурсосберегающую и экологически чистую альтернативу традиционным промышленным методам переработки природных полисахаридов. Полученные данные свидетельствуют о том, что низкомолекулярные олигосахариды, полученные в результате достаточно коротких по времени обработок хитозана в электронно-пучковой плазме, могут стимулировать важные параметры продуктивности растений. Это открывает новые возможности для получения биостимуляторов сельскохозяйственного назначения из природного органического сырья.

БЛАГОДАРНОСТИ

Для характеристики СОС, полученных в ходе настоящего исследования, частично использовалось аналитическое оборудование центра коллективного пользования “Арктика” Северного (Арктического) федерального университета (г. Архангельск).

Работа поддержана грантами РФФИ 20-02-00501_а и 19-38-90009.

ЛИТЕРАТУРА

1. Acid hydrolysis of chitosan to oligomers using hydrochloric acid. N.D. Aljbour, M.D.H. Beg, and J. Gimbut. // Chem. Eng. Technol, Sep. 2019, vol. 42, no. 9, 1741-1746 pages.
2. A reaction-diffusion kinetic model for the heterogeneous N-deacetylation step in chitin material conversion to chitosan in catalytic alkaline solutions. B. Bradić, D. Bajec, A. Pohar, U. Novak, and B. Likozar. // React. Chem. Eng, Oct. 2018, vol. 3, no. 6, 920-929 pages.
3. Olicon-Hernandez D R, Giraud L F Z and Guerra-Sanchez G J. // Drug Des. Res.4, 2017, 1039 page.
4. A future perspective in crop protection: chitosan and its oligosaccharides. Katiyar D, Hemantaranjan A, Singh B, Bhanu A.N. // Adv. Plants Agric. Res, 2014, V. 1, N 1, 00006 page.
5. Chitosan as a promising natural compound to enhance potential physiological responses in plant: a review. // Katiyar D, Hemantaranjan A and Singh B. Ind. J. Plant Physiol, 2014, V. 20, N 1, 1–9 pages.
6. A review of the applications of chitin and its derivatives in agriculture to modify plant-microbial interactions and improve crop yields. Sharp R.G. // Agronomy, 2013, V. 3, N 4, 757–793 pages.

7. Fragmentation of Chitosan by Acids. M.R. Kasaai, J. Arul, and G. Charlet. // *The Sci. World J*, Sep. 2013, vol. 508-540 pages. Available:doi.org/10.1155/2013/508540.
8. Isolation and characterization of chitin and chitosan as potential biomaterials Marine biomaterials: Characterization, isolation and application. NweN, FuruikeT, and TamuraH. // *sed S Kim*(Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor and Francis Group), 2013, 45 page.
9. Chitooligosaccharides: synthesis, characterization and applications. V.K. Mourya, N.N. Inamdar, and Y.M. Choudhari. // *Polym. Sci., Ser. A*, Jul. 2011, vol. 53, no. 7, 583-612 pages,.
10. Chitosan and radiation chemistry. A.G. Chmielewski. // *Radiat. Phys. Chem*, March. 2010, vol. 79, no. 3, 272-275 pages.
11. A new approach for the preparation of chitosan from γ -irradiation of prawn shell: effects of radiation on the characteristics of chitosan. T.U.Rashid, M.M.Rahman, S.Kabir, S.M.Shamsuddin, andM.A. Khan. // *Polym. Int*, Apr.2012, vol. 61, no. 8, 1302-1308 pages.
12. Control of chitosan molecular weight with cyclotron ion beam irradiation. M.S.Kim, Y.J.Choi, and I. Noh. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, May-Jun. 2008, vol. 69, no. 5-6, 1577-1580 pages.
13. Physico-chemical conversion of lignocellulose: inhibitor effects and detoxification strategies: A mini review. D. Kim. // *Molecules*, Feb. 2018, vol. 23, 309 page. Available:doi:10.3390/molecules23020309.
14. Formation of low molecular weight oligomers from chitin and chitosan stimulated by plasma-assisted processes. T. Vasilieva, A. Sigarev, D. Kosyakov, N. Ul'yanovskii, E. Anikeenko, D. Chuhchin, A. Ladesov, A.M. Hein, and V. Miasnikov. // *Carbohydr. Polym*, May. 2017, vol. 163, 54-61 pages.
15. Chitin and cellulose processing in low-temperature electron beam plasma. T. Vasilieva, D. Chuhchin, S. Lopatin, V. Varlamov, A. Sigarev, and M. Vasiliev. // *Molecules*, Nov. 2017, vol. 22, no. 11, 1908 page,.
16. Electron-Beam Plasma for Biomass Modification. T. M. Vasilieva, I.K. Naumova, O.V. Galkina, E.V. Udoratina, L.A. Kuvshinova, M.N. Vasiliev, KhinMaungHtay, HtetKoKoZaw. // *IEEE Transactions on Plasma Science*, April 2020, vol. 48, no. 4, 1035-1041 pages, doi: 10.1109/TPS.2020.2980200.
17. Пучково-плазменные технологии получения хитоолигосахаридов с фитостимулирующими свойствами. Хтет Ко Ко Зау, Зау Ёе Мьинт, Т. М. Васильева. // *ТРУДЫ МФТИ*, 2019, Том 11, № 1 140-145 pages.
18. Chitosan effects on plant systems. M. Malerba, and R. Cerana. // *Int. J. Mol. Sci*, Jul. 2016, vol. 14, no. 7, E996,. Available: doi: 10.3390/ijms17070996.
19. Hirai A, Odani H and Nakajima A. // *Polym. Bull*, 1991, 26 87.

СЕКЦИЯ 4. ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ И НАНОСТРУКТУРЫ

УПРОЧНЯЮЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ АЛМАЗНЫЕ И АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ

STRENGTHENING DIAMONDLIKE CARBON COATINGS

Ю.В. Панфилов / panfilov@bmstu.ru
Y.V. Panfilov.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, г.Москва

Проанализированы методы химического и физического осаждения углеродных алмазных и алмазоподобных покрытий на режущий инструмент и детали машин. Описаны структура и состав покрытий, определяющие их твердость, коэффициент трения и износостойкость. Показаны пути развития упрочняющих углеродных покрытий.

Methods of chemical and physical deposition of diamond like carbon coatings on cutting tools and machine parts were analyzed. Composition and structure of coatings and their hardness, friction coefficient and wear resistance were described. Development way of strengthening carbon coatings was shown.

Ключевые слова: алмазоподобные покрытия, газофазное осаждение, сепарированная плазма дугового разряда, коэффициент трения, твердость, износостойкость

Key words: diamond like coating, chemical vapor deposition, vacuum-arc filtered plasma, hardness, friction coefficient, wear resistance

CVD DLC (Chemical Vapor Deposition Diamond Like Carbon) покрытия появились на рынке инструмента в 2000-м году, а PVD (Physical Vapor Deposition) DLC покрытия – только после 2010 года. В настоящее время выбор между этими двумя покрытиями (методами нанесения) связан с возможностью получения экстремальных свойств покрытий по твердости (более 50 ГПа), коэффициенту трения (менее 0,02) и износостойкости, причем, не только для режущего инструмента, но и для деталей машин и приборов.

Режущий инструмент с алмазным покрытием используется для обработки керамики, стекла, графита, цветных металлов и различных композитов, и не используются для обработки сталей. Алмазные и алмазоподобные покрытия применяются для уменьшения силы трения и повышения долговечности подшипников скольжения и качения, работающих при повышенных нагрузках и в экстремальных условиях.

Из большого многообразия методов нанесения упрочняющих покрытий для получения алмазных и алмазоподобных углеродных покрытий (АУП) можно выделить газофазное осаждение из различных углеводородов и ионное распыление графитовой мишени. В последнее время для этих целей стали использоваться высокоэнергетическое импульсное распыление, осаждение из фильтрованной (сепарированной) плазмы дугового разряда, ионно-лучевое осаждение с помощью высокоинтенсивного импульсного ионного пучка [1].

Для инструмента со сложной геометрией наиболее перспективны CVD алмазные покрытия с хорошей адгезией и структурой, с высокими прочностными свойствами, с

гладкой поверхностью, с низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью, однако, наибольшей твердостью обладают PVD покрытия. В таблице 1 приведено качественное сравнение этих типов покрытий [2].

Таблица 1

Достоинства (+) и недостатки (-) CVD и PVD методов нанесения покрытий

| CVD (химическое осаждение) | PVD (физическое осаждение) |
|--|---------------------------------------|
| + одинаковая толщина покрытия на сложной поверхности | + острые режущие кромки инструмента |
| + толщина износостойкого покрытия 5 – 50 мкм | + нет взаимодействия с основой |
| + высокая адгезия покрытия | + напряжения сжатия |
| + высокая износостойкость покрытия | - низкая адгезия покрытия |
| + большая толщина снимаемой стружки | - не одинаковая толщина покрытия |
| - растягивающие напряжения | - небольшая толщина снимаемой стружки |

CVD методы нанесения алмазных покрытий представлены на рис. 1 – 6.

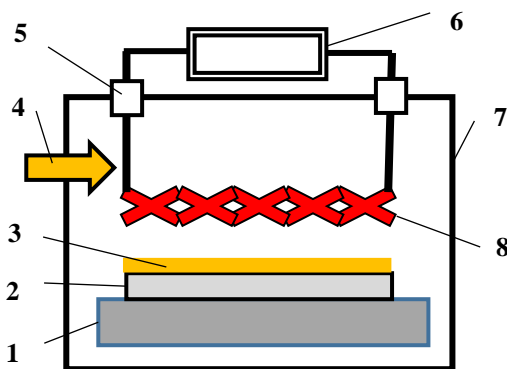


Рис.1. Метод нагретой нити: 1 – нагреватель с термопарой; 2 – подложка; 3 – пленка; 4 – рабочий газ; 5 – токоввод; 6 – источник питания; 7 – вакуумная камера; 8 – нагретая спираль.

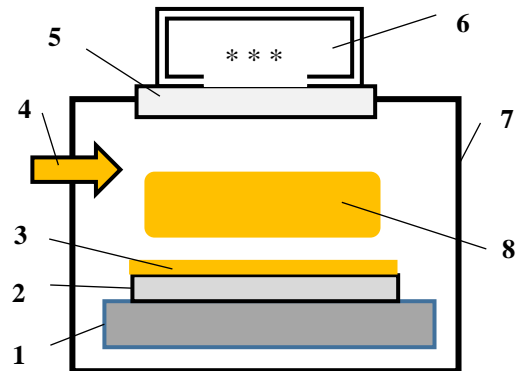


Рис.2. Метод микроволновой плазмы: 1 – столик; 2 – подложка; 3 – пленка; 4 – рабочий газ; 5 – кварцевое окно; 6 – СВЧ генератор; 7 – вакуумная камера; 8 – плазма.

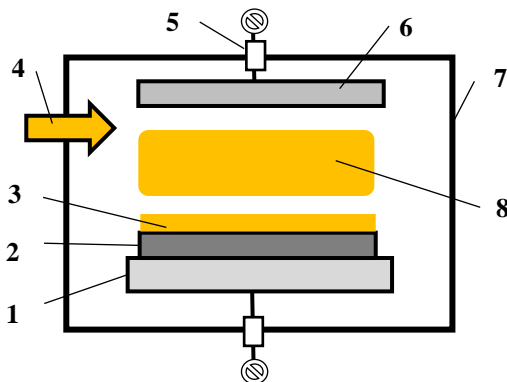


Рис.3. Метод плазмы постоянного тока: 1 – анод; 2 – подложка; 3 – пленка; 4 – рабочий газ; 5 – токоввод; 6 – катод; 7 – вакуумная камера; 8 – плазма.

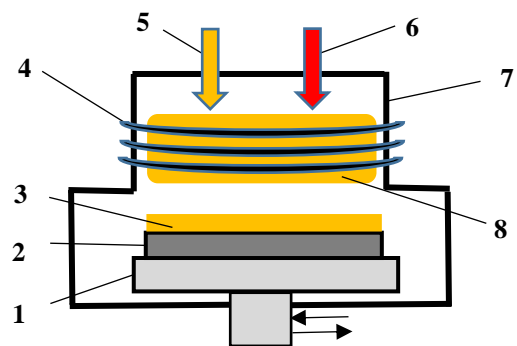


Рис.4. Метод высокочастотной плазмы: 1 – водо-охлаждаемый столик; 2 – подложка; 3 – пленка; 4 – ВЧ катушка; 5 – рабочий газ; 6 – плазмообразующий газ; 7 – реактор; 8 – плазма.

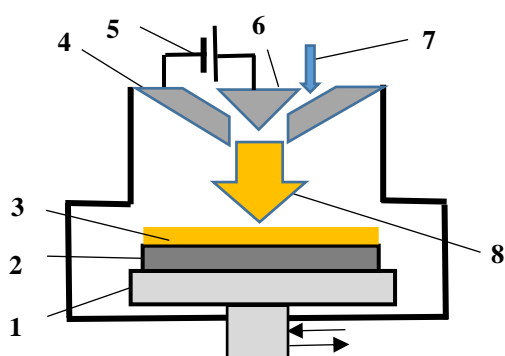


Рис.5. Метод плазменной струи: 1 – водо-охлаждаемый столик; 2 – подложка; 3 – пленка; 4 – анод; 5 – источник питания; 6 – катод; 7 – газовая смесь Ar, H_2, CH_4 ; 8 – плазменная струя.

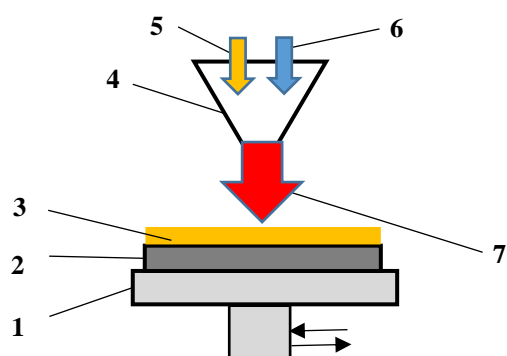


Рис.6. Метод горящего пламени: 1 – водо-охлаждаемый столик; 2 – подложка; 3 – пленка; 4 – горелка; 5 – газ C_2H_2 ; 6 – газ O_2 ; 7 – горящее пламя.

Плазмохимическое осаждение поликристаллических алмазных пленок (ПАП) проводится в смесях CH_4-H_2 с малой долей (порядка 1-5%) метана. Использование СВЧ плазмы для активации реакционного газа позволяет получать CVD-алмаз высокого качества, близким к монокристаллам природного алмаза. Кристаллиты в ПАП растут в форме колонн, для пленки толщиной 500 мкм характерный размер зерен может составлять 50-100 мкм. Ультрананокристаллические алмазные (УНКА) пленки, с размером зерна 3-10 нм, можно получать как в СВЧ плазме, так и в дуговом разряде в атмосфере $Ar/H_2/CH_4$. Пленки характеризуются весьма низкой шероховатостью (20-50 нм) и обладают высоким (порядка $10^3 - 10^4 \text{ см}^{-1}$) оптическим поглощением в видимой области [3].

Из физических методов нанесения алмазных и алмазоподобных упрочняющих покрытий наиболее распространены ионно-плазменное (в основном, магнетронное) и ионно-лучевое распыление графитовой мишени, а также ионное осаждение углерода из сепарированной плазмы дугового разряда [4].

Характеристики и режимы нанесения алмазных и алмазоподобных углеродных пленок (АУП), а также их фазовый состав приведены в Табл. 2.

Таблица 2.

Режимы осаждения и фазовый состав углеродных пленок [3]

| Метод | | Рабочий газ | Давление газа, Па | Температура подложки, К | Скорость осаждения, мкм/ч | Состав пленки (об.%) |
|-------|--|-------------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------|
| CVD | Нагретая нить | $CH_4 + H_2$ | $3 \cdot 10^3$ | 800–1300 | 0,2–2 | Алмаз (>99%) |
| | Дуговой разряд | $CH_4 + H_2$ | $>10^3$ | 873–1473 | До 40 | Алмаз (до ~99%) |
| | Тлеющий разряд | $CH_4 + H_2$ | $>10^3$ | 800–1300 | ~6 | АУП |
| PVD | Магнетронное распыление графитовой мишени | $Ar + H_2$; $Ar+C_2H_5OH$ | ВЧ: 3,8–6 ПТ: 1,0–7,5 | ВЧ: 393–573 ПТ: 473 | ВЧ: 0,02–0,08 ПТ: 0,1–0,16 | АУП |
| | Распыление графитовой мишени ионным пучком | $Ar + H_2$ (10:1) | $6,6 \cdot 10^{-3}$ | ≤ 673 | 0,6 | Алмаз (до 10%), АУП |

Из таблицы следует, что пленки с 99%-ной структурой алмаза получаются при использовании метода нагретой нити и дугового разряда с нагревом подложки до температуры более 800 К. Более низкая, приемлемая для инструментальной стали, температура используется при ионном распылении графитовой мишени магнетронным на постоянном токе (ПТ) и высокочастотном (ВЧ), а также ионно-лучевым методом. Однако, при этом максимальная доля алмазной фазы в покрытии не превышает 10%.

Осаждение наноструктурированных тонкопленочных покрытий из сепарированной плазмы дугового разряда с графитовой мишенью (рис. 7) обеспечивает получение алмазоподобных углеродных пленок (АУП) со следующими характеристиками [5, 6]: покрытия имеют достаточно равномерную поверхность, количество дефектов незначительно (Рис. 8); микротвердость покрытий составляет 38,9 – 41,5 ГПа, что позволяет отнести их к классу сверхтвердых материалов; покрытия обладают достаточно низким коэффициентом трения скольжения – порядка 0,2, который не изменяется на всем пути трения.

Исследование твердости покрытий проводилось наноиндентированием [7], а также микроиндентированием на микротвердомере ПМТ-3М по специальной методике [8], включающей в себя измерение твердости основы и твердости композиции: «основа – покрытие», измерение толщины покрытия и расчет его твердости. Исследование фрикционных характеристик покрытий проводилось на специальном стенде по схеме «шарик – диск», результаты представлены на рис. 9.

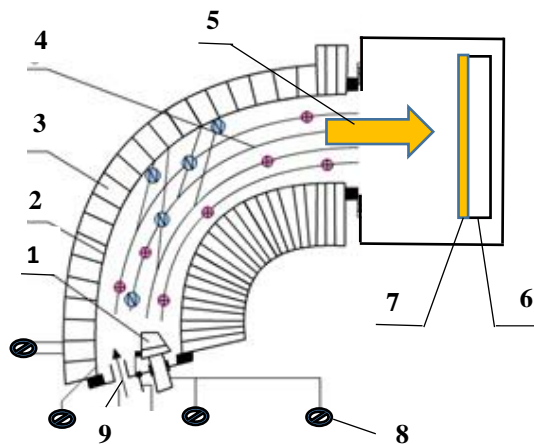


Рис. 7 Схема ионного нанесения углеродного алмазного покрытия из сепарированной плазмы дугового разряда: 1- графитовый электрод, 2 – масс-сепаратор, 3 – магнитная система, 4 – траектория движения ионов углерода, 5 – поток ионов углерода, 6 – подложка, 7 – алмазная пленка, 8 – подключение к источникам питания, 9 – напуск рабочего газа – аргона.

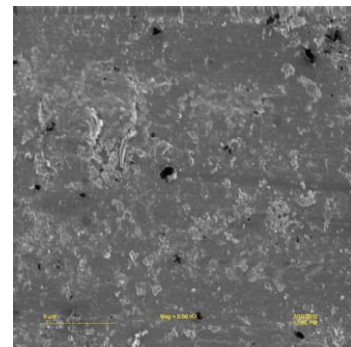


Рис. 8 Внешний вид покрытия, полученный с помощью растрового электронного микроскопа.

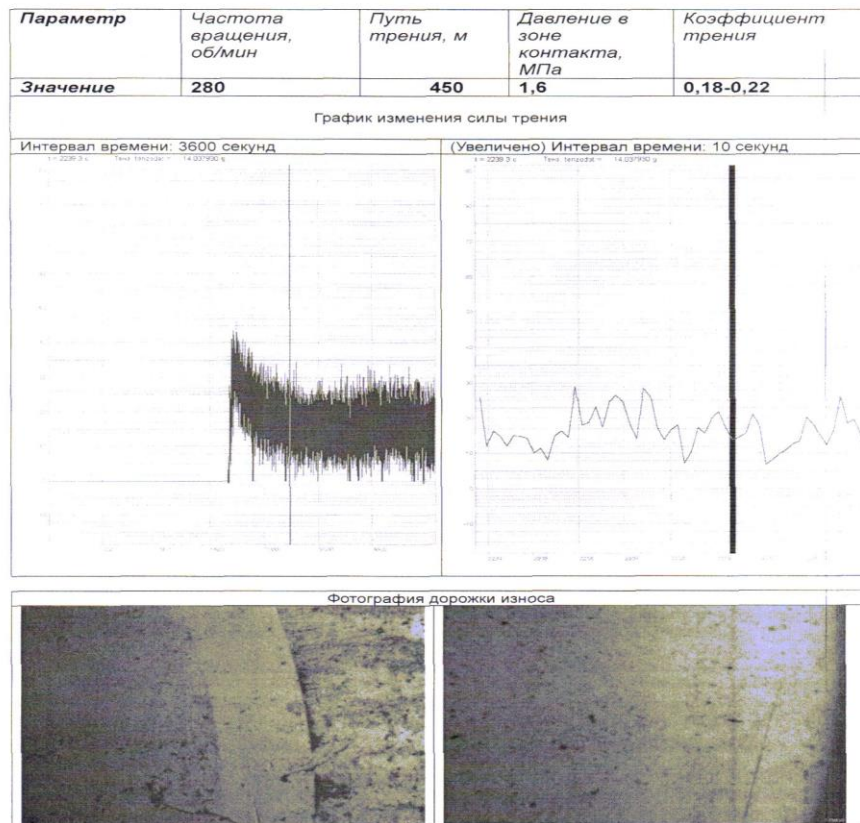


Рис. 9 Результаты исследования фрикционных характеристик покрытий.

Довести покрытия до полного износа не удалось, т.к. они оказались более твердыми и износостойкими, чем индентор (закаленный шарик). На нижних фотографиях рисунка 3 видно, что после удаления продуктов износа (фото справа) дорожки трения (фото слева) не осталось, т.е. продукты износа принадлежали индентору.

Структура алмазных покрытий на инструменте и парах трения бывает следующих видов [2]: микрокристаллическая (MCD) и нанокристаллическая (NCD). Используются многослойные покрытия с MCD и NCD структурой слоев, сложные покрытия с DLC и β -SiC композитным промежуточным слоем плюс многослойное покрытие с MCD и NCD структурой. Характеристики DLC покрытия определяют соотношение механических и трибологических свойств, наличие подслоя – соотношение между адгезией и механическими свойствами, а комбинация характеристик DLC покрытия и подслоя – соотношение между адгезией и трибологическими свойствами.

Наиболее актуальной задачей в области упрочняющих углеродных покрытий на сегодняшний день является получение тетраэдрического аморфного углерода ta-C, содержащего значительную долю sp^3 связей, что должно обеспечить очень высокие показатели твердости – до 60 – 80 ГПа. Для этого, по мнению многих специалистов, необходимо моделировать и отрабатывать импульсные режимы нанесения алмазных и алмазоподобных покрытий, разрабатывать способы регулирования внутренних напряжений в ta-C покрытиях, а также оптимизировать технологические параметры для увеличения скорости нанесения покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левченко В.А., Панфилов Ю.В. Упрочняющие покрытия на инструменте (аналитический обзор материалов международной конференции) / Упрочняющие технологии и покрытия, № 5, 2020, С. 234 – 240.
2. V. Levchenko. Development tendencies of improvement of coatings for the cutting tool today in the World / International Conference of Advanced Coatings and Materials for Cutting tools – ICACMCT 2019, Nov. 21-23, 2019, Taizhou, Zhejiang, China, P. 23
3. Белянин А.Ф., Самойлович М.И., Ковальский К.А., Пашенко П.В., Тимофеев М.А., Багдасарян А.С., Петухов К.Ю. Пленки AlN и ZnO: получение, строение и применение в электронной технике / Тонкие пленки в электронике // материалы XVII Международного симпозиума, М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005, С. 416 – 435.
4. V. Strel'nitskij. Vacuum-arc filtered plasma technology in the coating deposition processes / International Conference of Advanced Coatings and Materials for Cutting tools – ICACMCT 2019, Nov. 21-23, 2019, Taizhou, Zhejiang, China, P. 12
5. Литвак Ю.Н., Панфилов Ю.В. Применение упрочняющих покрытий для повышения точности микроразмерного сверления печатных плат / Упрочняющие технологии и покрытия, №1, 2016, С. 3 – 7.
6. Панфилов Ю.В. Наноструктурированные тонкопленочные покрытия с различными упрочняющими эффектами / Упрочняющие технологии и покрытия, №11, 2017, С. 523 – 527
7. Осипов А.В., Панфилов Ю.В., Петржик М.И. Левашов Е.А. Штанский Д.В. Исследование твердости многослойных пленочных структур титан-водородизированный аморфный углерод микро- и наноиндентированием / Справочник. Инженерный журнал. №9, 2004, С. 14 – 19.
8. Булыгина Е.В., Панфилов Ю.В., Осипов А.В. Измерение твердости пленочных структур / Состояние и проблемы измерений / Материалы 8-й Всеросс. науч. тех. конф., Ч.1, Москва, 2002, С. 111 – 112.

ВАКАНСИОННЫЕ МЕХАНИЗМЫ ЭВОЛЮЦИИ КРИСТАЛЛОВ И ТОНКИХ ПЛЁНОК ПОД ВЛИЯНИЕМ ВНЕШНЕЙ НАГРУЗКИ

VACANCY MECHANISMS OF EVOLUTION OF CRYSTALS AND THIN FILMS UNDER THE INFLUENCE OF EXTERNAL LOAD

А.В.Редьков / avredkov@gmail.com

С.А.Кукушкин / sergey.a.kukushkin@gmail.com

A.V.Redkov, S.A. Kukushkin

Институт Проблем Машиноведения РАН, Санкт-Петербург

В работе рассмотрена эволюция поверхности кристаллов и тонких пленок под воздействием потока частиц и механической нагрузки. Возникновение неустойчивости на плоской поверхности кристалла может вызвано наличием вакансий в объеме кристалла, которые диффундируют к поверхности кристалла или к микропорам в его объеме. Показано, что описанный эффект может вызывать появление шероховатости и волнистости на поверхности кристалла с характерными масштабами, определяемыми свойствами потока частиц. Получено аналитическое выражение для критерия возникновения неустойчивости и описаны различные последствия развития неустойчивости. Результаты могут быть использованы для оценки условий роста тонких плёнок, при которых поверхность устойчива к возникновению шероховатости по вакансионному механизму. Также исследована эволюция микропор, содержащихся в объеме кристалла, под воздействием растягивающих механических напряжений.

The paper considers the evolution of crystal surface and thin films under the influence of a flow of particles and mechanical load. The appearance of instability of flat surface may be caused by the presence of vacancies in the bulk of the crystal, which can diffuse to the surface or to micropores in the bulk crystal. It is shown that the described effect can cause the appearance of roughness and waviness on the crystal surface with characteristic scales determined by the particle flow. An analytical expression is obtained for the criterion for the occurrence of instability. The results can be used to assess the growth conditions of thin films under which the surface is resistant to roughness by the vacancy mechanism. Evolution of pores in the bulk crystal under tensile stress is also studied.

Ключевые слова: *вакансия, кристалл, пора, разрушение, морфологическая неустойчивость*

Keywords: *vacancy, crystal, pore, destruction, morphological instability*

ВВЕДЕНИЕ

Ввиду широкого применения различных кристаллических покрытий и тонких пленок в промышленности и технологии, представляется важным изучение процессов, которые приводят к изменению их морфологии и разрушению. Подобные процессы могут проходить вследствие различных внешних факторов: нагрева, лазерного излучения, механической нагрузки. Помимо перечисленных факторов, в вакуумно-физических установках большую роль также могут играть пучки ионов, молекул, или иных частиц, падающих на поверхность. Их исследованию также посвящено большое количество работ [1,2] Отметим, что при изучении воздействия пучка частиц на поверхность обычно рассматривают частицы высоких энергий, в диапазоне 0.1 - 100 кЭв [3], которые значительно превышают энергии связей в кристалле (единицы эВ). Выбор этого диапазона обусловлен тем, что при столкновении таких частиц с поверхностью эффективно происходит нагрев, «выбивание» атомов из поверхности [3], образование в объеме

различных дефектов и др. Однако, в [4] было показано, что и низкоэнергетичные частицы могут оказывать существенное влияние на морфологию поверхности. Так в [4] было продемонстрировано, что под действием потока частиц с низкой энергией, сопоставимой с энергией активации миграции вакансий (доли-единицы эВ), может происходить дрейф вакансий к поверхности к месту падения пучка за счет последовательных перескоков, вызванных вакансионно-фононным взаимодействием (рис. 1). Такой механизм может привести к постепенному изменению рельефа поверхности даже при эффективном охлаждении образца и малых интенсивностях пучка.

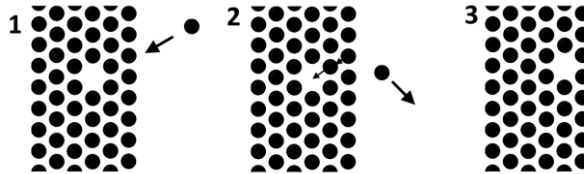


Рис.1. Фононный механизм дрейфа вакансий к поверхности кристалла под воздействием падающих частиц, предложенный в [4].

В настоящем докладе приведены расширенные результаты по анализу этого процесса и показано, что предложенный в [4] вакансионный механизм может в некоторых случаях привести к росту сколь угодно малых возмущений на поверхности тонкой пленки или кристалла, и таким образом, привести к развитию шероховатости, а в других случаях, наоборот, приводит к сглаживанию поверхности. Также рассмотрен рост пор под воздействием упругих напряжений в кристалле.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В докладе показано, как происходит изменение морфологии поверхности кристаллических тел под локальным воздействием пучка низкоэнергетических частиц, и при равномерном облучении всей поверхности кристалла. Показано, что такое изменение может происходить вследствие рассеяния генерируемых у поверхности колебаний решетки на вакансиях, которое вызывает дрейф вакансий к месту падения пучка. Продемонстрированы два режима: баллистический и диффузионный, показаны их отличия и найдена зависимость скорости изменения профиля поверхности от времени. Показано, что длина свободного пробега фононов l и некоторые другие характеристики процесса, например, величины Q (интенсивностью зарождения фононов под воздействием пучка) и p (вероятность перескока вакансии при взаимодействии с фононом), могут быть найдены из анализа этой зависимости. Обнаруженный механизм изменения морфологии наиболее эффективен, если к кристаллу приложены растягивающие напряжения, увеличивающие концентрацию вакансий. Рассмотрен процесс развития шероховатости на поверхности упруго-напряженного кристалла и показано, что сколь угодно малое возмущение формы поверхности может при определенных условиях неограниченно разрастаться вследствие неоднородного потока вакансий к поверхности. Неустойчивость возникает на пространственных частотах, меньших критической ω_{cr} , которая определяется интенсивностью зарождения фононов Q у поверхности под воздействием падающего пучка частиц, концентрацией вакансий n_0 , величиной и знаком механических напряжений σ_0 , а также другими параметрами системы согласно выражению:

$$\omega_{cr} = \sqrt[3]{\frac{2\sigma_0\Omega Qpn_0}{DC_0\theta}}$$

где Ω – объем, занимаемый вакансией, p – вероятность перескока вакансии при взаимодействии с фононом, D -коэффициент диффузии кристалла по объему, θ – поверхностная энергия кристалла, C_0 – поверхностная концентрация адатомов.

В случае, если механические напряжения имеют отрицательный знак (являются сжимающими), то дрейф вакансий приводит к уменьшению шероховатости. Это явление может быть использовано при выборе рабочих режимов обработки и роста кристаллов и тонких плёнок с целью получения гладких поверхностей и подавления развития морфологической неустойчивости по другим механизмам даже в области низкочастотных возмущений. Помимо этого, результаты могут применяться для формирования ансамбля пор в кристалле заданного размера.

А.В. Редьков благодарит за поддержку Совет по грантам Президента РФ (проект МК-1574.2019.2).

ЛИТЕРАТУРА

1. A.A. Manenkov, A.M. Prokhorov, Laser-induced damage in solids, *Physics-Uspekhi* 29 (1986) 104.
2. W.L. Chan, E. Chason, Making waves: kinetic processes controlling surface evolution during low energy ion sputtering, *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 121301.
3. K. Nordlund, J. Keinonen, M. Ghaly, R.S. Averback, Recoils, flows and explosions: surface damage mechanisms in metals and semiconductors during 50 eV–50 keV ion bombardment, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 148 (1999) 74.
4. A.V. Redkov, A.V. Osipov, S.A. Kukushkin, Evolution of crystal morphology under flow of low-energy particles: vacancy mechanism, *Materials Physics and Mechanics* 29 (2016) 82-92

**ТЕРМО- И МЕХАНОДЕСОРБЦИЯ ЦИНКА И КИСЛОРОДА С ПОВЕРХНОСТИ
НАНОПОРОШКОВ ZNO ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ КИСЛОРОДА**

**THERMO- AND MECHANODESORPTION OF ZINC AND OXYGEN FROM THE
SURFACE OF ZNO NANOPOWDERS AT REDUCED OXYGEN PRESSURE**

**А.Х.Абдуев¹, А.Ш.Асваров², А.К.Ахмедов², А.М.Амиров³, Г.И.Баландина¹,
В.В.Беляев¹, А.С.Борисова¹, Л.С.Фляжникова¹ / a_abduev@mail.ru**

**A.Kh.Abduev¹, A.Sh.Asvarov², A.K.Akhmedov, A.M.Amirov³, G.I.Balandina¹,
V.V.Belyaev¹, A.S.Borisova¹, L.S.Flyazhnikova¹**

¹Российский университет дружбы народов, г. Москва

²Институт физики, Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН,
г.Махачкала

³Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, Аналитический центр
коллективного пользования, Махачкала

Исследованы процессы термо- и механодесорбции цинка и кислорода в порошках чистого ZnO и смеси ZnO-Zn в замкнутом объеме при пониженном давлении кислорода. Показано, что механоактивация порошков ZnO и смесей ZnO-Zn в среде Ar сопровождается десорбцией кислорода с поверхности частиц и увеличением фазы Zn в системе. Дериватографический анализ показал, что по мере роста температуры исходных смесей ZnO-Zn происходит десорбция кислорода при температуре около 230°C. Увеличение температуры до 820°C приводит к окислению частиц Zn, формированию частиц Zn/ZnO со структурой «ядро-оболочка» (core/shell) и дальнейшему разрыву оболочки и выбросу наночастиц цинка.

The processes of mechano- and thermal- desorption of zinc and oxygen in ZnO powders and ZnO-Zn powder mixture in a closed volume at a reduced oxygen pressure have been investigated. It was shown that the mechanical activation of ZnO powders and ZnO-Zn powder mixtures in an Ar medium is accompanied by oxygen desorption from the particle surface and an increase in the Zn phase in the system. Derivato-graphic analysis showed that as the temperature of the initial ZnO-Zn mixtures increases, oxygen desorption occurs at a temperature of about 230°C. An increase in temperature to 820°C leads to the oxidation of Zn particles, the formation of Zn / ZnO particles with a core / shell structure and further rupture of the shell and the release of zinc nanoparticles.

Ключевые слова: *термо- и –механодесорбция, механоактивация, дериватографический анализ, наночастицы цинка.*

Key words: *thermo-and-mechanodesorption, mechanical activation, derivato-graphic analysis, zinc nanoparticles.*

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие слои и структуры с аномально развитой поверхностью на основе оксида цинка находят широкое применение в широком ряде современных устройств: сенсоры [1], солнечные преобразователи [2], светоизлучающие приборы [3], низкоэмиссионные покрытия [4,5]. Как бертолид, оксид цинка обнаруживает значительную склонность к отклонению от стехиометрии при различных внешних воздействиях: УФ облучении, ионной бомбардировке, термическом воздействии [6,7]. Эти факторы существенно влияют как на состав материала на основе оксида цинка, так и на состав атмосферы в результате десорбции цинка и кислорода. Эти процессы делают весьма критичным наличие цинка

и/или оксида цинка в вакуумных системах, существенно затрудняя очистку вакуумной системы [8].

Следует также принимать во внимание необходимость учета стехиометрии распыляемых мишеней при магнетронном осаждении оксидных мишеней, а также осаждаемых слоев в условиях ионной бомбардировки [9]. Очевидно, что воздействие магнетронной плазмы вблизи к поверхности мишени приводит к интенсивной десорбции кислорода под действием и УФ облучения, и ионной бомбардировки, а также термодесорбции кислорода и цинка в результате плазменного нагрева поверхности мишени в зоне эрозии [10].

В настоящей работе исследованы процессы термодесорбции оксида цинка и смесей ZnO-Zn до и после механоактивации (диспергирования) порошков в условиях пониженного парциального давления кислорода в температурном диапазоне до 850°C.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследований являлись порошки ZnO и смеси порошков ZnO:Zn (30 вес. % Zn) до и после механоактивации. В качестве исходных материалов были использованы порошки ZnO чистотой 99,95 со средним размером частиц $0,5 \div 1 \mu\text{м}$ и металлические порошки Zn чистотой 99,8 % со средним размером частиц $10 \div 50 \mu\text{м}$.

Механоактивация выполнялась в шаровой мельнице в полиэтиленовом контейнере при избыточном давлении аргона (10кПа) в течение 27 часов. Соотношение массы порошка и мелющих шаров диаметром 10мм из стабилизированного иттрием оксида циркония (YSZ) 1: 10. Скорость вращения контейнера 60 об/мин.

Для исследования фазового состава и микроструктуры порошков был задействован порошковый дифрактометр Shimadzu XRD-7000 с источником отфильтрованного излучения $\text{CuK}\alpha$, Япония. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия исследуемых составов проводились с помощью дериватографа Netzsch STA 409 PC/PG.

РЕЗУЛЬТАТЫ

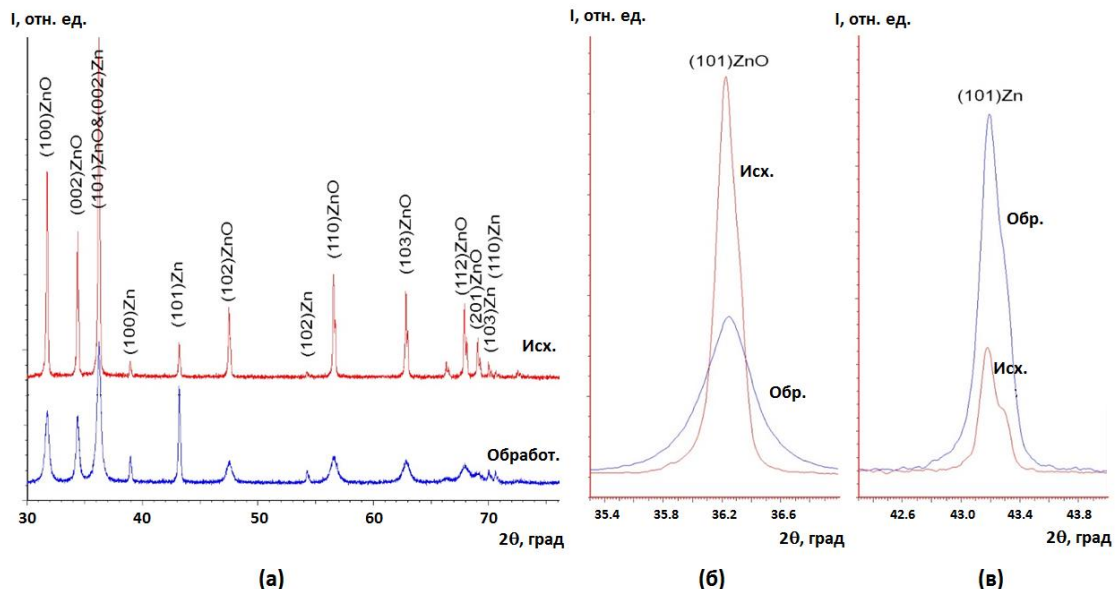


Рис.1. Дифрактограммы смеси порошков ZnO-Zn до и после механоактивации (а) и участки дифрактограмм в области расположения рефлексов (101)ZnO (б) и (101)Zn (в).

На рис. 1 приведены данные рентгеноструктурных исследований исходной смеси порошков ZnO–Zn и порошков, подвергнутых механоактивации в шаровой мельнице в атмосфере аргона. На рис. 1 б, и в показаны профили рефлексов (101)ZnO и (101)Zn до и после механоактивации. Уменьшение интенсивности рефлекса (101)ZnO и увеличение его ширины на половине высоты свидетельствует о снижении структурного совершенства в процессе диспергирования.

Механоактивация смеси приводит к росту интенсивности рефлекса (101)Zn при неизменной его полуширине, что свидетельствует об увеличении поверхности фазы металлического цинка.

Исследования процессов десорбции цинка и кислорода с поверхностей порошков ZnO и порошковых композитов ZnO-Zn

Для установления закономерностей термодесорбции в системе ZnO-Zn были привлечены дериватографические методы анализа.

На рис. 2 приведены данные термогравиметрического (ТГ) анализа исходных порошков чистого ZnO и смеси ZnO-Zn до и после механоактивации.

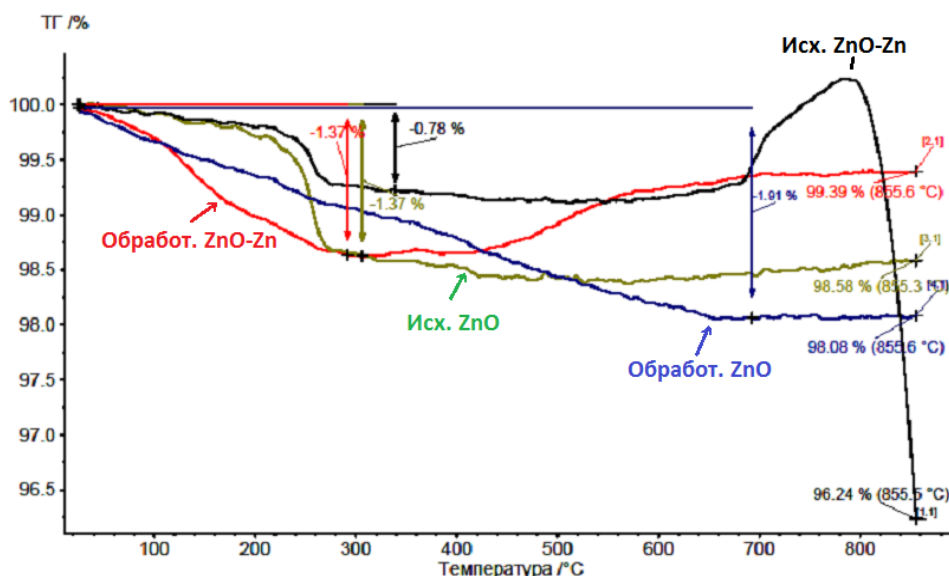


Рис.2. Термогравиметрический анализ порошков ZnO и ZnO-Zn до и после механоактивации.

ТГ исходных порошков ZnO и смеси ZnO-Zn обнаруживают значительную потерю массы при температурах (240-280)°C, обусловленную десорбцией кислорода и адсорбированных паров воды с поверхности частиц.

Неожиданным результатом представляется плавное увеличение массы навески исходной неактивированной смеси ZnO-Zn в створе 700-820°C с последующим резким ее снижением выше 820°C. Резкое взрывное разрушение оксидной оболочки на поверхности частиц металла (Zn/ZnO, core/shell) при их нагреве широко известно [11,12].

Наблюдаемое явление может быть интерпретировано следующим образом. Самостоятельная фаза Zn в процессе нарастания температуры приобретает тонкую оксидную оболочку за счет неконтролируемого наличия кислорода в окружающей среде [13,14]. При достижении температуры 820°C рост давления паров цинка приводит к разрыву оксидной оболочки с выбросом капельной фазы цинка, способствующим быстрой потере массы навески.

Из рис. 2 следует, что в механоактивированной порошковой смеси ZnO-Zn с ростом температуры выше 400°C также наблюдается рост массы образца, однако взрыва оболочки ZnO не происходит, поскольку формирующиеся при активации ультрадисперсные частицы цинка окисляются практически полностью без формирования структуры «core/shell».

Приведенная интерпретация подтверждается на рис. 3 данными дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исходных порошков чистого ZnO и смеси ZnO-Zn до и после выполнения механоактивации. Можно видеть, что при температуре 668,8°C начинается стремительное нарастание экзотермической реакции формирования оксидной оболочки в исходных порошках ZnO-Zn [15]. Окисление цинка с аномально развитой поверхностью в механоактивированных порошках ZnO-Zn начинается при температурах около 360°C и завершается около 490°C. В активированных порошках чистого оксида цинка, подвергнутых механоактивации, наблюдается монотонный процесс протекания экзотермической реакции вплоть до 680°C, обусловленный окислением нестехиометричной фазы ZnO_{1-x}, формирующейся на поверхности частиц оксида цинка при механоактивации в инертной атмосфере.

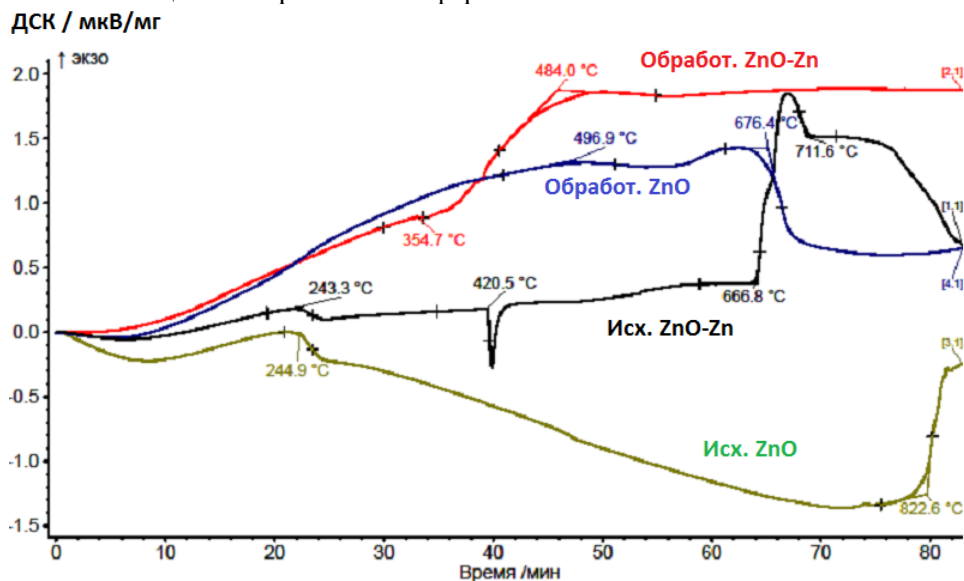


Рис.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия исходных порошков чистого ZnO и смеси ZnO-Zn до и после механоактивации.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- Нагрев порошка оксида цинка выше 230°C приводит к десорбции кислорода с поверхности частиц ZnO.
- Интенсивность термодесорбции кислорода с поверхности частиц ZnO пропорциональна температуре и удельной поверхности порошка.
- В диапазоне температур до 680°C частицы цинка являются геттерами кислорода. При дальнейшем увеличении температуры происходит разрыв оксидных оболочек частиц со структурой Zn/ZnO (“core/shell”) с выбросом микро- и наноразмерных капель цинка.

Выполненные исследования указывают на существенное влияние наличия в рабочей камере ультрадисперсного цинка или оксида цинка на процессы адсорбции-десорбции кислорода с внутренних стенок вакуумных технологических камер и, как следствие, на характер протекания технологических процессов.

Работы выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 20-07-00760_A, № 19-07-00537_A) с привлечением оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДФИЦ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bhatia S., Verma N., Aggarwal M. Thermal, optical and gas sensing properties of ZnO films prepared by different techniques. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2018. V.81. P. 10101. doi.org/10.1051/epjap/2017170270
2. Zhou C., Ghodsa A., Yunghansa K. L., et al. ZnO for Solar Cell and Thermoelectric Applications. *SPIE*. 2017. V. 10105. P. 101051K. DOI: 10.1117/12.2262772.
3. Kwon D.-K., Porte Y., Myoung J.-M. Fabrication of ZnO Nanorods p-n Homojunction Light-Emitting Diodes Using Ag Film as Self-Doping Source for p-Type ZnO Nanorods. *J. Phys. Chem. C*. 2018. V. 122. P. 11993. doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02330.
4. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications. Chennupati Jagadish, S. J. Pearton, 2006, 589.
5. Vaseem M., Umar A., Hahn Y.-B. Zinc Oxide Nanoparticles: Growth, Properties and their Applications in “Metal Oxide Nanostructures and Their Applications”, Edited by Ahmad Umar and Y. B. Hahn, 2009. V. 5. Chapter 4. PP. 1-36.
6. Sportelli M.C., Valentini M., Picca R.A. New Insights in the Ion Beam Sputtering Deposition of ZnO-Fluoropolymer Nanocomposites. *Appl. Sci.* 2018. V. 8. P. 77. doi:10.3390/app8010077.
7. Hsua C.-W., Cheng T.-C., Yang C.-H., et al. Effects of oxygen addition on physical properties of ZnO thin film grown by radio frequency reactive magnetron sputtering. *J. Alloys Compound*. 2011. V. 509. P. 1774.
8. Иванов В.И. Вакуумная техника: Учеб. пособие. СПб.: Университет ИТМО, 2016. 129.
9. Abdallah B., Jazmati A.K., Refaai R. Oxygen Effect on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering. *Mat. Res.* 2017. V.20. P. 3.
10. Abduev A.Kh., Asvarov A.Sh., Akhmedov A.K., Emirov R.M., Belyaev V.V. UV-assisted growth of transparent conducting layers based on zinc oxide. *Tech. Phys. Lett.* 2017. V. 43. P. 1016.
11. Lin J.-H., Patil R.A., Devan R.S., et al. Photoluminescence mechanisms of metallic Zn nanospheres, semiconducting ZnO nanoballoons and metal-semiconductor Zn/ZnO nanospheres. *Sci. Rep.* 2015. V. 4. P. 6967.
12. Weibel D., Jovanovic Z.R., Gálvez E., et al. Mechanism of Zn Particle Oxidation by H₂O and CO₂ in the Presence of ZnO. *Chem. Mater.* 2014. V. 26. P. 6486.
13. Wang Z., Wang F., Lu Y., Xu M., Li Q. Induction of zinc particles on the morphology and photoluminescent property of globular Zn/ZnO core/shell nanorod heterojunction array architectures. *J. of Experimental Nanoscience*. 2016. V. 11. P. 383. doi.org/10.1080/17458080.2015.1072879.
14. Vabbina P.K., Sinha R., Ahmadvand A. Sonochemical Synthesis of a Zinc Oxide Core-Shell Nanorod Radial p-n Homojunction Ultraviolet Photodetector. *Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V.9. P. 19791. DOI:10.1021/acsami.7b02634ACS.
15. Noothongkaew S., Pukird S., Sukkabot W., et al. Zinc Oxide Nanostructures Synthesized by Thermal Oxidation of Zinc Powder on Si Substrate. *Applied Mechanics and Materials*. 2013. V. 328. P. 710.

АПРОБАЦИЯ МОДЕЛИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ОСТРОВКОВЫХ ТОНКИХ ПЛЁНОК

APPROBATION OF THE MODEL OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF ISLAND THIN FILMS

О.Г.Андреасян / ovs.andreasyan@gmail.com,
С.В.Сидорова / sidorova@bmstu.ru

O.G.Andreasyan, S.V.Sidorova

МГТУ им. Н.Э. Баумана, г.Москва

Статья раскрывает актуальность островковых тонких пленок. Разработана программа, которая позволяет рассчитать расстояние между островками в определенный момент времени. Построена новая модель туннелирования в островковых тонких пленках. Проведена апробация модели, которая показала совпадение теоретических и экспериментальных данных.

The article reveals the relevance of islet thin films. A program has been developed that allows you to calculate the distance between the islands at a certain point in time. A new model of tunneling in island thin films is constructed. The approbation of the model is carried out, which shows the concurrence of theoretical and experimental data.

Ключевые слова: тонкая плёнка, наноструктура, островковая тонкая плёнка, островковая наноструктура, электрическая проводимость, туннельный эффект, модель, визуализация, программа.

Keywords: thin film, nanostructure, islet thin film, islet nanostructure, electrical conductivity, tunneling effect, model, visualization, program.

ВВЕДЕНИЕ

Островковые тонкие пленки (ОТП) и наноструктуры (ОНС) привлекают к себе внимание как исследователей, так и разработчиков приборов и устройств различного назначения. Малые размеры ОНС позволяют интегрировать их в устройства микро- и нанoeлектроники, использовать в качестве сенсоров, проводников и т.д., повышая функциональные и эксплуатационные характеристики устройств. Свойства ОТП существенно зависят от метода формирования, температуры подложки, энергии осаждаемых частиц и других параметров процесса.

Анализируя результаты экспериментов, подтверждающих влияние морфологии ОНС на ее свойства [1–5], принято решение смоделировать процесс формирования ОТП с целью реализации возможности создавать плёнки с заранее прогнозируемыми параметрами. Показателем процесса роста пленки на диэлектрической подложке будет являться изменение проводимости.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ВИЗУАЛИЗАЦИЯ

При комнатной температуре доминирующим механизмом проводимости на поверхности ОТП является туннелирование электронов. Для определения тока на поверхности ОТП необходимо определить расстояние между островками.

Эта задача была решена с помощью моделирования случайного распределения островков на поверхности подложки в ПО MATLAB R2019a. Были сформированы центры островков на рассматриваемой области. Полученное распределение островков по поверхности подложки носит случайный характер и демонстрирует хаотичность возникновения островков в разных областях подложки (рис.1).

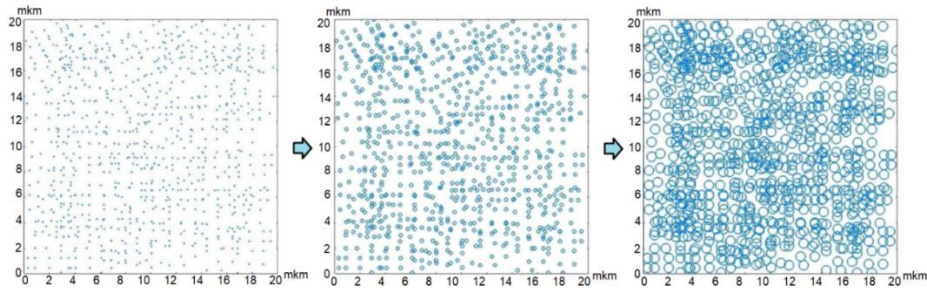


Рис.1. Визуализация этапов роста островков на поверхности подложки.

Для определения расстояния между островками разработана функция «Distance» в ПО MATLABR2019a. Для ее использования предварительно получили массив исходных данных – размеры островков в каждый момент времени – с помощью математической модели, полученной обработкой экспериментальных исследований [6]. На вход функция получает значения координат центров островков, их диаметр и количество. Таким образом, было определено расстояние между островками для каждого момента времени процесса формирования ОТП.

Расстояние между островками то увеличивается, то уменьшается, что связано с многократной коалесценцией, происходящей в процессе роста пленки. Помимо изменения размера островков в процессе их формирования, изменяется и расстояние между ними.

Используя значения расстояния между островками и зависимость плотности туннельного тока, установив напряжение, была получена зависимость туннельного тока на поверхности пленки от времени роста структуры, которая также демонстрирует скачкообразный характер роста значения тока в процессе формирования ОТП.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате анализа результатов проведенного моделирования зависимости туннельного тока от времени роста ОТП обнаружено, что характер теоретической кривой похож на аналогичную экспериментальную зависимость в работе авторов (рис.2) [7].

Из рис.2 видно, что при времени нанесения до 40 секунд эмпирическая и теоретическая кривые совпадают. Однако, после прохождения точки «А» теоретическая кривая растёт дальше в то время, как экспериментальная «ложится» и приближается к константе. Данный факт обусловлен тем, что эмпирическая зависимость построена в условиях прекращения нанесения плёнки как раз в этом промежутке времени.

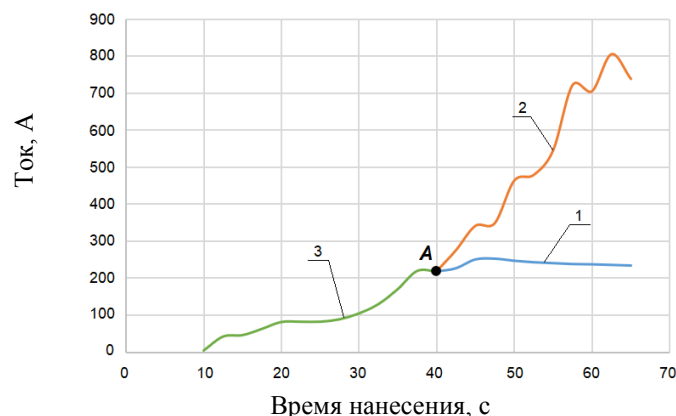


Рис.2. Зависимость туннельного тока на поверхности ОТП от времени нанесения. 1 – экспериментальная зависимость после завершения процесса формирования ОТП; 2 – теоретическая зависимость, рассчитанная по модели; 3 – область совпадения теоретической и экспериментальной зависимостей; «А» - точка пересечения трёх кривых.

Таким образом, применяя разработанную модель проводимости ОТП, можно предсказать время формирования ОНС заданного размера. Это может иметь существенное значение для автоматизации процесса контроля роста ОТП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С учетом зависимости свойств плёнок от их морфологии, ранее разработанной и представленной авторами в работе [8] модели электропроводности островковой тонкой пленки, обоснована доработка зависимости электропроводности пленки от времени нанесения.

Предложена визуализация процесса роста островковых тонких пленок на поверхности подложки, позволяющая наглядно демонстрировать этапы распределения ОНС на подложке в зависимости от времени формирования. Разработана программа в среде MATLAB R2019a, которая позволяет рассчитать расстояние между островками с учетом времени и расстояния испаритель–подложка.

Апробирована разработанная модель, описывающая формирование островковой тонкой плёнки, учитывая влияние параметров процесса (время, расстояние испаритель–подложка, температура подложки). Подтверждено совпадение теоретической и экспериментальной зависимостей туннельного тока от времени формирования ОТП. Предоставлена возможность с помощью применения разработанной модели прогнозировать характер зависимости туннельного тока от времени формирования ОТП, что позволяет использовать разработанную модель для автоматизации процесса формирования ОТП.

В дальнейшем разработанную модель предполагается использовать для создания тонких плёнок из различных материалов с заранее спрогнозированными и спланированными свойствами и параметрами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Торопов Н.А., Камалиева А.Н., Набиуллина Р.Д. Резонансное и нерезонансное взаимодействие полупроводниковых нанокристаллов с локализованными плазмонами // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2019. Т. 19. № 2. С. 189–195.
2. Дыбов В.А., Сериков Д.В., Рыжкова Г.С., Половинкин А.А. Кинетика роста пленок ниобата лития на неориентирующей подложке в процессе высокочастотного магнетронного распыления // Формирование наноматериалов и наноструктур. 2019. N4, pp. 378–380.
3. Турцевич А.С., Ануфриев Л.П., Наливайко О.Ю., Лесникова В.П. Пленки поликристаллического кремния с полусферическими зёрнами // Доклады БГУИР. 2005. №1. С. 87–92.
4. Леонов Н.Б., Гладских И.А., Полищук В.А., Вартанян Т.А. Эволюция оптических свойств и морфологии тонких металлических пленок в процессах роста и отжига // ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. 2015. Том 119. № 3. С. 458–463.
5. Leonov N.B., Przhibel'skii S.G., Vartanyan T.A. Optical properties of plasmonic silver nanoparticles exposed to organic solvents // Optical and Quantum Electronics - 2017, Vol. 49, No. 3, pp. 127.
6. Сидорова С.В. Расчёт технологических режимов и выбор параметров оборудования для формирования островковых тонких плёнок в вакууме: автореферат дисс. канд. техн. наук. М: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2016.
7. Panfilov Y.V., Kolesnik L.L., Ryabov V.T., Sidorova S.V. Research and development complex with remote access. IOP Conf. Serial.: 2017, 872 01201 Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology, second edition. Ed. By R. Doering and Y. Nishi. // CRC press, 2008, 1722 pages.
8. Андреасян О.Г., Сидорова С.В. Математическое моделирование электропроводности островковых тонкопленочных наноструктур // Научно-технический журнал «Наноиндустрия». 2020. Т. 13. № S2. С. 162-164.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА НАНОСФЕРНОЙ ЛИТОГРАФИИ НА РАЗМЕРЫ ОСТРОВКОВЫХ НАНОСТРУКТУР

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE PARAMETERS OF THE NANOSPHERIC LITHOGRAPHY PROCESS ON ISLAND NANOSTRUCTURES SIZES

М.А.Швырева / marinasoshina1@gmail.com, О.Г.Андреасян / ovs.andreasyan@gmail.com

М.А.Shvyreva, O.G.Andreasyan

МГТУ им. Н.Э. Баумана, г.Москва

Статья раскрывает актуальность регулярных массивов островковых тонких пленок. Построена математическая модель зависимости высоты металлических островков от диаметра наносфер и толщины покрытия. Проведено исследование влияния мощности источника ионов и времени на толщину металлизации для последующего формирования островков.

The article reveals the relevance of regular arrays of island thin films. A mathematical model of the dependence of the height of metal islands on the diameter of the nanospheres and the thickness of the coating is constructed. The study of the influence of the ion source power and time on the metallization thickness for the subsequent formation of islands is carried out.

Ключевые слова: *тонкая плёнка, наноструктура, массив островков, островковая наноструктура, наносферы, наносферная литография, математическая модель.*

Keywords: *thin film, nanostructure, array of islands, islet nanostructure, nanospheres, nanosphere lithography, mathematical model.*

ВВЕДЕНИЕ

Островковые наноструктуры (ОНС) или островковые тонкие плёнки (ОТП) – это пленки, формирование которых завершили на этапе образования островков. Интерес к себе они вызывают из-за особенных свойств, связанных с нано-размерностью этих структур как минимум в одном из трёх направлений. Ярким представителем таких эффектов является размерное квантование энергетических уровней электрона, находящегося внутри островка [1].

Использование квантовых свойств островковых наноструктур размером 2-10 нм (квантовых точек) позволяет улучшить характеристики различных устройств (например, транзистор – МОП-транзистор на квантовых точках; или конденсатор – тонкоплёночный конденсатор с дополнительным проводящим островковым слоем на обкладках). Использование особенных свойств наноструктур позволяет не только улучшить параметры названных устройств, но и добавить качественно новые свойства [2,3]. Например, использование ОТП в транзисторах повышает их быстродействие за счет туннельного тока, а квантование энергетического спектра электрона внутри островков позволяет уменьшить электрические потери. Нанесение дополнительного островкового слоя на обкладки тонкоплёночного конденсатора влечёт 5-кратное увеличение ёмкости, а также прирост в быстродействии и эффективности.

Для получения качественной топологии покрытия ОНС необходимо выбрать и смоделировать способ формирования регулярного массива ОТП.

Как наиболее приемлемый способ изготовления регулярного массива является метод наносферной литографии, который позволяет создавать монодисперсные, непокрытые наночастицы в геометрических массивах поверхности подложки практически любых размеров. Помимо этого, наносферная литография имеет широкий выбор материалов, а также позволяет наносить несколько слоев наночастиц.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИАМЕТРА НАНОСФЕР И ТОЛЩИНЫ МЕТАЛЛИЗАЦИИ НА ВЫСОТУ ОСТРОВКОВ

Однослойные периодические массивы частиц образуются путем самосборки полимерных наносфер в плотноупакованный монослой, который действует как маска для осаждения материала (рис. 1, поз. а).

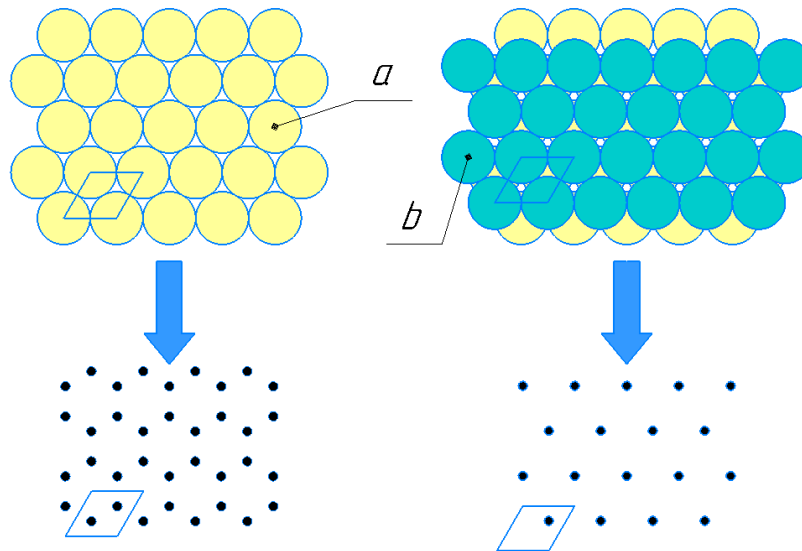


Рис. 1. Принципиальные схемы однослойных и двухслойных наносферных масок и соответствующих периодических массивов частиц поверхностей.

Двухслойные наносферные маски формируются путем самосборки более концентрированных растворов полимерных наносфер с образованием 2D структур. В данном случае наносферы второго плотноупакованного слоя лежат в углублениях первого слоя (рис. 1, поз. б). Формирование этой плотноупакованной структуры происходит посредством одностадийного процесса, а не последовательного осаждения двух наносферных монослоев [4].

Проведение моделирования выбранного технологического процесса необходимо для того, чтобы определить какие из входных факторов наиболее существенно влияют на выходной параметр, а какие оказывают наименьшее воздействие на выходной параметр. Поэтому, исходя из полученных результатов, мы сможем выбрать требуемые режимы процесса нанесения островков алюминия магнетронным методом.

Моделирование проводилось на основе данных, приведённых в работе [4].

Итак, полученная математическая модель для монослоя имеет вид:

$$y = 27,25 + 11,25X_1 - 1,75X_1X_2,$$

где X_1 , X_2 – диаметр наносфер и толщина покрытия в безразмерных единицах, соответственно;

y – высота островка, нм.

Исходя из полученной модели, можно сделать вывод, что на высоту островка наибольшее влияние оказывает диаметр наносфер. Влияние толщины покрытия не значительно.

Математическая модель, полученная для двойного слоя, имеет вид:

$$y = 35,5 + 17,5X_1 + 3X_2 + 3X_1X_2.$$

Исходя из полученной модели, можно сделать вывод, что на высоту островка наибольшее влияние оказывает диаметр наносфер. Влияние толщины покрытия меньше влияния диаметра примерно в 6 раз.

Следует отметить, что при получении двухслойной маски наносфер фактор толщины покрытия оказывает значительное влияние на высоту островка, в то время как в

монослойное влияние одной лишь толщины – не существенно. Варьирование обоих параметров (и диаметра, и толщины покрытия) оказывает меньшую значимость для высоты островка в обоих случаях.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОЩНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА И ВРЕМЕНИ НАНЕСЕНИЯ НА ТОЛЩИНУ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ФОРМИРОВАНИЯ ОСТРОВКОВ

Проведение моделирования выбранного технологического процесса необходимо для того, чтобы определить какие из входных факторов наиболее существенно влияют на выходной параметр, а какие оказывают наименьшее воздействие на выходной параметр. Поэтому, исходя из полученных результатов, появляется возможность выбрать оптимальные режимы процесса нанесения островков алюминия магнетронным методом.

Для исследования влияния технологических режимов на топологию ОТП был проведен эксперимент по нанесению алюминия на кремневую подложку с помощью магнетронного модуля на установке ВУП-11М (таблица 1). Толщину полученных покрытий исследовали на микроскопе МИИ-4 (рис. 2). Входные параметры – время (от 15 до 20 мин) и мощность (от 100 до 300 Вт). Выходной параметр – толщина получаемой тонкой пленки.

Таблица 1.

Режимы и результаты измерений

| Номер образца | Мощность, Вт | Время, с | Толщина, нм |
|---------------|--------------|----------|-------------|
| 1 | 100 | 15 | 98 |
| 2 | 100 | 20 | 160 |
| 3 | 300 | 15 | 303 |
| 4 | 300 | 20 | 533 |

Выбор интервала мощностей обусловлен возможностями установки, а временной промежуток подобран на основе проведенных ранее экспериментов.

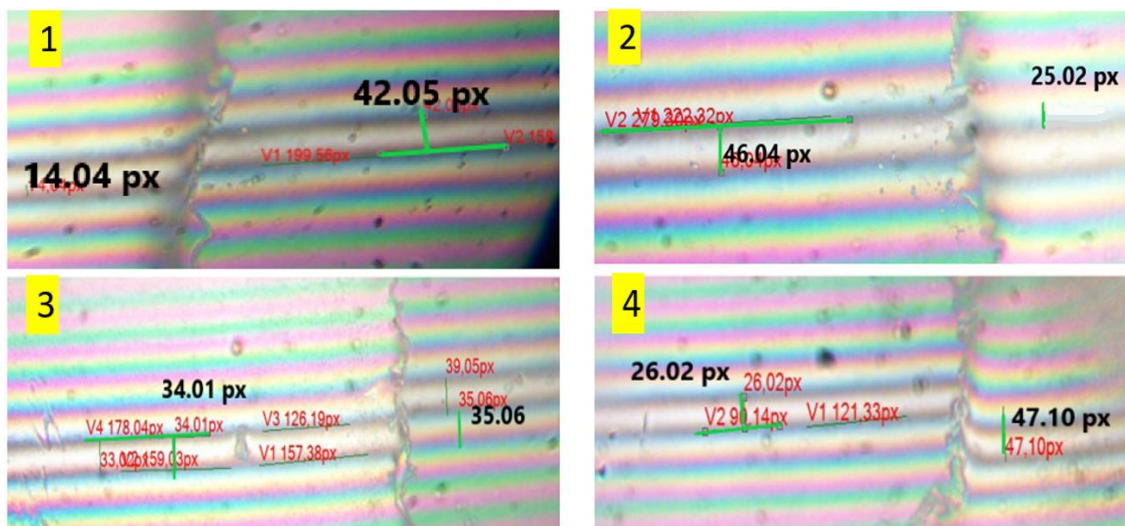


Рис. 2. Полученные сканы экспериментальных образцов на МИИ-4.

Итак, полученная математическая модель имеет вид:

$$y = 294,4 + 37,25X_1 + 125,75X_2,$$

где X_1 и X_2 - время и мощность источника в безразмерных единицах, соответственно; y – толщина плёнки, нм.

Полученная математическая модель показала, что мощность более значима, чем время при варьировании в выбранных интервалах. Варьирование обоих параметров не оказывает влияние на толщину покрытия. Сравнение дисперсии адекватности и дисперсии воспроизводимости показало, что полученная математическая модель адекватно описывает процесс нанесения тонкопленочных алюминиевых структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлена актуальность применения регулярного массива ОНС. Разработаны математические модели, описывающие зависимость высоты металлических островков от диаметра наносфер и толщины покрытия для монослоя и двойного слоя наносфер. Фактор толщины металлизации оказывает существенное влияние при формировании массива ОНС с помощью двуслойной маски наносфер. По этой причине является актуальным отработка режимов формирования слоя металлизации на существующем оборудовании.

Проведена отработка режимов нанесения алюминия на кремневую подложку с помощью магнетронного модуля с целью исследования их влияния на топологию ОНС. На основе экспериментальных данных построена зависимость толщины металлизации от мощности источника ионов и времени нанесения. Оба фактора оказывают существенное влияние на выходной параметр – толщину покрытия. С помощью математической модели возможно подобрать режимы формирования покрытия требуемой толщины.

В дальнейшем разработанные зависимости предполагается использовать для выбора режимов процесса нанесения для создания тонких плёнок регулярных массивов островков.

ЛИТЕРАТУРА

Андреасян О.Г. Туннелирование в островковых тонких плёнках: разработка модели. [Электронный ресурс] // Всероссийская научно-техническая конференция «Студенческая научная весна: Машиностроительные технологии»: материалы конференции, 8 – 12 апреля, 2019, Москва, МГТУ им. Н. Э. Баумана. – М.: ООО «КванторФорм», 2019.– № гос. регистрации 0321900970. – URL: studvesna.ru?go=articles&id=2669 (дата обращения: 08.12.2019).

Турцевич А.С., Ануфриев Л.П., Наливайко О.Ю., Лесникова В.П. Пленки поликристаллического кремния с полусферическими зёрнами // Доклады БГУИР. 2005. №1 (9). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/plenki-polikristallicheskogo-kremniya-s-polusfericheskimi-zernami> (дата обращения: 08.12.2019).

Сидорова С.В. Расчёт технологических режимов и выбор параметров оборудования для формирования островковых тонких плёнок в вакууме: автореферат дисс. ... канд. техн. наук. М: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2016.

Song, Yujun. «Controlled Fabrication of Noble Metal Nanomaterials via Nanosphere Lithography and Their Optical Properties.», 2011, 509-513.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК SiO₂ НА СТОЙКОСТЬ ПАВ ФИЛЬТРОВ К ВОЗДЕЙСТВИЮ РАДИОЧАСТОТНЫХ СИГНАЛОВ БОЛЬШОЙ МОЩНОСТИ

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF SiO₂ PROTECTIVE FILMS ON THE RESISTANCE OF SAW FILTERS TO HIGH POWER INPUT SIGNAL

А.Т.Гарифулина / alis@ro.ru

A.T. Garifulina

ООО «БУТИС», г. Москва

Исследовано влияние защитной пленки SiO₂ на стойкость ПАВ фильтров к воздействию радиочастотного сигнала большой мощности. Проведенные испытания показали, что фильтры, изготовленные по данной технологии, не теряют работоспособность при подаче сигнала мощностью 5,7 Вт.

The influence of SiO₂ protective film on the resistance of SAW filters to high-power input signal is studied. The tests have shown that filters made by this technology do not lose their performance when a signal with a power of 5.7 W is applied.

Ключевые слова: *поверхностная акустическая волна (ПАВ), импедансные ПАВ-фильтры, мощность радиосигнала.*

Keywords: *surface acoustic wave (SAW), impedance SAW filters, radio signal power.*

ВВЕДЕНИЕ

Качественный уровень приема и передачи информации в значительной степени определяется уровнем мощности радиочастотного сигнала (РЧ), которым может оперировать РЭА. Соответственно, такие же требования предъявляются и к ЭКБ, составляющей ее основу. До недавнего времени применение фильтров на ПАВ в таких системах было ограничено из-за малого допустимого уровня мощности РЧ сигнала (порядка 0,1 Вт) несмотря на значительно лучшие эксплуатационные характеристики по сравнению с соответствующими аналогами. Основной причиной этого является электромиграция атомов алюминия в электродной решетке преобразователей вследствие воздействия радиочастотного сигнала большой мощности, в результате чего фильтры на ПАВ теряют работоспособность – выгорают. В данной работе проведены исследования, направленные на уменьшение электромиграции, в том числе с применением защитных покрытий, блокирующих данный эффект.

В технике ПАВ пленки SiO₂ используются для улучшения термостабильности устройств. В основе метода лежит использование материалов с различными по знаку температурными коэффициентами частоты (ТКЧ) [1, 2]. Но также, такое покрытие ограничивает подвижность ионов и соответственно уменьшает эффект электромиграции.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования влияния пленок SiO₂ на допустимый уровень мощности входного РЧ сигнала был разработан фильтр на ПАВ на номинальную частоту 655 МГц, структурная схема которого приведена на рис 1. Фильтр реализован на основе импедансной конструкции и содержит два идентичных звена со следующими параметрами:

- резонатор 1 (Res1) содержит по 10 штырей в отражательных решетках и 379 электродов во встречно-штыревом преобразователе;

- резонатор 2 (Res2) содержит 3 штыря в решетке, 258 электродов в ВПП;
- резонатор 3 (Res3) содержит 15 штырей в решетке, 185 электродов в ВПП.

Фильтр реализован на пьезоподложке из 41° -среза ниобата лития и смонтирован в металлокерамический корпус типа SMD с габаритными размерами 5,0x5,0 мм. Топологическая структура фильтра сформирована с применением электронно-лучевого напыления (двухслойная металлизация: первый слой - ванадий толщиной 300 ангстрем; второй слой - алюминий толщиной 2500 ангстрем) и метода взрывной фотолитографии, как наиболее технологичного для многослойных структур. Следует отметить, что в любых конфигурациях многослойных электродных структур для минимизации потерь в резонаторах [6] толщина верхнего слоя алюминия должна быть не менее 1100 ангстрем. Кроме того для обеспечения хорошей адгезии алюминия к поверхности пьезоподложки толщина слоя ванадия (или титана) должна быть не менее 70-80 ангстрем.

Далее на структуру фильтра методом химического осаждения была нанесена пленка SiO_2 толщиной 1000 ангстрем. Преимущество данного метода заключается в высокой технологичности конструкции, что подтверждено результатами исследований, представленных в работах [3-5].

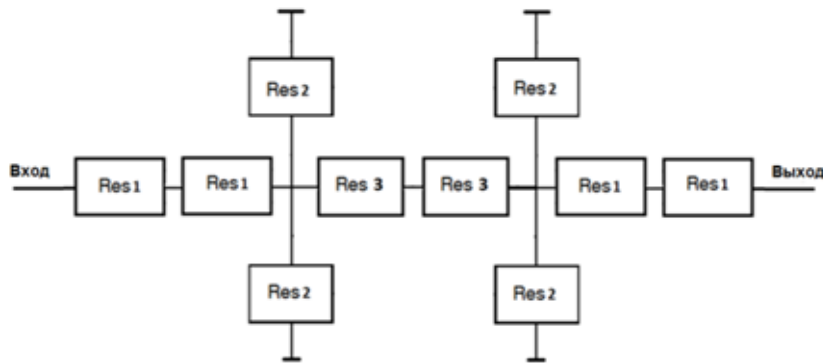


Рис.1. Структурная схема фильтра.

Для проведения испытаний на воздействие радиочастотных сигналов высокой мощности был использован специализированный стенд, который обеспечивает мощность РЧ сигнала в диапазоне от 0,1 Вт до 10 Вт [7] в диапазоне частот 20 - 4000 МГц. Структурная схема стенда приведена на рис.2. Для выбора частоты фильтра и уровня входной мощности радиосигнала используется генератор GS-8.

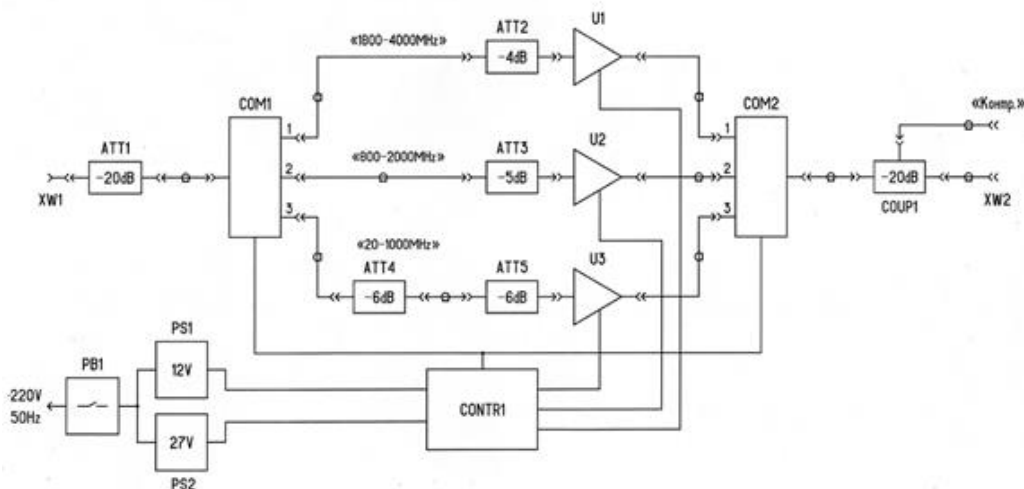


Рис.2. Структурная схема стенда.

Испытания проводятся путем ступенчатого увеличения мощности с шагом 0,1-1 Вт с выдержкой 30 минут при каждом уровне мощности при температуре +85°C.

Для обеспечения выполнения сборочных операций в технологический процесс изготовления была введена вторая фотолитография по пленке SiO₂ с целью вскрытия окон под установку монтажных перемычек. Внешний вид фильтра, выполненного по данной технологии, показан на рис.3.

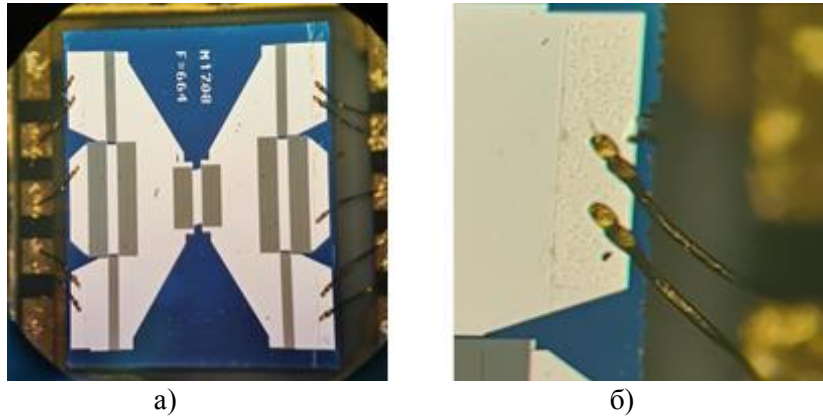


Рис.3 Внешний вид импедансного ПАВ-фильтра, реализованный на структуре V-300Å/Al-2500Å/SiO₂-1000Å (а); вскрытые окна в пленке SiO₂ под установку монтажных перемычек (б).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Характеристики ПАВ-фильтров на основе двухслойной структуры V-300Å/Al-2500Å/SiO₂-1000Å при подаче радиочастотных сигналов различной мощности, представлены на рис.4.

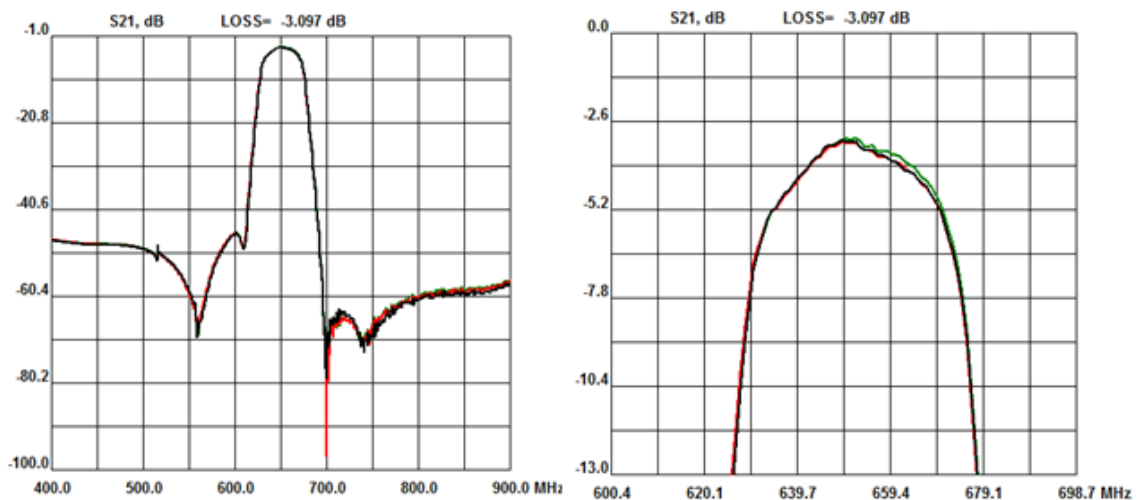


Рис.4 Сравнительные АЧХ импедансных ПАВ-фильтров при разных уровнях мощности: черная – 1,5 Вт; красная – 3,5 Вт; зеленая – 5,7 Вт

При проведении испытаний часть образцов испытывалась в открытом состоянии (фильтр не был закрыт крышкой, структура фильтра была открыта). Это позволило отслеживать постепенное выгорание ВШП. Фото структур ПАВ фильтра при разных мощностях входного сигнала показаны на рис. 5. Подписи к каждой фотографии

соответствуют мощности РЧ сигнала, подаваемого на вход фильтра. Фильтр потерял работоспособность при подаче сигнала мощностью 6 Вт.

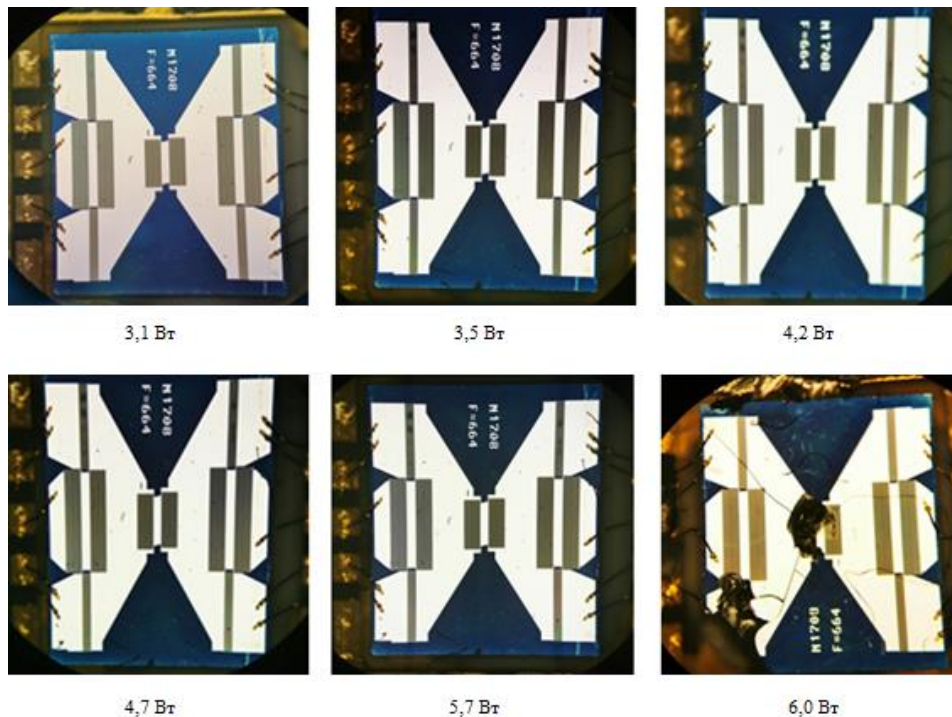


Рис.5 Структура импедансного ПАВ-фильтра при воздействии РЧ-сигналов большой мощности.

ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ полученных результатов показывает, что при примененной технологии изготовления отсутствует деградация (выгорание) электродных структур ВШП в ПАВ-резонаторах вплоть до полного отказа при уровне мощности 6 Вт. (рис. 5). Причиной потери работоспособности всех образцов фильтров было выгорание резонатора Res 3, имеющего минимальную площадь электродной области.

ВЫВОДЫ

Показано, что разработанная технология изготовления фильтров на ПАВ с применением защитного покрытия из диэлектрической пленки SiO_2 позволяет существенно увеличить допустимый уровень РЧ-сигнала за счет уменьшения эффекта электромиграции.

Увеличение мощности входного сигнала позволит увеличить выходную мощность современных систем передачи и обработки информации и, как следствие, повысить дальность и стабильность ее работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимова Т.А., Кондратьев С.Н., Сеницына Т.В. Термостабильные ПАВ-фильтры на слоистой структуре // Электронная техника, сер. Радиодетали и радиокомпоненты. 1989. вып. 1(74). С. 61-63.
2. Nakamura H., Nakanishi H., Fujiwara J., Tsurunari T. A Review of SiO_2 Thin Film Technology for Temperature Compensated SAW Devices // Proc. Sixth International Symposium on Acoustic Wave Devices for Future Mobile Communication Systems. 2015. P. 67-72.

3. Сеницына Т.В., Гарифулина А.Т. Конструктивно-технологические особенности реализации фильтров на ПАВ с высокой входной мощностью // *Материалы Международной научно-технической конференции «Информатика и технологии. Инновационные технологии в промышленности и информатике»*. Москва. 2016. с. 191-194.

4. Багдасарян А.С., Сеницына Т.В., Груздев А.С., Гарифулина А.Т. Базовые конструкции фильтров на ПАВ с высокой входной мощностью для радиотехнических систем связи // *Сборник научных трудов XXI Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России»*, М., 2016. с.35-41.

5. Сеницына Т.В., Гарифулина А.Т., Груздев А.С., Багдасарян А.С. Исследование эксплуатационных характеристик ПАВ фильтров в условиях повышенной мощности входного сигнала // В сборнике: *Международная научно-техническая конференция «Информатика и технологии. Инновационные технологии в промышленности и информатике» («МНТК ФТИ-2017»)* Сборник научных трудов. Под редакцией Булатова М.Ф.. 2017. с. 253-256.

6. Сеницына Т.В., Багдасарян А.С., Гарифулина А.Т., Груздев А.С., Дорофеева С.С. Конструктивно-технологические особенности устройств на ПАВ для обработки радиочастотных сигналов высокой мощности: Исследования способов минимизации потерь в резонаторах для условий многослойного напыления // *Научные технологии*. 2018. Т. 19. № 2. с. 46-57.

7. Сеницына Т.В., Машинин О.В., Багдасарян А.С., Львов В.Ф., Гарифулина А.Т. Испытания ПАВ-фильтров на воздействие сигнала с высокой входной мощностью // *Труды НИИР*. 2015. № 4. с. 9-13.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ДАТЧИКОВ СОПРОТИВЛЕНИЯ

FEATURES OF THE FORMATION OF FUNCTIONAL LAYERS OF THIN-FILM RESISTANCE SENSORS

А.Д.Купцов, И.В.Михайлова, С.В.Сидорова, К.М.Моисеев, Д.Д.Васильев / alex-
kouptsov@yandex.ru

A.D.Kuptsov, I.V.Mikhaylova S.V.Sidorova, K.M.Moiseev, D.D.Vasilev

МГТУ им. Н.Э.Баумана, Москва

В работе рассмотрена актуальность использования тонкопленочных датчиков различного назначения. Проведен анализ этапов для реализации технологии по созданию датчика. Обоснован выбор материалов элементов датчика. Экспериментальные исследования отражают появление проблем в характеристиках диэлектрических покрытий – низкого значения сопротивления. Рассмотрены и предложены методы борьбы с низким значением сопротивления диэлектрических покрытий.

The paper considers the relevance of using thin-film sensors for various purposes. The analysis of the stages for the implementation of the technology for the creation of the sensor is fulfilled. The choice of materials for the sensor elements is substantiated. Experimental studies reflect the emergence of problems in the characteristics of dielectric coatings - low resistance values. Methods for dealing with the low resistance value of dielectric coatings are considered and proposed.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия с развитием самолетостроения, космонавтики и точного машиностроения появились насыщенные средствами автоматического контроля комплексы оборудования, которые необходимо контролировать при изготовлении и эксплуатации [1]. Датчики, как элемент контроля, используются в областях инженерии и науки. Вне зависимости от применения (атомный реактор, луноход) возможно контролировать, измерять и воздействовать на объект при помощи датчиков различного назначения.

Одной из разновидностей датчиков являются тонкопленочные датчики, создаваемые методами микро- и нанoeлектроники, имеющие малые размеры и широкие диапазоны параметров.

Тонкопленочные датчики традиционно изготавливают на плоской подложке [2]. Такая конструкция проста в реализации. Но существуют механизмы, где необходимо внедрение датчика непосредственно в исполнительные механизмы машины, такие как шестерни, подшипники качения, кулачки и элементы трансмиссии в тяговых приводах. То есть подложкой является деталь изделия, а ее поверхность отлична от плоской [3–5].

Тонкопленочный датчик с однокаскадной структурой состоит из: подложки; изоляционного слоя, предотвращающего электрический пробой; функционального слоя – материала, используемого для измерения характеристики датчика; контактных площадок, к которым припаиваются выводы для снятия характеристики. Вся структура покрывается еще одним изоляционным слоем.

Целью работы является отработка режимов технологии формирования тонкопленочного датчика сопротивления на цилиндрической подложке. В ходе работы необходимо сформировать структуру диэлектрик – функциональный слой – диэлектрик, и добиться требуемого сопротивления как функционального слоя, так и структуры в целом.

1 ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕМЕНТОВ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ДАТЧИКА

Изоляционные и защитные слои выполняют из диэлектрического покрытия. Наиболее распространенные материалы и значения их диэлектрической проницаемости [6] представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Материалы изоляционного слоя

| Материал | Диэлектрическая проницаемость, Ф/м |
|--------------------------------|------------------------------------|
| SiO ₂ | от 3,82 до 4,50 |
| Si ₃ N ₄ | 7,00 |
| AlN | от 8,40 до 8,50 |
| Al ₂ O ₃ | от 9,00 до 10,00 |
| GaN | от 9,50 до 9,95 |
| MgO | 9,65 |

Из таблицы 1 видно, что SiO₂ имеет лучшую электрическую изоляцию среди всех материалов. Таким образом, принято решение формировать диэлектрический слой из диоксида кремния.

Материалы функционального слоя различных датчиков [7, 8] представлены в достаточно широком спектре (таблица 2).

Таблица 2.

Материалы функционального слоя датчика сопротивления

| Материал | ТКС (1/°C) · 10 ⁴ |
|----------------------------|------------------------------|
| Никель | 58,66 |
| Серебро | 38,19 |
| Платина | 37,29 |
| Золото | 37,15 |
| Кермет | от – 4,00 до 2,00 |
| Медно-марганцевый сплав | –(240,00 ... 500,00) |
| Кобальто-марганцевый сплав | –(210,00 ... 430,00) |
| Полупроводниковый алмаз | –(20,00 ... 230,00) |

Документами какими как: ГОСТ 6651-2009 и международный стандарт МЭК 60751 (2008) регламентируются номинальные статические характеристики (НСХ) – эквивалент ТКС температурных датчиков сопротивления. Эталонные датчики изготавливаются из платины высокой чистоты с температурным коэффициентом 0,003925 1/°C при 0 °C, это обусловлено тем, что платина имеет стабильную и хорошо изученную зависимость сопротивления от температуры и не окисляется в воздушной среде, что обеспечивает их высокую точность и воспроизводимость, но из-за ее дороговизны применяют альтернативные материалы там, где это возможно. Так, никель является хорошей заменой для формирования функционального слоя датчиков, работающих в менее широком диапазоне температур.

Технологический процесс осаждения покрытий проводится на установке МВТУ-11-1МС кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н. Э. Баумана [9], в которой реализованы технологические источники магнетронного распыления и источник ионов. Мишени для выбранных материалов слоев тонкопленочного датчика (диоксид кремния и никель) возможно использовать в существующем источнике магнетронного распыления.

Определение толщин наносимых покрытий осуществляется по оценке скоростей осаждения методом микровзвешивания с использованием кварцевого резонатора.

2 ОТРАБОТКА СКОРОСТЕЙ ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Покрyтия формируются методом ионно-плазменного осаждения [10, 11]. Одна мишень никелевая, которая является магнитным материалом, благодаря чему, имеет плотный контакт с крышкой магнетрона и хорошо охлаждается, что позволяет не использовать дополнительную оснастку в виде прижимных колец, которые вносят примеси и ухудшают качество наносимой пленки. Однако при этом толщина мишени никеля должна быть не более 3 мм, чтобы существенно не уменьшать магнитное поле магнетрона.

Скорости осаждения покрытий изоляционного и резистивного слоев определяются во время проведения процесса роста пленки прибором – толщиномером на основе кварцевого резонатора.

Расстояние от источника распыления до подложки и до кварцевого резонатора составляет 60 мм, диаметр мишени 50,8 мм, рабочее давление в вакуумной камере 0,6 Па, мощность ВЧ разряда – 50 и 60 Вт соответственно для SiO₂ и Ni. Подложка и резонатор располагаются строго над магнетроном по осевой линии.

Метод микровзвешивания на кварцевом резонаторе заключается в определении скорости осаждения через массу нанесенного материала. Уменьшение собственной частоты колебаний кварцевого резонатора, согласно уравнению Зауэрбрея [12], прямо пропорционально массе нанесенного на кварцевый резонатор слоя. Скорость осаждения пленок вычисляется из выражения (1), $\frac{\text{нм}}{\text{мин}}$. В формуле учитываются поправки на то, что формирование цилиндрического столба пленки 3 (см. рис. 1) происходит через диафрагму 4 диаметром 2 мм, установленную непосредственно перед кварцевым резонатором 2.

$$V_0 = \frac{-\Delta F \cdot A_{\text{электрода}} \cdot \sqrt{\rho_{\text{кварца}} \cdot \mu_{\text{кварца}}}}{2 \cdot F_1^2 \cdot \rho_{\text{пленки}} \cdot A_{\text{цилиндра}} \cdot 10^{-7} \cdot t'} \quad (1)$$

где ΔF – изменение собственной частоты кварцевого резонатора, Гц; $A_{\text{электрода}}$ – площадь электрода резонатора, $A_{\text{электрода}} = 0,1256 \text{ см}^2$; $\rho_{\text{кварца}}$ – плотность кварца, $\rho_{\text{кварца}} = 2,648 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$; $\mu_{\text{кварца}}$ – модуль сдвига кварца, $\mu_{\text{кварца}} = 2,947 \cdot 10^{11} \frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{с}^2}$; F_1 – собственная частота кварцевой пластины до нанесения, Гц; $\rho_{\text{пленки}}$ – плотность нанесенной пленки, $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$; $A_{\text{цилиндра}}$ – площадь цилиндра пленки, $A_{\text{цилиндра}} = 0,0314 \text{ см}^2$; t – время нанесения пленки, мин.

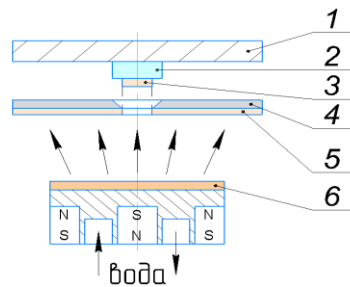


Рис. 1. Схема микровзвешивания. 1 – подложкодержатель; 2 – кварцевый резонатор; 3 – осаждаемая измеряемая пленка (цилиндр пленки); 4 – диафрагма-заслонка; 5 – осаждаемый материал; 6 – распыляемая мишень.

Предварительно оцениваются скорости осаждения Ni и SiO₂ – 44,604 нм/мин и 22,492 нм/мин соответственно. По этим значениям рассчитываются времена формирования покрытий для заданных толщин: для изоляционного слоя от 1,5 до 2,0 мкм время осаждения составляет от 66 до 89 минут, для слоя датчика от 300 до 500 нм варьируется не только время проведения процесса, но и уменьшается сопротивление датчика, которое также необходимо контролировать.

3 ОТРАБОТКА ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ИЗОЛЯЦИОННЫХ СЛОЕВ ЗАДАННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

Значения от 1 МОм является удовлетворительными для обеспечения электрической прочности изоляционного слоя датчика сопротивления для диапазона температур от 90 °С до 450 °С.

Измерение сопротивления покрытий проводится с помощью мультиметра согласно схеме, представленной на рис. 2.

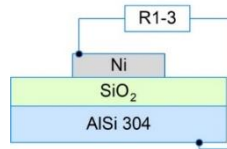


Рис. 2. Схема измерения сопротивления.

Проводится серия экспериментов для выявления диэлектрической характеристики слоя – сопротивления. Слой диэлектрика формируется при мощности ВЧ блока питания магнетрона 50 Вт, расстояние от мишени до подложки 60 мм, диаметр мишени 50,8 мм. Получаются толщины от 1,5 до 10,0 мкм, сопротивление составляет от 2 до 7 кОм, что является недостаточным для обеспечения стойкости к пробоям напряжения. Предположительно, незначительное изменение связано с проникновением припоя в слой диэлектрика от мишени SiO₂ т.к. мишень имеет сквозные трещины от перегрева.

В качестве методов повышения качества выходных характеристик покрытия изоляционного слоя существуют следующие варианты решений: активация и очистка подложки ионным пучком, нанесение затравочных слоев (Cr, Ti), нагрев подложки до температуры 300 °С. Использование источника ионов (ИИ) позволяет воздействовать на качество покрытий. ИИ повышает скорости осаждения металлических покрытий при ионном ассистировании [13], увеличивает плотность упаковки осаждаемой пленки [14], очищает и активирует поверхность перед нанесением покрытий [15–18].

3.1 ОТРАБОТКА ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ИЗОЛЯЦИОННОГО СЛОЯ ЗАДАННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИСТОЧНИКА ИОНОВ

В едином вакуумном цикле проводится нанесение изоляционного покрытия двух очищенных источником ионов и двух неочищенных подложек из AlSi 304. Толщина покрытий составляет 2 мкм. Очистка проходит при давлении в вакуумной камере 0,36 Па, расход аргона и азота 1,50 л/ч и 0,28 л/ч, ускоряющее напряжение 1000 В. Нанесение изоляционного покрытия происходит с мишени диаметром 101,6 мм, давление в вакуумной камере 0,6 Па, расстояние от мишени до подложки 80 мм. Результаты измерения предварительно обработанных образцов и образцов без обработки ИИ показаны на рис. 3.

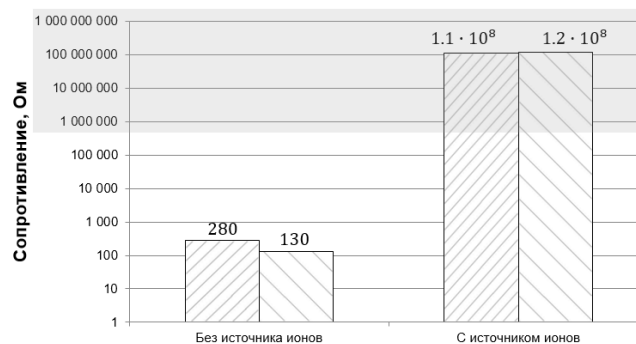


Рис. 3. Отработка сопротивления покрытий с источником ионов.

Предварительная обработка подложки ионным пучком повышает сопротивление покрытия в 10^6 раз.

3.2 ОТРАБОТКА ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ДАТЧИКА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СЛОЯ

После нанесения изоляционного покрытия на металлических подложках проводится процесс формирования датчика на основе меди и никеля при мощности ВЧ блока питания магнетрона 70 и 60 Вт, расстояние от мишени до подложки 60 мм, диаметр мишени 50,8 мм. Разные материалы выбираются для понимания причины уменьшения сопротивления после нанесения функционального слоя. Предварительно составляется гипотеза о том, что материал датчика диффундирует в слой диэлектрика и из-за этого при эксплуатации изделия и подаче на него номинального значения напряжения происходит электрический пробой. Для подтверждения или опровержения этого предположения формируется датчик из двух разных материалов.

Толщины пленок меди и никеля составляют 350 и 200 нм. Результаты измерения сопротивления диэлектрического слоя через функциональный слой приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Формирование функционального слоя из меди и никеля

| Образец | Сопротивление (Ом) | |
|------------------|--------------------|-------|
| | Никель | Медь |
| 1 (обработка ИИ) | 5 700 | 1 800 |
| 2 | 3 710 | 650 |
| 3 (обработка ИИ) | 1 255 | 8 |
| 4 | 33 | 7 |

Анализируя результаты, можно сделать вывод о том, что гипотеза о диффузировании материала датчика в слой диэлектрика однозначно не отвергается. Вынести решение по данной гипотезе поможет проведение измерения полученной структуры методом ИК-спектроскопии [19]. Покрытие со значениями сопротивления в 33, 8 и 7 Ом работает, как обычный проводник.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На данный момент сопротивление изоляционного слоя составляет 7 кОм вместо требуемых 1 МОм. Предварительная обработка подложек ионным лучом повышает сопротивление покрытия изоляционного диэлектрического слоя в 10^6 раз за счет увеличения энергии осаждаемых частиц, очистки поверхности подложки, а также активации поверхности, что удовлетворяет требованиям электрической прочности слоев. Предположительно, материал функционального слоя при формировании проникает в изоляционный слой, в результате чего сопротивление структуры уменьшается до значений от 1 до 5 кОм. Проведение процесса формирования изоляционного слоя и датчика необходимо осуществлять с варьированием режимов работы ИИ для получения требуемых значений сопротивления. А также важно изучить активность материалов к диффузированию в оксиды кремния и алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волохов И. В. Технологические методики повышения стабильности параметров тонкопленочных тензорезистивных датчиков давления: дис. – Волохов ИВ–Пенза, 2008. – 21 с, 2008.
2. Применение тонкопленочных термосопротивлений (Thin Film RTD) для измерения температуры и скорости потока. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://efosensor.ru/storage/design/articles/Primeneniye_tonkoplenochnykh_termosoprotivleniy_\(ThinFilmRTD\)_dlya_izmereniya_temperatury_i_skorosti_potoka.pdf](http://efosensor.ru/storage/design/articles/Primeneniye_tonkoplenochnykh_termosoprotivleniy_(ThinFilmRTD)_dlya_izmereniya_temperatury_i_skorosti_potoka.pdf) – Заглавие с экрана. – (дата обращения: 07.12.2019).

3. Kagerer E., Königer M. E. Ion beam sputter deposition of thin film sensors for applications in highly loaded contacts //Thin solid films. – 1989. – Т. 182. – №. 1-2. – С. 333-344.
4. Schmaljohann F. et al. Thin-film sensors with small structure size on flat and curved surfaces //Measurement Science and Technology. – 2012. – Т. 23. – №. 7. – С. 074019.
5. Ahn C. H. et al. Direct fabrication of thin film gold resistance temperature detection sensors on a curved surface using a flexible dry film photoresist and their calibration up to 450 C //Journal of Micromechanics and Microengineering. – 2013. – Т. 23. – №. 6. – С. 065031.
6. Диэлектрические пленки. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://scask.ru/k_book_tse.php?id=68 – Заглавие с экрана. – (дата обращения: 07.05.2020).
7. Бондаренко И. Б. Электрорадиоэлементы. Часть 1. Резисторы //СПб: СПб НИУ ИТМО. – 2012.
8. Патент Японии № 63-37481, Н 01 С 7/02, G 01 К 7/18, ИСМ N 6, 1989
9. Моисеев К. М. Многопозиционные вакуумные технологические установки // Наноинженерия. – 2014. – №. 8. – С. 18-22.
10. Купцов А. Д. Металлические тонкопленочные покрытия для солнечных панелей. XXV Научно-техническая конференция с участием зарубежных специалистов. // «Вакуумная наука и техника». Судак, 16 – 22 сентября 2018 г. – С. 187-192.
11. Sidorova S V, Kouptsov A D and Pronin M A, Problems and Solutions of Automation of Magnetron Sputtering Process in Vacuum // Lecture Notes in Electrical Engineering, 2020.
12. Sauerbrey G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung // Zeitschrift fuer Physik. – 1959. – Vol. 155. – P. 206-222.
13. Бобрович О. Г., Ташлыков И. С., Тульев В. В. Влияние параметров ионно-ассистированного осаждения на формирование Me/si-структур //Труды БГТУ. Серия 3: Физико-математические науки и информатика. – 2014. – №. 6 (170).
14. Терещук О. И. и др. Ионное ассистирование при нанесении вакуумно плазменных электродуговых покрытий на эндопротезы. – 2016.
15. Kaufman H. R., Harper J. M. E. Ion-assist applications of broad-beam ion sources //Advances in Thin Film Coatings for Optical Applications. – International Society for Optics and Photonics, 2004. – Т. 5527. – С. 50-68.
16. Лучкин А. Г., Лучкин Г. С. Очистка поверхности подложек для нанесения покрытий вакуумно-плазменными методами //Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – №. 15.
17. Галяутдинов Р.Т. Аномальный тлеющий разряд в вакууме в процессе изготовления высокоотражающих стоматологических зеркал / Р.Т. Галяутдинов, М.В. Елхин, Н.Ф. Кашапов // Казань, Вестник КГТУ, № 2, 2010г. - С 335-339.
18. Luchkin G.S., Galyautdinov R.T. and N.F. Kashapov “Formation of protective coatings for aluminium mirrors by magnetron sputtering” Welding International, 2003, 17, (8) 655 - 658.
19. Пахомов П. М., Маланин М. Н., Хижняк С. Д. ИК-спектроскопический метод определения пористости полимеров //Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2005. – Т. 47. – №. 6.

СЕКЦИЯ 5. ВАКУУМНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПРЕСС-ИСПЫТАНИЙ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЗИСТОРНОГО НАГРЕВАТЕЛЯ В УСЛОВИЯХ ВАКУУМА

Е.Ю. Котляров, А.Ю. Кочетков, А.Н. Зайцев / kochetkov@laspace.ru
E. Yu. Kotlyarov, A. Yu. Kochetkov, A. N. Zaitsev

АО «НПО Лавочкина», г. Химки, Московская обл.

В представленной работе анализируются результаты теплофизических экспресс-испытаний позисторного нагревателя промышленного применения. В качестве объекта испытаний выбран типовой нагреватель, доступный для заказа по каталогу через Интернет. Испытания проведены в вакуумной камере и дополнены коррелирующим вычислительным экспериментом с помощью специально разработанной тепловой конечно-элементной модели. Представлены характеристики испытанного нагревателя, а также результаты анализа совмещенных натурального и вычислительного экспериментов. Сформулированы некоторые рекомендации, которые могут быть полезны для дальнейшего применения и изучения рабочих характеристик позисторных нагревателей в условиях вакуума.

This paper analyzes the results of thermophysical rapid tests of a posistor heater for industrial applications. The test object is a typical heater that is available for ordering from the catalog via the Internet. The tests were performed in a vacuum chamber and supplemented with a correlating computational experiment using a specially developed thermal finite element model. The characteristics of the tested heater are presented, as well as the results of analysis of combined field and computational experiments. Some recommendations are formulated that can be useful for further application and study of the performance characteristics of posistor heaters in vacuum conditions.

Ключевые слова: позисторный нагреватель, испытания в вакууме.

Keywords: posistor heater, tests in vacuum.

ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрические свойства титаната бария (BaTiO_3) были открыты более 70 лет назад учеными Советского Союза (1944 г) и первые же результаты исследований позволили заявить, что характеристики данного материала обеспечат ему высокую востребованность в технике [1]. Историческим подтверждением этому служит то, что на основе BaTiO_3 , в настоящее время, во всем мире, производится широкий спектр электронных компонентов, в частности, термисторы, термореле, конденсаторы, пьезоэлектрические компоненты и т.п. Кроме этого, по мере развития технологии производства уникального материала и его модификаций, на его основе сформировалось, в виде отдельного направления, производство промышленных электронагревателей с положительным температурным коэффициентом электрического сопротивления, позисторных нагревателей. В мировой практике эти нагреватели более известны как РТС-нагреватели (здесь, РТС - Positive Temperature Coefficient). Настоящая работа посвящена, исключительно, изучению характеристик РТС-нагревателей, являющихся техническими устройствами, содержащими нагревательные элементы на основе BaTiO_3 .

Позисторные или РТС-нагреватели при определенном уровне температуры (в т.н. точке Кюри) способны сильно изменять электрическое сопротивление, причём, с ростом температуры резко растет электрическое сопротивление нагревателя, за счет чего устройство обретает эффект саморегулирования. РТС-нагреватели широко используются в бытовой и промышленной технике [2], [3], номенклатура которой растет, однако, в настоящее время подобные нагреватели предлагается приобрести отдельно, «сами по себе» [4], очевидно, в предположении того, что новое применение им могут придумать, в соответствии со своими запросами, обычные потребители, т.е. «непрофильные специалисты». Такой подход стал возможным потому, что РТС-нагреватели, обладая эффектом саморегулирования, не могут выйти из строя в результате перегрева. Однако, если использование где-либо керамических нагревательных элементов из $BaTiO_3$ потребует проведения квалифицированных работ с целью организации электропитания и теплоотвода к ним, то готовый нагреватель, в котором уже установлены керамические элементы (т.е. решены соответствующие технические проблемы), можно просто подключить к источнику электропитания, не заботясь, особо, об управляющей и защитной автоматике.

1. СВЕДЕНИЯ ОБ ОБЪЕКТЕ ИСПЫТАНИЙ

Типовой образец промышленного РТС-нагревателя для проведения испытаний был выбран из каталога [4]. Поставщики готовых РТС-нагревателей сообщают о возможностях конкретных единиц своей продукции, как правило, группируя следующие определяющие характеристики: напряжение питания, мощность, габариты, фото внешнего вида. Информацию о значении температуры стабилизации могут и не указывать, при этом, по умолчанию, она, как правило, составляет $200^{\circ}C$. Если обратиться к каталогу [5] можно увидеть, что температуры стабилизации нагревательных керамических РТС-элементов могут лежать в диапазоне от 0 до $300^{\circ}C$ (с определенной дискретностью). Однако, именно для низких температур, предложение готовых нагревателей (выполненных по аналогии с заказанным для испытаний) практически отсутствует.

Диаграмма рис.1 демонстрирует типовую характеристику РТС-нагревателя [3]. Здесь видно, что его электрическое сопротивление может возрасти на несколько порядков в весьма узком интервале температур, что и позволяет получить эффект саморегулирования и термостатирования. На диаграмме выделены характерные точки: T_{Ref} и T_{Rmin} . T_{Ref} - температура при которой начинается резкий рост электрического сопротивления, T_{Rmin} также является специфической точкой, поскольку в ней нагреватель достигает максимальной мощности и, строго говоря, слева от этой точки, мы можем наблюдать отрицательный температурный коэффициент электрического сопротивления.

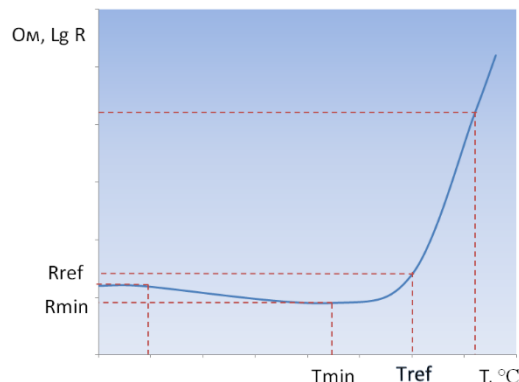


Рис. 1. Типовая характеристики РТС-нагревателя.

Рис. 2 представляет подробную иллюстрацию объекта испытаний. РТС-нагреватель имеет форму плоского (полого) параллелепипеда, с высотой наименьших граней около 2.5 мм, изготовленного из алюминиевого сплава. Две плоских (больших)

контактных грани имеют габариты 110x20мм, толщина стенки корпуса из алюминия составляет около 1мм. Рекомендуемое напряжение питания нагревателя составляет 12 В, ток постоянный. Электрическое сопротивление, измеренное при комнатной температуре, обычным тестером имеет значение порядка 10 Ом. Это соответствует мощности около 14 Вт для комнатной температуры, хотя для устройства, резко изменяющего электросопротивление, параметр мощность, строго говоря, является неоднозначным. Далее, это будет показано в результатах проведенного здесь эксперимента.

Рис. 2 показывает, дополнительно, изображения того же нагревателя, но преднамеренно разрушенного после испытаний. Здесь мы видим, что керамические нагревательные элементы 22x14мм (в количестве 3-х штук) имеют параллельное электрическое соединение, выполненное с помощью тонких продольных металлических пластин, от которых наружу идут электрические выводы. Каптоновая лента обернута вокруг двух пластин с тремя нагревательными элементами позволяет зажать сборку в металлическом алюминиевом корпусе, одновременно обеспечив и тепловой контакт, и электроизоляцию. Снаружи, сам корпус имеет форму удобную для организации теплового контактного соединения с некоторым нагреваемым (в перспективе) объектом.

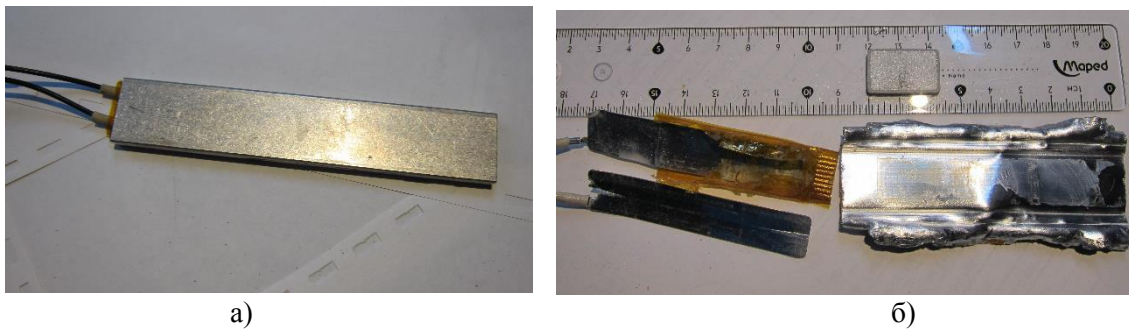


Рис. 2. Объект испытаний: позисторный нагреватель,
а) – перед проведением теста, б) – после механического разрушения.

2. ПОСТАНОВКА И ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Целью проведения экспресс-испытаний было независимое определение фактических рабочих характеристик типового промышленного РТС-нагревателя, а кроме того, оценка стабильности работы данного нагревателя в вакууме. Отклонение от стабильной работы РТС-нагревателя в вакууме может проявляться по различным причинам, к основным из которых можно отнести нарушение тепловых контактных соединений, вызванное термодетформациями и удалением воздуха из зазоров. Планируемый тест можно отнести к разряду экспресс-испытаний, поскольку длительное влияние вакуума на РТС-элементы подобные испытания выявить не позволяют.

Для определения тепловых характеристик нагревателя были выполнены следующие режимы испытаний:

- режим при котором достигается тепловое равновесие «свободно «подвешенного» работающего нагревателя при подведении напряжения 12 В, в атмосферных условиях;
- режим при котором достигается тепловое равновесие «свободно «подвешенного» работающего нагревателя при подведении напряжения 12 В в вакуумной камере, при температуре фона 20°С;
- режим достижения теплового равновесия для нагревателя, установленного на алюминиевой пластине (400x370x1мм), работающего при подведении напряжения 12 В, в вакуумной камере при температуре фона 20°С.

Все тесты начинались с уровня температуры окружающей среды. Мгновенная мощность, потребляемая РТС-нагревателем, определялась как произведение регистрируемых значений тока и напряжения. Напряжение 12 В обеспечивалось стабилизированным источником питания. Для регистрации температуры один датчик

температуры был установлен в середине плоской грани корпуса нагревателя снаружи. Для всех режимов контролировалась также температура фона, стабильность которой обеспечивали средства кондиционирования испытательной лаборатории. В случае установки нагревателя на пластину (3-й режим), с помощью отдельного датчика, измерялась также температура пластины.

Выполненные режимы испытаний должны были подтвердить способность РТС-нагревателя изменять потребляемую мощность в зависимости от условий его охлаждения, а также позволить оценить эффективность и количественные характеристики тепловых контактных соединений керамических РТС-элементов с корпусом. Эти данные представляют несомненный практический интерес для планирования применения РТС-нагревателей, в дальнейшем, в конкретных системах поддержания контролируемого теплового режима.

Результаты первого теста (в атмосфере) демонстрирует рис. 3. Температура нагревателя «висящего» в воздухе стабилизировалась на уровне 266°C. Мощность, которая удерживает нагреватель на данной температуре составляет 24 Вт. Из переходной характеристики видно, что мощность потребляемая нагревателем «имеет всплеск» до 48 Вт, который, очевидно, объясняется прохождением через T_{Rmin} .

Аналогичный, тест проведенный в вакууме отражает рис. 4. Температура теплового равновесия здесь стабилизировалась на уровне 287°C, а требуемая для этого мощность стабилизировалась на величине 8Вт. Заброс мощности на переходной характеристике 43 Вт сопоставим с забросом, полученным в первом тесте.

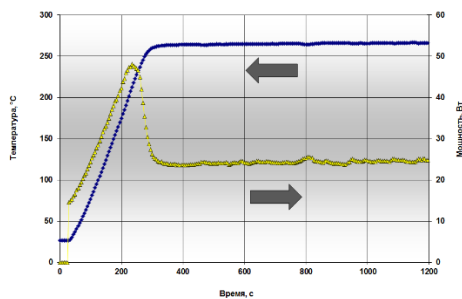


Рис. 3. Стабилизация температуры РТС-нагревателя в атмосфере.

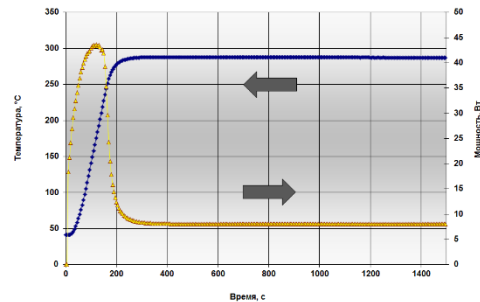


Рис. 4. Стабилизация температуры РТС-нагревателя в вакууме.

Наконец, последний тест в вакууме, с пластиной охлаждающей нагреватель, показан на рис. 5. Теплоемкость пластины делает переходный процесс относительно медленным, поэтому заброс мощности при прохождении T_{Rmin} гораздо выше. Температура корпуса РТС-нагревателя стабилизируется на значении 244°C, а мощность - на значении 30 Вт.

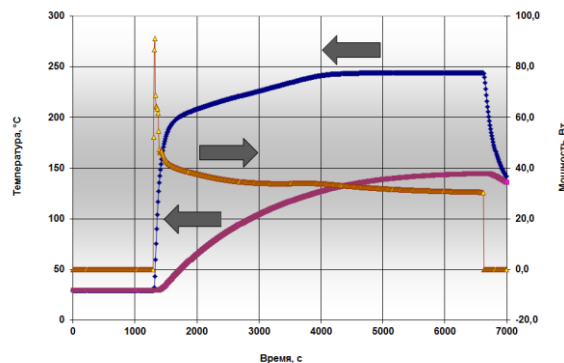


Рис. 5. Стабилизация температуры в вакууме РТС-нагревателя, установленного на пластине 400 x 370 мм.

Качественная оценка полученных результатов позволяет заключить, что нагреватель стабилизирует собственную температуру и затрачивает на это тем больше мощности, чем сильнее его охлаждают. Принципиальной разницы в работе нагревателя в условиях атмосферы и в условиях вакуума не наблюдается.

3. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Количественная оценка полученных результатов может быть проведена по аналогии с [6].

Т.е. если мы предположим, что между проведением двух различных режимов термостабилизации РТС-нагревателя (в режимах «8Вт» и «30Вт») в вакууме, тепловое контактное соединение керамических РТС-элементов с корпусом и с пластинами не претерпело существенных изменений, то рабочая температура тепловыделяющих керамических элементов может быть найдена в результате пересечения двух прямых:

$$T_j = Q_{РТС2} \cdot R_C + T_{Н2}$$

$$T_j = Q_{РТС3} \cdot R_C + T_{Н3}$$

где R_C -суммарное термическое сопротивление между керамическими элементами и корпусом (местом установки датчика); $Q_{РТС2}$ -мощность стабилизации второго режима (8 Вт); $Q_{РТС3}$ -мощность стабилизации третьего режима (30 Вт); $T_{Н2}$ -температура стабилизации корпуса на втором режиме (287°С); $T_{Н3}$ -температура стабилизации корпуса на третьем режиме (244°С); T_j – рабочая температура керамических РТС-элементов. Здесь же, обязательно следует применить и второе допущение о том, что температура самих РТС-элементов в стабилизированных режимах, практически не отличается для режимов 2 и 3, т.е. (грубо) $T_{ref2} \approx T_{ref3}$. Такое допущение может считаться вполне обоснованным, поскольку рассеиваемая мощность имеет близкий порядок, а прочие условия применения нагревателей идентичны.

Результат графоаналитического решения системы линейных уравнений демонстрирует рис. 6. Точка пересечения «А» указывает на то, что расчетная температура стабилизации РТС-элементов достигает 303°С, а термическое сопротивление R_C равно 2К/Вт.

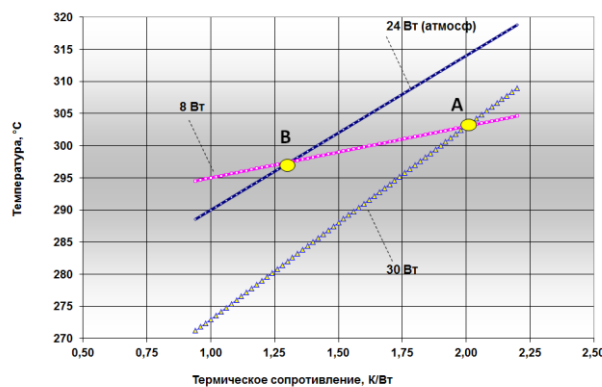


Рис. 6. К оценке тепловой проводимости механического контакта РТС-модулей с корпусом нагревателя (R_C).

Прямая, построенная для атмосферного режима 24 Вт (по аналогии с двумя другими) также дает точку пересечения «В», которая вполне могла бы иметь физическое объяснение в случае, если бы R_C было одинаковым в атмосфере и в вакууме. Но учитывая что 24 Вт и 30 Вт близкие нагрузки, более логично предположить что R_C в атмосфере имеет значение не 2,0, а 1,5 К/Вт, в то время как рабочая (расчетная) температура РТС-элементов, скорее всего, примерно, та же.

Определенные сомнения в выполненных оценках могут иметь место, если принять во внимание то, что при установке нагревателя на пластину отвод нагрузки 30 Вт от корпуса был односторонним, в то время как 8 Вт излучались корпусом в окружающую среду равномерно.

Количественная оценка этого фактора (в пользу высказанных выше суждений) выполнена ниже.

4. ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Внутреннее температурное состояние РТС-нагревателя невозможно увидеть с помощью тепловизора, как, впрочем, не представляется возможным и установить температурные датчики внутри нагревателя (в данном эксперименте, не разрушив нагреватель, либо, не повлияв на его рабочие характеристики). Однако, полученные в тепловакуумных испытаниях результаты – можно рассматривать, по сути, как достоверные граничные условия, которые применимы для более правдоподобного численного компьютерного моделирования [7]. Если угодно, совместно используя результаты эксперимента и конечно-элементную компьютерную модель, можно выполнить что-то похожее на решение обратной задачи теплопроводности. Разрушение нагревателя позволило подробнее изучить внутреннее строение, что способствовало созданию его более адекватной 3D-модели.

Для воспроизведения внутреннего температурного состояния нагревателя была построена его тепловая МКЭ-модель, показанная на рисунке 7. Данный рисунок воспроизводит режим 8 Вт (без пластины). В расчете, результаты которого демонстрирует рис. 7 принималось, что все боковые поверхности нагревателя излучают в окружающую среду с температурой 20°C и имеют $\epsilon=0,288$. Эти параметры применяются, собственно, только для того чтобы воспроизвести зарегистрированную в испытаниях температуру корпуса 287°C. Тепловыделение принято объемным 4151836 Вт/м³, что соответствует 8 Вт для принятых размеров керамических элементов.

Для контактирующих поверхностей внутри нагревателя принято, что $\alpha = 490$ Вт/м²К. Причем, для упрощения расчетов принято, что удельные тепловые контакты от электропроводящих пластин к корпусу и от керамических элементов к пластинам величины близкого порядка. Надо сказать, что применение нескольких разных параметров α не внесли бы ничего существенного в модель, для достижения конечного результата, поскольку схема теплоотвода тривиальна. В перспективе, для проектирования специальных РТС-нагревателей, предназначенных для работы в вакууме, более детальное представление величины α будет, безусловно, необходимо.

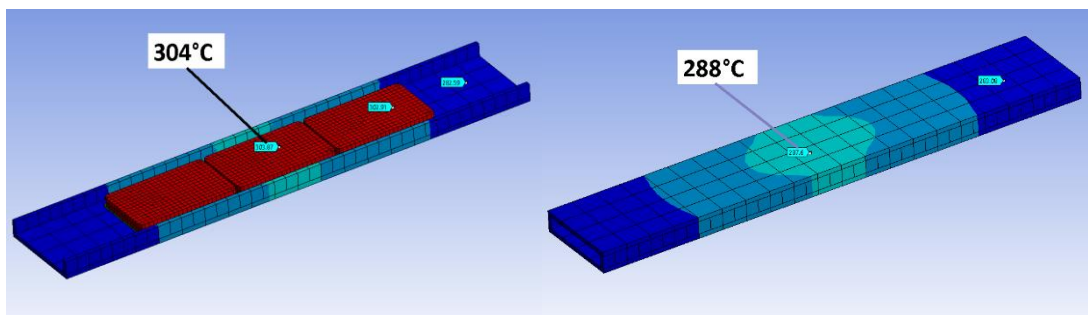


Рис. 7. Вычислительный эксперимент, воспроизводящий режим «8 Вт».

Рис. 8 воспроизводит режим-3 т.е. нагрузку 30 Вт. Здесь, для тех же условий на контактных поверхностях ($\alpha = 490$ Вт/м²К.) моделируется режим с температурой корпуса 244°C и теплоотводом на одну грань, с помощью температуры пластины 145°C и контакта между нагревателем и пластиной, характеризуемого $\alpha = 158$ Вт/м²К. Тепловыделение в керамических элементах составляет 15569250 Вт/м³.

Надо сказать, что представленные режимы испытаний выполнялись повторно (неоднократно) и благодаря этому было подтверждено, что параметры стабилизации температуры РТС-нагревателя (в вакуумной камере) не являются случайными, либо неоднозначными.

Неизменный коэффициент $\alpha = 490 \text{ Вт/м}^2\text{К}$ применяемый для моделирования тепловых контактов в МКЭ-модели при точном воспроизведении граничных условий позволил получить практически одну ту же «точку пересечения» (в пределах точности, около 303°C) и в вычислительном эксперименте, и в графоаналитическом анализе результатов тепловакуумных испытаний. Этот факт даёт основание полагать, что физическое толкование результатов проведённых экспресс-испытаний выполнено корректно.

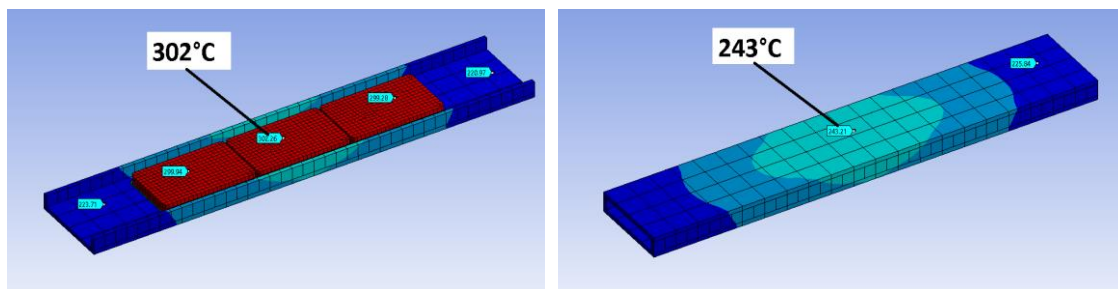


Рис. 8. Вычислительный эксперимент, воспроизводящий режим «30 Вт».

5. ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ.

Результаты проведенного авторами экспресс-исследования показали, что РТС-нагреватель стабильно функционирует в вакууме. Поставщики испытанных образцов нагревателей (авторы испытали не единственный образец) выбрали наиболее высокую температуру стабилизации 300°C («по умолчанию»), по-видимому, для экономии количества устанавливаемых керамических тепловыделяющих РТС-элементов и охвата большего диапазона рабочих температур, что расширяет возможности применения данных нагревателей в бытовых и промышленных устройствах.

Значения тепловых проводимостей, полученные в результате анализа результатов тепловакуумного и вычислительного экспериментов, позволят в перспективе прогнозировать температурное состояние нагревателя и термостатируемых с его помощью объектов более корректно. Представленная информация будет полезна для проектирования перспективных конструкций РТС-нагревателей, рассчитанных на применение в вакууме.

Стабильность характеристик РТС-элементов при длительном функционировании в условиях вакуума, очевидно, потребует отдельного изучения, однако, учитывая то, что РТС-нагреватель может быть выполнен и в герметичном исполнении, (возможное) обнаружение деградации РТС-элемента в результате прямого воздействия вакуума не будет являться причиной, ограничивающей применение РТС-нагревателей в вакууме и/или в космосе.

Исследование было выполнено в достаточно широком температурном диапазоне от $+20$ до $+300^\circ\text{C}$ и подтверждает относительно предсказуемое и стабильное функционирование РТС-нагревателя. Несомненно, указанный диапазон представляет интерес для решения широкого круга технических задач. Однако, эксплуатация РТС-нагревателя в вакууме может происходить при воздействии пониженных и низких температур, например, в диапазоне от минус 150 до плюс 50°C . Для оценки применимости РТС-элементов в диапазоне пониженных температур потребуются дополнительные экспресс-испытания.

Изучение характеристик РТС-нагревателя как «целостного» технического устройства производилось на основе воспроизведения и анализа рабочих

стабилизированных состояний своеобразного «черного ящика», т.е. физические процессы происходящие в BaTiO_3 не воспроизводились. Данный подход бывает необходим с утилитарной точки зрения и уже оправдал себя при создании простых СТР. Однако, для систем, отличающихся сложной динамикой «поведения», более углубленное моделирование РТС-нагревателей будет оправдано и даже необходимо.

К определенной технической проблеме можно отнести обнаруженный существенный заброс потребляемой мощности РТС-нагревателем перед выходом на точку Кюри (T_{Ref}). Этот факт должен найти отражение в определении требуемых характеристик системы электроснабжения, которая в перспективе должна обслуживать системы термостатирования с установленными в них РТС-нагревателями.

Наличие участков с отрицательным температурным коэффициентом в характеристике РТС-элемента, также может служить объектом отдельного внимания при разработке схемных решений, обеспечивающих стабилизацию температуры с помощью РТС-нагревателей.

Представленные здесь результаты и факты могут представлять интерес для специалистов, занимающихся проектированием систем обеспечения теплового режима приборов и оборудования различного назначения, функционирующих в условиях вакуума.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ржанов А.В. Титанат бария – новый сегнетоэлектрик. Успехи физических наук, Т38 №4 Физический институт им.Левбедева РАН, 1949 С.461-489
2. Галлерчик Б.А. Позисторные нагреватели с автостабилизацией температуры // Датчики и системы. 2005. № 4. С. 42–46.
3. Technical specification: PTC thermistors as heating elements, Disk shaped, 12 V, Series/Type: B59060, January 2016, EPCOS AG is a TDK Group Company, 9 p.
4. URL: https://s.click.aliexpress.com/e/_dY64Fke
5. PTC Thermistors. EPCOS AG 2009, Corporate Center, P.O.Box 80 17 09, 81617 Munich, Germany, 28p.
6. Котляров Е.Ю., Тулин Д.В., Финченко В.С. Анализ применимости нагревателей с положительным температурным коэффициентом сопротивления в локальных системах обеспечения теплового режима блоков оборудования космических аппаратов // Тепловые процессы в технике 2020. Т. 12. №2. С. 88–97
7. МКЭ ANSYS Справочное руководство.

**РАБОТЫ В РАМКАХ БОРЬБЫ С КОРОНАВИРУСНОЙ ИНФЕКЦИЕЙ COVID-19
ПО ВВОДУ В ЭКСПЛУАТАЦИЮ СИСТЕМ КИСЛОРОДОСНАБЖЕНИЯ НА
ОБЪЕКТАХ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ Г. МОСКВЫ И МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ**

**WORKS IN THE FRAMEWORK OF COVID-19 CORONAVIRUS INFECTION BY
COMMISSIONING OF OXYGEN SUPPLY SYSTEMS AT HEALTHCARE
FACILITIES IN MOSCOW AND MOSCOW REGION**

Е.В.Жировов, В.А.Кобзев, А.М.Зверев, К.В.Сметанин, В.И.Матвиенко

E.V.Zhironov, V.A.Kobzev, F.M.Zverev, K.V.Smetanin, V.I.Matvienko

АО "Криогенмонтаж", г. Москва,

В статье описаны виды работ на источниках систем кислородоснабжения (криогенные резервуары, газификаторы, цистерны и т.д.), выполняемых организацией АО "Криогенмонтаж" в рамках борьбы с коронавирусной инфекцией COVID-19 на объектах здравоохранения г. Москвы и Московской области в период с марта 2020 г. по июль 2020 г.

The article describes the types of work at the sources of oxygen supply systems (cryogenic tanks, gasifiers, tanks, etc.) carried out by the organization Cryogenmontazh JSC in the framework of the fight against coronavirus infection COVID-19 at healthcare facilities in Moscow and the Moscow Region during the period from March 2020 to July 2020.

Ключевые слова: коронавирус, кислородоснабжение, объекты здравоохранения.

Key words: coronavirus, oxygen supply systems, health care facilities.

В связи с глобальной пандемией коронавирусной инфекции COVID-19 на объектах здравоохранения г. Москва и Московской области сложилась непростая ситуация в части обеспечения медицинским кислородом палатных, операционных и реанимационных отделений лечебных учреждений, а именно:

- Резко увеличился (до 10 раз) среднесуточный расход потребляемого медицинского газообразного кислорода по ГОСТ 5583-78 в лечебных учреждениях, перепрофилированных для борьбы с COVID-19, в связи с чем возникла острая необходимость в установке дополнительных источников кислородоснабжения для обеспечения требований СП 158.13330.2014 "Здания и помещения медицинских организаций. Правила проектирования" и ГОСТ Р ИСО 7396-1-2011 "Системы трубопроводные медицинских газов. Часть 1. Системы трубопроводные для сжатых медицинских газов и вакуума".

Для обеспечения вышеуказанных требований соответствующими структурами здравоохранения Москвы и Московской области была проведена экстренная работа по приобретению как новых, так и бывших в эксплуатации источников системы кислородоснабжения (криогенные резервуары, газификаторы, цистерны и т.д.).

В рамках выполнения работ по вводу в эксплуатацию вышеуказанных источников системы кислородоснабжения АО "Криогенмонтаж" были поручены работы на 10 (десятиках) объектах здравоохранения, в том числе:

- АТЦ "Москва";
- ГАУЗ МО "Химкинская ОБ";
- ГБУЗ МО "Балашихинский родильный дом";
- ГБУЗ "ГКБ № 15 им. О. М. Филатова ДЗМ";
- ГБУЗ "ГКБ № 1 им. Н. И. Пирогова ДЗМ";
- ГБУЗ "ГВВ № 3 ДЗМ";

- ГБУЗ "ГКБ им. С. С. Юдина ДЗМ";
- ГБУЗ "ГКБ № 24 им. ДЗМ";
- ГБУЗ "ГКБ № 67 им. Л. А. Ворохобова ДЗМ";
- ГБУЗ "ГКБ № 52 ДЗМ";
- ЦВК "Экспоцентр";
- ГБУЗ ИКБ № 2 ДЗМ;
- ГБУЗ "ГКБ им. Е.О. Мухина ДЗМ".

В рамках договорных обязательств АО "Криогенмонтаж" выполнялись следующие виды работ:

1. Проведение экспертизы промышленной безопасности бывшего в эксплуатации криогенного оборудования (криогенных резервуаров, газификаторов, цистерн и т. д.), работающего под избыточным давлением.

Работы проводились в соответствии с требованиями РД 2082-18-2005 "Руководящий документ. Программа технического диагностирования и продления назначенного срока службы криогенных резервуаров".

Перечень выполняемых работ:

- Анализ технической документации на криогенный резервуар.
- Контроль остаточного давления в теплоизоляционной полости криогенного резервуара.
- Технический осмотр резервуара.
- Ультразвуковая толщинометрия кожуха.
- Проверка статической и малоциклового прочностности сосуда, оценка устойчивости кожуха резервуара.
- Пневматическое испытание внутреннего сосуда резервуара с контролем технического состояния методом акустической эмиссии.
- Проверка герметичности теплоизоляционной полости криогенного резервуара.
- Оформление заключения по результатам проведения экспертизы промышленной безопасности.

2. Проведение технического освидетельствования (внеочередного, первичного) криогенного оборудования (криогенных резервуаров, газификаторов, цистерн и т. д.), работающего под избыточным давлением.

Работы проводились в соответствии с требованиями РД 2082-15-98 (с изм.) "Руководящий документ. Методика технического освидетельствования".

Перечень выполняемых работ:

- Проверка технической документации и технический осмотр.
- Проверка вакуумной герметичности теплоизоляционной полости.
- Пневматическое испытание внутреннего сосуда пробным давлением с контролем технического состояния методом акустической эмиссии.
- Проверка вакуумной герметичности внутреннего сосуда после испытания пробным давлением.
- Оформление результатов технического освидетельствования.

3. Проведение работ по восстановлению вакуума в теплоизоляционной полости криогенных резервуаров.

В процессе проведения работ по экспертизе промышленной безопасности и техническому освидетельствованию криогенных резервуаров периодически возникала необходимость в проведении работ по восстановлению вакуума в теплоизоляционной полости криогенных резервуаров с проведением, в том числе, следующих видов работ:

- Проверка вакуумной герметичности кожуха, вакуумного вентиля, мембраны способом "обдува гелием";
- Проверка герметичности внутреннего сосуда методом "барокамеры".

В процессе выполнения вышеуказанных работ производились ремонтные работы по замене вакуумных вентилях, вакуумных мембран, сварочные работы по устранению течей по наружному кожуху.

Для выполнения работ по пп. 1-3 использовалось нижеследующее вакуумное оборудование:

- Течеискатель гелиевый ТИ1-22;
- Автоматизированная установка вакуумной подготовки и контроля герметичности на базе течеискателя масс-спектрометрического МС-4 (спирального насоса серии WXG, турбомолекулярного насоса ВНГТ-5);
- Вакуумные агрегаты АВДС-50;
- Вакуумные насосы типа НВЗ и т.п.;
- Криосорбционные насосы КСН-100;
- Турбомолекулярный насос ТМН-400;
- Вакуумметры Мерадат-ВИТ19ИТ1;
- Вспомогательное оборудование (ловушки азотные, металлорукава, измерительные коллектора, оборудование для регенерации, сосуды Дьюара и т. д.).

В процессе выполнения работ по вводу в эксплуатацию систем кислородоснабжения организация АО "Криогенмонтаж" успешно решила поставленные перед ним задачи в части проведения работ по экспертизе промышленной безопасности, техническому освидетельствованию, восстановлению вакуумной герметичности теплоизоляционной полости криогенного оборудования, что в свою очередь позволило в кратчайшие сроки в условиях пандемии обеспечить лечебные учреждения г. Москвы и Московской области кислородом, необходимым для обеспечения работы медицинского оборудования (аппаратов ИВЛ, кислородных увлажнителей), используемого для лечения больных.



Рис. 1. Сотрудники АО "Криогенмонтаж" на объекте АТЦ "Москва".

**ТЕХНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЛОКАЛИЗАЦИИ И УСТРАНЕНИЯ
МИКРОДЕФЕКТОВ (ТЕЧЕЙ) ВО ВНУТРЕННИХ СОСУДАХ И
ТРУБОПРОВОДАХ КРИОГЕННЫХ СИСТЕМ С ВАКУУМНОЙ
ТЕПЛОИЗОЛЯЦИЕЙ БЕЗ НАРУШЕНИЯ ЦЕЛОСТНОСТИ КОЖУХА С
ПОМОЩЬЮ АНАЭРОБНЫХ ГЕРМЕТИКОВ**

**TECHNICAL ASPECTS OF LOCALIZATION AND ELIMINATION OF
MICRODEFECTS IN INTERNAL VESSELS AND PIPELINES OF CRYOGENIC
SYSTEMS WITH VACUUM INSULATION WITHOUT VIOLATING THE
INTEGRITY OF THE CASING USING ANAEROBIC SEALANTS**

Е.В.Жировов, Е.В.Чубаров, В.А.Кобзев, О.Е.Чубаров, А.М.Зверев / www.cryomont.ru

E.V.Zhirovv, E.V.Chubarov, V.A.Kobzev, O.E.Chubarov, A.M.Zverev

АО "Криогенмонтаж", г. Москва

В статье обобщается практический опыт технологии локализации и устранения микродефектов в сварных швах и околошовной зоне во внутренних сосудах и трубопроводах криогенных систем без нарушения вакуума в их теплоизоляционных полостях с помощью проникающих анаэробных герметиков, удельная скорость газовыделения которых после 50 часов вакуумирования составляет 10^{-4} - 10^{-5} Па·м/с. Описаны методы контроля качества проводимых испытаний.

The article summarizes the practical experience of the technology of localization and elimination of microdefects in welds and the near-seam zone in internal vessels and pipelines of cryogenic systems without breaking the vacuum in their thermal insulation cavities using penetrating anaerobic sealants, whose specific gas release rate after 50 hours of vacuuming is 10^{-4} - 10^{-5} Pa·m/s. Methods of quality control of tests are described.

Ключевые слова: теплоизоляционная полость, негерметичность сварных швов, анаэробные герметики

Key words heat isolation cavity, microdefects in welds, anaerobic sealants

Основными техническими параметрами, определяющими техническое состояние криогенных резервуаров и трубопроводов, являются степень герметичности и остаточное давление в их теплоизоляционных полостях (ТИП).

Оценка технического состояния резервуаров и трубопроводов начинается с визуального осмотра кожухов на отсутствие обмерзания, снеговых пятен и измерения остаточного давления в ТИП. Контроль соответствия технических параметров, указанных в конструкторской документации производится манометрическим методом по ГОСТ Р 51780-2001. При обнаружении несоответствия технических параметров ТИП, устанавливают причины и приступают к их устранению. Выявление негерметичности осуществляется масс-спектрометрическим методом течеискания по ГОСТ 28517-90.

При обнаружении течи по кожуху резервуара или трубопровода, ее устранение, как правило, не вызывает особых трудностей, в отличие от обнаруженной течи во внутреннем сосуде или трубопроводе. Для устранения выявленного дефекта во внутреннем сосуде или трубопроводе после определения его местоположения необходимо вскрыть кожух, освободить ТИП от порошковой вакуумной теплоизоляции (слоисто-вакуумной теплоизоляции СВТИ).

Трудоемкость на демонтаж и производство ремонтно-восстановительных работ, восстановление изоляции сопряжено с большими трудовыми и материальными затратами и сопоставимы со стоимостью нового изделия.

Специалистами АО "Криогенмонтаж" опробирован на практике способ восстановления работоспособности криогенного резервуара с порошковой вакуумной теплоизоляцией с обнаруженной течью во внутреннем сосуде без вскрытия вакуумного кожуха. Устранение течи производилось с помощью анаэробных герметиков.

Анаэробные герметики Анатерм-1У, унигерм УГ 2С, унигерм УГ 2Н, унигерм УГ 4ПР обладают высокой проникающей способностью и плотно заполняют микродефекты сварных швов, обеспечивая высокую степень герметичности.

Масс-спектрометрический состав газов, выделяющихся из анаэробных герметиков после 50 часов откачки приведены в таблице 1.

Таблица 1.
Состав и удельные скорости газовой выделения из анаэробных герметиков после 50 часов откачки.

| Состав газовой выделения | Удельная скорость газовой выделения, мПа/с | | | |
|-----------------------------|--|---------------------|---------------------|---------------------|
| | Анатерм-1У | Унигерм УГ 2Н | Унигерм УГ 2С | Унигерм УГ 4ПР |
| Вода | $1,7 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-6}$ | $2,6 \cdot 10^{-5}$ | $3,2 \cdot 10^{-7}$ |
| Водород | $1,7 \cdot 10^{-5}$ | $1,1 \cdot 10^{-6}$ | $1,1 \cdot 10^{-4}$ | $6,2 \cdot 10^{-6}$ |
| Азот и окись углерода | $8,4 \cdot 10^{-6}$ | $1,1 \cdot 10^{-5}$ | $4,2 \cdot 10^{-5}$ | $4 \cdot 10^{-6}$ |
| Двуокись углерода | $7,2 \cdot 10^{-7}$ | $3 \cdot 10^{-7}$ | $2,6 \cdot 10^{-6}$ | $4,2 \cdot 10^{-7}$ |
| Метан | $3,1 \cdot 10^{-7}$ | $1,6 \cdot 10^{-7}$ | $3,7 \cdot 10^{-6}$ | $5,5 \cdot 10^{-7}$ |
| Суммарное газовой выделение | $4,3 \cdot 10^{-5}$ | $2,7 \cdot 10^{-5}$ | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | $1,1 \cdot 10^{-5}$ |

Из Таблицы 1 следует, что суммарная скорость газовой выделения герметиков по истечении 50 часов вакуумирования составляет для Анатерм-1У - $4,3 \cdot 10^{-5}$ мПа/с, максимальное значение газовой выделения у герметика Унигерм УГ 2С - $1,8 \cdot 10^{-4}$ мПа/с и минимальное у герметика Унигерм УГ 4ПР - $1,1 \cdot 10^{-5}$ мПа/с.

Значительное количество десорбирующихся паров H₂O для герметика Анатерм-1У связано с гигроскопичностью анаэробного материала данной марки. Для герметиков марки Анатерм 1У после 50 часов откачки основными компонентами газовой выделения являются пары воды H₂O (40 %), H₂ (40 %), группа N₂+CO (18 %), CO₂ и CH₄ (2 %); для герметика Унигерм УГ 2Н соответственно H₂ (40 %), группа N₂+CO (40 %), пары воды H₂O (18 %), CH₄ (2 %), для герметика Унигерм УГ 2С соответственно H₂ (60 %), группа N₂+CO (22 %), пары H₂O (14 %), CO₂ и CH₄ (4 %); для герметика Унигерм УГ 4ПР соответственно H₂ (55 %), группа N₂+CO (34 %), CH₄ (5 %), CO₂ (4 %), пары воды H₂O (2 %).

Поскольку площадь поверхности герметиков при герметизации микродефектов сварных швов криогенных систем составляет величину порядка 10^{-8} м², то при суммарном газовом потоке порядка 10^{-4} - 10^{-5} Па м/с герметики рекомендуется использовать для устранения микродефектов криогенных систем.

Устранение течи во внутреннем сосуде резервуара типа ЦТК (ТРЖК) производилась с помощью герметика Анатерм-1У, технические характеристики которого приведены в Таблице 2.

Таблица 2.

Технические характеристики герметика Анатерм-1У

| Марка герметика | Цвет | Вязкость, мПа/с | Предел прочности при сдвиге, МПа | Температурный диапазон эксплуатации, °С | Предел прочности через 24 часа отвердевания на ст. 12Х18Н10Т, МПа |
|-----------------|---------|-----------------|----------------------------------|---|---|
| Анатерм-1У | красный | 8 - 15 | 8 - 12 | -196...+150 | 14 |

Устранение течи производилось в следующей последовательности:

- теплоизоляционная полость резервуара вакуумировалась форвакуумным насосом;
- проводилось измерение остаточного давления в ТИП резервуара;
- при остаточном давлении $P \leq 66,5$ Па ($5 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст.) в ТИП, во внутренний сосуд распрылялся предварительно разогретый раствор анаэробного герметика Анатерм-1У;
- прекращалась подача герметика и производилась выдержка в течение 30 минут, герметик отвердевался и остаточное давление в ТИП уменьшалось в 5 (пять) раз;
- через сутки измерялся суммарный газовый поток в ТИП, суммарный газовый поток соответствовал параметру, указанному в технической документации;
- затем проводились испытания на герметичность внутреннего сосуда масс-спектрометрическим методом по ГОСТ 28517-90, при пороге чувствительности течеискания $1,33 \cdot 10^{-6}$ Па м³/с;
- проводились испытания внутреннего сосуда на прочность с контролем технического состояния методом акустической эмиссии в соответствии с требованиями ПБ 03-593-03;
- проводилась промывка, обезжиривание и осушка внутреннего сосуда; заправка резервуара криопродуктом и контроль остаточного давления в ТИП резервуара.

Примечание:

Техническое применение устранения течей с помощью анаэробного герметика Анатерм-1У ограничено максимально допустимой величиной натекания $Q \leq 2 \cdot 10^{-3}$ Па·м³/с (15 л мк рт. ст./с).

При устранении течей с $Q > 2 \cdot 10^{-3}$ Па·м³/с рекомендуется применять более вязкие герметики.

Выполнялись ремонтно-восстановительные работы по технологии, описанной в статье и последующие вакуумные испытания на герметичность и прочность резервуара типа ЦТК (ТРЖК) с порошковой теплоизоляцией, свидетельствуют о соответствии контрольных параметров требованиям технической документации.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 28517-90. Контроль неразрушающий. Масс-спектрометрический метод течеискания. Общие требования.
2. ГОСТ Р 51780-2001. Контроль неразрушающий. Методы и средства испытаний на герметичность. Порядок и критерии выбора.
3. ПБ 03-593-03. Правила организации и проведения акустико-эмиссионного контроля сосудов, аппаратов, котлов и технологических трубопроводов.

ОПЫТ ИЗМЕРЕНИЯ ОСТАТОЧНОГО ДАВЛЕНИЯ В ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ПОЛОСТЯХ (ТИП) КРИОГЕННЫХ РЕЗЕРВУАРОВ РЦГ-250/0,6, РЦГ-250/1,0, РЦГ-250/1,1 СИСТЕМЫ ЗАПРАВКИ ЖИДКИМ КИСЛОРОДОМ И СИСТЕМЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ АЗОТОМ НА КОСМОДРОМЕ "ВОСТОЧНЫЙ" (СТАРТ ДЛЯ "АНГАРЫ")

EXPERIENCE IN MEASURING RESIDUAL PRESSURE IN THERMAL INSULATING CABINS (TYPE) OF CRYOGENIC TANKS RCG-250 / 0.6, RCG-250 / 1.0, RCG-250 / 1.1 OF LIQUID OXYGEN REFUELING SYSTEMS AND A NITROGEN SUPPLY SYSTEM FOR "THE VOSTOCHNY COSMODROME")

Е.В.Жировов, К.В.Сметанин, Н.В.Артемова / www.cryomont.ru

E.V. Zhironov, K.V. Smetanin, N.V. Artemova

АО "Криогенмонтаж", г. Москва:

В статье описан опыт измерения остаточного давления в теплоизоляционных полостях (ТИП) криогенных резервуаров РЦГ-250/0,6, РЦГ-250/1,0, РЦГ-250/1,1 системы заправки жидким кислородом и системы обеспечения азотом на космодроме "Восточный" перед монтажом оборудования в условиях среднесуточной температуры окружающего воздуха ниже минус 30°С на новом строящемся старте для "Ангара".

The article describes the experience of measuring the residual pressure in the heat-insulating cavities of cryogenic tanks RTSG-250 / 0.6, RTSG-250 / 1.0, RTSG-250 / 1.1 of the liquid oxygen filling system and the nitrogen supply system at the Vostochny cosmodrome before the installation of equipment in conditions of an average daily ambient temperature below minus 300 C at a new launch under construction for" Angara ".

Ключевые слова: *криогенный резервуар, система снабжения жидким кислородом и азотом, теплоизоляционная полость*

Key words: *cryogenic tank, liquid oxygen refueling system, nitrogen supply system, heat isolation cavity*

Для обеспечения работы системы заправки жидким кислородом и системы обеспечения азотом стартового комплекса космодрома "Восточный" используются следующие криогенные резервуары:

- РЦГ-250/1,0 (емкость внутреннего сосуда 250 м³, рабочее давление 1,0 МПа, экранно-вакуумная изоляция) общим количеством 4 (четыре) единицы (система заправки жидким кислородом);

- РЦГ-250/1,1, РЦГ-250/0,6 (емкость внутреннего сосуда 250 м³, рабочее давление 1,1 и 0,6 МПа соответственно, экранно-вакуумная изоляция) общим количеством 5 (пять) единиц (система обеспечения азотом).

В соответствии Инструкцией по монтажу криогенных резервуаров 2082 364231 1367 ИМ перед монтажом и сбросом консервирующего газа, а также до проведения холодных опрессовок необходимо выполнить следующие операции касательно проверки вакуумной герметичности теплоизоляционной полости:

- 1) Провести измерение остаточного давления в ТИП резервуара. Давление в ТИП должно быть не более 6,65 Па ($5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.).
- 2) В случае, если остаточное давление в ТИП резервуара превышает нормативное значение по п. 1 не более, чем в 10 (десять) раз, то необходимо провести дополнительное вакуумирование

ТИП до получения значений парциального давления по неконденсируемым компонентам (с азотной ловушкой) не более $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па ($1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.).

- 3) В случае, если остаточное давление в ТИП резервуара превышает нормативное значение по п. 1 более, чем в 10 (десять) раз, то дальнейшее решение принимается с участием специалиста завода-изготовителя.

Работы по определению остаточного давления в ТИП резервуаров в соответствии с договорными обязательствами выполнялись с участием представителя завода - изготовителя квалифицированными специалистами АО "Криогенмонтаж", аттестованными по виду контроля ПВТ (2-й уровень) в соответствии с требованиями ПБ 03-440-02 "Правила аттестации персонала в области неразрушающего контроля".

Работы по замеру остаточного давления в ТИП резервуаров проводилась с использованием следующего измерительного оборудования:

Вакуумметр Мерадат-ВИТ19ИТ1 (номер в госреестре 41616-09) со следующими основными техническими характеристиками:

- 1) Питание - 220В;
- 2) Потребляемая мощность - не более 50ВА;
- 3) Тип первичного преобразователя:
 - ПМИ-2 (рабочий диапазон измерений давления от $1,3 \cdot 10^{-5}$ до 0,13 Па);
 - ПМИ-10-2 (рабочий диапазон измерений давления от $1,3 \cdot 10^{-3}$ до 133,32 Па);
 - ПМТ-6-3 (ПМТ-6-3М-1) (рабочий диапазон измерений давления от 0,133 до $1 \cdot 10^5$ Па);
 - ПМТ-4М (рабочий диапазон измерений давления от 0,13 до 13,33 Па).

Перечень основных операций при проведении контроля остаточного давления в ТИП криогенных резервуаров:

- 1) Подстыковка вакуумного переносного стенда с измерительным коллектором к вакуумному вентилю криогенного резервуара.
- 2) Откачка измерительного коллектора вакуумным постом на базе комплекса вакуумного турбомолекулярного КВТ-400 производства Владимирский завод механической обработки.
- 3) Измерение остаточного давления в ТИП криогенного резервуара.

Работы по измерению остаточного давления в ТИП криогенных резервуаров РЦГ-250/1, РЦГ-250/1,1, РЦГ-250/0,6 проводились в декабре 2019 г. В силу специфики климатических условий и отсутствия стационарных помещений, работы приходилось выполнять при температуре окружающего воздуха вплоть до минус 38° С.

В процессе выполнения работ была выявлена следующая особенность работы первичных преобразователей типа ПМТ-6-3 (и др.) вакуумметра Мерадат-ВИТ19ИТ1: после проведения замера вакуума в ТИП криогенных резервуаров в случае недостаточного времени остывания нити накала (в условиях вакуума измерительного коллектора), происходит выход из строя первичного преобразователя.

Таким образом, для проведения замера вакуума в ТИП криогенного оборудования в условиях низких температур, необходимо время (не менее 2-х минут) для остывания нити накала первичных преобразователей (в условиях вакуума измерительного контроля).



Рис. 1. Монтаж криогенного резервуара РЦГ-250 краном грузоподъёмностью 750 тн на космодроме "Восточный".



Рис. 2. Расположение криогенных резервуаров РЦГ-250/0,6, РЦГ-250/1,0, РЦГ-250/1,1 на космодроме "Восточный".

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ИМИТАТОРОВ СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

LIGHT SOURCES FOR THE LARGE-SCALE SOLAR SIMULATORS STATE-OF-THE-ART

С.Б. Нестеров¹, А.А. Филатов² / anthonyfilatov@gmail.com

S.B.Nesterov, A.A. Filatov

¹Российское Вакуумное Общество

²ООО «НПО Гелиосфера», Санкт-Петербург

Рассматривается использование унифицированных ламповых модулей для построения и модернизации имитаторов солнечного излучения. На основе анализа уже существующих имитаторов солнечного излучения, требующих модернизации, а также новых перспективных имитаторов, показано, что практически для всех случаев достаточно 2-х унифицированных типов ламповых модулей мощностью 5-7 кВт и 25-30 кВт. Ламповые модули 5-7 кВт востребованы главным образом для модернизации имитаторов, находящихся в эксплуатации с 70-х годов, а также новых имитаторов с небольшими размерами пятен порядка несколько квадратных метров. Ламповые модули 25-30 кВт являются незаменимой элементной базой для создания крупногабаритных имитаторов с размерами пятен в десятки квадратных метров с высокой объемной равномерностью светового потока. Предлагаемый способ композиции светооптических схем существенно удешевляет как модернизацию существующих имитаторов, так и создание новых. Также обсуждается вопрос построения имитаторов солнечного излучения на основе маломощных ксеноновых ламп ~50 Вт и светодиодных матриц.

The use of unified lamp modules for the construction and modernization of solar radiation simulators is considered. It is shown that for modernization and creation of new simulators, two unified types of lamp modules with a capacity of 5-7 kW and 25-39 kW are sufficient. 5-7 kW lamp modules can be used to modernize existing simulators and for new ones with a spot size of the order of several square meters. Lamp modules 25-30 kW are indispensable for creating simulators with spot sizes of several tens of square meters. The proposed method of composition of light-optical circuits significantly reduces the cost of both the modernization of existing simulators and the creation of new ones. The issue of constructing solar radiation simulators based on low-power ~ 50 W xenon lamps and LED matrices is also discussed.

Ключевые слова: имитатор солнечного излучения, ксеноновая лампа, светооптическая схема, светодиодные источники излучения

Key words: solar simulator, xenon lamp, optical design and simulation, LED source

Задача дальнейшего развития экспериментальной базы для проведения тепловакуумных испытаний космических аппаратов включает в себя как модернизацию уже существующих установок, так и создание новых. Очевидно, что при модернизации существующих установок критерием оптимальности является минимальный объем переделок оригинальной конструкции, обеспечивающий технические характеристики имитатора, устанавливаемые программами испытаний изделий. При создании новых крупногабаритных имитаторов (с площадью пятна в несколько десятков квадратных метров) следует ориентироваться на универсальность их применения, которая может быть достигнута при удовлетворении следующих требований: площадь пятна 25-40 м², плотность мощности до 2-х солнечных постоянных в указанном пятне и до 10 солнечных

постоянных в пятне меньшего размера, высокая объемная однородность светового потока, позволяющая поворачивать изделие в ходе ТВИ для имитации различных условий полета. Кроме того, учитывая растущий объем коммерческих космических аппаратов, для обеспечения их наземной отработки актуальной является разработка дешевых имитаторов солнечного излучения с размерами пятен в несколько квадратных метров.

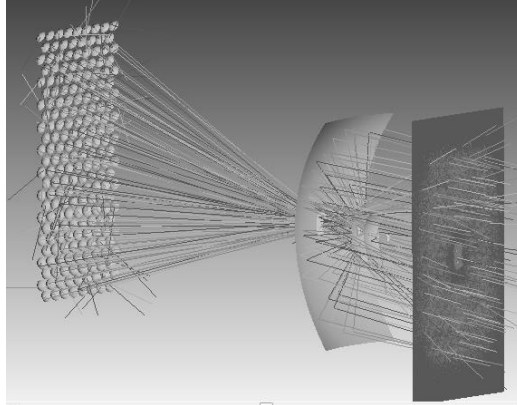


Рис.1 Расчетная модель светооптической схемы ИС-500 с 195-ю светильниками СКЛ-6.

Все перечисленные задачи частично могут быть решены за счет унификации элементной базы, позволяющей не разрабатывать каждый новый имитатор «с нуля», а строить его из унифицированных модулей как «из кубиков». Основным элементом осветительной системы имитатора солнца является ламповый модуль, объединяющий в себе ксеноновую лампу, блок поджига, рефлектор, юстировочное устройство и систему охлаждения лампы. За счет унификации этого модуля можно существенно сократить денежные и временные затраты как на реконструкцию уже существующих имитаторов, так и на создание новых.

Имитаторы солнечного излучения, введенные в эксплуатацию в 60-70 годах в СССР, обычно строились по проекционной схеме, когда световое поле заполнялось перекрывающимися световыми пятнами отдельных светильников светового щита. Такой подход обеспечивал приемлемую равномерность плотности мощности в пятне и при этом обладал огромным преимуществом, заключающимся в возможности получения светового пятна с размерами, минимально необходимыми для испытания конкретного изделия. По такой схеме построены имитаторы ИС-500, установленные в НИЦ РКП, г.Пересвет, и в НПО Машиностроения, г.Реутов. Другой имитатор, построенный в СССР, был изготовлен для эксплуатации в составе стенда тепловакуумных испытаний ТБК-120 в ОАО ИСС им. академика М.Ф.Решетнева. Изначально имитатор работал с двумя лампами мощностью 55 кВт, однако в 2009 г. был модернизирован под работу с лампами 8-10 кВт из-за того, что лампы 55 кВт были сняты с производства. При выборе ламп источников излучения для создания унифицированных модулей следует учитывать доступность ксеноновых ламп различной мощности. Дело в том, что в диапазоне мощностей 5-10 кВт доступность ламп сильно зависит от их востребованности. Основным потребителем ламп такой мощности является рынок кинопроекционной аппаратуры. В связи с массовым переходом от аналоговой кинопроекции к цифровой, лампы 10 кВт уже сняты с производства и доступны только в случае ограниченных заказов по очень высокой цене. Такая же судьба ожидает лампы 8 кВт. По этой причине для создания унифицированного лампового блока средней мощности следует ориентироваться на лампы мощностью 3-5 кВт. Эти лампы применяются в наиболее ходовых кинопроекторах и останутся доступными до тех пор, пока лазерные источники не вытеснят лампы из проекторов, т.е. еще лет 10. Унифицированный ламповый модуль 3-5 кВт решает вопрос сравнительно недорогой и быстрой модернизации уже существующих имитаторов ИС-500 и ИС-60, поскольку они изначально проектировались под лампы 5 кВт с единственным различием в том, что старые

лампы имели водяное охлаждение электродов, в то время как современные лампы требуют лишь воздушного охлаждения. Также данный модуль удобен для создания новых имитаторов с пятном в несколько квадратных метров. Так, например, для создания пятна 5 м^2 с одной солнечной постоянной требуется световой поток мощностью 7 кВт. С учетом КПД имитатора около 20% суммарная мощность осветительной системы составит 35 кВт, т.е. осветительная система может быть составлена из 7-ми модулей по 5 кВт.

При создании крупногабаритных имитаторов солнечного излучения с пятнами в несколько десятков квадратных метров обычно требуется высокая степень объемной однородности светового потока. Ее можно обеспечить в схеме с внеосевым зеркалом и одним входным блоком. При этом достаточную энергетику уже могут обеспечить более мощные лампы 25-30 кВт. Например, требуется получить пятно диаметром 6 м с двумя солнечными постоянными. Требуемый световой поток равен примерно 80 кВт. При КПД имитатора 20% мощность осветительной системы составит 400 кВт. При использовании 25 кВт ламповых модулей их общее количество составит 16 шт., вполне допускающее один оптический ввод в объем вакуумной установки. Использование же 80-ти ламповых модулей по 5 кВт исключает возможность одного ввода и потребует, по крайней мере, четыре ввода, при использовании которых объемная однородность будет хуже. Возвращаясь к вопросу доступности ламп, следует отметить, что семейство ламп с мощностями 15 кВт, 25 кВт и 30 кВт востребовано исключительно в области тепловакуумных испытаний космической техники. По этой причине данным лампам не грозит снятие с производства, поскольку спрос на них не определяется конъюнктурой рынка киноиндустрии. Лампы серийно выпускаются компаний USHIO.

Таким образом, два типа ламповых модулей эффективно решают вопросы модернизации существующих имитаторов солнца, создание недорогих новых массовых имитаторов небольшого размера и создание крупногабаритных комплексов с уникальными светотехническими характеристиками.

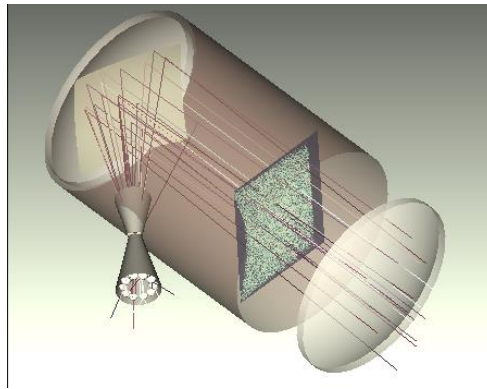


Рис.2. Расчетная модель перспективного имитатора солнечного излучения с пятном 25 м^2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Вшивков А.Ю., С.А.Крат, В.И.Халиманович, В.В.Христич, А.А.Филатов, С.В.Кравченко, С.Б.Нестеров, В.А.Романько. Тепловакуумные испытания современных космических аппаратов.- Санкт-Петербург, Вакуумная техника и технология, том 21, №3, 2011, с.171-177

2. Крат С.А., Филатов А.А., Христич В.В., Схема суммирования световых потоков от набора газоразрядных ламп для имитатора солнечного излучения, Оптический журнал, том 78 (2011), стр. 66-72

СЕКЦИЯ 6. БИМЕДИЦИНСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

РИФОРМИНГ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ В ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМЕ ФОРВАКУУМНОГО ДАВЛЕНИЯ

REFORMING OF LIGNOCELLULOSE BIOMASS IN ELECTRON-BEAM PLASMA OF FOREVACUUM PRESSURE

Кхин Маунг Хтай¹ / khinmghtay6@gmail.com (ORCID:0000-0002-2771-3751)

Т.М.Васильева¹ / tmvasilieva@gmail.com (ORCID: 0000-0001-6103-6195)

М.Н.Васильев¹ / vasiliev.mn@mipt.ru

Е.В.Удоратина² / udoratina-ev@chemi.komisc.ru (ORCID:0000-0002-7146-2806)

Л.А.Кувшинова² / fragl74@mail.ru

Khin Maung Htay, T.M.Vasilieva, M.N.Vasiliev, E.V.Udoratina, L.A.Kuvschinova

¹Московский физико-технический институт Московская обл., г. Долгопрудный,

²Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН Республика Коми, г. Сыктывкар

Описано применениенизкотемпературнойэлектронно-пучковой плазмы форвакуумного давления для управляемой обработки и деструкции лигноцеллюлозного комплекса и лигнинов.Пучково-плазменное воздействие привело к аморфизации кристаллической части биополимеров и образованию дополнительных кислородсодержащих функциональных карбонильных и карбоксильных групп на поверхности лигноцеллюлозных волокон.

Applications of low-temperature forepressure electron-beam plasma for controlled processing and destruction of lignocellulose complex and lignins are described. The beam-plasma effect resulted in the amorphization of the crystalline part of the biopolymer and the formation of additional oxygen-containing functional carbonyl and carboxyl groups on the surface of lignocellulose fibers.

Ключевые слова: лигноцеллюлоза; электронно-пучковая плазма; гидролизный лигнин; лигносульфонат; плазмохимическое модифицирование поверхности.

Key words: *electron-beam plasma; lignocellulose; hydrolytic lignin; lignosulfonates; plasma-chemical modication of the surface.*

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время во всем мире наблюдается интенсивный рост использования лигноцеллюлозной биомассы и растительных биополимеров в качестве дешевого и перспективного сырья для широкого спектра технологий – от энергетики и производства биотоплива до синтеза на их основе биоразлагаемых пластиков и наноматериалов [1 и 10]. Это объясняется свойствами компонентов лигноцеллюлозного комплекса и егокомпонентов (целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина), полностью соответствующими принципам «зеленой химии» - возобновляемостью природных источников, отсутствием токсичности, способностью к быстрому разложению при утилизации, биосовместимостью [2]. Однако для эффективного риформинга лигноцеллюлозы необходима разработка современных энерго- и ресурсосберегающих подходов, также являющимися «зелеными» химическими процессами.

В настоящее время для предварительной обработки лигноцеллюлозы, ее фракционирования, повышения солубилизации и получения продуктов с более низкой молекулярной массой и степенью полимеризации используется продолжительный химический гидролиз в разбавленных и концентрированных кислотах или щелочах при высокой температуре [3-7].

В качестве его экологически безопасной альтернативы были предложены различные химические и физико-химические методы: ферментативный гидролиз, использование ионных жидкостей, органосольвентные процессы, озонлиз, паровой взрыв и взрывы аммиачного волокна или CO₂ при его сверхкритическом давлении, облучение электромагнитными волнами СВЧ-диапазона, а также обработку γ -облучением и высокоэнергетическими электронными пучками (с энергиями МэВ), предварительную обработку ферментами и ионными жидкостями [2, 7-10]. В Таблице 1 приводятся характеристики различных методов предварительной обработки лигноцеллюлозной биомассы, анализ которых позволяет сделать вывод о необходимости дальнейшей разработки новых технологий риформинга лигноцеллюлозы.

Плазмохимические технологии, основанные на воздействии неравновесной низкотемпературной плазмы, позволяют сделать процессы модификации биомассы малозатратными, энергосберегающими, экологически чистыми и способными давать высокие выходы отдельных компонентов и олигомеров с низкими показателями полидисперсности.

Таблица 1.

Методы предварительной обработки лигноцеллюлозной биомассы

| Способ предварительной обработки | Преимущества | Недостатки | Ссылки |
|---|--|---|---------------|
| Кислотный гидролиз | Простая технология Достаточно дешев Эффективно гидролизует гемицеллюлозу с высоким выходом сахаров | Экологическая опасность Высокая стоимость нейтрализации отходов производства Генерируются токсичные ингибиторы ферментов | [11] |
| Щелочной гидролиз | Эффективен при разрыве сложноэфирных связей между лигнином, гемицеллюлозой и целлюлозой без фрагментации гемицеллюлозы | Высокая стоимость щелочного катализатора Изменение структуры лигнина | [12,13] |
| Органосольвентный процесс | Относительно чистая методика Эффективен для обработки лигноцеллюлозной масс как лиственных, так и хвойных пород деревьев | Высокие экономические затраты Образование токсичных ингибиторов ферментов Необходимость утилизации растворителей | [14-16] |
| Ионные жидкости | Высокая скорость Отсутствие образования токсичных продуктов | Дезактивация ферментов, что приводит к более длительному ферментативному гидролизу | [13,17] |
| Взрыв аммиачного волокна (AFEX) | Увеличивает доступную площадь поверхности лигноцеллюлозы Низкое образование ингибиторов ферментов Эффективность обработки биомассы | Высокая стоимость аммиака и необходимость его переработки Меньшая солубилизация гемицеллюлозы Изменение структуры лигнина | [14,18, 13] |

| | | | |
|---|--|--|---------|
| Предварительная обработка ультразвуком | Более продуктивный ферментативный гидролиз | Не применим в больших масштабах | [19,20] |
| Микроволновая химическая предварительная обработка | Ускорение реакций в процессе предварительной обработки Повышение выхода сахаров в процессе последующего гидролиза | Не применим в больших масштабах Высокая стоимость Низкая скорость процесса | [21–24] |
| Взрыв CO₂ | Доступность при относительно низкой стоимости Нетоксичен и не воспламеняется Легкое разделение продуктов после экстракции Экологическая приемлемость | Меньшее влияние на лигнин Необходимость поддержания очень высокого давления Слишком дорог для промышленного применения | [25] |
| γ-Облучение | Расщепление целлюлозного компонента на тонкие волокна и низкомолекулярные олигосахариды Улучшение ферментативного гидролиза Повышенный выход моносахаров | Дорогой Трудный в промышленном применении | [26,27] |
| Импульсное электрическое поле | Отсутствие необходимости коррозионностойких емкостей Отсутствие необходимости в измельчении исходного сырья Отсутствие образования побочных химических веществ и токсичных ингибиторов | Инактивация ферментов | [28] |

Наши предыдущие исследования показали, что неравновесная низкотемпературная электронно-пучковая плазма (ЭПП), генерируемая путем инъекции пучка высокоэнергетических электронов в газ форвакуумного давления, может эффективно модифицировать порошки гетерополисахаридов без термического повреждения биополимеров [4, 5].

Целью настоящей работы является экспериментально доказательство возможности использования ЭПП-обработки для риформинга лигноцеллюлозной массы лигнинов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В нашей работе использовались следующие исходные материалы:

- Лигноцеллюлоза (ЛЦП) в виде порошка ("Монди Сыктывкар", г. Сыктывкар, Россия), полученная путем сольволиза термомеханической массы мягкой древесины с кислотой Льюиса (тетрахлорид титана (TiCl₄)). Содержание лигнина составило 30%, содержание Ti(IV) - 0,03 мМ/г; –COOH-групп - 0,95 мас.%, СНО-групп - 0,33 мас.%. Длина частично деструктурированных волокон составляла 20-130 мкм;
- Гидролизный лигнин в виде порошка (полученного механической очисткой отходов целлюлозно-бумажной промышленности);
- Лигносульфонаты (полученный высушиванием отходов целлюлозно-бумажной промышленности) в виде мелких гранул.

Биоматериалы, обработанные в ЭПП, затем характеризовались с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, рентгеновской дифрактометрии (XRD) и термогравиметрическим анализом (ТГА), который проводили совместно с дифференциальной термогравиметрией (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Рис. 1 иллюстрирует конструкцию и работу электронно-пучкового плазмохимического реактора (ЭППР), используемого в экспериментах. Генератор ЭПП для ЭППР был таким же, как описано в [6], но реакционная камера была значительно улучшена, и была применена более эффективная процедура обработки порошка.

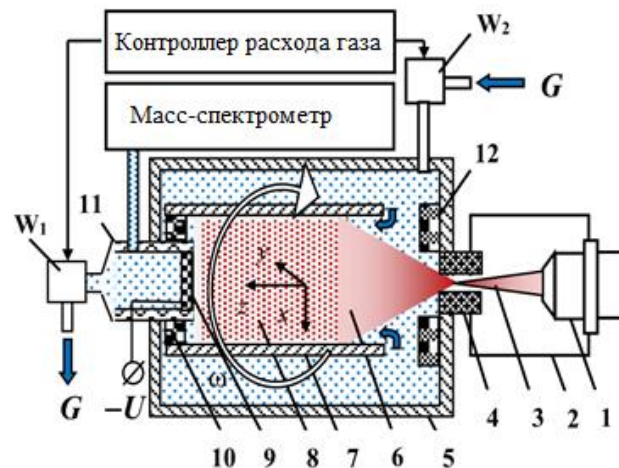


Рис.1. Конструкция плазмохимического реактора и процедуры обработки биоматериалов: 1 – электронно-пучковая пушка; 2 – высоковакуумная камера; 3 – ЭП; 4 – выводное окно; 5 – рабочая камера; 6 – ЭПП; 7 – реакционная камера; 8 – аэрозольная реакционная зона; 9 – металлическая сетка; 10 – герметичный подшипник; 11 – диэлектрическая трубчатая вставка; 12 – сканирующая система; W_1, W_2 – клапаны.

Сфокусированный ЭП 3, генерируемый электронно-пучковой пушкой 1, находящейся в высоковакуумной камере 2, инжектируется в рабочую камеру 5, заполненную плазмообразующим газом, через выводное окно 4. При прохождении через газ ЭП рассеивается при упругих столкновениях, и энергия быстрых электронов постепенно уменьшается при различных неупругих взаимодействиях со средой (ионизация, возбуждение, диссоциация). В результате в рабочей камере образуется облако ЭПП6, которое заполняло реакционную камеру 7, установленную внутри рабочей камеры на герметичном подшипнике 10.

Предварительно загруженный порошок, подлежащий обработке, был рассеян по реакционной камере при вращении камеры 7, при этом формировалась аэрозольная реакционная зона 8. Оптимальная частота вращения ω была выбрана экспериментально для получения максимальной эффективности обработки при любом заданном режиме генерации плазмы.

Концентрации активных частиц плазмы (n_j) и температура (T_s) частиц порошка характеризовали режимы обработки и контролировались следующими параметрами: энергия электронов (E_b), ток ЭП (I_b), давление газа (P_m). В общем случае, n_j и T_s являются функциями координат x , y и z (z -ось инжекции ЭП). Для получения приемлемой однородности пространственных распределений n_j и T_s применялось специальное сканирование электронного пучка. Электромагнитная сканирующая система 12,

размещенная внутри рабочей камеры вблизи выводного окна, была способна отклонять ось впрыскиваемого ЭП в направлениях x и y , образуя круговой растр переменного диаметра. Программируемый контроллер поддерживает режим сканирования за счет специально разработанных алгоритмов.

Рабочая камера предварительно вакуумировалась до давления $P_m \approx 10^{-2}$ Торр, а затем через управляемый клапан W_2 заполнялась плазмообразующим газом (кислородом). Одновременно газ откачивался по трубке 11, оборудованной управляемым клапаном W_1 . В результате вдоль реакционной камеры образовался газовый поток. Скорость потока w зависела от расхода газа G ; настройки клапанов W_1 и W_2 подстраивались под выбранное и предустановленное значение давления P_m .

Для предотвращения газодинамического выноса частиц порошка из реакционной камеры на входе диэлектрической трубы 11 устанавливалась металлическая сетка 9. На эту сетку подавался отрицательный потенциал U , который отталкивал отрицательно заряженные частицы порошка.

Электростатическая зарядка частиц порошка ЭП вызывает их отталкивание, что может провоцировать неоднородности и даже потерю стабильности реакционного объема (рис. 2а). При определенных условиях (P_m и I_b) частицы порошка удалялись на периферию реакционной зоны так интенсивно, что материал не обрабатывался. Такие явления можно предотвратить путем правильного подбора P_m . В частности, при давлениях $P_m > 5$ Торр отталкивания частиц не наблюдалось (рис. 2б), и реакционный объем оставался стабильным.

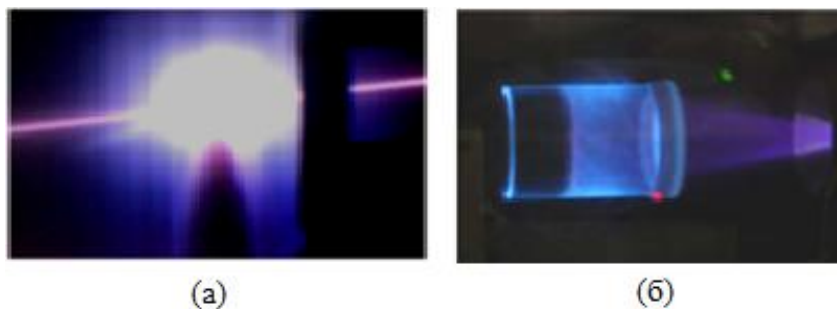


Рис. 2. Стабильность реакционной зоны. (а) Электростатическое отталкивание частиц хитозана при $P_m = 0,5$ Торр. (б) Стабильный реакционный объем при $P_m = 5,0$ Торр.

В настоящем исследовании условия обработки лигноцеллюлозы были следующими:

- Плазмообразующая среда - кислород спектроскопического класса (научно-промышленный центр НИЦ "Курчатовский институт", Россия) при давлении $P_m = 5,0$ Торр.
- Расстояние между выводным окном и входом в реакционную камеру – 250 мм.
- Режим сканирования ЭП-концентрические круги минимального и максимального диаметра 1 и 130 мм соответственно.
- Время обработки τ лигноцеллюлозы варьировалось от 2 до 10 мин.

Для предотвращения термического разрушения образцы обрабатывали при температуре $T_s < 40$ °С. Температура образца во время обработки дистанционно измерялась ИК-пирометром Optris LS (Optris GmbH, Германия). Контроль температуры осуществлялся путем выбора тока ЭП. В большинстве экспериментов I_b составлял 2 мА; некоторые эксперименты с лигноцеллюлозной биомассой проводились при $I_b = 5$ мА.

Масс-спектрометр HALO 201-RC (HidenAnalytical, Великобритания) непрерывно контролировал химический состав газа в реакционной камере. Когда газовый поток G был достаточно высок, плазмообразующая среда содержала только кислород и некоторое количество воды, выделяемой нагретым порошком при субатмосферных давлениях. Это

гарантировало чистоту плазмообразующей среды и отсутствие загрязняющих ее газообразных побочных продуктов.

Обработка гидролизного лигнина и лигносульфоната проводилась в ЭПП гелия класса А (научно-промышленный центр НИЦ "Курчатовский институт", Россия) при давлении $P_m = 5,0$ Торр. Расстояние между выводным окном и входом в реакционную камеру было тем же, что и в экспериментах с лигноцеллюлозой, а именно 250 мм. Реакционная камера представляла собой отрезок кварцевой трубы внутренним диаметром 30 мм, внутри которой размещался стальной тигель специальной конструкции. Во избежание электростатической зарядки образца тигель заземлялся. В тигель закладывалась навеска порошка или гранул обрабатываемого вещества массой не более 1 г. Небольшое количество материала обеспечивало удовлетворительную однородность обработки по объему образца. Температура обработки контролировалась вольфрам-рениевой термомпарой W-Re 5/20, которая была погружена в массу образца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

ЭПП-обработка при $I_b = 2$ мА не привела к деструкции лигноцеллюлозного материала (XRD не выявила каких-либо существенных изменений в рентгенограммах исходных и обработанных образцов). Однако при увеличении I_b до 5 мА с помощью XRD была обнаружена интенсивная аморфизация лигноцеллюлозной биомассы. Кроме того, в образце произошла карбонизация целлюлозных волокон (рис. 3).

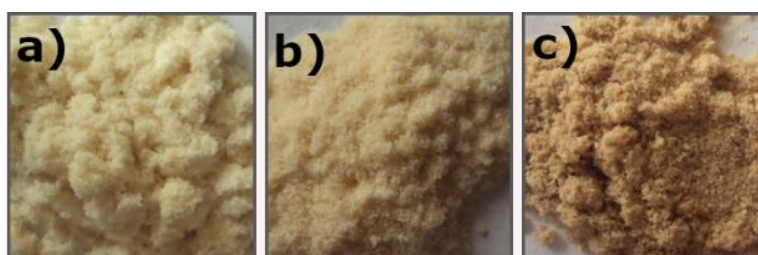


Рис. 3. Изображения образцов лигноцеллюлозы до и после ЭПП-обработки: а) - исходный образец; б), в) - образцы, обработанные в течение 10 мин при $I_b = 2$ мА и 5 мА соответственно.

Аморфизация и частичное разрушение лигноцеллюлозных волокон во время ЭПП-обработки также были подтверждены с использованием ТГА, ДТГ и ДСК. Два эндотермических пика в областях $T_1 = 70 - 90$ °С (Пик # 1) и $T_2 = 330-345$ °С (Пик # 2) были обнаружены на кривых ДТГ лигноцеллюлозной массы. Первый пик соответствует термической деполимеризации целлюлозы за счет свободно радикального процесса, приводящего к превращениям в полимерных внутримолекулярных цепях и получению левоглюкозана. При этой температуре также происходит обезвоживание с образованием гидроцеллюлозы. Второй процесс, протекающий при температурах выше 300 °С, соответствует полной аморфизации целлюлозы вместе с ее значительной потерей массы.

Обработка ЭПП привела к снижению содержания T_2 , что вероятно, связано с плазмостимулированной деструкцией и окислением лигноцеллюлозных волокон. В результате образуется ряд термически нестабильных легких органических соединений, которые разлагаются при более низкой температуре (Таблица 2). Масса неорганического остатка, образовавшегося при нагревании образцов до 600 °С, была выше во всех обработанных ЭПП образцах. Последнее свидетельствует о том, что неорганические компоненты, загрязняющие лигноцеллюлозные волокна, не претерпевали изменения массы при дальнейшем нагревании, в отличие от органического компонента лигноцеллюлозных образцов. ИК-спектроскопия выявила образование дополнительных карбонильных и карбоксильных групп за счет ЭПП-обработки. Содержание окисленных

функциональных групп увеличивалось с увеличением I_b : содержание –COOH и –СОН было в 1,3-2,6 и 3,4-7,1 раза больше, чем в исходной лигноцеллюлозе.

Таблица 2.

Характеристики исходной и обработанной в ЭПП лигноцеллюлозы, полученные термогравиметрическим анализом и дифференциальной термогравиметрией

| Образец | I_b , мА | Пик #1 | | | Пик #2 | | | m_{res} , % |
|----------------------------------|---------------|------------|-----------|------------------|------------|-----------|------------------|---------------|
| | | T_1 , °С | m_1 , % | v_1 , %/мин | T_2 , °С | m_2 , % | v_2 , %/мин | |
| Необработанные | 0 | 90 | 99,6 | 0,11 | 345 | 49,8 | 4,87 | 23,8 |
| ЭПП-обработка $\tau = 10$ мин | 5 | 74 | 99,8 | 0,10 | 339 | 54,6 | 2,71 | 28,5 |

T_1 , T_2 температуры, соответствующие максимальным скоростям потери массы; m_1 , m_2 – процент массы образца при T_1 и T_2 ; v_1 и v_2 – скорости потери массы при T_1 и T_2 ; m_{res} – остаточная масса образца (процентное содержание угольно-минерального остатка при $T = 600^\circ\text{C}$). Исходная масса образца, использованная для анализа, составляла 5 мг.

При пучково-плазменной обработке гидролизного лигнина и лигносульфонатов происходила их карбонизация, которая сопровождалась выделением газообразных продуктов, регистрируемых масс-спектрометром. рис.4 иллюстрируют эффект воздействия ЭПП гелия на лигносульфонаты. Наиболее выраженным эффектом воздействия ЭПП на лигносульфонат является существенное, (в десятки раз) увеличение размера гранул: вещество становится рыхлым и пористым. Следовательно, значительно увеличивается эффективная поверхность материала, что может быть полезно при его использовании в качестве сорбента и при изготовлении на его основе композиционных материалов различного назначения.



Рис. 4. Эффект воздействия ЭПП гелия на лигносульфонаты. Условия обработки: $E_b = 27$ кэВ, $I_b = 2$ мА, $P_m = 5,0$ Торр, длительность обработки $\tau = 10$ мин, характерная температура в объеме образца $\approx 600-700$ К.

ВЫВОДЫ

Экспериментально доказана возможность использования пучково-плазменной обработки для модификации лигнинов и лигноцеллюлозной массы с целью повышения химической реакционной способности этих материалов для их последующего использования.

Пучково-плазменная обработка является сухим процессом, который не требует высококонцентрированных кислотных и щелочных растворов или других опасных реагентов. Она может рассматриваться как переход к «зеленой химии» и быть перспективной альтернативой методам, традиционно используемым для переработки биополимеров с целью получения на их основе новых ценных продуктов и материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from rejected fibers originated in the kraft pulping process, M.G. Aguayo, A.F. Perez, G. Reyes, C. Oviedo, W. Gacitua, R. Gonzalez, and O. Uyarte. // *Polymers*, vol. 10, Oct. 2018, 1145 p, Available: doi.org/10.3390/polym10101145.
2. Biotechnological transformation of lignocellulosic biomass in to industrial products: an overview, A. Kumar, A. Gautam, and D. Dutt. // *Adv. Biosci. Biotechnol.* vol. 7, no. 3, March. 2016, 149-168 1145 p.
3. Choosing physical, physicochemical and chemical methods of pre-treating lignocellulosic wastes to repurpose into solid fuels, M.J. Taylor, H.A. Alabdrabalameer, and V. Skoulou. // *Sustainability*, vol. 11, no. 13, Jun. 2019, 3604 p, Available: doi.org/10.3390/su11133604.
4. Kinetic study of cellulose hydrolysis with tungsten-based acid catalysts, Z. Li, J. Zhang, B. Hou, and A. Wang. // *AIChE J.*, vol. 65, no. 6, Jun. 2019, 16585 p, Available: doi.org/10.1002/aic.16585.
5. Two-step thermochemical cellulose hydrolysis with partial neutralization for glucose production, J.K.W. Chang, X. Duret, V. Berberic, H. Zahedi-Niaki, and J.M. Lavoie. // *Front. Chem.*, vol. 6, Apr. 2018, 117p, Available: [doi: 10.3389/fchem.2018.00117](https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00117).
6. Acid hydrolysis of chitosan to oligomers using hydrochloric acid, N.D. Aljbour, M.D.H. Beg, and J. Gimbut. // *Chem. Eng. Technol.*, vol. 42, no. 9, Sep. 2019, 1741-1746 p.
7. Chitooligosaccharides: synthesis, characterization and applications, V.K. Mourya, N.N. Inamdar, and Y.M. Choudhari. // *Polym. Sci., Ser. A*, vol. 53, no. 7, Jul. 2011, 583-612 p.
8. Physico-chemical conversion of lignocellulose: inhibitor effects and detoxification strategies: A mini review, D. Kim. // *Molecules*, vol. 23, Feb. 2018, 309 p.
9. Formation of low molecular weight oligomers from chitin and chitosan stimulated by plasma-assisted processes, T. Vasilieva, A. Sigarev, D. Kosyakov, N. Ul'yanovskii, E. Anikeenko, D. Chuhchin, A. Ladesov, A.M. Hein, and V. Miasnikov. // *Carbohydr. Polym.*, vol. 163, May. 2017, 54-61 p.
10. Chitin and cellulose processing in low-temperature electron beam plasma, T. Vasilieva, D. Chuhchin, S. Lopatin, V. Varlamov, A. Sigarev, and M. Vasiliev // *Molecules*, vol. 22, no. 11, Nov. 2017, 1908 p.
11. Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review, Taherzadeh, M.J. & Karimi, K. // *BioResources*, 2, 2007, 472–499 p.
12. Saccharification of ionic liquid pretreated biomass with commercial enzyme mixtures, Samayamand, I.P. & Schall, C.A. // *Bioresource Technology*, 101, 2010, 3561–3566 p.
13. Chemical and physico-chemical pretreatment of lignocellulosic biomass: A review, Brodeur, G., Yau, E., Badal, K., Collier, J., Ramachandran, K.B., & Subramanian, R.S. // *Enzyme Research*, 2011, 1–17 p.
14. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review, Sun, Y. & Cheng, J. // *Bioresource Technology*, 83, 2002, 1–11 p.
15. Bioconversion of hybrid poplar to ethanol and co-products using an organosolv fractionation process: Optimization of process yields, Pan, X.J., Gilkes, N., Kadla, J., Pye, K., Saka, S., Gregg, D., Ehara, K., Xie, D., Lam, D., & Saddler, J. // *Biotechnology and Bioengineering*, 94, 2006, 851–861 p.
16. Use of cellulosic feedstocks for alcohol production. In: T.P. Lyons, D.R. Kelsall, & J.E. Murtagh, (Eds.), Katzen, R., Madson, P.W., Monceaux, D.A. // *The Alcohols Textbook*, 1995, 37–46 p. England: Nottingham University Press.
17. Improvement of saccharification and ethanol production from rice straw by NMMO and [BMIM][OAc] pretreatments, Poornejad, N., Karimi, K., & Behzad, T. // *Industrial Crops and Products*, 41, 2013, 408–413 p.
18. Handbook on bioethanol: Production and utilization, Wyman, C.E. // Washington DC USA: Taylor & Francis. 1996.

19. Characterization of hemicelluloses obtained by classical and ultrasonically assisted extractions from wheat straw, Sun, R.C. & Tomkinson, R.C. // *Carbohydrate Polymer*, 50, 2002, 263–271 p.
20. Acceleration of the enzymatic hydrolysis of corn stover and sugar cane bagasse celluloses by low intensity uniform ultrasound, Yachmenev, V., Condon, B., Klasson, T., & Lambert, A. // *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 3, 2009, 25–31 p.
21. Biological pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic saccharification. In: Z. Fang, (Ed.), *Pretreatment Techniques for Biofuels and Biorefineries* (2013 Edition, pp. 3–34). New York: Springer Berlin Heidelberg, By Narayanaswamy, N., Dheeran, P., Verma, S., & Kumar, S. 2013.
22. Comparison of three microwave/chemical pretreatment processes for enzymatic hydrolysis of rice straw, Zhu, S., Wu, Y., Yu, Z., Wang, C., Yu, F., Jin, S., Ding, Y., Chi, R., Liao, J., & Zhang, Y. // *Biosystems Engineering*, 93, 2006, 279–283 p.
23. Modeling of microwave based chemical pretreatment of switchgrass, Keshwani, D.R., Cheng, J.J. // 2008 ASABE Annual Meeting Paper No. 083954, Providence, RI.
24. Modeling changes in biomass composition during microwave-based alkali pretreatment of switchgrass, By Keshwani, D.R. & Cheng, J.J. // *Biotechnology Bioengineering*, 105, 2010, 88–97 p.
25. Supercritical carbon dioxide explosion as a pretreatment for cellulose hydrolysis, Zheng, Y., Lin, H.M., Wen, J., Cao, N., Yu, X., & Tsao, G.T. // *Biotechnology Letters*, 17, 1995, 845–850p.
26. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review, Taherzadeh, M.J. & Karimi, K. // *International Journal of Molecular Sciences*, 9, 2008, 1621–1651p.
27. Effect of radiation pretreatment of bagasse on enzymatic and acid hydrolysis, Kumakura, M. & Kaetsu, I. // *Biomass*, 3, 1983, 199–208 p.
28. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production, Kumar, P., Barrett, D.M., Delwiche, M.J., & Stroeve, P. // *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 2009, 3713–3729 p.

**ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ТРЕКОВОЙ МЕМБРАНЫ ИЗ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ
ПОЛИМЕРОВ НА ЕЕ ПОВЕРХНОСТИ**

**HYDROPHOBIZATION OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) TRACK-
ETCHED MEMBRANE BY MAGNETRON SPUTTER DEPOSITION OF POLYMERS
ONTO ITS SURFACE**

Л.И.Кравец¹ (ORCID: 0000-0001-8468-4259) / kravets@jinr.ru ,
В.А.Алтынов¹, Р.В.Гайнутдинов², V.Satulu³, B.Mitu³, G.Dinescu³

L.I.Kravets, V.A.Altynov, R.V.Gainutdinov, V.Satulu, B.Mitu, G.Dinescu

¹Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций
им. Г.Н. Флерова, г. Дубна, Московская обл.

²Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН,
г.Москва,

³National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Bucharest, Romania

Проведено исследование морфологии и химической структуры наноразмерных покрытий, осажденных на поверхности полиэтилентерефталатной трековой мембраны с помощью метода магнетронного распыления сверхвысокомолекулярного полиэтилена и политетрафторэтилена в вакууме. Показано, что нанесение данных покрытий приводит к гидрофобизации поверхности исходной мембраны. Используемый метод модифицирования ведет, кроме того, к сглаживанию структурных неоднородностей поверхностного слоя мембраны и изменению формы ее пор.

The morphology and chemical structure of nanoscale coatings deposited onto the poly(ethylene terephthalate) track-etched membrane surface by magnetron sputter deposition of ultra-high molecular weight polyethylene and polytetrafluoroethylene in a vacuum are studied. It is shown that the application of these coatings leads to hydrophobization of membrane surface. Besides, the usage of this modification method leads to smoothing of structural inhomogeneities of the membrane surface layer and alteration of pore shape.

Ключевые слова: *трековая мембрана, высокочастотное магнетронное распыление полимеров в вакууме, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, политетрафторэтилен, гидрофобизация, композитные мембраны*

Key words: *track-etched membrane, magnetron sputtering of polymers in vacuum, ultra-high molecular weight polyethylene, polytetrafluoroethylene, hydrophobization, composite membranes*

ВВЕДЕНИЕ

Модифицирование полимерных материалов, в том числе мембран, является универсальным подходом, позволяющим варьировать в широком диапазоне их физико-химические, механические и эксплуатационные свойства. Одним из современных методов модифицирования мембран является нанесение на поверхность тонких полимерных пленок. Такое модифицирование приводит к образованию композиционных мембран (КМ), состоящих из пористой подложки – исходной мембраны и осажденного слоя полимера. Наибольший интерес представляет разработка методов создания двухслойных композиционных мембран (ДКМ), в которых один из слоев имеет высокопористую гидрофильную основу, а второй тонкий микропористый слой обладает гидрофобными

свойствами. Мембраны подобного образца находят применение в процессах мембранной дистилляции для опреснения морской воды.

Одним из методов создания ДКМ является осаждение на пористую подложку слоя полимера, синтезированного в плазме [1]. Однако, попытка использования этого метода с целью получения гидрофобных полимерных покрытий на поверхности мембран при использовании в качестве прекурсоров, не содержащих функциональные группы, не привела к положительным результатам [2, 3]. Проведенные исследования показали, что на поверхности осажденных покрытий присутствуют кислородсодержащие, в том числе карбоксильные функциональные группы, образование которых связано с окислением при выносе образцов на воздух, а также с наличием остаточного кислорода в вакуумной реакционной камере. Именно с образованием кислородсодержащих групп в поверхностном слое осажденных полимерных покрытий связаны недостаточно высокие значения углов смачивания. В этой связи поиск новых методов синтеза двухслойных композиционных мембран, в составе которых один из слоев имеет гидрофобную природу, является весьма актуальным.

В данной работе проведено исследование морфологии поверхности и химической структуры наноразмерных покрытий из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ), осажденных на поверхности полиэтилентерефталатной трековой мембраны (ПЭТФ ТМ) методом высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления (МР) исходных полимеров в вакууме.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В экспериментах использовали ПЭТФ ТМ с эффективным диаметром пор 95 нм (плотность пор $1,3 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$) и 65 нм (плотность пор $3 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$), полученных на основе полимерной пленки Лавсан (Россия) с номинальной толщиной 10,0 мкм. Для получения мембран исходную пленку облучали ускоренными на циклотроне положительно заряженными ионами криптона с энергией $\sim 3 \text{ МэВ/нуклон}$. Химическое травление облученных пленок проводили при температуре 75°C в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/л. Покрытия из СВМПЭ и ПТФЭ на поверхность мембран наносили осаждением из активной газовой фазы методом ВЧ магнетронного распыления полимеров в вакууме. В качестве рабочего газа использовали аргон, скорость потока которого составляла $100 \text{ см}^3/\text{мин}$. Остаточное давление воздуха в вакуумной камере до начала проведения процесса составляло $\sim 10^{-4}$ мбар, рабочее давление аргона – $6,8 \times 10^{-3}$ мбар. Процесс осаждения проводили при мощности разряда 50 Вт. Скорость нанесения покрытия из СВМПЭ составляла 0,85 нм/час, а из ПТФЭ – 6,0 нм/мин. Схема установки и методика осаждения покрытия подробно описаны в [4].

Характеристики исходной и модифицированных мембран определяли при помощи ряда методик. Эффективный диаметр пор рассчитывали, используя формулу Кнудсена [5], на основе значений величины газопроницаемости (поток воздуха, прошедший через мембрану) измеренных с помощью поплавкового расходомера при заданном перепаде давления. Смачиваемость поверхности мембран характеризовали значениями углов смачивания по воде, измеренными с помощью установки “Easy Drop DSA100” (KRUSS, Germany) и программного обеспечения Drop Shape Analysis V.1.90.0.14 (погрешность $\pm 1^\circ$). Топографию поверхности мембран изучали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) NTEGRA Prima (NT-MDT, Spectrum Instruments, Russia). Сканирование проводили в прерывисто-контактном режиме с использованием кремниевых зондов НА_FM (Tipsnano, Estonia). Поле сканирования составляло $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ с разрешением 512×512 точек на изображение. Для того чтобы избежать влияния пор при определении поверхностной шероховатости, исследовали сканы меньшей площадью, не содержащие пор. Основным определяемым параметром являлась поверхностная шероховатость – среднеквадратичное отклонение профиля поверхности от базовой линии (R_{ms}), рассчитанное по всем точкам скана. Спектры РФЭС получали с помощью прибора K-Alpha “Thermo Scientific” (USA),

оснащенного полусферическим анализатором. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода ($AlK\alpha = 1486,6$ эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 3 мА. Положение пиков калибровали по стандартному пику $C1s$ (284,6 эВ) [6]. Обзорные спектры регистрировали при окне пропускания 100 эВ с шагом по спектру 0,5 эВ, региональные спектры – при окне пропускания 20 эВ с шагом 0,05 эВ. Регистрацию и обработку спектров проводили с помощью программы Avantage.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений характеристик исходной ПЭТФ ТМ и мембран после нанесения покрытий методом магнетронного распыления СВМПЭ и ПТФЭ в вакууме на ее поверхность представлены в таблице 1. Из приведенных данных следует, что осаждение слоя полимеров вызывает уменьшение эффективного диаметра пор мембран. Это означает, что диаметр пор в осажденном слое полимера меньше диаметра пор в исходных ПЭТФ ТМ. Исследование поверхности модифицированных мембран с помощью метода АСМ (рис. 1) показывает, что по мере увеличения толщины осажденного слоя полимера происходит более значительное уменьшение диаметра пор на поверхности мембран. Из данных АСМ также следует, что диаметр пор на обратной стороне композиционных мембран остается неизменным. Это свидетельствует о том, что осаждение полимера происходит лишь на стороне мембраны, подвергнутой модифицированию. Нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ слоя полимеров методом магнетронного распыления приводит, таким образом, к формированию ДКМ, имеющих асимметричную форму пор – диаметр пор на необработанной стороне мембраны не изменяется, а на модифицированной стороне происходит его уменьшение. Этот результат коррелирует с данными, полученными нами при исследовании модифицирования ПЭТФ ТМ методом полимеризации в плазме [2, 3].

Таблица 1.

Изменение характеристик ПЭТФ ТМ при нанесении полимерных покрытий различной толщины на ее поверхность

| Осажденный полимер | Толщина осажденного полимерного слоя, нм | Эффективный диаметр пор мембраны, нм | | Поверхностная шероховатость, нм | | Угол смачивания, град |
|--------------------|--|--------------------------------------|-----------------|--|-----------------|-----------------------|
| | | исходный | после обработки | площадь сканирования 1×1 мкм ² | область без пор | |
| СВМПЭ | 50 | 65 | 62 | 13,8 | 4,0 | 78 |
| СВМПЭ | 75 | 65 | 60 | 8,0 | 2,8 | 82 |
| СВМПЭ | 100 | 65 | 57 | 5,2 | 3,5 | 94 |
| ПТФЭ | 60 | 95 | 90 | 8,9 | 4,2 | 112 |
| ПТФЭ | 120 | 95 | 80 | 6,4 | 4,5 | 111 |
| ПТФЭ | 180 | 95 | 70 | 5,0 | 4,2 | 110 |

Исследование методом АСМ топографии поверхности композиционных мембран показывает, что осаждение пленки полимеров на поверхности ПЭТФ ТМ приводит к изменению ее шероховатости. Так, для исходной мембраны с диаметром пор 65 нм величина R_{ms} , рассчитанная по всем точкам скана площадью 1×1 мкм², равна 23,2 нм. Относительно высокое значение этой величины обусловлено как наличием пор на поверхности мембраны, так и способом изготовления ТМ, включающим химическое травление. Наличие пор оказывает более заметное влияние на величину шероховатости. На это указывает определение таких параметров, как средняя высота пика шероховатости R_{pm} и средняя глубина впадины шероховатости R_{vm} средней линии профиля поверхности. Величина R_{vm} для исходной мембраны составляет 129,5 нм, в то время как значение R_{pm}

равно 25,8 нм. Чтобы избежать влияния пор при определении поверхностной шероховатости, были обработаны сканы меньшей площадью, не содержащие пор. Для исходной ТМ с диаметром пор 65 нм величина R_{ms} в этом случае составляет 5,4 нм, что значительно меньше, чем при выборе поля сканирования большей величины. Осаждение на поверхности трековой мембраны покрытий приводит к сглаживанию неровностей. Величина R_{ms} для модифицированных образцов мембран, рассчитанная по всем точкам скана площадью 1×1 мкм², заметно уменьшается при увеличении времени осаждения (рис. 2а). Данный результат объясняется осаждением полимера в каналах пор на некоторой глубине от входа и перекрытием пор на поверхности модифицированных мембран. В то же время осаждение покрытий на поверхности мембран без пор вызывает менее заметные изменения величины R_{ms} (рис. 2б). Так, например, при осаждении покрытия из СВМПЭ толщиной 50 нм величина R_{ms} при выборе поля сканирования 1×1 мкм² уменьшается на 12,0 нм, тогда как на поверхности без пор среднее квадратичное отклонение профиля поверхности уменьшается всего на 1,4 нм. Уменьшение величины R_{ms} на поверхности без пор в процессе осаждения также свидетельствует о том, что полимерные покрытия имеют более гладкую поверхность по сравнению с поверхностью исходной мембраной и величина ее поверхностной шероховатости мало зависит от продолжительности процесса осаждения.

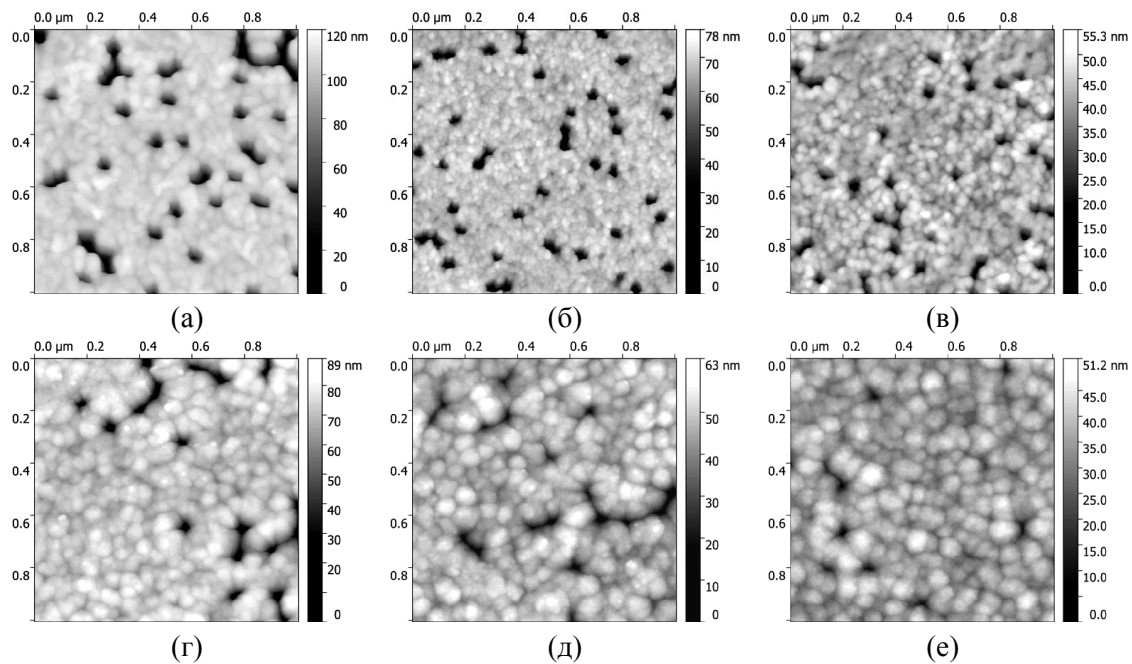


Рис. 1. АСМ изображения поверхности ПЭТФ ТМ после нанесения покрытий из СВМПЭ толщиной 50 (а), 75 (б) и 100 нм (в) и покрытий из ПТФЭ толщиной 60 (г), 120 (д) и 180 нм (е), полученных ВЧ МР исходных полимеров.

Исследование поверхностных свойств композиционных мембран показывает, что осаждение покрытий из СВМПЭ и ПТФЭ на поверхности ПЭТФ ТМ приводит к гидрофобизации ее поверхностного слоя. Если исходная мембрана характеризуется величиной угла смачивания по воде (Θ), равной 65° , то для ПЭТФ ТМ с покрытием из СВМПЭ толщиной 50 нм значение Θ составляет 78° . Для мембраны со слоем СВМПЭ толщиной 75 нм $\Theta = 82^\circ$. Увеличение толщины нанесенного слоя полимера до 100 нм приводит к повышению угла смачивания до 94° . Осаждение слоя полимера, полученного магнетронным распылением ПТФЭ приводит к более заметной гидрофобизации поверхности исходной мембраны. Величина угла смачивания поверхности ДКМ в этом случае в среднем составляет 111° . Обусловлено это более низкой поверхностной энергией

ПТФЭ, в сравнении со СВМПЭ. Так, для ПТФЭ поверхностная энергия составляет 18,3 мДж/м², а для СВМПЭ эта величина равна 33,0 мДж/м². Следует заметить, что значения краевых углов для данных покрытий ниже, чем для покрытий из СВМПЭ и ПТФЭ, полученных методом электронно-лучевого диспергирования (ЭЛД) [7]. Подобные изменения, скорее всего, обусловлены различием в химической структуре полимерных покрытий.

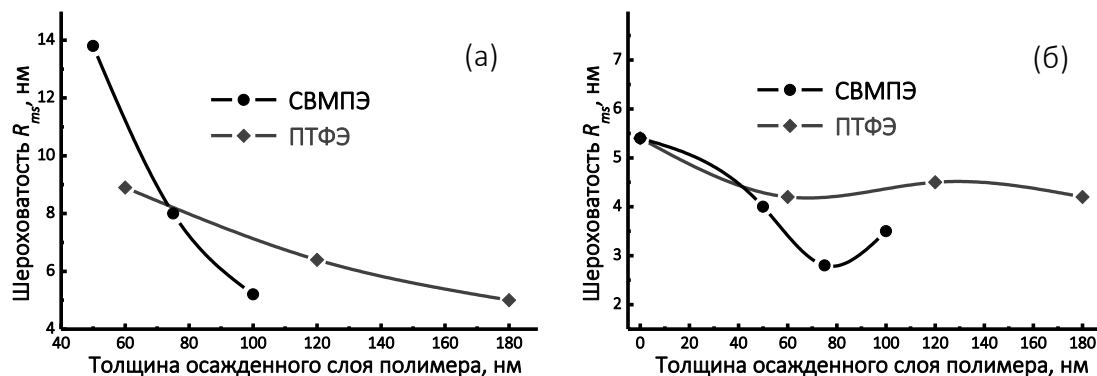


Рис. 2. Изменение среднеквадратичного отклонения профиля поверхности R_{ms} при нанесении покрытий из СВМПЭ и ПТФЭ на поверхность ПЭТФ ТМ при сканировании поверхности площадью 1×1 μm^2 (а) и поверхности, не содержащей пор (б).

Для получения информации о химической структуре ДКМ были проведены исследования методом РФЭС. Анализ спектра поверхностного слоя исходной ПЭТФ ТМ показал присутствие линий, связанных с атомами углерода и кислорода, концентрация которых составляет 74,5% и 25,5%, соответственно. Разложение линии спектра $\text{C}1s$ ПЭТФ ТМ на компоненты позволило сделать заключение, что он имеет сложный характер [7]. Наиболее интенсивный компонент с максимумом энергии связи при 284,6 эВ, относительный вклад которого составляет 66,0%, соответствует углероду в составе связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$. Компоненты с максимумами энергий связи при 286,3 и 288,7 эВ отвечают углероду в составе кислородсодержащих функциональных групп: $\text{C}-\text{O}(\text{H})$ с концентрацией 18,3% и $\text{O}=\text{C}-\text{O}$, концентрация которых составляет 15,7%. Значительная концентрация кислородсодержащих функциональных групп в поверхностном слое исходной ПЭТФ ТМ определяет гидрофильность ее поверхности.

Исследование методом РФЭС химической структуры покрытий из СВМПЭ, осажденных методом ВЧ МР, показало присутствие пиков, связанных с атомами углерода и кислорода (табл. 2). Детальный анализ спектров атомов $\text{C}1s$ покрытий из СВМПЭ свидетельствует о некотором различии электронной структуры и химического состояния углерода в сравнении с исходным полимером. В спектре исходного полимера, присутствует один интенсивный пик с максимумом энергии связи 285,0 эВ, отвечающий химическому состоянию углерода в составе связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ [8]. В спектрах покрытий, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления данного полимера, присутствуют четыре компонента: интенсивный с максимумом энергии связи 285,0 эВ, отвечающий химическому состоянию углерода в составе связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$, и компоненты меньшей интенсивности: с максимумом энергии связи 286,0 эВ, который соответствует углероду в составе связей $\text{C}-\text{O}$; с максимумом энергии связи 287,5 эВ, соответствующий углероду в составе функциональных групп $\text{C}=\text{O}$, и с максимумом энергии связи 289,1 эВ, который соответствует углероду в составе групп $\text{O}=\text{C}-\text{O}$. Эти данные свидетельствуют о появлении на поверхности слоя СВМПЭ кислородсодержащих групп. Отношение числа атомов кислорода к числу атомов углерода в осажденных покрытиях в среднем составляет $1,6 \times 10^{-1}$, что в два раза меньше, чем на поверхности исходной ПЭТФ ТМ, для которой это

отношение составляет $3,4 \times 10^{-1}$. Это означает, что концентрация ионогенных функциональных групп, в частности кислородсодержащих групп, на поверхности покрытий из СВМПЭ ниже в сравнении с исходной мембраной. Концентрация кислородсодержащих групп, соответствующих различным химическим состояниям углерода в покрытиях из СВМПЭ различной толщины, как показывают экспериментальные данные, колеблется незначительно [8].

Таблица 2.

Данные РФЭС по элементному составу полимерных покрытий

| Осажденный полимер | Толщина осажденного полимерного слоя, нм | Содержание атомов, ат. % | | | | Соотношение атомов | |
|--------------------|--|--------------------------|------|------|-----|-----------------------|-----|
| | | F | C | O | N | O/C | F/C |
| СВМПЭ | 50 | — | 85,8 | 14,2 | — | $1,65 \times 10^{-1}$ | — |
| СВМПЭ | 75 | — | 88,9 | 11,1 | — | $1,25 \times 10^{-1}$ | — |
| СВМПЭ | 100 | — | 84,9 | 15,1 | — | $1,80 \times 10^{-1}$ | — |
| ПТФЭ | 60 | 47,8 | 47,5 | 3,6 | 1,1 | $7,55 \times 10^{-2}$ | 1,0 |
| ПТФЭ | 120 | 49,8 | 45,7 | 3,4 | 1,1 | $6,80 \times 10^{-2}$ | 1,1 |
| ПТФЭ | 180 | 49,7 | 45,9 | 3,4 | 1,0 | $6,80 \times 10^{-2}$ | 1,1 |

Анализ спектров РФЭС покрытий из ПТФЭ показывает присутствие пиков, связанных с атомами углерода, фтора, а также незначительным содержанием азота и кислорода. Появление последнего возможно, как в связи с наличием остаточного кислорода в вакуумной реакционной камере, так и с последующим окислением ПТФЭ при выносе образцов на воздух. Для ПТФЭ отношение числа атомов фтора к углероду равно 2. Для полимеров, полученных его магнетронным распылением в вакууме, это отношение ниже (табл. 2), что свидетельствует об удалении части фтора в процессе формирования покрытий. Детальный анализ спектров атомов C1s покрытий из ПТФЭ показывает, что они в отличие от спектра исходного ПТФЭ имеют более сложный характер. В спектре исходного ПТФЭ [9] присутствуют два компонента: интенсивный с максимумом энергии связи 292,1 эВ, отвечающий химическому состоянию углерода в составе групп CF₂, и компонент малой интенсивности с максимумом энергии связи 284,5 эВ, который соответствует углероду в составе связей C–C. Парциальные концентрации этих состояний равны 98,5% и 1,5%, соответственно. Согласно литературным данным спектр C1s политетрафторэтилена содержит один компонент, отвечающий группе CF₂ с максимумом энергии связи при 292,1 эВ. По-видимому, присутствие в спектре слабоинтенсивного пика (284,5 эВ) может быть связано с наличием в составе полимера некоторого количества углеводородных примесей. Для полимеров, полученных методом ВЧ МР политетрафторэтилена наблюдается уширение спектров, что свидетельствует о суперпозиции нескольких линий, соответствующих различным химическим состояниям атома углерода. Аппроксимация спектров выявила три дополнительных пика с энергией связи 286,6, 293,3 и 288,9 эВ, которые соответственно можно отнести к группам C*–CF, CF₃ и связи C–F. Это свидетельствует о протекании процессов деструкции ПТФЭ, происходящих в разряде. Наличие в полимере групп CF₃ указывает на присутствие макромолекул с короткими цепями [10]. Концентрация фторсодержащих групп, соответствующих различным химическим состояниям углерода в пленках ПТФЭ различной толщины, как показывают экспериментальные данные, колеблется незначительно [9]. Следует отметить, что наличие пика, соответствующего энергии связи 286,6 эВ, может свидетельствовать о присутствии в полимере кислородсодержащих химических групп C–OH и C–OR. Это означает, что часть атомов углерода связана с кислородом, и более низкая величина угла смачивания (равная в среднем 111°) по

сравнению с исходным ПТФЭ, для которого $\Theta = 120^\circ$, объясняется образованием некоторого количества полярных кислородсодержащих групп.

ВЫВОДЫ

Нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ покрытий из СВМПЭ и ПТФЭ, полученных магнетронным распылением исходных полимеров, приводит, таким образом, к образованию композиционных мембран, состоящих из двух слоев, одним из которых является исходная мембрана, характеризующаяся наличием на поверхности концевых карбоксильных групп и имеющая средний уровень гидрофильности. Угол смачивания по воде для этого слоя составляет 65° . Второй слой имеет гидрофобную природу, величина угла смачивания которого, в зависимости от его толщины, изменяется для покрытий из СВМПЭ от 78° до 94° , для покрытий из ПТФЭ от 110° до 112° . Сравнение полученных экспериментальных данных с результатами исследования полимерных покрытий, осажденных методом электронно-лучевого диспергирования [7], показывает, что полимеры, полученные методом ЭЛД, по химическому составу более близки к исходным полимерам. Для них наблюдаются более высокие концентрации химических связей, образующих СВМПЭ и ПТФЭ, и значительно меньшие концентрации кислородсодержащих групп по сравнению с полимерами, осажденными методом магнетронного распыления.

Работа выполнена в соответствии с двусторонним договором о проведении совместных научно-исследовательских работ (протокол № 4648-5-17/21) между ОИЯИ (Дубна, Россия) и NILPRP (Bucharest, Romania).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kravets L.I., Gilman A.B., Dinescu G. Modification of polymer membrane properties by low-temperature plasma. // *Rus. J. Gener. Chem.* 2015. Vol. 85. № 5. P. 1284–1301.
2. Kravets L.I., Dmitriev S.N., Altynov V.A., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. Synthesis of bilayer composite nanomembranes with conductivity asymmetry. // *Rus. J. Electrochem.* 2011. Vol. 47. № 4. P. 470–481.
3. Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Горячева Т.А., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. Структура и электрохимические свойства трековых мембран, модифицированных в плазме тетрафторэтана. // *Мембраны и мембранные технологии.* 2011. № 2. С. 126–138.
4. Satulu V., Mitu B., Pandeale A.M., Voicu S.I., Kravets L., Dinescu G. Composite polyethylene terephthalate track membranes with thin teflon-like layers: preparation and surface properties. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 476. P. 452–459.
5. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир. 1999, 514 с.
6. Beamson G., Briggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. Chichester: John Wiley & Sons, 1992. 295 p.
7. Kravets L.I., Yarmolenko M.A., Rogachev A.A., Gainutdinov R.V., Altynov V.A., Lizunov N.E. Deposition of double-layer coatings for preparing composite membranes with superhydrophobic properties. // *High Temp. Mater. Proc.* 2019. Vol. 23. № 1. P. 77–96.
8. Kravets L.I., Altynov V.A., Gainutdinov R.V., Lizunov N.E., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. Hydrophobization of track membrane surface by magnetron sputter deposition of ultra-high molecular weight polyethylene. // *Plasma Physics and Technology.* 2020. Vol. 7. № 1. P. 10–15.
9. Satulu V., Mitu B., Altynov V., Lizunov N., Kravets L., Dinescu G. Synthesis and characterization of porous composite membranes with hydrophilic/hydrophobic sides based on the PTFE layers deposited by magnetron sputtering. // *Thin Solid Films.* 2017. Vol. 630. P. 92–99.
10. Bismark A., Schulz A., Zell H., Springer J., Tahhan R., Klapotke T.M., Michaeli W. Influence of fluorination on the properties of carbon fibers. // *J. Fluorine Chem.* 1997. Vol. 84. P. 27–134.

**ФОРМИРОВАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН
ГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО
ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ВАКУУМЕ**

**FORMATION OF HYDROPHOBIC COATINGS ONTO THE SURFACE OF TRACK-
ETCHED MEMBRANES BY ELECTRON-BEAM DEPOSITION OF POLYVINYL
CHLORIDE IN VACUUM**

Л.И.Кравец¹(ORCID: 0000-0001-8468-4259) / kravets@jinr.ru,
М.А.Ярмоленко², А.А.Рогачев², Р.В.Гайнутдинов³, В.А.Алтынов¹, Н.Е.Лизунов¹

L.I.Kravets, M.A.Yarmolenko, A.A.Rogachev, R.V.Gainutdinov, V.A.Altynov, N.E.Lizunov

¹Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций
им. Г.Н. Флерова, г. Дубна, Московская обл.

²Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, г. Гомель, Беларусь

³Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН,
г.Москва

Проведено исследование химической структуры и физико-химических свойств покрытий, осажженных на поверхности гидрофильной полиэтилентерефталатной трековой мембраны с помощью метода электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме. Показано, что применение данного метода при использовании в качестве мишени для диспергирования поливинилхлорида позволяет получать на поверхности мембран гидрофобные покрытия. Мембраны подобного образца могут быть использованы в процессах опреснения морских вод методом мембранной дистилляции.

The chemical structure and physicochemical properties of coatings deposited onto the surface of a hydrophilic poly(ethylene terephthalate) track-etched membrane by electron-beam deposition of polymers in a vacuum are studied. It is shown that the use of the polyvinyl chloride as a target material allows obtaining the hydrophobic coatings onto the membrane surface. Membranes of this type can be used in the process of the desalination of sea water by the method of membrane distillation.

Ключевые слова: *трековая мембрана, электронно-лучевое диспергирование полимеров в вакууме, поливинилхлорид, гидрофобизация, композитные мембраны, мембранная дистилляция*

Key words *track-etched membrane, electron-beam sputtering of polymers in vacuum, polyvinyl chloride, hydrophobization, composite membranes, membrane distillation*

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время мембранные процессы нашли широкое применение во многих областях науки и техники, таких как газоразделение, обессоливание воды, первапорация, разделение и выделение индивидуальных компонентов из растворов, концентрирование и очистка биологически активных веществ и т.п. Среди многообразия мембран, используемых в этих процессах, важное место занимают полимерные мембраны. Однако, круг существующих полимеров, пригодных для их производства, ограничен. Для расширения сферы применения промышленно производимых мембран проводятся работы по модифицированию их свойств. Одним из современных методов модифицирования мембран является нанесение на поверхность тонких, в том числе наноразмерных, слоев полимеров иной химической природы. Такое модифицирование, приводящее к

образованию двухслойных композиционных мембран (ДКМ), позволяет в широких пределах изменять поверхностные свойства исходных мембран.

Существуют различные методы нанесения полимерных покрытий на поверхность изделий. Наибольший интерес представляет метод формирования покрытий из активной газовой фазы, получаемой диспергированием полимеров под воздействием пучка ускоренных электронов [1]. Данный метод является высоко технологичным, производительным и позволяет регулировать структуру и состав осаждаемых покрытий в широком диапазоне. Возможность регулирования толщины осаждаемого слоя, определяющего селективные свойства мембран, и широкий выбор полимеров, используемых для проведения процесса, делает этот метод особенно перспективным. Свойства поверхности композиционных мембран при этом в значительной степени зависят от свойств и структуры использованного для диспергирования полимера. Возможность с помощью рассматриваемого метода получения гидрофобных, а также супергидрофобных покрытий на поверхности твердых тел делает его особенно перспективным в целях получения композиционных мембран (КМ) для обессоливания морской воды методом мембранной дистилляции. Так, в ряде публикаций последних лет показано, что использование ДКМ, состоящих из пористой гидрофильной основы и тонкого микропористого слоя, обладающего гидрофобными свойствами, позволяет значительно повысить эффективность данного процесса [2–4]. В этой связи поиск новых методов синтеза двухслойных полимерных мембран, в составе которых один из слоев имеет гидрофильную основу, а второй гидрофобную природу, является весьма актуальным.

В данной работе проведено исследование химической структуры и физико-химических свойств наноразмерных покрытий из поливинилхлорида (ПВХ), осаждаемых на поверхности полиэтилентерефталатной трековой мембраны (ПЭТФ ТМ) методом электронно-лучевого диспергирования (ЭЛД) исходного полимера в вакууме.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В экспериментах использовали ПЭТФ ТМ с эффективным диаметром пор 250 нм, полученную на основе полимерной пленки Лавсан (Россия) с номинальной толщиной 10,0 мкм. Для получения мембраны исходную пленку облучали ускоренными на циклотроне положительно заряженными ионами криптона с энергией ~ 3 МэВ/нуклон. Флюенс ионов составлял 2×10^8 см⁻². Химическое травление облученной пленки проводили при температуре 75°C в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 3 моль/л по методике [5]. Покрытия из ПВХ на поверхность мембраны наносили осаждением из активной газовой фазы, получаемой ЭЛД полимера в вакууме. В качестве источника электронов использовали электронно-лучевую пушку с катодом прямого накала, позволяющую формировать пучки с энергией 0,8–1,6 кэВ при плотности тока 0,01–0,03 А/см². Начальное давление остаточных газов в вакуумной камере составляло 4×10^{-3} Па, температура поверхности подложки ~ 300 К. Мишенью для нанесения покрытий служил порошок ПВХ со среднemasсовой молекулярной массой $M_w = 62000$ г/моль (Aldrich). Контроль толщины осаждаемых покрытий осуществляли с помощью кварцевого измерителя толщины. Схема установки и методика обработки подробно описаны в [6].

Характеристики исходной и модифицированных мембран определяли при помощи ряда методик. Количество полимера, осаждаемого на мембране, находили гравиметрически по привесу массы образца. Газопроницаемость (поток воздуха, прошедший через мембрану) измеряли при заданном перепаде давления с помощью поплавкового расходомера. На основании полученных значений, используя формулу Хагена-Пуазейля [7], рассчитывали эффективный диаметр пор. Исследование микроструктуры образцов, а также определение диаметра пор на поверхности мембран проводили с помощью растрового электронного микроскопа высокого разрешения “НИТАСНИ” SU-8020 (Japan). Перед просмотром на образцы напыляли в вакууме тонкий слой золота. Смачиваемость поверхности мембран характеризовали значениями углов

смачивания по воде, измеренными с помощью установки “Easy Drop DSA100” (KRUSS, Germany) и программного обеспечения Drop Shape Analysis V.1.90.0.14 (погрешность $\pm 1^\circ$). Топографию поверхности мембран изучали с помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA Prima (NT-MDT, Spectrum Instruments, Russia). Сканирование проводили в прерывисто-контактном режиме с использованием кремниевых зондов HA_FM (Tipsnano, Estonia). Поле сканирования составляло 5×5 мкм² с разрешением 512×512 точек на изображение. Для того чтобы избежать влияния пор при определении поверхностной шероховатости, исследовали сканы площадью 1×1 мкм², не содержащие пор.

Исследование химической структуры ПЭТФ ТМ и полимерных покрытий из ПВХ, осажденных на ее поверхности, проводили методами Фурье-ИК-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). ИК-спектры регистрировали с помощью Фурье-ИК-спектрометра Vertex-70 (Bruker). Анализ производили с помощью метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Сканирование проводили в диапазоне $4000\text{--}500$ см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Для обработки спектров использовали пакет ПО Bruker OPUS 7.0. Отнесение полос поглощения проводили согласно [8]. Спектры РФЭС получали с помощью прибора K-Alpha “Thermo Scientific” (USA), оснащенного полусферическим анализатором. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода ($AlK\alpha = 1486,6$ эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 3 мА. Положение пиков калибровали по стандартному пику C1s ($284,6$ эВ) [9]. Обзорные спектры регистрировали при окне пропускания 100 эВ с шагом по спектру $0,5$ эВ, региональные спектры – при окне пропускания 20 эВ с шагом $0,05$ эВ. Регистрацию и обработку спектров проводили с помощью программы Advantage.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений характеристик исходной ТМ с диаметром пор 250 нм и мембран после нанесения покрытий методом электронно-лучевого диспергирования ПВХ в вакууме на ее поверхность представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Изменение характеристик ПЭТФ ТМ при нанесении на ее поверхность покрытий из ПВХ, полученных методом ЭЛД исходного полимера

| Параметры | Исходная мембрана | Толщина осажденного слоя ПВХ, нм | | | |
|---|-------------------|----------------------------------|------|------|------|
| | | 50 | 150 | 250 | 350 |
| Увеличение массы образца, % | — | 1,9 | 5,0 | 9,3 | 12,9 |
| Поток воздуха при $\Delta P = 10^4$ Па, мл/мин см ² | 300 | 260 | 165 | 115 | 65 |
| Эффективный диаметр пор, нм | 250 | 240 | 210 | 190 | 160 |
| Угол смачивания, град | 65 | 90 | 92 | 95 | 96 |
| Поверхностная шероховатость, нм (площадь сканирования 5×5 мкм ²) | 58,9 | 67,2 | 64,7 | 60,4 | 68,4 |
| Поверхностная шероховатость, нм (площадь сканирования 1×1 мкм ²) | 7,8 | 1,00 | 0,80 | 0,65 | 0,55 |

Из приведенных данных следует, что осаждение слоя полимера вызывает прирост массы образцов мембраны. При этом толщина образующихся композиционных мембран увеличивается, а величина газопроницаемости и, следовательно, эффективный диаметр пор уменьшаются. Это свидетельствует об осаждении полимера как на поверхности исходной мембраны, так и на стенках ее пор. Электронно-микроскопическое исследование поверхности модифицированных мембран (рис. 1) показывает, что осаждение полимера происходит преимущественно на поверхности образцов, и по мере увеличения его толщины диаметр пор уменьшается. Из данных электронной микроскопии также следует,

что диаметр пор на обратной стороне композиционных мембран остается неизменным. Это свидетельствует о том, что осаждение полимера происходит лишь на стороне мембраны, подвергнутой модифицированию. Нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ слоя полимера методом ЭЛД приводит, таким образом, к формированию КМ, имеющих асимметричную форму пор – диаметр пор на необработанной стороне мембраны не изменяется, а на модифицированной стороне происходит его уменьшение. Этот результат коррелирует с данными, полученными нами при исследовании модифицирования ПЭТФ ТМ методом полимеризации в плазме [10].

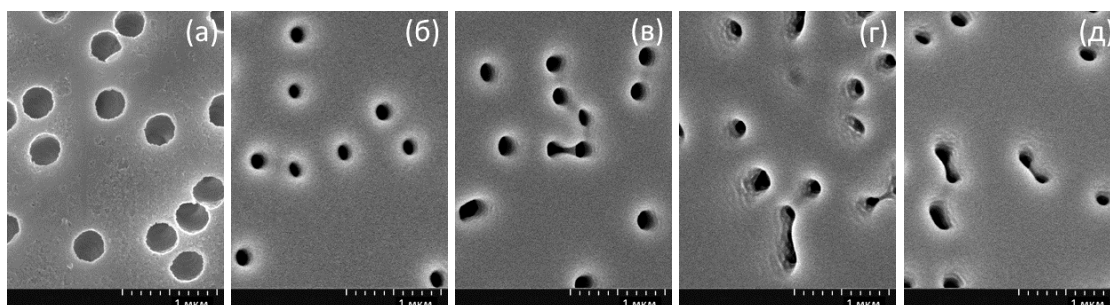


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности исходной ПЭТФ ТМ (а) и мембран с покрытием из ПВХ толщиной 50 (б), 150 (в), 250 (г) и 350 нм (д), полученным методом ЭЛД исходного полимера.

Исследование методом атомно-силовой микроскопии морфологии поверхности КМ показывает, что осаждение пленки полимеров на поверхности мембраны не приводит к заметным изменениям ее шероховатости. Экспериментальные данные показывают, что для типичной площади сканирования 5×5 мкм² величина среднеквадратичного отклонения профиля поверхности R_{ms} модифицированных образцов мембран, рассчитанная по всем точкам скана, в среднем практически совпадает со значением поверхностной шероховатости для исходной мембраны (табл. 1). В то же время осаждение пленки ПВХ на поверхности мембраны без пор при сканировании поверхности образца площадью 1×1 мкм² вызывает уменьшение величины R_{ms} . Это дает основание полагать о том, что пленка ПВХ имеет более гладкую поверхность по сравнению с поверхностью исходной мембраны и величина поверхностной шероховатости осажденных покрытий мало зависит от продолжительности проведения процесса (таблица 1).

Исследование смачиваемости модифицированных мембран показывает, что осаждение на поверхности трековой мембраны покрытий из ПВХ, получаемых электронно-лучевым диспергированием исходного полимера в вакууме, приводит к ее гидрофобизации. Если исходная мембрана характеризуется величиной угла смачивания по воде (Θ), равной 65° , то для ПЭТФ ТМ с покрытием из ПВХ величина угла смачивания в среднем составляет 93° .

Для установления химической структуры поверхностного слоя исходной трековой мембраны из полиэтилентерефталата и полимерных покрытий, осажденных электронно-лучевым диспергированием ПВХ, были проведены исследования методом Фурье-ИК-спектроскопии. В ИК-спектре исходной мембраны (рис. 2) в области $2000-500$ см⁻¹ имеются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний карбонильных групп С=О (1712 см⁻¹), валентных колебаний связей С-С бензольного кольца (1585 см⁻¹), деформационных колебаний бензольного кольца в плоскости кольца (1505 см⁻¹), симметричных деформационных колебаний метиленовых групп в плоскости Н-атомов (1470 см⁻¹), симметричных деформационных колебаний метиленовых групп перпендикулярно плоскости Н-атомов (1340 и 1409 см⁻¹), валентных колебаний связи С-О в сложнэфирных группах (1244 см⁻¹), валентных колебаний связи С-О (1096 и 1120 см⁻¹), деформационных колебаний бензольного кольца в плоскости кольца (1017 см⁻¹),

деформационных колебаний связей С–Н бензольного кольца перпендикулярно плоскости кольца (871 см^{-1}) и деформационных колебаний карбонильной группы С=О в плоскости С-атомов (924 см^{-1}).

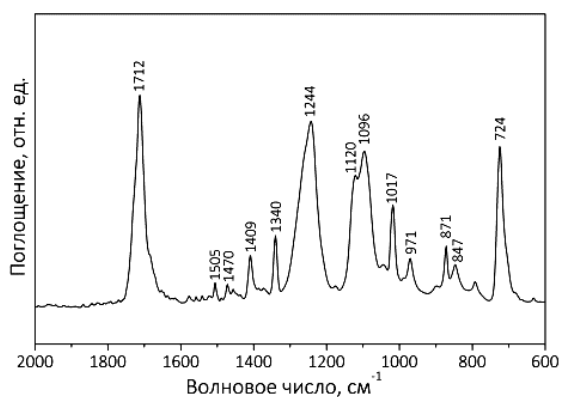


Рис. 2. ИК-спектр ПЭТФ ТМ.

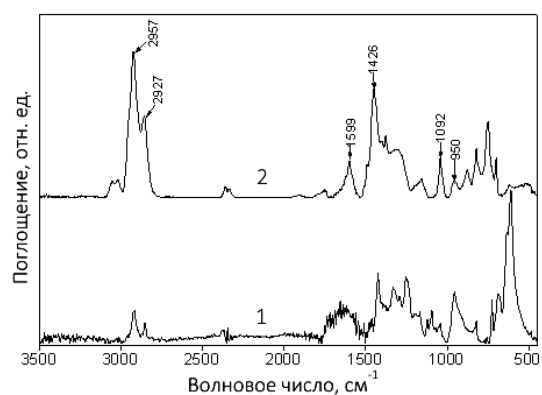


Рис. 3. ИК-спектр ПВХ: 1 – исходный полимер; 2 – покрытие, осажденное методом ЭЛД исходного полимера.

Анализ ИК-спектра покрытия из ПВХ, осажденного методом электронно-лучевого диспергирования (рис. 3, кривая 2), показывает, что он существенно отличается от ИК-спектра исходного полимера (рис. 3, кривая 1). Так, в ИК-спектре исходного полимера в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ наблюдаются две интенсивные полосы поглощения при 2957 и 2927 см^{-1} , отвечающие асимметричным и симметричным валентным колебаниям связи С–Н в группе CH_2 . В спектре также присутствуют две интенсивные полосы при 1426 и 950 см^{-1} , которые относятся к внеплоскостным деформационным и маятниковым колебаниям CH_2 -групп соответственно, и полоса поглощения вблизи 1092 см^{-1} , которая может быть отнесена к асимметричным валентным колебаниям связи С–С. Для ИК-спектра ПВХ характерен также ряд полос поглощения в области $500\text{--}700\text{ см}^{-1}$, отвечающих валентным колебаниям связи С–Сl. Для осажденного покрытия характерна интенсивная полоса поглощения при 1599 см^{-1} , которая может быть отнесена колебаниям связи С=С. Исходный ПВХ не содержит атомов кислорода. Однако, наличие полосы поглощения при 1730 см^{-1} в спектре полимера, соответствующей валентным колебаниям карбонильной группы, свидетельствуют об окислении образующегося полимера. В ИК-спектре покрытия из ПВХ, кроме того, практически отсутствует поглощение в области валентных колебаний $500\text{--}700\text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует о том, что в процессе электронно-лучевого диспергирования ПВХ и последующего осаждения покрытия из газовой фазы летучих продуктов протекают процессы дехлорирования и образования сопряженной молекулярной структуры. О протекании процессов деструкции полимерных макромолекул в процессе диспергирования свидетельствует также изменение цвета мишени: изначально белый цвет полимера под действием электронного пучка становится черным. При этом фиксируется резкое возрастание давления в вакуумной камере без заметного изменения частоты кварцевого измерителя, регистрирующего толщину покрытия. Эти процессы как раз указывают на деструкцию макромолекул ПВХ, обусловленную разрушением связи С–Сl, следствием которой является выделение хлора.

Для получения более детальной информации о составе функциональных групп на поверхности исходной ПЭТФ ТМ и модифицированных мембран были проведены измерения спектров РФЭС. Анализ спектра РФЭС поверхностного слоя исходной ПЭТФ ТМ (рис. 4а) показывает присутствие линий, связанных с атомами углерода и кислорода, атомные концентрации которых составляют $74,5\%$ и $25,5\%$, соответственно. Разложение линии спектра $\text{C}1s$ ПЭТФ ТМ на компоненты показывает, что он имеет сложный характер. Наиболее интенсивный компонент спектра с максимумом энергии связи при $284,6\text{ эВ}$,

относительный вклад которого составляет 66,0%, соответствует углероду в составе связей С–С и С–Н. Компоненты с максимумами энергий связи при 286,3 и 288,7 эВ отвечают углероду в составе кислородсодержащих функциональных групп: С–О с концентрацией 18,3% и О=С–О, концентрация которых составляет 15,7%. Значительная концентрация кислородсодержащих функциональных групп в поверхностном слое исходной ПЭТФ ТМ определяет гидрофильность ее поверхности.

Таблица 2.

Данные РФЭС по элементному составу покрытий из ПВХ различной толщины, осажденных методом ЭЛД исходного полимера

| Толщина покрытия, нм | Содержание атомов, ат. % | | | Соотношение атомов | |
|----------------------|--------------------------|------|------|-----------------------|-----------------------|
| | С | Cl | О | Cl/C | O/C |
| 50 | 98,3 | — | 1,70 | — | $1,70 \times 10^{-2}$ |
| 150 | 97,4 | 0,10 | 2,50 | $1,05 \times 10^{-3}$ | $2,55 \times 10^{-2}$ |
| 250 | 96,9 | 0,15 | 2,95 | $1,55 \times 10^{-3}$ | $3,05 \times 10^{-2}$ |
| 350 | 97,8 | 0,10 | 2,10 | $1,00 \times 10^{-3}$ | $2,55 \times 10^{-2}$ |

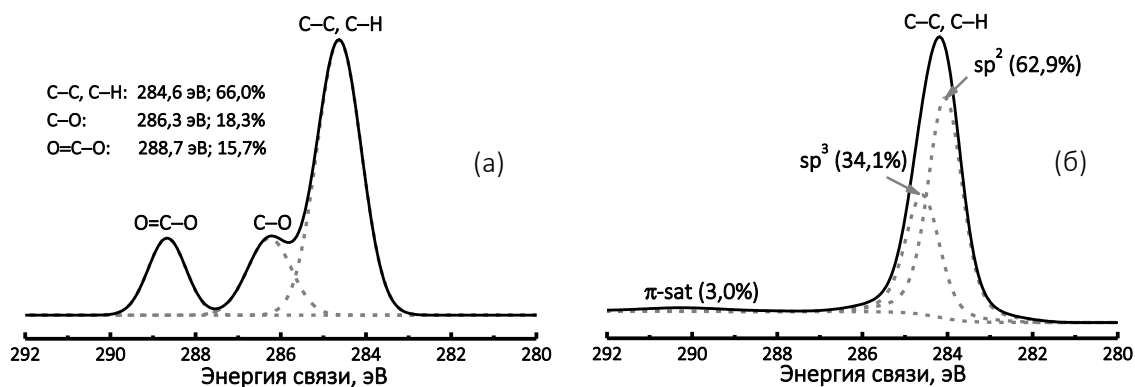


Рис. 4. Спектры РФЭС атомов С1s исходной ПЭТФ ТМ (а) и пленки толщиной 150 нм, осажденной электронно-лучевым диспергированием ПВХ в вакуум (б).

Изучение методом РФЭС химической структуры поверхностного слоя покрытий из ПВХ, осажденных методом ЭЛД, показало присутствие пиков, связанных с атомами углерода и кислорода (табл. 2). Присутствие кислорода в составе полимеров, концентрация которого в среднем составляет 2,3%, указывает на то, что сформированные покрытия подтверждены окислению. Анализ покрытия из ПВХ толщиной 50 нм методом РФЭС не обнаружил присутствие в его молекулярной структуре С–Cl связей. При увеличении толщины покрытия концентрация С–Cl связей в молекулярной структуре составляет всего 0,10–0,15%. Детальный анализ спектра С1s покрытия из ПВХ, полученного из продуктов диспергирования ПВХ представлен одним асимметричным пиком при 284,2 эВ и его π-сателлитом при 290,2 эВ (рис. 4б). Подобный спектр имеют проводящие материалы и напоминает спектр графита. Основной компонент линии С1s, согласно общепринятым методам, можно разложить на компоненты $sp^2 + sp^3$, т.е. на два Гауссиана. Пик с максимумом энергии связи при 284,1 эВ соответствует углероду в связи С–С (sp^2 -гибридизация) и характерен для графита и графитоподобных структур или для полимеров с сопряженными двойными связями. Пик с максимумом энергии связи при 284,6 эВ может быть отнесен к углероду в химической связи, характерной для высокомолекулярных предельных углеводородов (sp^3 -гибридизация) или разупорядоченного углерода. Исследование химической структуры покрытия из ПВХ методом РФЭС, таким образом,

также показывает, что под действием электронного пучка происходит разрыв связей C–Cl, присущих полимеру, и образование новых, которые для него не характерны.

ВЫВОДЫ

Исследование химической структуры поверхностного слоя исходной трековой мембраны из полиэтилентерефталата и осажденного на ее поверхности слоя полимера, полученного электронно-лучевым диспергированием ПВХ, показывает, что в процессе модифицирования происходит образование композиционных мембран, состоящих из двух слоев, одним из которых является исходная мембрана, характеризующаяся наличием на поверхности концевых карбоксильных групп и имеющая средний уровень гидрофильности. Угол смачивания по воде для этого слоя составляет 65°. Второй осажденный слой имеет гидрофобную природу, величина угла смачивания которого в среднем составляет 93°. Недостаточно высокие значения углов смачивания этого слоя обусловлены наличием кислородсодержащих функциональных групп в его химической структуре. Мембраны подобного образца могут быть использованы в процессах опреснения морских вод методом мембранной дистилляции.

Работа выполнена в соответствии с двусторонним договором о проведении совместных научно-исследовательских работ (протокол № 4783-5-18/21) между ОИЯИ (Дубна, Россия) и ГГУ им. Ф. Скорины (Гомель, Беларусь).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Лучников П.А. и др. Микро- и наноконпозиционные полимерные покрытия, осаждаемые из активной газовой фазы. / Под ред. А.В. Рогачева. 2016. Москва: Радиотехника. 424 с.
2. Yang Ch., Li X.-M., Gilron J., Kong D.-F., Yin Y., Oren Y., Linder Ch., He T. CF₄ Plasma-modified superhydrophobic PVDF membranes for direct contact membrane distillation. // J. Membr. Sci. 2014. Vol. 456. P. 155–161.
3. Gancarz I., Bryjak M., Kujawski J., Wolska J., Kujawa J., Kujawski W. Plasma deposited fluorinated films on porous membranes. // Mater. Chem. Phys. 2015. Vol. 151. P. 233–242.
4. Yan H., Lu X., Wu Ch., Sun X., Tang W. Fabrication of a super-hydrophobic polyvinylidene fluoride hollow fiber membrane using a particle coating process. // J. Membr. Sci. 2017. Vol. 533. P. 130–140.
5. Apel P.Yu., Dmitriev S.N., Micro- and nanoporous materials produced using accelerated heavy ion beams. // Adv. Natur. Sci.: Nanoscience and Nanotechnology. 2011. Vol. 2. № 013002.
6. Xiao J., Rogachev A.V., Yarmolenko V.A., Rogachev A.A., Liu Y., Jiang X., Sun D., Yarmolenko M.A. Formation features, structure and properties of bioactive coatings based on phosphate-calcium layers, deposited by a low energy electron beam. // Surf. Coat. Technol. 2019. Vol. 359. P. 6–15.
7. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир. 1999. 514 с.
8. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров (Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров). М.: Физматлит. 2001. 656 с.
9. Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. D. Briggs, J.T. Grant (eds.), Chichester: IM Publ. 2003. 505 p.
10. Кравец Л.И., Гильман А.Б., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. Формирование ‘diode-like’ композитных мембран методом полимеризации в плазме. // Перспективные материалы. 2017. № 9. С. 5–21.

**ГИСТОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТКАНЕЙ ПОСЛЕ
ОСТЕОСИНТЕЗА КОСТЕЙ ЛИЦЕВОГО СКЕЛЕТА ПОСРЕДСТВОМ
ТИТАНОВЫХ ПЛАСТИН С УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ
ПОКРЫТИЕМ**

**HISTOLOGICAL EXAMINATION OF TISSUES AFTER FACIAL BONES
OSTEOSYNTHESIS BY TITANIUM PLATES WITH CARBON-CONTAINING IONIC-
PLASMA COATING**

А.В.Демьянова¹/ nastazzzy@mail.ru, ORCID <https://orcid.org/0000-0001-8836-0497>

Д.А.Лепешко²/ niivt@niivt.ru

Е.А.Митрофанов²/ niivt@niivt.ru

С.Б.Симакин²/ S.Simakin@niivt.ru

А.М.Сипкин¹/ aleksipkin@bk.ru

A.V.Demyanova, D.A.Lepeshko, E.A.Mitrofanov, S.B.Simakin, A.M.Sipkin

¹ГБУЗ МО «МОНИКИ им. М.Ф. Владимирского», г.Москва

²АО «НИИВТ им. С.А.Векшинского», г.Москва

Возможность инвазии бактерий и дальнейшего их роста внутри костной ткани и окружающих ее структур является одним из ключевых факторов развития гнойно-воспалительных осложнений в послеоперационном периоде. Одним из вариантов решения данной проблемы является использование бактериорезистентного углеродсодержащего покрытия, полученного ионно-плазменным осаждением в вакууме, для защиты поверхности минипластин и винтов от адгезии микроорганизмов.

Целью работы является исследование возможностей применения углеродсодержащих ионно-плазменных покрытий для уменьшения воспаления тканей у пациентов, которым выполнялся остеосинтез костей челюстно-лицевой области с помощью титановых минипластин.

The possibility of bacterial invasion and their spread inside bone tissue and surrounding structures is one of the key factors of the development of pyoinflammatory complications during postoperative period. One of possible solutions to this problem is the usage of bacteria resistant carbon-containing coating, which is obtained from ionic-plasma deposition in vacuum and used for the protection of miniplates' surface and screws from microorganisms' adhesion.

This paper is aimed at studying the possibilities of using carbon-containing ion-plasma coatings for the reduction of tissue inflammation in patients after bones osteosynthesis of the maxillofacial area using titanium miniplates.

Ключевые слова: покрытие на костных минипластин, титановые минипластины, челюстно-лицевая хирургия

Key words: extramedullary miniplates covering, titanium miniplates, maxillofacial surgery

ВВЕДЕНИЕ

Челюстно-лицевой травматизм по данным различных авторов составляет 6-16% всех травм. По данным [1] количество повреждений костей лица за последние 30 лет увеличилось более, чем в 2 раза. Наряду с ростом повреждений лицевой части черепа существенно изменилась его структура за счет увеличения множественных переломов, взаимосвязанных между собой. Также прослеживается тенденция к увеличению числа

пострадавших с повреждениями средней зоны лица, орбиты, назо-орбитально-этмоидального комплекса и т.д. [1].

Наибольший удельный вес составляют перелом нижней челюсти, на долю которого приходится 81%, переломы скулового комплекса – 12%, верхней челюсти и костей носа – 8%.

Также следует отметить, что среди пациентов, находящихся на стационарном лечении в отделениях стоматологического профиля, общее число травм челюстно-лицевой области (ЧЛО) составляет порядка 40% и не имеет тенденции к снижению. [2]. Из всех пациентов с травмами челюстно-лицевой области в отделении челюстно-лицевой хирургии (ЧЛХ) Одинцовской Районной больницы №2 за 2018 год оперативному вмешательству в объеме остеосинтеза костей лицевого скелета подверглось порядка 78% пациентов, причем около 40% из них имели отягощенный анамнез.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

В основу исследования легли экспериментальные данные, полученные в результате обследования двух групп пациентов с неогнестрельными травмами костей челюстно-лицевой области. В каждой группе приняли участие 40 человек, которым выполнялось оперативное вмешательство в объеме: остеосинтез отломков с помощью титановых минипластин и винтов. Пациентам контрольной группы операция выполнялась при помощи стандартных наборов для челюстно-лицевой хирургии, в **основной** группе минипластины, винты и сверла были покрыты углеродсодержащим ионно-плазменным покрытием. На рис. 1 показаны зоны, на которые чаще всего устанавливают минипластины [3].

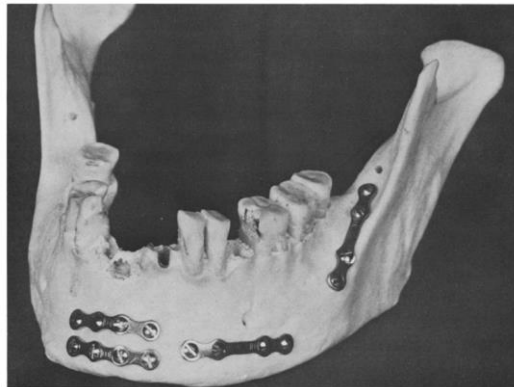


Рис. 1. Модель нижней челюсти с наиболее часто встречающимися зонами установки костных минипластин для фиксации отломков костей при переломах. [3].

Контрольная явка пациентов осуществлялась через 6 месяцев у пациентов без осложнений, ранее – при наличии осложнений. В основной группе выявлено всего 2 осложнения, среди пациентов контрольной группы – 8. Данное различие является статистически значимым ($p \leq 0,05$).

При развитии осложнений выполнялось оперативное вмешательство в объеме: удаление ранее установленных минипластин и винтов с обязательным гистологическим исследованием.

Пациентам без осложнений гистологическое исследование выполнялось только при плановом удалении пластин по определенным показаниям, включая дальнейшую планируемую дентальную имплантацию в послеоперационной области или другую осевую нагрузку на пораженную кость с высокой вероятностью прорезывания минипластин.

Гистологическое исследование включало взятие образца ткани пациента на этапе удаления пластин, с последующей подготовкой гистологического материала и стандартной окраской его, оптическое исследование полученного материала и последующий анализ результатов. Оптические измерения проводились с помощью оптического микроскопа марки Leica DMS 300, Германия.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Среди пациентов основной группы гистологическое исследование выполнялось у 16 человек. У пациентов контрольной группы – у 17 пациентов.

Среди пациентов обеих групп без развития осложнений в послеоперационном периоде, наблюдалась одинаковая гистологическая картина, представлявшая собой продолжавшийся процесс остеорегенерации.

Однако, выраженное различие было выявлено при сравнении гистологической картины у пациентов с осложнениями.

При гистологическом исследовании материала пациентов основной группы, признаки воспаления наблюдались только в пределах слизистого и подслизистого слоев. Костная ткань оставалась интактной, о чем свидетельствовало наличие соединительной ткани со щелевидными сосудами без элементов воспалительной инфильтрации в обоих случаях. Изображение образца тканей пациента представлено на рис. 2.

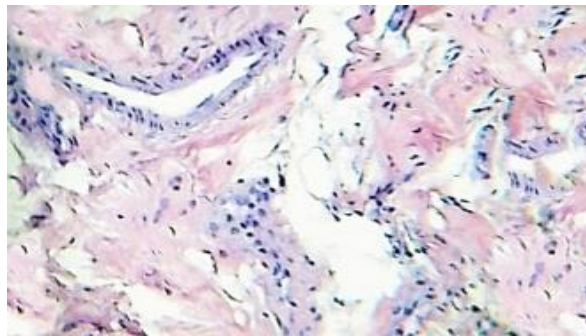


Рис. 2. (x220) Срез образца тканей пациента основной группы (пластины с покрытием).

У пациентов контрольной группы в случаях прорезывания пластины, также наблюдались морфологические признаки воспаления в пределах слизистого и подслизистого слоев. При этом клеточный состав был представлен в виде воспалительного инфильтрата из лимфоцитов, плазматических клеток и сегментоядерных лейкоцитов. Изображение образца тканей пациента представлено на рис. 3.

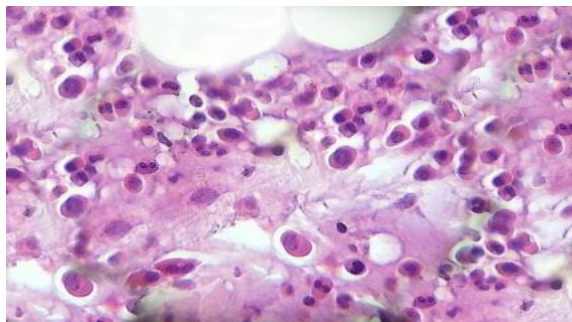


Рис.3. (x220) Срез образца тканей пациента контрольной группы (пластины без покрытия).

Однако, если у пациентов основной группы, костная ткань оставалась интактной, то у пациентов контрольной группы наблюдались признаки выраженного воспаления, а воспалительный процесс распространялся вдоль сосудов. Изображение образца тканей пациента представлено на рис. 4.

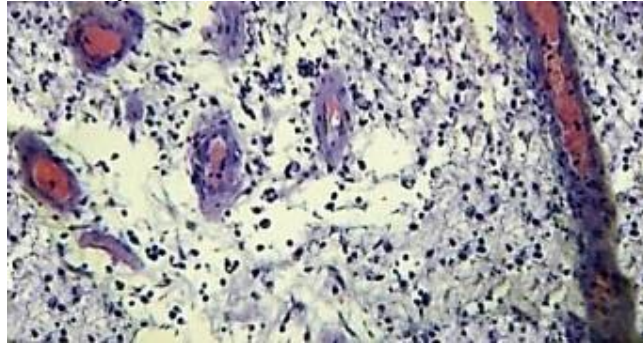


Рис.4. (x120) Срез образца тканей пациента контрольной группы (пластины без покрытия).

У пациентов контрольной группы с наличием продуктивного гнойного воспаления при гистологическом исследовании выявлялась выраженная клеточная пролиферация, характеризующаяся наличием полиморфно-клеточных инфильтратов и деструктивных очагов с гнойным экссудатом.

ВЫВОДЫ

Экспериментально доказано снижение частоты развития и степени выраженности осложнений среди пациентов основной и контрольной групп. Это является доказательством целесообразности применения углеродсодержащего ионно-плазменного покрытия для защиты поверхности минипластин и винтов от воздействия микроорганизмов при операциях на костях челюстно-лицевой области. Гистологические исследования наглядно демонстрируют более выраженные процессы воспаления в тканях пациентов контрольной группы на клеточном уровне по сравнению с пациентами основной группы. Таким образом, применение углеродсодержащего ионно-плазменного покрытия для защиты от микроорганизмов поверхности титановых минипластин и винтов является эффективным методом профилактики развития гнойно-воспалительных осложнений в ближайшем и отдаленном послеоперационных периодах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдулкеримов Т.Х., Костина И.Н. Динамика структуры челюстно-лицевой травмы за 10 лет. В сборнике: Актуальные вопросы современной медицинской науки и здравоохранения Материалы III Международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов, III Форума медицинских и фармацевтических ВУЗов России "За качественное образование". Екатеринбург, 2018; 17-21. [Abdulkerimov T.H., Kostina I.N. Dynamics of structure of oral and maxillofacial trauma during 10 years. In collection of scientific articles: Actual questions of modern medical science and public health service. Materials of the III International scientific-practical conference of young scientists and students, II Forum of medical and pharmaceutical universities of Russia "For quality education". Yekaterinburg, 2018; 17-21.]
2. Бабкина Т.М., Демидова Е.А. Современные подходы к диагностике травм челюстно-лицевой области. «Світ медицини та біології», 2013;4;7-11.[Babkina T.M., Demidova E.A. Modern approaches in oral and maxillofacial trauma diagnostics. "Light of medicine and biology". 2013;4;7-11.]
3. J.I Cawood Small plate osteosynthesis of mandibular fractures. British Journal of Oral and Maxillofacial Surgery, 23 (1985) 77-91.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ И ФТОРУГЛЕРОДНЫХ
ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ
АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ НАНЕСЕНИЯ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF CARBON AND FLUOROCARBON
COATINGS OBTAINED BY PECVD AT ATMOSPHERIC PRESSURE IN A
DYNAMIC MODE OF DEPOSITION**

А.В.Шведов / seriousash@yandex.ru, В.М.Елинсон, П.А.Щур

A.V.Shvedov, V.M.Elinson, P.A.Shchur

Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),
г.Москва

В работе показана возможность формирования углеродных и фторуглеродных покрытий в непрерывном (динамическом) режиме осаждения из газовой фазы при атмосферном давлении с использованием низкочастотного плазматрона низкотемпературной плазмы. Установлен контактный угол смачивания полученных покрытий и проведено исследование с помощью АСМ.

The paper demonstrates the possibility of formation of carbon and fluorocarbon coatings in a continuous (dynamic) mode of PECVD at atmospheric pressure using a low-frequency plasmatron of low-temperature plasma. The contact angle of wetting of the obtained coatings was established and the study was carried out using AFM.

Ключевые слова: газоразряды атмосферного давления, плазматрон, осаждение из газовой фазы, обработка, низкотемпературная плазма, углеродные и фторуглеродные покрытия, полимерные материалы, контактный угол смачивания, АСМ.

Keywords: gas discharges at atmospheric pressure, plasmatron, plasma-enhanced chemical vapor deposition, treatment, low temperature plasma, carbon and fluorocarbon coatings, polymer materials, contact wetting angle, AFM.

ВВЕДЕНИЕ

Жизненный цикл изделий политроники и оптоэлектроники во многом зависит от свойств и характеристик полимерных материалов, входящих в состав их компонентов [1, 2]. Под воздействием таких внешних факторов как повышенная влажность, физические повреждения и биологические загрязнения, свойства полимерных материалов подвергаются существенной деградации, что может привести к выходу из строя всего устройства [3, 4]. С целью минимизации влияния окружающей среды на поверхность полимерных материалов применяются ионно-плазменные технологии в вакууме для осаждения из газовой фазы тонких углеродсодержащих покрытий [2,5].

Применение углерода в качестве основного материала покрытия позволяет формировать слой с полностью компенсированными валентными связями, свойства которого изменяются в широких пределах в зависимости от технологии осаждения [6]. В связи с этим тонкие углеродсодержащие плёнки хорошо зарекомендовали себя в качестве защитного покрытия на поверхностях различных материалов [7,8]. Добавление фтора в состав покрытия позволяет повысить гидрофобные свойства поверхности, а также добиться повышенной химической и механической стойкости [9, 10].

Современные методы производства новых материалов и обработки поверхности различных изделий во многом опираются на технологии с низким энергопотреблением. К таким технологиям можно отнести методы, в основе которых лежит применение

низкотемпературной плазмы атмосферного давления, зарекомендовавшие себя в широком спектре областей деятельности человека [11 – 14]. Среди множества устройств генерации низкотемпературной плазмы наиболее выгодным является низкочастотный (НЧ) плазмотрон атмосферного давления, который позволяет производить точечную обработку или осаждение из газовой фазы с минимизированным влиянием окружающей атмосферы без необходимости создания и поддержания вакуума и минимальными энергетическими затратами [15]. Это позволяет с относительной лёгкостью обрабатывать такие термолабильные материалы как полимеры, широко применяемые в устройствах опто- и радиоэлектроники.

Для формирования покрытия по всей площади изделия при помощи НЧ-плазмотрона атмосферного давления необходимо рассмотреть режим, который подразумевает равномерное перемещение сопла плазмотрона над поверхностью подложки. Динамический режим является непрерывным режимом формирования покрытия с фиксированными значениями скорости перемещения сопла НЧ-плазмотрона и шага обработки.

Исследование свойств углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных НЧ-плазмотроном атмосферного давления в динамическом режиме осаждения из газовой фазы является целью данной работы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Осаждение из газовой фазы углеродных и фторуглеродных покрытий производилось на экспериментальной установке, в состав которой входит монополярный НЧ-плазмотрон низкотемпературной плазмы мощностью до 100 Вт и частотой 70 – 130 кГц. Для реализации динамического режима обработки сопло плазмотрона было монтировано на установку с ЧПУ для прецизионного контроля геометрических параметров обработки (рис 1).

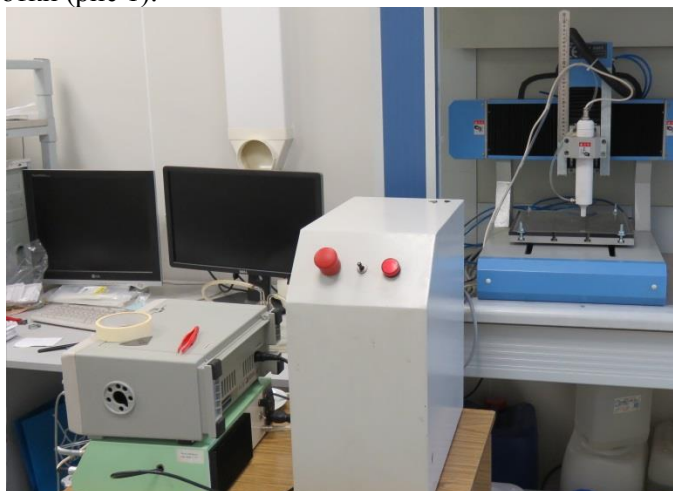


Рис. 1. Экспериментальная установка. НЧ-плазмотрон монтированный на ЧПУ.

Осаждение из газовой фазы углеродных покрытий обеспечивалось подачей нескольких потоков газов: плазмообразующий и транспортный газ – Ar, плёнкообразующий газ – пары C_6H_{12} . Формирование фторуглеродных покрытий производилось с использованием транспортного газа – CF_4 . В процессе осаждения фиксировались следующие технологические параметры: расстояние плазмотрон-подложка (15 – 24 мм), скорость передвижения (1 – 3 мм/с) и шаг обработки (3 – 6 мм). Суммарный поток газов составлял $7,1 \pm 0,1$ л/мин при концентрации C_6H_{12} – 2,5%. Осаждение из газовой фазы производилось на подложки из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и монокристаллического кремния в зависимости от проводимых исследований. Измерение контактного угла смачивания производилось при помощи микроскопа “МГ” с

гониометрической приставкой, исследование рельефа было произведено с помощью сканирующего зондового микроскопа NT MDT SolverNext с ACM головкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для определения гидрофобности и гидрофильности углеродных и фторуглеродных покрытий было проведено измерение контактного угла смачивания на подложках ПЭТФ. Результаты исследования представлены на рис. 2 и 3. Контактный угол смачивания контрольного образца ПЭТФ составлял 58° , а монокристаллического кремния 56° .

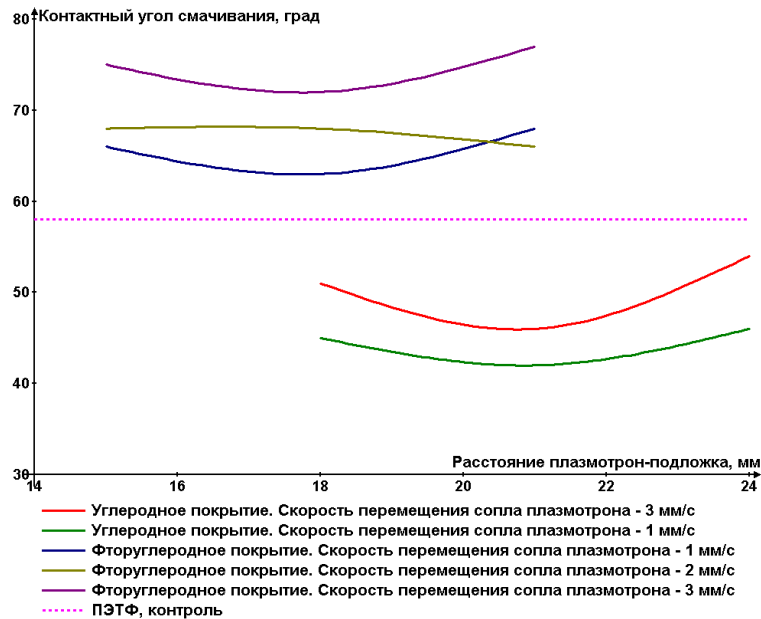


Рис. 2. Контактный угол смачивания в зависимости от расстояния плазматрон-подложка и скорости перемещения сопла НЧ-плазматрона.

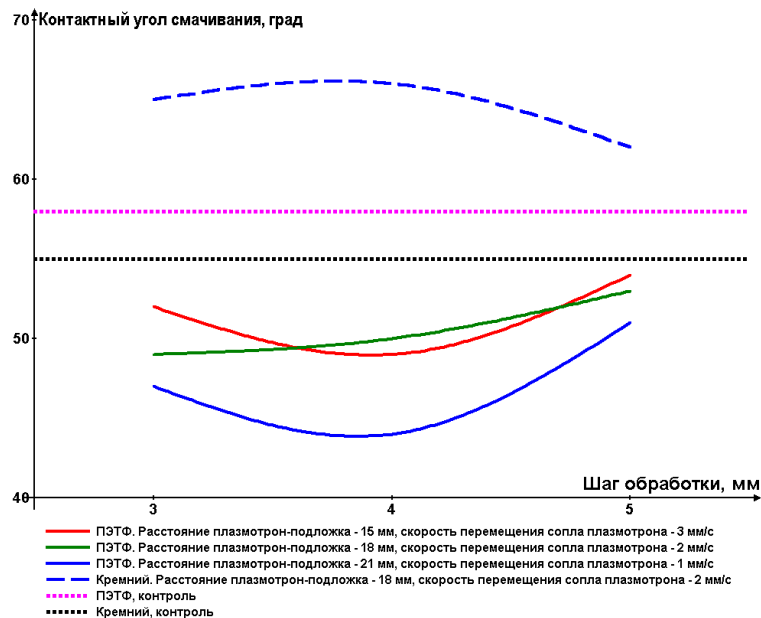


Рис. 3. Контактный угол смачивания в зависимости от шага обработки и скорости перемещения сопла НЧ-плазматрона.

Нанесение углеродного покрытия приводило к гидрофилизации ПЭТФ и снижению контактного угла смачивания до 42° , что связано с обработкой и термическим воздействием на приповерхностный слой ПЭТФ, гидрофилизируя его [12], параллельно процессам осаждения из газовой фазы. Было предположено, что получаемые покрытия позволяют фиксировать результаты обработки поверхности полимерных материалов, в то время как само покрытие, из-за увеличения концентрации С-О групп должно увеличивать гидрофобность. На рис. 3 представлен образец углеродного покрытия на подложке из монокристаллического кремния, где углеродное покрытие приводит к незначительному увеличению гидрофобности поверхности, за счёт минимизированного влияния низкотемпературной плазмы на приповерхностный слой кремния, а также за счёт иного типа проводимости подложки.

Фторуглеродные покрытия приводили к увеличению гидрофобных свойств на поверхности ПЭТФ с увеличением контактного угла смачивания до 78° , что связано с увеличенной концентрацией С-О связей и присутствием С-Ф связей. Увеличение гидрофобности также обусловлено проведением, как процесса нанесения, так и процесса травления с вытеснением наименее сильных связей, таких как С-Н, с замещением их на более устойчивые С-Ф.

Изменения контактного угла смачивания от шага обработки говорит о неоднородном распределении толщины в зависимости от расстояния между проходами сопла НЧ-плазмотрона над поверхностью подложки. По всей видимости шаг обработки в 4 мм связан со слоями, формируемыми группами С-Н и С-Н на границе ионизированных частиц и зоной рекомбинации.

Влияние расстояния плазмотрон-подложка на контактный угол смачивания характеризует изменение химического состава получаемого покрытия и концентрации связей С-С, С=C, С≡С, С=О в результате диссоциации плёнкообразующей смеси. Увеличение количества С-С компонентов с дополнительным увеличением расстояния плазмотрон-подложка позволяет увеличивать гидрофобность получаемых покрытий.

Увеличение скорости перемещения сопла НЧ-плазмотрона позволяло производить увеличение гидрофобности за счёт более равномерного рельефа. Кроме того, повышенная скорость позволяла осуществлять осаждение наиболее стабильных продуктов диссоциации не подвергшихся процессам рекомбинации с атмосферным воздухом, которые в процессе передвижения и характера распространения газовой смеси не достигали поверхности подложки.

Исследование рельефа углеродных и фторуглеродных покрытий производилось на подложках из монокристаллического кремния. На рис. 4 показаны оптические снимки полученных покрытий, на которых видно, что с увеличением скорости передвижения сопла плазмотрона увеличивается однородность получаемых покрытий, как видно по изменяющемуся цвету отражённого света. Нанесение фторуглеродного покрытия позволяет добиться равномерного распределения толщины за исключением точек, в которых наблюдается повышенная концентрация материала покрытия, в виде чёрных точек. По всей видимости, это связано с пробоями НЧ дугового разряда, которые в редких случаях приводят к резкому росту толщины покрытия. Линии, наблюдаемые на снимках, являются следами, повторяющими кристаллографическую ориентацию монокристаллического кремния (111), возникающими за счёт повышенной проводимости по отношению к остальному объёму подложки.

На рис. 5 отображены сканы поверхности углеродных и фторуглеродных покрытий, полученные при помощи АСМ, на которых показано, что углеродные покрытия обладают более развитым рельефом. Это связано с тем, что осаждение из газовой фазы фторуглеродных покрытий сопровождается процессом травления формируемого покрытия, которое происходит с использованием CF_4 , являющийся как плёнкообразующим, так и травящим компонентом. Вследствие чего, шероховатость поверхности (S_q) фторуглеродных покрытий составляла $7,45$ нм и была меньше, чем углеродных покрытий, у которых $S_q = 11,9 \pm 0,01$ нм. По всей видимости, данный эффект

оказывает существенное влияние на контактный угол смачивания, как и химический состав получаемых покрытий.

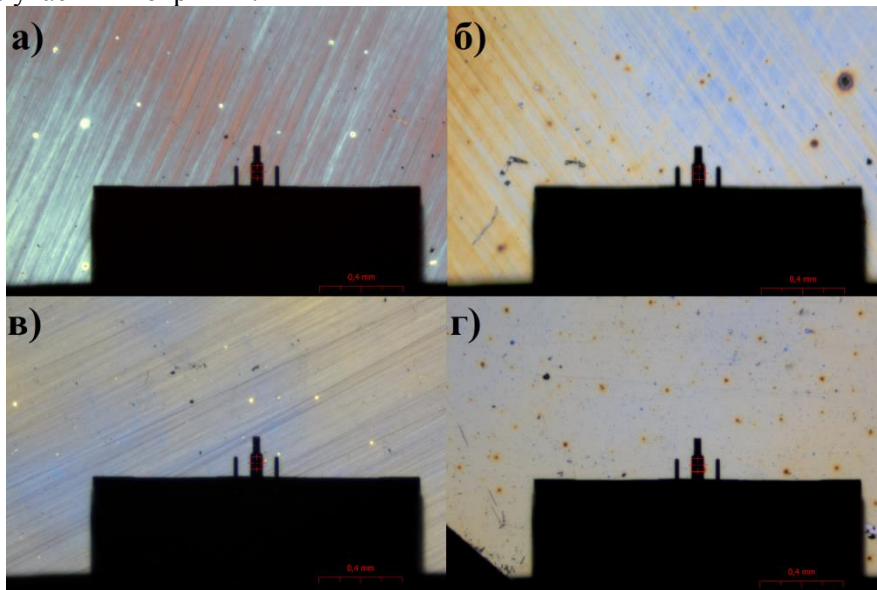


Рис. 4. Оптический снимок покрытий на АСМ. а) углеродное покрытие, скорость перемещения сопла плазматрона 3 мм/с; б) углеродное покрытие, скорость перемещения сопла плазматрона 1 мм/с; в) фторуглеродное покрытие, скорость перемещения сопла плазматрона 3 мм/с; г) фторуглеродное покрытие, скорость перемещения сопла плазматрона 1 мм/с.

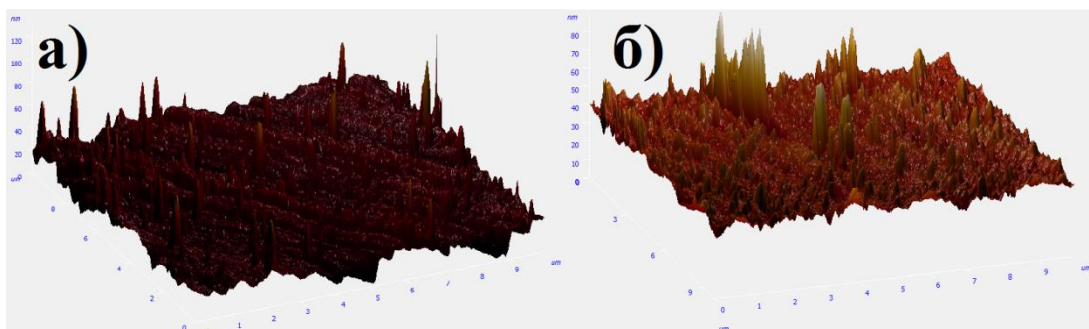


Рис. 5. Скан рельефа углеродного (а) и фторуглеродного покрытия (б), полученных на АСМ.

ВЫВОДЫ

В результате проведённой работы было показано влияние технологических параметров осаждения из газовой фазы НЧ-плазматроном атмосферного давления на физические и химические свойства углеродных и фторуглеродных покрытий. Установлена величина контактного угла смачивания и влияние материала подложки на получаемое покрытие. Влияние расстояния плазматрон-подложка и скорости перемещения сопла НЧ-плазматрона на изменение гидрофобность и гидрофильность поверхности носит нелинейный характер, что говорит о влиянии процессов рекомбинации ионизированной газовой смеси с атмосферным воздухом, которые могут быть использованы для получения покрытий с заданным составом и свойствами. Показано влияние скорости перемещения сопла плазматрона над подложкой на рельеф получаемых покрытий, а также рассмотрено влияние травящего компонента CF_4 на получаемый рельеф покрытий. Установлена шероховатость покрытий, которая составила в среднем 11 – 12 нм для углеродных покрытий и 7 – 8 нм для фторуглеродных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bose, I., Ohlander, A., Stich, M., Kiesl, C., Hemmetzberger, D., Klink, G., Bock, K., Polymer opto-chemical-electronic based module as a detection system for volatile analytes on a foil substrate // *Organic Semiconductors in Sensors and Bioelectronics V.* (2012). doi:10.1117/12.929821
2. V M Elinson, P A Shchur and O A Silnitskaya. «Multifunctional polymer materials with antifungal activity, modified by fluorocarbon films by methods of ion-plasma technology», IOP Publishing Ltd, *Journal of Physics: Conference Series*, Volume 1121 012012, doi :10.1088/1742-6596/1121/1/012012
3. Laptev A.B., Golubev A.V., Kireev D.M., Nikolaev E.V. (2019). To the Question of Biodegradation of Polymeric Materials in Natural Environments (review). *Proceedings of VIAM*. 100-107. 10.18577/2307-6046-2019-0-9-100-107.
4. Borcia G, Brown NMD. Hydrophobic Coatings On Selected Polymers In An Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge. *J Phys D-Appl Phys.* 2007; 40(7):1927-36.
5. V.M. Elinson, V.I. Kuzkin, D.Yu. Kukushkin, P.A. Shchur and O.A. Silnitskaya « Investigation of the surface properties of anti-adhesive antimicrobial coatings formed by ion-plasma technology on the surface of polyethyleneterephthalate and polytetrafluoroethylene» // IOP Publishing Ltd, *Journal of Physics: Conference Series*, Volume 1281 (2019) 012012, doi : 10.1088/1742-6596/1281/1/012012.
6. И.П. Суздаев. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов // М.: КомКнига, 2006, 592 с.
7. Zh. Dimitrov, M. Nikovski and Zh. Kiss'ovski, Deposition of carbon nanostructures on metal substrates at atmospheric pressure // *Journal of Physics: Conference Series* 700 (2016) 012045, doi:10.1088/1742-6596/700/1/012045
8. М.С. Зибров, А.А. Писарев, Г.В. Ходаченко, Д.В. Мозгрин, Создание тонких защитных углеродных покрытий на алюминии // *Успехи прикладной физики*, 2013, том 1, № 2, с 167 – 172
9. Fiorenza Fanelli, Francesco Fracassi, Riccardo d'Agostino, Atmospheric Pressure PECVD of Fluorocarbon Coatings from Glow Dielectric Barrier Discharges // *Plasma Process. Polym.* 2007, 4, p. 430–434, DOI: 10.1002/ppap.200731201
10. Kumar, V., Pulpytel, J., Rauscher, H., Mannelli, I., Rossi, F. and Arefi-Khonsari, F. (2010), Fluorocarbon Coatings Via Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl Acrylate - 2, Morphology, Wettability and Antifouling Characterization. *Plasma Processes Polym.*, 7: 926-938. doi:10.1002/ppap.201000038
11. M. Laroussi, X. Lu, and M. Keidar, Perspective: The physics, diagnostics, and applications of atmospheric pressure low temperature plasma sources used in plasma medicine // *.Appl. Phys.* 122, 020901 (2017); <https://doi.org/10.1063/1.4993710>.
12. Amsarani Ramamoorthy, Joseph Mohan, Greg Byrne, Neal Murphy, Alojz Ivankovic and Denis P. Dowling, Achieving Enhanced Fracture Toughness of Adhesively Bonded Cured Composite Joint Systems Using Atmospheric Pressure Plasma Treatments // Michael Thomas and K.L. Mittal (eds.) *Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers*, 2013 Scrivener Publishing LLC (383-396).
13. P. Rehn, A. Wolkenhauer, M. Bente, S. Forster, W. Vio, Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure // *Surface and Coatings Technology* 174 –175 (2003) 515–518.
14. Borcia G, Brown NMD. Hydrophobic Coatings On Selected Polymers In An Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge. *J Phys D-Appl Phys.* 2007; 40(7):1927-36.
15. A.V. Shvedov, V.M. Elinson, P.A. Shchur and D.V. Kirillov, Optical and mechanical properties of fluorocarbon coatings formed in a matrix mode of deposition using an atmospheric pressure plasmatron // *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 1313 (2019) 012050, doi:10.1088/1742-6596/1313/1/012050.

ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ АНТИМИКРОБНЫХ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ С УГЛЕРОДНЫМ ПОДСЛОЕМ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

THE TECHNOLOGY OF FORMING ANTIMICROBIAL FLUOROCARBON COATINGS WITH A CARBON SUBLAYER ON THE POLYMER SURFACES

П.А. Щур^{1,2} / shur-pavel@mail.ru

В.М. Елинсон¹

P.A. Shchur, V.M. Elinson

¹Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)

²Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации

В статье рассматривается технология формирования антимикробных фторуглеродных покрытий с углеродным подслоем методами ионно-плазменной технологии при пониженном давлении на поверхности полиэтилентерефталата и полистирола. Фторуглеродное покрытие с содержанием 40% CF₄ в плазмообразующей смеси с углеродным подслоем, демонстрирует наибольшие показатели нанотвердости и упругости, существенно превышающие значения для необработанного полистирола и для однослойного фторуглеродного покрытия. Разработанная технология создания фторуглеродных покрытий с углеродным подслоем предлагается для улучшения механических характеристик и антиадгезионных свойств в отношении биофленок.

The article discusses the technology of antimicrobial fluorocarbon coatings formation with a carbon sublayer using ion-plasma technology in vacuum on the surface of polyethyleneterephthalate and polystyrene. A fluorocarbon coating containing 40% CF₄ in a plasma-forming mixture with a carbon sublayer obtained at an accelerating voltage of 3 kV demonstrates the highest nanohardness and elasticity values, significantly exceeding the values for untreated polystyrene and for a single-layer fluorocarbon coating. The developed technology for creating fluorocarbon coatings with a carbon sublayer can be proposed to improve the mechanical characteristics and anti-adhesive properties in relation to biofilms.

Ключевые слова: антимикробные покрытия, фторуглеродные плёнки, углеродный подслои, ионно-плазменная технология, полимерные материалы, нанотвёрдость, модуль Юнга.

Key words: antimicrobial coatings, fluorocarbon films, carbon sublayer, ion-plasma technology, polymer materials, nanohardness, Young's modulus.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы широко применяются в микро- и нано электронике, оптике, аэрокосмическом комплексе, медицине и в других сферах науки и техники. При взаимодействии с окружающей средой на полимерах образуются биофленки. Развитие популяции микроорганизмов на поверхности или внутри полимеров вызывает их биодеструкцию, что ухудшает рабочие характеристики, критично влияет на функции изделий из полимеров и снижает срок эксплуатации. В связи с этим актуальной является задача создания технологии защиты полимерных материалов от биодеструкции [1-14].

Создание наноструктурированных антимикробных и грибостойких покрытий на поверхности полимеров методами ионно-плазменной технологии является одним из

перспективных и экономически выгодных методов защиты. Подобные покрытия различаются по механизму действия:

1. Покрытия, вызывающие механическую деструкцию клеток микроорганизмов;
2. Антиадгезионные покрытия, препятствующие формированию первичного матрикса биопленок. Преимуществом данного типа покрытий является отсутствие необходимости очистки поверхности от остатков микроорганизмов, которые подверглись деструкции. К покрытиям такого рода относятся наноструктурированные фторуглеродные пленки, сформированные из газовой смеси CF_4 (тетрафторметана) + C_6H_{12} (циклогексана) с помощью ионно-плазменной технологии. Ранее было показано, что данные покрытия обладают высокой грибостойкостью (полное отсутствие прорастания спор и конидий плесневых грибов) [15-18], что дает основания для дальнейших исследований и оптимизации их механических и антиадгезионных свойств.

Одним из подходов для модифицирования поверхностных характеристик полимеров (для регулирования их адгезионных свойств, повышения прочности, упругости, износостойкости) применяются углеродные покрытия [19-21]. В настоящей работе используется углеродное покрытие в качестве промежуточного слоя между поверхностью полимера и фторуглеродной пленкой, что будет способствовать улучшению адгезии фторуглеродного слоя к поверхности полимера и, в целом, повышению механических характеристик защитного покрытия.

Таким образом, целью настоящей работы является: разработка и исследование антиадгезионных нанобарьерных структур на основе фторуглеродных покрытий с углеродным подслоем, сформированных при помощи ионно-плазменной технологии, для защиты полиэтилентерефталата и полистирола от биодеструкции.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве модельных материалов были выбраны полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и полистирол (ПС). Их выбор в качестве объектов защиты от биодеструкции обоснован широким применением в электронной промышленности (в частности в политронике), электротехнике, аэрокосмическом комплексе.

Формирование наноструктурированных фторуглеродных покрытий на поверхности ПЭТФ и ПС производилось методом ионно-стимулированного осаждения из газовой фазы.

При создании фторуглеродных покрытий использовали плазмообразующую смесь CF_4 (тетрафторметан) + C_6H_{12} (циклогексан). Регулирование содержания CF_4 в плазмообразующей смеси позволяет управлять содержанием фтора в растущей фторуглеродной пленке. Данная смесь содержит компоненты, которые обеспечивают как нанесение пленок, так и травление поверхности полимера, а также позволяет формировать антиадгезионные по отношению к микроорганизмам покрытия [15-18]. Углеродный подслоя формировался при помощи C_6H_{12} , толщина покрытия составляла от 10 до 170 нм. Перед нанесением двухслойного покрытия поверхность полимерного материала была наноструктурирована направленным ионным пучком с помощью CF_4 в течение 30 минут. Технология формирования многослойного фторуглеродного покрытия с углеродным подслоем представлена на рис. 1.

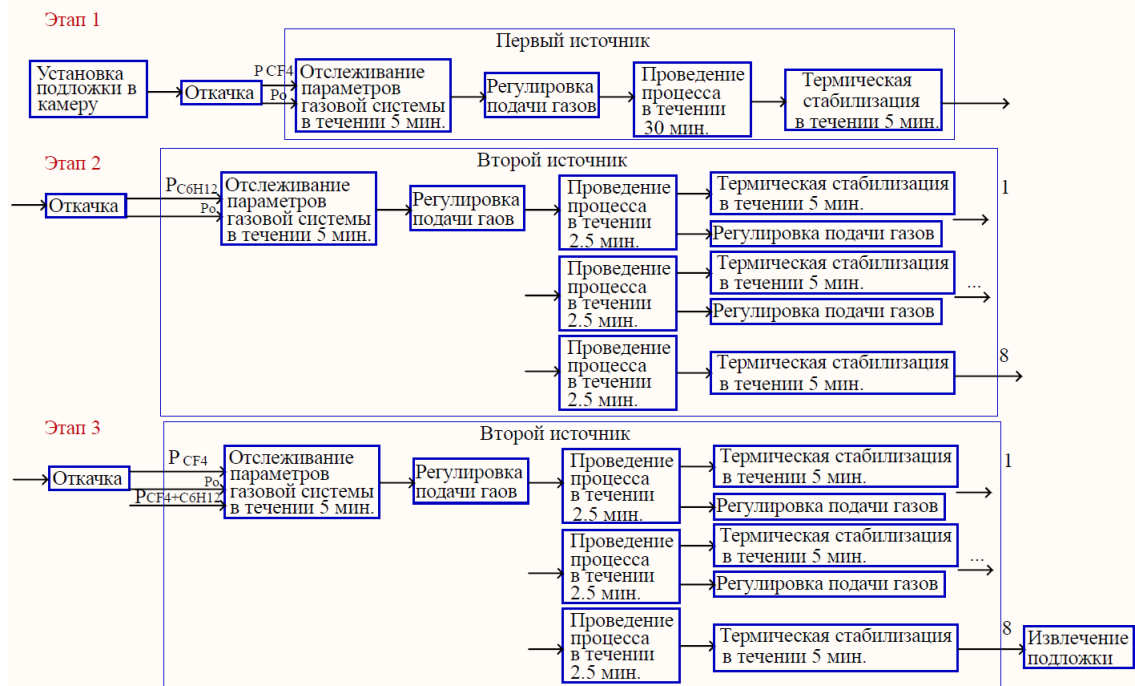


Рис. 1. Технология формирования многослойного фторуглеродного покрытия с углеродным подслоем.

Формирование рельефа поверхности полимерных материалов (обработка) и дальнейшее нанесение покрытий производились при помощи двух разных независимых ионных источников. Время осаждения НБС покрытий варьировалось в соответствии с толщиной покрытия, которая контролировалась по свидетелю (кремнию) с помощью микроинтерферометра МИИ-4.

Исследования механических свойств покрытий на полистироле (нанотвердость и модуль упругости) проводились на нанотвердомере Nanovea по методу Оливера-Фарра («Micro Photonics Inc.», США). Исследование проводилось совместно с МГТУ им. Баумана. Исследование рельефа поверхности ПЭТФ проводилось с помощью сканирующего зондового микроскопа NT MDT Solver Next с АСМ головкой (Россия) в полуконтактном режиме.

РЕЗУЛЬТАТЫ

С целью исследования подслоя на поверхности ПЭТФ было сформировано однослойное углеродное покрытие. Показано, что рельеф поверхности покрытия зависит от времени предварительной обработки поверхности ПЭТФ тетрафторметаном и от толщины углеродного слоя.

Как видно из рисунка 2, максимальные показатели шероховатости покрытия (R_q – среднеквадратическое отклонение шероховатости) наблюдаются при увеличении толщины углеродного слоя более 100 нм (кривая зависимости достигает своего насыщения). При этом наиболее предпочтительной является 30-минутная предварительная обработка поверхности ПЭТФ (рис. 2).

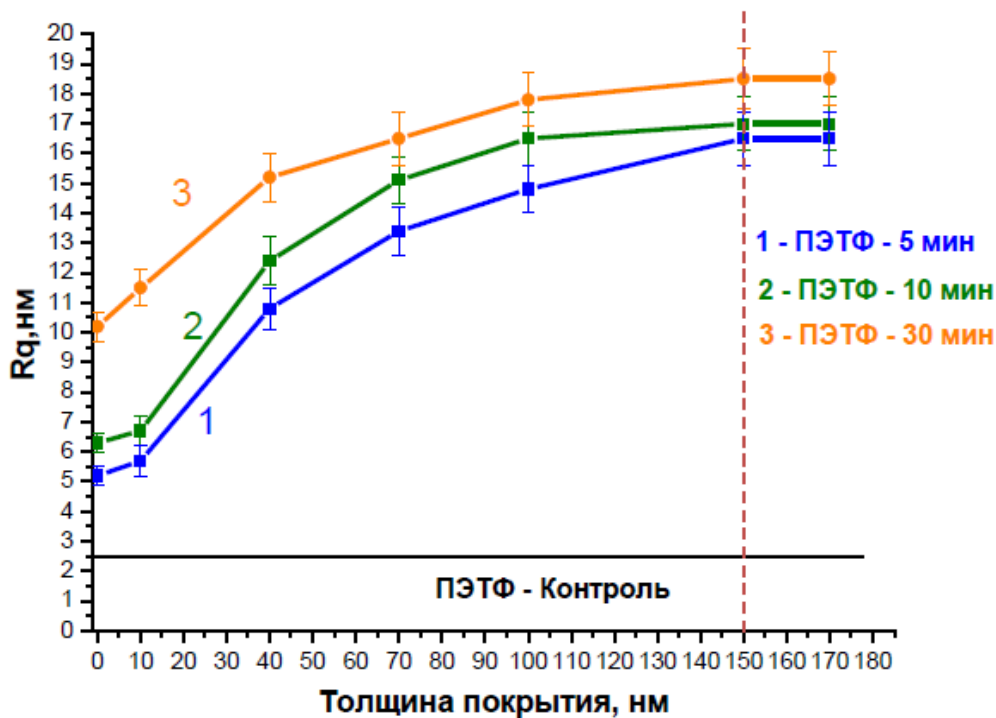


Рис. 2. Зависимость среднеквадратического отклонения шероховатости (R_q) поверхности от толщины углеродной пленки на поверхности ПЭТФ при обработке CF_4 : 1 – 5 мин; 2 – 10 мин; 3 – 30 мин.

Было выявлено, что при обработке поверхности ПЭТФ тетрафторметаном в течение 30 минут развивается наиболее выраженный рельеф поверхности (среднеквадратическое отклонение шероховатости). Нанесение углеродного слоя и увеличение его толщины приводит к росту среднеквадратического отклонения шероховатости профиля поверхности ПЭТФ. При увеличении толщины покрытия более 100 нм наблюдается выход кривой показателя шероховатости покрытия R_q на насыщение с максимумом в диапазоне 16,5 – 18,5 нм (в зависимости от времени обработки образцов ионами CF_4), что превышает показатели контрольного необработанного образца ПЭТФ в 6-7 раз, а показатели образцов, обработанных CF_4 без нанесения углеродного слоя – в 2-3 раза.

На следующем этапе работы на поверхности ПС были сформированы различные типы покрытий: однослойное фторуглеродное и однослойное углеродное, а также двухслойное покрытие – фторуглеродное покрытие на углеродном подслое. Были проведены исследования механических свойств модифицированного ПС.

На рис. 3 видно, что нанесение однослойного фторуглеродного покрытия приводит к увеличению показателя упругости по сравнению с необработанным ПС, достигая максимума при содержании 30% CF_4 в плазмообразующей смеси (в 2.5-3 раза выше чистого ПС).

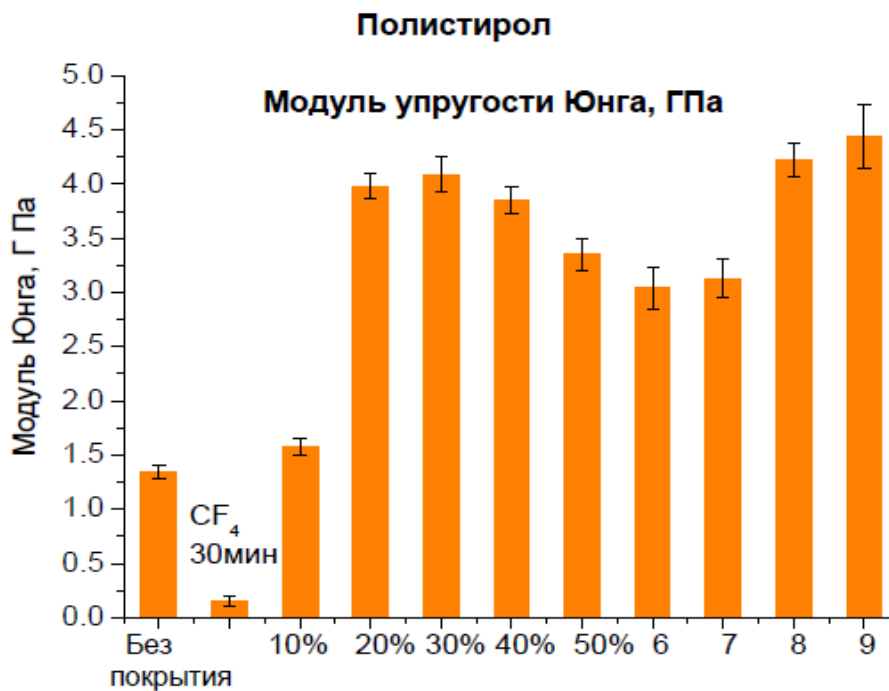


Рис. 3. Результаты исследования модуля Юнга на полистироле, где 6 – однослойное углеродное покрытие (УП), нанесенное при ускоряющем напряжении 3 кВ; 7 - однослойное УП, нанесенное при ускоряющем напряжении 2 кВ, 8 - двухслойное УП, нанесенное при ускоряющем напряжении 3 кВ с последующим нанесением фторуглеродного покрытия; 9 - двухслойное УП, нанесенное при ускоряющем напряжении 2 кВ с последующим нанесением фторуглеродного покрытия

Однослойное углеродное покрытие независимо от величины ускоряющего напряжения (2 или 3кВ) также увеличивает упругость, но в меньшей степени, чем фторуглеродные покрытия. Образцы ПС, модифицированные фторуглеродным покрытием с углеродным подслоем (двухслойным покрытием), демонстрируют наилучший показатель упругости: значения модуля упругости Юнга возрастают по сравнению с чистым ПС более чем в 3 раза для обоих образцов при различном ускоряющем напряжении 3кВ и 2кВ.

Нанесение однослойного фторуглеродного покрытия приводит к снижению значений нанотвердости по сравнению с чистым ПС (рис. 4).

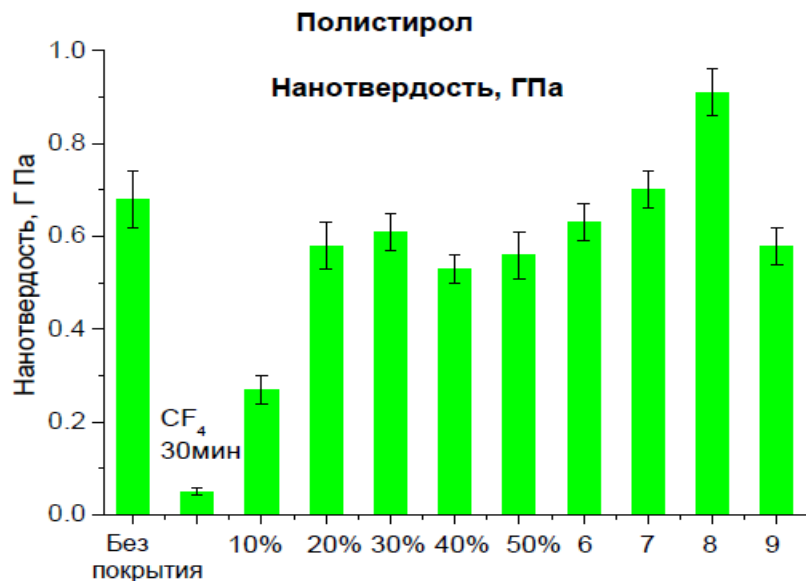


Рис. 4. Результаты исследования нанотвёрдости на полистироле, где 6 – однослойное углеродное покрытие (УП), нанесенное при ускоряющем напряжении 3 кВ; 7 - однослойное УП, нанесенное при ускоряющем напряжении 2 кВ, 8 - двухслойное УП, нанесенное при ускоряющем напряжении 3 кВ с последующим нанесением фторуглеродного покрытия; 9 - двухслойное УП, нанесенное при ускоряющем напряжении 2 кВ с последующим нанесением фторуглеродного покрытия

Однослойное углеродное покрытие практически не изменяет нанотвердость образцов независимо от величины ускоряющего напряжения (2 или 3кВ). Значения нанотвердости очень близки и мало отличаются от значений для ПС без покрытий. При формировании двухслойного покрытия значение нанотвердости зависит от условий нанесения углеродного подслоя. При ускоряющем напряжении 3кВ, нанотвердость образцов максимальная и превышает показатель необработанного ПС в 1,3 раза.

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод о том, что фторуглеродное покрытие (40% CF₄ в ПЛС) с углеродным подслоем, полученным при ускоряющем напряжении 3кВ, демонстрирует наилучшие показатели нанотвердости и упругости из всех исследованных образцов, существенно превышающие значения для необработанного ПС и для однослойного фторуглеродного покрытия (рис. 5).

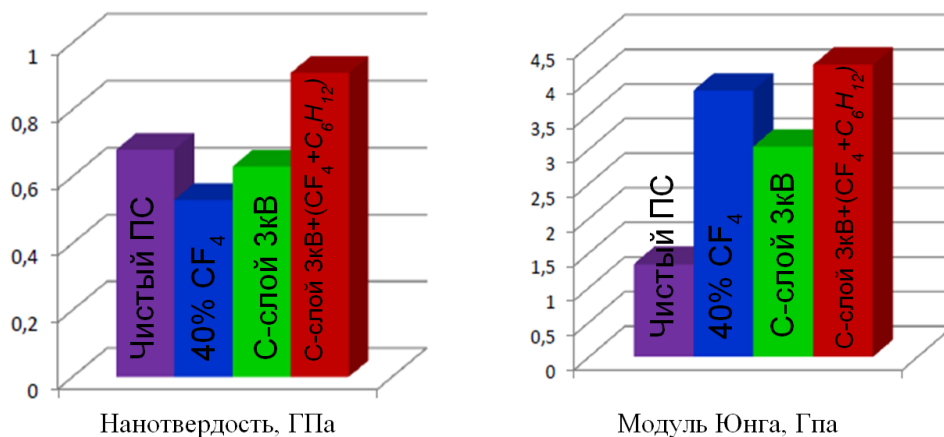


Рис. 5. Общие результаты по исследованию нанотвёрдости и модуля Юнга для модифицированного полистирола.

ВЫВОДЫ

Таким образом, разработанная технология создания фторуглеродных покрытий с углеродным подслоем на поверхности полимеров может быть предложена для улучшения их механических характеристик и антиадгезионных свойств в отношении биопленок. Данные покрытия в зависимости от толщины могут найти применение для защиты оптических датчиков, корпусов приборов, для обработки медицинских имплантатов, катетеров, зондов и внутриосудистых стентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сахно О.Н., Селиванов О.Г., Чухланов В.Ю. Биостойкость полимерных материалов и методы ее оценки: учебное пособие. Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир: Изд-во ВлГУ, 2018. – 84 с.
2. Каблов Е.Н. и др. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения //Деформация и разрушение материалов. 2010. №. 11. С. 19-27.
3. Лаптев А.Б. и др. К вопросу биодеструкции полимерных материалов в природных средах (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. №. 9 (81). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 05.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-100-107.
4. Диденко Л.В., Смирнова Т.А., Шевлягина Н.В., Автандилов Г.А., Царев В.Н., Лебедево И.Ю., Елинсон В.М., Тиганова И.Г., Романова Ю.М., Ипполитов О.В. Исследование процессов колонизации и персистенции микроорганизмов на искусственных материалах медицинского назначения //Журнал микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии. 2015. № 5. С. 64-69.
5. Gu J. D. Microbial colonization of polymeric materials for space applications and mechanisms of biodeterioration: a review //International biodeterioration & biodegradation. 2007. Vol. 59. No. 3. P. 170-179.
6. Аникина Н. А., Смирнов В. Ф. Исследование устойчивости полимерных материалов на основеакрилатов к действию микроскопических грибов //Вестник Нижегородского университета им. НИ Лобачевского. 2013. № 6. С. 1.
7. Novikova N., Deshevaya.E.,Levinskikh M., Polikarpov N., Poddubko S., Gusev O., Sychev V. Study of the effect of the outer space environment on the dormant forms of microorganisms, fungi and plants in the “Expose - R” experiment.//International Journal of Astrobiology. 2015. 14 (1), P.137-142
8. Winder C. I. Nanostructured Coatings with Advanced Antimicrobial Properties : дис. – University of Central Lancashire, 2019.
9. Алексеева О. Наноструктуры, нанотехнологии. Бактерицидная активность новых наноструктурных покрытий. Москва, ПерсТ. 2018. Т.25(11/12). С. 7-8.
10. Kablov E.N., Zhestkov B.E., Grashchenkov D.V., Sorokin O.Yu., Lebedeva Yu.E., Vaganova M.L. Investigation of the oxidative resistance of high-temperature coating on a SiC material under exposure to high-enthalpy flow // High Temperature. 2017. Vol. 55. No. 6. P. 873-879.
11. Чайкун А.М., Венедиктова М.А., Смирнов Д.Н., Герасимов Д.М. Исследование влияния атмосферных факторов на основные характеристики герметизирующих материалов авиационного назначения //Труды ВИАМ: электрон.

науч.-технич. журн. 2019. №2. Ст.06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 05.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-58-67.

12. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П., Пономаренко С.А. Антиадгезионные покрытия и их свойства //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №12. Ст.10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 05.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-88-96.

13. Антипов В.В., Курс М.Г., Гирш Р.И., Серебренникова Н.Ю. Натурные климатические испытания металлополимерных композиционных материалов типа СИАЛ в морском климате //Авиационные материалы и технологии, 2019. №4. С. 56-64. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-56-64.

14. Кривушина А.А., Бобырева Т.В., Яковенко Т.В., Николаев Е.В. Методы хранения микроорганизмов-деструкторов в коллекции ФГУП «ВИАМ» (обзор) //Авиационные материалы и технологии, 2019. №3. С. 83-88. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-83-88.

15. Elinson V.M. et al. Colonization by *Staphylococcus aureus* of Nano-Structured Fluorinated Surfaces, Formed by Different Methods of Ion-Plasma Technology //Bulletin of experimental biology and medicine. 2016. Vol. 162. No. 1. P. 71.

16. Elinson V., Andreevskaya S., Lyamin A., Shevlyagina N., Zhukhovitskiy V., Schur P. Study of interaction of *Staphylococcus aureus* with nanostructured barrier layers based on fluorocarbon films //EC MICROBIOLOGY. 2017. Vol. 6. P. 219-223.

17. Elinson V.M., Shchur P.A. and Silnitskaya O.A. «Multifunctional polymer materials with antifungal activity, modified by fluorocarbon films by methods of ion-plasma technology», IOP Publishing Ltd, Journal of Physics: Conference Series, Vol. 1121 012012, conference 1 doi:10.1088/1742-6596/1121/1/012012.

18. Elinson V.M., Shchur, P.A., Deshevaya E.A., Kravets L.I. Antimicrobial antiadhesive properties of nanostructured fluorocarbon films obtained under transient conditions using two-component gas mixtures //Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2019. Vol. 1313. No. 1. P. 012016 doi: 10.1088/1742-6596/1313/1/012016.

19. Lyamin A.N. et al. Comparative Analysis of Carbon and Fluorocarbon Coatings Obtained by Means of a Low-Frequency Plasma Torch under Atmospheric Pressure //Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2019. Vol. 13. No. 4. P. 619-623.

20. Tyagi A. et al. A critical review of diamond like carbon coating for wear resistance applications //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2019. Vol. 78. P. 107-122.

21. Thomson L.A. et al. Biocompatibility of diamond-like carbon coating //Biomaterials. 1991. Vol. 12. No. 1. P. 37-40.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ
ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПОМОЩИ НЧ-ПЛАЗМОТРОНА
АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ**

**INVESTIGATION OF THE ABSORPTION SPECTRA OF FLUOROCARBON
COATINGS OBTAINED BY USING A LF-PLASMATRON AT ATMOSPHERIC
PRESSURE**

А.В.Шведов / seriousash@yandex.ru, В.М.Елинсон, В.И.Кузькин, В.В.Мурныкина

A.V.Shvedov, V.M.Elinson, V.I.Kuzkin, V.V.Murnykina

Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),
г.Москва

В работе представлены результаты исследования спектров поглощения фторуглеродных покрытий, полученных при помощи низкочастотного плазматрона низкотемпературной плазмы атмосферного давления. Рассмотрены амплитуды пиков поглощения и установлен химический состав покрытий. Определена ширина запрещённой зоны по методу Тауца.

The results of the absorption spectra of fluorocarbon coatings study obtained using a low-frequency plasmatron of a low-temperature atmospheric pressure plasma are presented. The coatings are formed on polyethylene terephthalate substrate. The amplitudes of the absorption peaks are considered and the chemical composition of obtained coatings is established. The greatest influence on the absorption relative to unit was exerted by the plasmatron-substrate distance, which influences the chemical composition of the ionized mixture that forms the coating. The band gap is determined by the Tauz-method.

Ключевые слова: *низкотемпературная плазма, дуговой газовый разряд атмосферного давления, фторуглеродное покрытие, плазменная обработка, спектры поглощения, химический состав.*

Keywords: *low temperature plasma, atmospheric pressure arc discharge, fluorocarbon coating, plasma treatment, absorption spectra, chemical composition.*

ВВЕДЕНИЕ

Исследования и разработки в области модификации перспективных материалов и создания новых призваны ускорить интеграцию изделий опто- и микроэлектроники практически во все сферы народного хозяйства [1 – 3]. Среди перспективных материалов особое место занимают полимеры, обладающие такими качествами как низкая плотность, высокая гибкость, высокая химическая стойкость и высокие диэлектрические характеристики. Однако в результате влияния негативных факторов окружающей среды, таких как высокая влажность и УФ излучение, диэлектрические, механические и оптические свойства полимерных материалов подвергаются существенной деградации, что сказывается на работе оптоэлектронного изделия [4, 5].

Применение низкоэнергетических методов обработки и модификации поверхности материалов всё более востребовано в современной промышленности и науке. К таким методам можно отнести применение низкотемпературной плазмы атмосферного давления. Благодаря отсутствию необходимости создания и поддержания вакуума, а также простоте управления процессами, плазма атмосферного давления нашла своё применение в ряде технологических процессов [6 – 9]. Наиболее привлекательным методом генерации низкотемпературной плазмы является низкочастотный (НЧ) дуговой газовый разряд и

установки на его основе – плазмотроны. Он позволяет производить точечную обработку изделия при помощи подаваемой газовой смеси с минимальными энергетическими затратами, не превышающими 100 Вт [9].

Для защиты различных компонентов обычно используются углеродсодержащие материалы [9, 10]. Формирование фторуглеродного покрытия позволяет добиться повышенной физической и химической стойкости и гидрофобности поверхности [11, 12], а также за счёт свойств самого углерода: возможности формирования компенсированных валентных связей и широким спектром свойств, варьируемых в зависимости от применяемых методов осаждения [13].

Исследование спектров поглощения фторуглеродных покрытий, полученных при помощи НЧ-плазмотрона атмосферного давления является целью настоящей работы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для достижения поставленной цели была разработана экспериментальная установка, состоящая из НЧ-плазмотрона, ЧПУ-основы и газового блока.

Управление установкой осуществлялось через персональный компьютер с установленным программным обеспечением NC-Studio. Осаждение из газовой фазы фторуглеродных покрытий обеспечивается подачей смеси из нескольких потоков газов согласно схеме на рис 1.



Рис. 1. Схема газового блока для формирования фторуглеродных покрытий.

Формирование покрытий производилось при следующих технологических параметрах: расстояние плазмотрон-подложка (15 – 24 мм), время нанесения (10 – 20 с), концентрация C_6H_{12} (2 – 3%). Суммарный поток газов составлял $7,1 \pm 0,1$ л/мин. Частота газового разряда была зафиксирована на значении 113 кГц. Формирование покрытий производилось на подложки из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) для последующего исследования с получением спектров поглощения на спектрофотометре Photolab 6600 (WTW, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследование оптических свойств фторуглеродных покрытий позволяет определить особенности их применения в изделиях оптоэлектроники, таких как диодные излучатели, фоторезисторы или фоточувствительные матрицы. Спектры поглощения способны продемонстрировать влияние технологических параметров осаждения из газовой фазы на химический состав получаемых покрытий.

С целью исключения влияния ПЭТФ на получаемые спектры, была произведена калибровка спектрофотометра по чистому образцу ПЭТФ, который был принят за единицу поглощения, таким образом, все полученные спектры были сформированы относительно единицы в диапазоне длин волн от 190 – 600 нм. Для проведения исследований фиксировался ряд других пиков, где значение поглощения резко изменялось в малом спектральном диапазоне, в состав которых входит углерод. Отрицательные значения поглощения относительно единицы является показателем увеличения пропускания относительно образца чистого ПЭТФ.

На рис. 2 – 4 представлены спектры поглощения фторуглеродных покрытий с различной концентрацией C_6H_{12} при различных расстояниях плазмотрон-подложка, полученных в точечном режиме осаждения из газовой фазы.

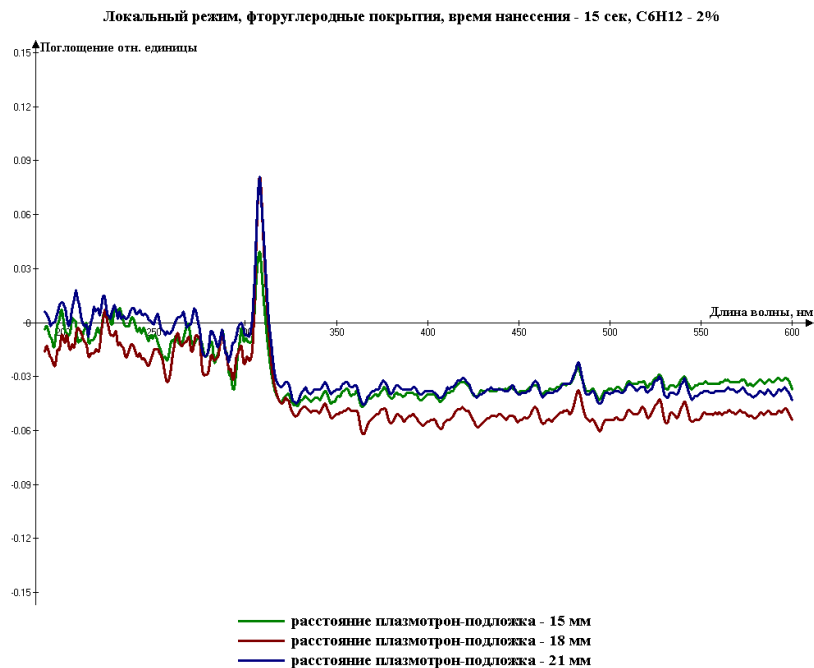


Рис. 2. Спектры поглощения фторуглеродных покрытий в зависимости от расстояния плазмотрон-подложка при концентрации C_6H_{12} – 2%.

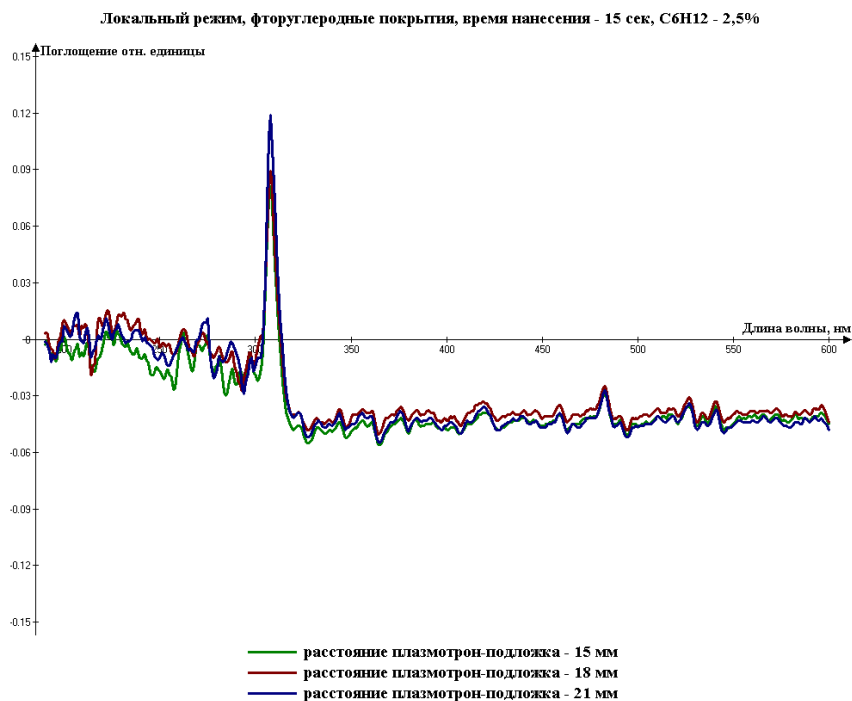


Рис. 3. Спектры поглощения фторуглеродных покрытий в зависимости от расстояния плазмотрон-подложка при концентрации C_6H_{12} – 2,5%.

Кардинальные различия интенсивности поглощения относительно единицы для концентраций C_6H_{12} 2 – 2,5% и 3 – 3,5 % показывают влияние ограниченного энерговклада НЧ-плазмотрона атмосферного давления, где с увеличением частиц плёнообразующего газа уменьшается общая скорость формирования покрытия. Как следствие, покрытия, полученные с большим содержанием C_6H_{12} имеют меньшую толщину и естественным образом имеют более низкий показатель поглощения, который в той или иной степени лучше, чем у чистого ПЭТФ. Одновременно с этим происходит увеличение амплитуды пика поглощения и пиков на длинах волн 217 нм и 223 нм, что соответствует типам связи $C=C-C=C$ и $C\equiv C$. С увеличением концентрации сокращается разница между спектрами, полученные при различных расстояниях плазмотрон-подложка, поскольку увеличивается количество $C-C$ связей на поверхности подложки из ПЭТФ.

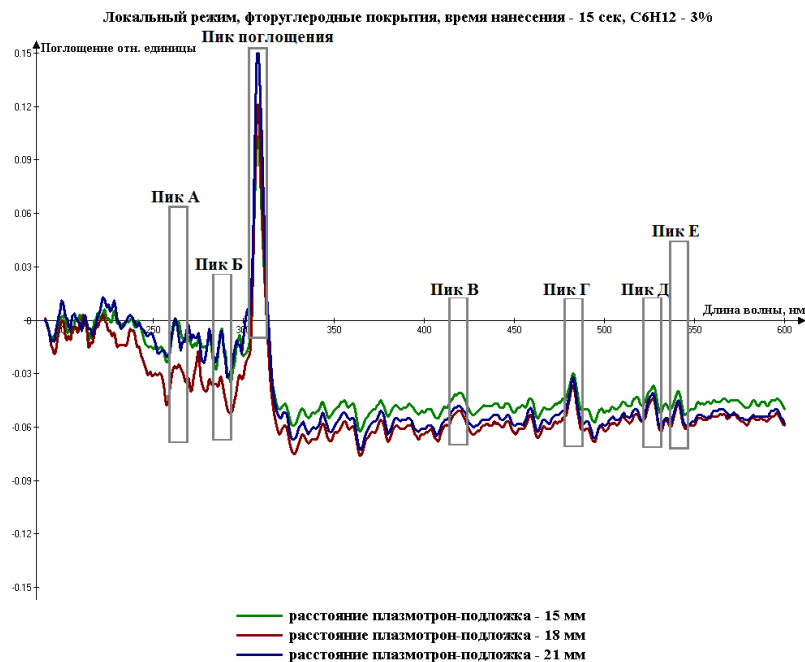


Рис. 4. Спектры поглощения фторуглеродных покрытий в зависимости от расстояния плазмотрон-подложка при концентрации C_6H_{12} – 3%.

На рис. 5 приведённые зависимости пиков спектров поглощения показывают незначительное увеличение поглощения относительно единицы пика поглощения, характеризующий $C-C$ связи, за счёт сокращения других связей в полученном покрытии.

Влияние технологического параметра плазмотрон-подложка во многом оказывает на спектры до длины волны 300 нм (УФ диапазон), как показано на рис. 2 – 5.

Данное влияние обусловлено получением продуктов диссоциации плёнообразующей и транспортной смеси, на которую влияет параметр плазмотрон-подложка, которая связана с концентрацией соединений $C=C$; $C\equiv C$; $C=O$; $C=C-C=C$, имеющие пики в спектральном диапазоне от 160 – 300 нм, а также с наличием неспаренных электронов, которые приводят к появлению дополнительных пиков и изменению крутизны пика поглощения, лежащего в диапазоне 306 – 310 нм. Динамика поглощения относительно единицы у фторуглеродных покрытий связана с применением CF_4 и химической природой фтора, которая после процесса ионизации C_6H_{12} приводит к замещению $C-H$ связей, минимизируя возможность рекомбинации заряженных частиц и продуктов диссоциации с атмосферным воздухом и позволяя снизить влияние окружающей среды на протекающие процессы.

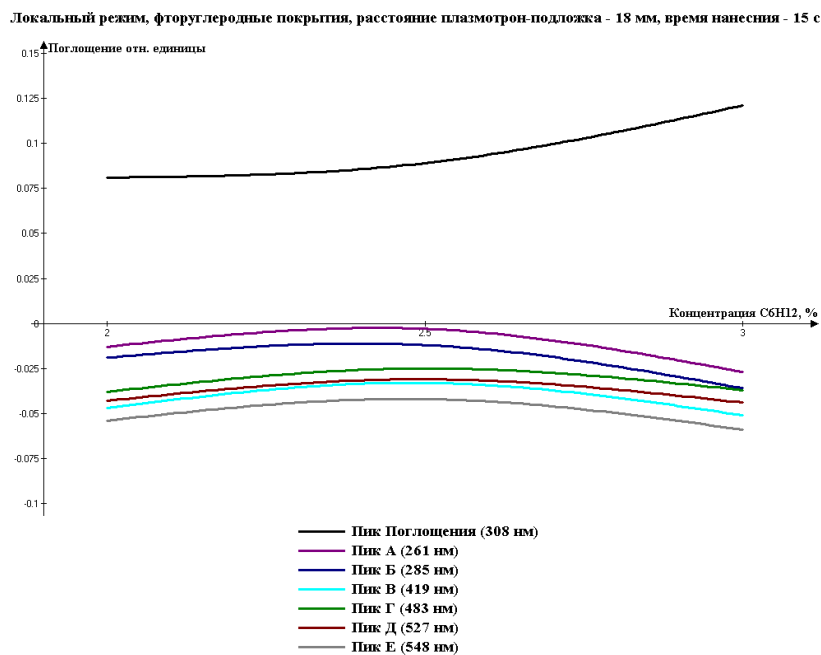


Рис. 5. Зависимость пиков спектров поглощения фторуглеродных покрытий от состава плёнкообразующей смеси

С увеличением расстояния плазматрон-подложка увеличивается количество рекомбинированных заряженных частиц и продуктов диссоциации с атмосферным воздухом, где в первую очередь рекомбинации подвергаются соединения, имеющие более низкий порог ионизации и более низкий заряд. К таким соединениям относятся Н, С-Н, N и NO. С увеличением расстояния плазматрон-подложка увеличивается количество кислородных групп участвующих в рекомбинации ионизированных соединений, преимущественно вступая в связь с С-О и С-Н и выводя их из ионизированного состояния. В то же время соединения С-С и С=С в той или иной степени подвергаются меньшей рекомбинации, что позволяет им достичь подложки для формирования покрытия [15], в результате возможно получение тонких покрытий с увеличенной концентрацией углерода.

Влияние времени нанесения на поглощение относительно единицы заметно в спектральном диапазоне 190 – 300 нм и связано с неоднородностью протекания процессов горения НЧ дугового газового разряда с течением времени. В спектральном диапазоне от 310 – 600 нм характер спектров по времени практически идентичен за счёт свойств фторуглеродных покрытий, в число которых входит повышенное оптическое пропускание [11].

Был произведён расчёт запрещённой зоны по методу Тауца, которая составила в среднем $4,18 \pm 0,04$ эВ. Данная ширина запрещённой зоны соответствует диэлектрическому материалу. Влияние технологических параметров на ширину запрещённой зоны незначительно.

ВЫВОДЫ

В результате проделанной работы было установлено влияние технологических параметров на поглощение относительно контрольного образца ПЭТФ, а также на изменение химического состава получаемых покрытий. В частности, было показано, что расстояние плазматрон-подложка существенно влияет на количество С-С связей, получаемых на подложке. Определено влияние концентрации C₆H₁₂ на относительное поглощение. Установлена ширина запрещённой зоны по методу Тауца, которая в среднем составила в среднем $4,18 \pm 0,04$ эВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цыганов И.К., Колочкин В.В., Талалаев В.Е., Пирютин Н.В., Чебурканов В.Д., «Высокопроизводительный оптико-электронный сканер для оперативного контроля подлинности защитных голограмм на документах» // Тезисы докладов XV международной конференции по голографии и прикладным оптическим технологиям, МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018, с 97–101.
2. Р.Т. Галаяудинов, Н.Ф. Кашапов, Р.Ф. Тагиров, «Модернизация вакуумного оборудования для ионно-плазменного нанесения оптических покрытий» // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий, Казань, 2011, с 184 – 187. ISSN: 2312-2285
3. Павлов П.В., Вольф И.Э., Малов А.Н., «Оптико-электронный комплекс неразрушающего контроля авиационных деталей» // «Crede experto: Транспорт, общество, образование, язык», Московский государственный технический университет гражданской авиации (Москва) eISSN: 2312-1327, 2017, с 60–70.
4. Zainal Arif, Nurdin Ali, Sri Mulyati, Study on Mechanical Properties of Composite Polymeric Foams Reinforced by Bagasse Fibers // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 536 (2019) 012023, IOP Publishing. doi:10.1088/1757-899X/536/1/012023.
5. Laptev, A.B. & Golubev, A.V. & Kireev, D.M. & Nikolaev, E.V.. (2019). To the Question of Biodegradation of Polymeric Materials in Natural Environments (review). Proceedings of VIAM. 100-107. 10.18577/2307-6046-2019-0-9-100-107.
6. Jana Kredl, Juergen F. Kolb, Uta Schnabel, Martin Polak, Klaus-DieterWeltmann, «Deposition of Antimicrobial Copper-Rich Coatings on Polymers by Atmospheric Pressure Jet Plasmas» // Materials 2016, 9, 274; doi:10.3390/ma9040274.
7. P. Rehn, A. Wolkenhauer, M. Bente, S. Forster, W. Viol, «Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure» // Surface and Coatings Technology, Volumes 174–175, September–October 2003, Pages 515–518.
8. А. М. Кутепов, А. Г. Захаров, А. И. Максимов, В. А. Титов, «Плазменное модифицирование текстильных материалов: перспективы и проблемы» // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2002, т. XLVI, № 1, с 103.
9. В.М. Елинсон, А.В. Шведов, Ю.Г. Богданова, Исследование процесса формирования углеродных покрытий, с использованием низкочастотного плазмотрона атмосферного давления в матричном режиме нанесения // Материалы XV-й конференции «Быстрозакалённые материалы и покрытия», М, МАИ, с 217–221.
10. И.П. Суздальев. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов // М.: КомКнига, 2006, 592 с.
11. P. Vinogradov, A. Dinkelmann, A. Fateev and A. Lunk, «Deposition of fluorocarbon polymer films in a dielectric barrier discharge (DBD)» // Surface and Coatings Technology, Volumes 174–175, September–October 2003, P. 509–514. DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00615.
12. V M Elinson, P A Shchur and O A Silnitskaya. «Multifunctional polymer materials with antifungal activity, modified by fluorocarbon films by methods of ion-plasma technology», IOP Publishing Ltd, Journal of Physics: Conference Series, Volume 1121 012012, conference 1 doi :10.1088/1742-6596/1121/1/012012.
13. В. И. Севастьянов, В. Н. Василец, 2008, Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), т. LII, № 3, 72–80.
14. Спектральные методы анализа. Практическое руководство: Учебное пособие / Под ред. В. Ф. Селеменова и В. Н. Семенова. — СПб.: Издательство «Лань», 2014. - 416 с.
15. Степанов Н.Ф., Пупышев В.И. Квантовая механика молекул и квантовая химия Учебное пособие, - М, изд-во МГУ, 1991. - 384 с.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ КОЛЛАГЕНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫЕ В ПЛАЗМЕ ПЛЕНКИ ПОЛИЛАКТИДА

IMMOBILIZATION OF COLLAGEN ON PLASMA MODIFIED POLYLACTIDE FILMS

А.В.Бирдибекова¹, Т.С.Демина^{1,2}, (ORCID: 0000-0003-0271-2231), А.Б.Гильман¹,
Е.В.Истранова², П.С.Тимашев² / aisjlu14@mail.ru

A.V.Birdibekova, T.S.Demina, E.V. Istranova, P.S. Timashev

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

²Институт регенеративной медицины, Первый МГМУ имени И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет), Москва

Исследована эффективность обработки пленок полилактида в плазме пониженного давления для последующей иммобилизации коллагена. Показано, что модифицирование в плазме приводит к травлению, образованию функциональных групп и гидрофилизации поверхности полимерных пленок, и является эффективным подходом к ее активированию перед нанесением биоактивных покрытий из коллагена.

An effect of low-pressure plasma treatment of polylactide films for subsequent immobilization of collagen onto their surface was investigated. It is shown that modification by plasma leads to etching, the formation of functional groups and hydrophilization of the polymer film surface, and it is the effective approach to surface activation prior to the deposition of bioactive collagen coatings.

Ключевые слова: *Иммобилизация покрытия из коллагена, модифицирование в плазме, полилактидная пленка, низкотемпературная плазма пониженного давления.*

Keywords: *immobilization of collagen coating, modification in plasma, polylactide film, low-temperature reduced pressure plasma.*

ВВЕДЕНИЕ

Полилактид является хорошо известным биоразлагаемым синтетическим сложным полиэфиром, который обладает способностью к биодеградации в среде организма, биосовместимостью и хорошими механическими свойствами, что позволяет его применять в медицине в качестве различных материалов для тканевой инженерии и систем доставки лекарств [1–3]. Хотя полилактид и является биосовместимым материалом, но гидрофобности относительная инертность поверхности ограничивают применение материалов на его основе в качестве подложек для адгезии и роста клеток [4]. Следовательно, возникает необходимость в модифицировании или нанесении биоактивных покрытий на поверхность материалов из полилактида. Одним из перспективных подходов к регулированию биосовместимости поверхности материалов из полилактидов является иммобилизация или прививка на них пептидных последовательностей, которые распознаются клеточно-мембранными рецепторами, что приводит к стимуляции прикрепления и пролиферации клеток [5,6].

Для модифицирования поверхности материалов на основе полилактида применяют различные химические или физические методы обработки [7,8]. Использование химических методов воздействия основано на применении химических агентов, которые могут быть цитотоксичны. Среди физических методов модифицирования полимеров одним из наиболее эффективных и экологически чистых является обработка в низкотемпературной плазме. Модифицирование в плазме позволяет не только

целенаправленно регулировать свойства поверхности за счет ее травления, образования функциональных групп, но и активировать ее перед нанесением биопокрытий, на основе белков и полисахаридов, обеспечивая высокую адгезию покрытия к подложке.

В качестве биопокрытий, для повышения биосовместимости материалов из полилактида часто применяют коллаген, который является фибриллярным белком, его молекула содержит три полипептидные цепи, которые образуют уникальную трехспиральную структуру. Преимуществами использования коллагена являются низкий иммуногенный ответ, доступность, изобилие в природе, повышение гемостаза и легкость манипулирования различными формами [9]. Из-за низкой антигенности коллаген используется в качестве структурного компонента многих биополимерных протезов, таких как сердечные клапаны, кровеносные сосуды, препараты для увеличения роста тканей и раневые повязки [10,11].

Целью настоящей работы является исследование влияния обработки в низкотемпературной плазме пленок из полилактида на химическую структуру, морфологию и свойства поверхности, а также оценка возможности нанесения покрытия из коллагена на предварительно активированную в плазме поверхность пленки из полилактида.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пленки из поли(L,L-лактида) (Sigma-Aldrich) получали методом полива на стеклянные чашки Петри его 2% раствора в дихлорметане. Пленки сушили в беспылевом шкафу до полного высыхания. Обработку пленок в низкотемпературной плазме пониженного давления проводили с помощью установки CUTE-1MPR (Корея) в течение 60 сек. при частоте 40 кГц и мощности 50 Вт [12].

Для исследования элементного и химического состава на поверхности материала, применяли рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС). Морфологию поверхности исследовали с помощью сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Поверхностные свойства исходных и обработанных пленок полилактида были охарактеризованы измерениями краевого угла (θ) с помощью прибора Acam-MS01 (Apex Instruments, Индия) с использованием двух испытательных жидкостей (бидистиллированная вода или глицерин). Измерения краевых углов проводились, по крайней мере, в трех экземплярах и представлены как среднее значение ($\pm 1^\circ$) для каждой экспериментальной точки. Работу адгезии (W_a), поверхностную энергию (γ), а также ее полярный (γ_p) и дисперсионный (γ_d) компонент рассчитывали по стандартным уравнениям.

Нанесение покрытия из коллагена на пленку полилактида осуществляли путем инкубирования, предварительно обработанной в плазме пленки полилактида, в 0.25 мас.% растворе коллагена в 3% CH_3COOH в течение 2 ч; далее пленку промывали дистиллированной водой и сушили в беспылевом шкафу. Количественный и качественный анализ эффективности иммобилизации коллагена на пленки полилактида проводили с помощью гравиметрического анализа и флуоресцентной микроскопии образцов после иммобилизации селективных по отношению к белку флуоресцентных меток. Исследование изменения массы пленки из полилактида после нанесения на нее коллагена проводили с помощью лабораторных микровесов WXTS3DU (Mettler Toledo, Switzerland) с точностью до 10^{-6} г, предварительно сняв электростатический заряд с образцов с помощью установки AntiStatic Kit. Флуоресцентное окрашивание коллагенового покрытия проводили с помощью красителя изотиоцианат флуоресцеина (FITC) с боратным буфером (рН 8.4), в который добавили раствор FITC (2мг/мл в диметилсульфоксиде). Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 24 часов в темноте. После тщательной промывки дистиллированной водой окрашенного в FITC покрытия коллагена, проводилось наблюдение эмиссии флуоресцентно окрашенных белков с помощью флуоресцентного микроскопа LeicaDFC7000T (LeicaMicrosystems, Wetzlar, Germany).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Гониометрические измерения показали, что краевой угол смачивания по воде исходной пленки составляет $72^{\circ} \pm 1.4$. После обработки в плазме краевой угол по воде уменьшился до $48^{\circ} \pm 0.9$, а последующая иммобилизация коллагена не привела к существенному изменению смачиваемости поверхности (краевой угол смачивания по воде $47^{\circ} \pm 0.9$). Морфологию поверхностного слоя исходной пленки из полилактида и после ее обработки в плазме исследовали с помощью сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Согласно данным АСМ, модифицирование в плазме приводит к увеличению среднеквадратичной шероховатости поверхности с 0.26 до 2.37 нм. Согласно данным РФЭС, модифицирование в плазме приводит к увеличению соотношения О/С с 0.49 до 0.50 и образованию азотсодержащих групп (0.6 ат. %), которых на поверхности исходной пленки полилактида не наблюдалось.

Иммобилизацию коллагена на обработанную в плазме поверхность пленки из полилактида подтверждали гравиметрически и с помощью флуоресцентной микроскопии. Гравиметрический анализ обработанных в плазме пленок до и после инкубации в коллагене показал увеличение массы образца на 0.037 ± 0.008 мас.%. Тем не менее, адсорбция коллагена наблюдалась и на исходной пленке полилактида. Хотя увеличение веса образца в этом случае было в два раза ниже, чем после предварительной плазменной обработки субстрата полилактида.

В качестве дополнительного качественного анализа использовали флуоресцентную микроскопию покрытых коллагеном образцов после их инкубирования в селективном по отношению к белкам флуоресцентном красителе. Активная эмиссия излучения при 520 нм указывает на наличие флуоресцентного красителя и, соответственно, коллагена на поверхности пленки из полилактида, обработанной в плазме.

ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования влияния воздействия плазмы на поверхность пленки полилактида были оценены следующие параметры: морфология, химическая структура и смачиваемость поверхности.

После обработки в плазме поверхность пленок из полилактида стала более гидрофильной. Изменения в гидрофильно-гидрофобном балансе поверхности после обработки в плазме являются суперпозицией эффектов изменения ее морфологии и химического состава. Увеличение шероховатости поверхности после обработки в плазме связано, вероятно, с ее травлением под действием активных компонентов плазмы. Этот процесс компенсируется имплантацией ионов и, соответственно, изменением химического состава поверхности полилактида. Образование полярных кислород и азотсодержащих групп после обработки в плазме хорошо согласуется с увеличением полярного компонента поверхностной энергии и уменьшением краевого угла смачивания по воде.

Гидрофилизация поверхности и образование дополнительных функциональных групп обеспечивает эффективную иммобилизацию коллагена на поверхность обработанной в плазме пленки из полилактида (рис. 1).

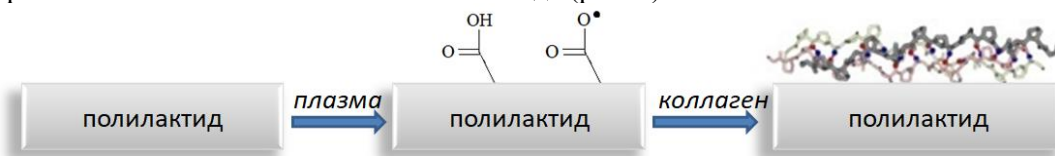


Рис.1. Упрощенная схема нанесения коллагенового покрытия на предварительно обработанную в плазме пленку полилактида.

Исследование иммобилизации покрытия с помощью гравиметрического анализа показало, что увеличение веса образца после иммобилизации коллагена на поверхности пленки из полилактида без предварительной обработки в два раза ниже, чем после

предварительной плазменной обработки. Этот результат подтвердил возможность адсорбции белков на поверхности гидрофобных и инертных материалов, по-видимому, за счет взаимодействий Ван-дер-Ваальса. Исследование поверхности, выполненное, с помощью флуоресцентного микроскопа показало, что все предварительно обработанные в плазме и покрытые коллагеном пленки полилактида демонстрировали эмиссию, исходящую от флуоресцентного красителя, связанного с коллагеном.

ВЫВОДЫ

Исследование влияния низкотемпературной плазмы на пленки из полилактида, показало увеличение шероховатости поверхности, ее гидрофильности, а также образование азотсодержащих групп и увеличение количества кислородсодержащих. На активированную таким образом поверхность пленки полилактида появляется возможность эффективно нанести покрытие из коллагена, что затруднительно в случае немодифицированного полилактида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bergström J.S., Hayman D. An Overview of Mechanical Properties and Material Modeling of Polylactide (PLA) for Medical Applications // *Ann. Biomed. Eng.* - 2016. - Vol. 44 - № 2. - P. 330–340.
2. Vacaras S., Baciut M., Lucaciu O., Dinu C., Baciut G., Crisan L., Hedesiu M., Crisan B., Onisor F., Armencea G., Mitre I., Barbur I., Kretschmer W., Bran S. Understanding the basis of medical use of poly-lactide-based resorbable polymers and composites—a review of the clinical and metabolic impact // *Drug Metab. Rev. Taylor & Francis*, - 2019. - Vol. 51 - № 4. - P. 570–588.
3. Poh P.S.P., Chhaya M.P., Wunner F.M., De-Juan-Pardo E.M., Schilling A.F., Schantz J.T., van Griensven M., Huttmacher D.W. Polylactides in additive biomanufacturing // *Adv. Drug Deliv. Rev. Elsevier B.V.*, - 2016. - Vol. 107. - P. 228–246.
4. Demina T., Zaytseva-Zotova D., Yablokov M., Gilman A., Akopova T., Markvicheva E., Zelenetskii A. DC discharge plasma modification of chitosan/gelatin/PLLA films: Surface properties, chemical structure and cell affinity // *Surf. Coatings Technol.* - 2012. - Vol. 207. - P. 508–516.
5. Onak G., Şen M., Horzum N., Ercan U.K., Yaralı Z.B., Garipcan B., Karaman O. Aspartic and Glutamic Acid Templated Peptides Conjugation on Plasma Modified Nanofibers for Osteogenic Differentiation of Human Mesenchymal Stem Cells: A Comparative Study // *Sci. Rep.* - 2018. - Vol. 8 - № 1. - P. 1–15.
6. Shved Y.A., Kukhareva L.B., Zorin I.M., Blinova M.I., Bilibin A.Y., Pinaev G.P. Interaction of cultured skin cells with the polylactide matrix covered with different collagen structural isoforms // *Cell tissue biol.* - 2007. - Vol. 1 - № 1. - P. 89–95.
7. Moraczewski K., Rytlewski P., Malinowski R., Zenkiewicz M. Comparison of some effects of modification of a polylactide surface layer by chemical, plasma, and laser methods // *Appl. Surf. Sci.* - 2015. - Vol. 346. - P. 11–17.
8. Demina T.S., Gilman A.B., Zelenetskii A.N. Application of high-energy chemistry methods to the modification of the structure and properties of polylactide (a review) // *High Energy Chem.* - 2017. - Vol. 51 - № 4. - P. 302–314.
9. Bellini D., Cencetti C., Sacchetta A.C., Battista A.M., Martinelli A., Mazzucco L., Scotto D'Abusco A., Matricardi P. PLA-grafting of collagen chains leading to a biomaterial with mechanical performances useful in tendon regeneration // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater. Elsevier*, - 2016. - Vol. 64. - P. 151–160.
10. Liu Y., Lu T., Zhang Y., Qiao Y., Xi J., Wang Q. Collagen-conjugated tracheal prosthesis tested in dogs without omental wrapping and silicone stenting // *Interact. Cardiovasc. Thorac. Surg.* - 2016. - Vol. 23 - № 5. - P. 710–715.
11. Lin Z., Wu T., Wang W., Li B., Wang M., Chen L., Xia H., Zhang T. Biofunctions of

antimicrobial peptide-conjugated alginate/hyaluronic acid/collagen wound dressings promote wound healing of a mixed-bacteria-infected wound // Int. J. Biol. Macromol. Elsevier B.V., - 2019. - Vol. 140. - P. 330–342.

12. Demina T.S., Piskarev M.S., Shpichka A.I., Gilman A.B., Timashev P.S. Wettability and aging of polylactide films as a function of AC-discharge plasma treatment conditions // J. Phys. Conf. Ser. - 2020. - Vol. 1492 - № 1. - P. 012001.

СЕКЦИЯ 7. ЭМИССИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ИСТОЧНИКИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ПРИБОРАХ И УСТРОЙСТВАХ

НАНОПОРОШОК НИКЕЛЯ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ АКТИВАТОР ОКСИДНО-НИКЕЛЕВЫХ КАТОДОВ

NICKEL NANOPOWDER AS THE EFFECTIVE ACTIVATOR OF THE NICKEL-OXIDE CATHODES

В.И.Капустин², И.П.Ли¹, Н.Е.Леденцова¹, Н.Е.Кожевникова¹, А.С.Серпичев² /
ork@pluton.msk.ru, kapustin@mirea.ru

V.I.Kapustin, I.P.Li, N.E.Ledentsova, N.E.Kozhevnikova, A.S.Serpichev

¹АО «Плутон», г.Москва

²МИРЭА-Российский технологический университет, г.Москва

С использованием методов электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) и характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ) установлено, что нанопорошок никеля в составе оксидно-никелевых катодов эффективно разлагает тройные карбонаты бария-кальция-стронция с формированием кристаллитов оксида бария, при этом также эффективно формирует в них кислородные вакансии, определяющие эмиссионные свойства кристаллитов.

Using of methods of electronic spectroscopy for a chemical analysis and characteristic losses of electron energy it was found that nanopowder of nickel as a part of oxide-nickel cathodes effectively decomposes threefold carbonates of barium-calcium-strontium with formation of crystal grains of barium oxide, and also effectively forms oxygen vacancies in them, which determine the emission properties of crystal grains.

Ключевые слова: оксидно-никелевый катод, нанопорошок никеля, тройной карбонат бария-кальция-стронция, кристаллиты оксида бария.

Keywords: oxide-nickelcathode, nickel nanopowder, threefold carbonates of barium-calcium-strontium, crystal grains of barium oxide.

Основным эмиссионно-активным компонентом большинства материалов катодов СВЧ приборов являются кристаллиты ВаО, которые формируются в материале на этапе изготовления и термического активирования катода. Эмиссионные свойства чистых кристаллитов ВаО определяются кислородными вакансиями, формирующими на поверхности оксида поверхностные состояния акцепторного типа, которые приводят к искривлению энергетических зон у поверхности оксида вверх [1]. При этом в различных типах катодов концентрация вакансий в кристаллитах ВаО после изготовления катода лежит в интервале $2\cdot 6\cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ и достигает величины $3\cdot 5\cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ после активирования катода [2-3]. Целью работы является экспериментальное исследование влияния нанопорошка никеля в составе оксидно-никелевых катодов на процессы формирования кристаллитов оксида бария и концентрацию кислородных вакансий в кристаллитах.

Образец для исследований в виде таблетки диаметром 7,6 мм и толщиной 1 мм получен прессованием и спеканием 90% вес. ВаСО₃ и 10% вес. нанопорошка никеля со средним размером частиц 90 нм в вакууме при температуре 1200°С в течение 2 часов. На

рис. 1 в качестве примера приведена структура 3d5 электронного уровня бария в карбонате бария после спекания, полученная методом ЭСХА. На этом же рисунке приведено разбиение уровней на гауссовы пики.

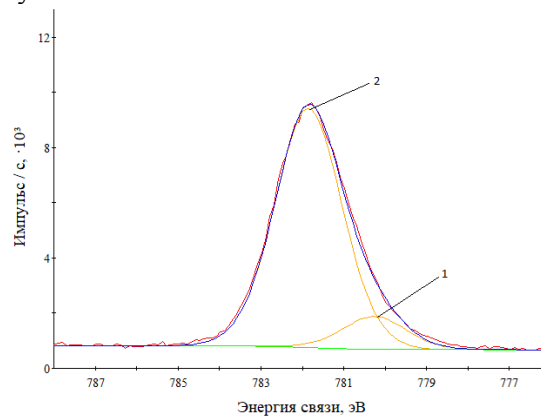


Рис. 1. Электронный спектр бария в образце BaCO₃ + 0,1Ni (нано).

В таблице 1 приведена расшифровка данных электронных состояний бария в исследуемом катодном материале.

Таблица 1

Расшифровка электронного спектра бария в образце BaCO₃ + 0,1Ni (нано)

| № пика | Энергия пика, эВ | Интенсивность пика, импульс/с | Ширина пика, эВ | Барий в соединении |
|--------|------------------|-------------------------------|-----------------|--|
| 1 | 780.26 | 1189.15 | 1.86 | Ba _(1-y) O _(1-x) Ni _y |
| 2 | 781.85 | 8658.39 | 1.97 | BaO _(1-x) |

Чувствительности метода ЭСХА оказалось недостаточно для регистрации кристаллитов оксида бария, содержащих кислородные вакансии и растворенные в указанных кристаллитах атомы легированного элемента. Для их селективной регистрации был использован метод спектроскопии характеристических потерь энергии электронов.

Так как нестехиометричный оксид бария, содержащий кислородные вакансии, является полупроводником донорного типа, а остальные оксидные фазы в материале — диэлектрики, характеристические потери электронов в катодном материале обусловлены возбуждением объемных и поверхностных плазмонов в оксиде бария, энергии которых, соответственно, ΔE_{об} и ΔE_{пов} определяются выражениями

$$\Delta E_{об} = \sqrt{\frac{e^{*2} \hbar^2 N_{об}}{\varepsilon \varepsilon_0 m^*}} \quad (1)$$

$$\Delta E_{пов} = \sqrt{\frac{e^{*2} \hbar^2 N_{пов}}{2 \varepsilon \varepsilon_0 m^*}} \quad (2)$$

где e* — эффективный заряд кислородной вакансии, m* — эффективная масса электронов кислородных вакансий, ħ — постоянная Планка, ε₀ — диэлектрическая постоянная, ε = 3.6 — высокочастотная диэлектрическая проницаемость оксида бария, N_{об} — объемная концентрация кислородных вакансий, N_{пов} — поверхностная концентрация кислородных вакансий [3].

Таким образом, полные потери ΔE на возбуждение плазменных колебаний можно представить в виде

$$\Delta E = n_1 E_{об} + n_2 E_{пов} \quad (3)$$

где n₁ и n₂ — целые числа.

На рис. 2 приведен спектр упруго отраженных электронов $N(E)$ для данного образца при энергии первичных электронов 1000 эВ, а на рис. 3 – спектр после дифференцирования для повышения чувствительности к характеристическим потерям. На спектре рис. 3 выделены гауссовы пики конкретных характеристических потерь энергии электронов.

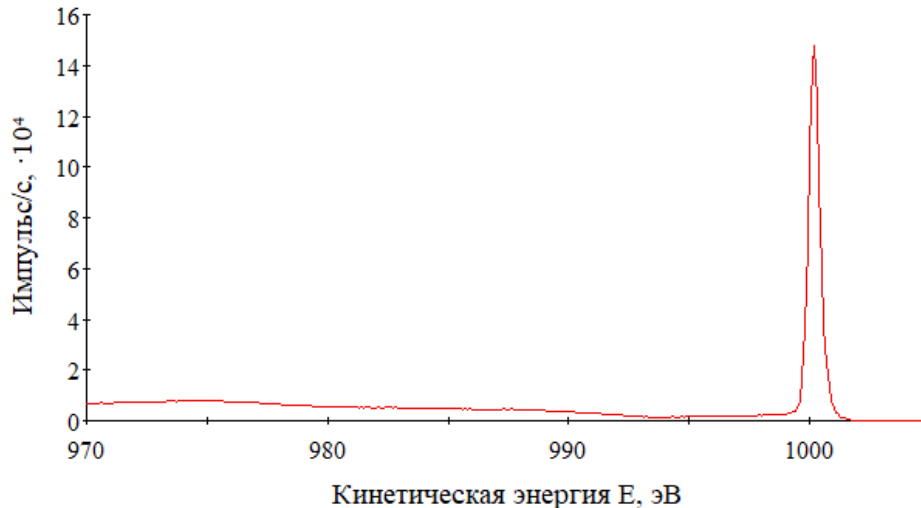


Рис. 2. Распределение по энергии вторичных электронов вблизи пика упруго отраженных электронов.

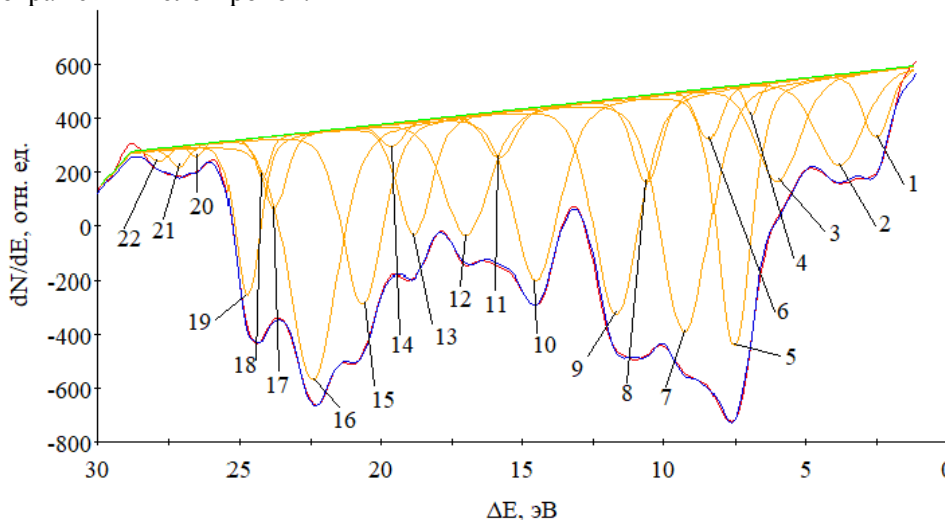


Рис. 3. Первая производная графика характеристических потерь образца $\text{BaCO}_3 + 0,1\text{Ni}$ (нано).

В таблице 2 приведена схема расшифровки рядов пиков, представленных на рис. 3.

Таблица 2

Схема расшифровки пиков характеристических потерь

| № пика | ΔE , эВ | Ширина, эВ | Ряд | | | | | |
|--------|-----------------|------------|----------------------|-------------------|--------------------------------------|--|-------------------|---|
| | | | $\text{BaO}_{(1-x)}$ | | | $\text{Ba}_{(1-y)}\text{O}_{(1-x)}\text{Ni}_y$ | | |
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 0 | 0 | 0 | $0E_{\text{пов1}}$ | $0E_{\text{об1}}$ | | $0E_{\text{пов2}}$ | $0E_{\text{об2}}$ | |
| 1 | 2.50 | 1.14 | $1E_{\text{пов1}}$ | | | | | |
| 2 | 3.79 | 1.98 | | $1E_{\text{об1}}$ | $0E_{\text{пов1}} + 1E_{\text{об1}}$ | | | |
| 3 | 5.99 | 1.82 | $2E_{\text{пов1}}$ | | | | | |
| 4 | 6.89 | 0.54 | | | $1E_{\text{пов1}} + 1E_{\text{об1}}$ | $1E_{\text{пов2}}$ | | |

| | | | | | | | | |
|----|-------|------|--|-------------------|--|--------------------|-------------------|--|
| 5 | 7.52 | 1.38 | 3E _{пов1} | 2E _{об1} | | | | |
| 6 | 8.40 | 0.94 | Вне рядов 1-6: 2E_{пов1} + 1E_{об1} | | | | | |
| 7 | 9.24 | 1.98 | | | 2E _{пов1} + 1E _{об1} | | 1E _{об2} | 0E _{пов2} + 1E _{об2} |
| 8 | 10.58 | 1.20 | 4E _{пов1} | | | | | |
| 9 | 11.66 | 1.89 | | 3E _{об1} | 3E _{пов1} + 1E _{об1} | | | |
| 10 | 14.50 | 1.92 | 5E _{пов1} | | 4E _{пов1} + 1E _{об1} | 2E _{пов2} | | |
| 11 | 15.79 | 1.24 | | 4E _{об1} | | | | |
| 12 | 16.97 | 1.88 | 6E _{пов1} | | 5E _{пов1} + 1E _{об1} | | | 1E _{пов2} + 1E _{об2} |
| 13 | 18.82 | 1.38 | | 5E _{об1} | 6E _{пов1} + 1E _{об1} | | 2E _{об2} | |
| 14 | 19.63 | 0.94 | 7E _{пов1} | | | | | |
| 15 | 20.65 | 1.68 | | | 7E _{пов1} + 1E _{об1} | 3E _{пов2} | | |
| 16 | 22.40 | 1.99 | 8E _{пов1} | 6E _{об1} | | | | 2E _{пов2} + 1E _{об2} |
| 17 | 23.82 | 0.96 | | | 8E _{пов1} + 1E _{об1} | | | |
| 18 | 24.20 | 0.60 | Вне рядов 1-6: 2E_{пов2} + 1E_{об2} | | | | | |
| 19 | 24.71 | 1.01 | 9E _{пов1} | | | | | |
| 20 | 26.51 | 0.50 | | 7E _{об1} | 9E _{пов1} + 1E _{об1} | | | |
| 21 | 27.10 | 0.76 | | | | 4E _{пов2} | | |
| 22 | 27.80 | 0.76 | 10E _{пов1} | | | | 3E _{об2} | |

Пики таблицы 2 хорошо описываются шестью рядами в соответствии с соотношением (3) в виде линейных зависимостей, как показано на рис. 4. В таблице 3 приведена схема идентификации рядов характеристических потерь, которые хорошо описываются соотношением (3).

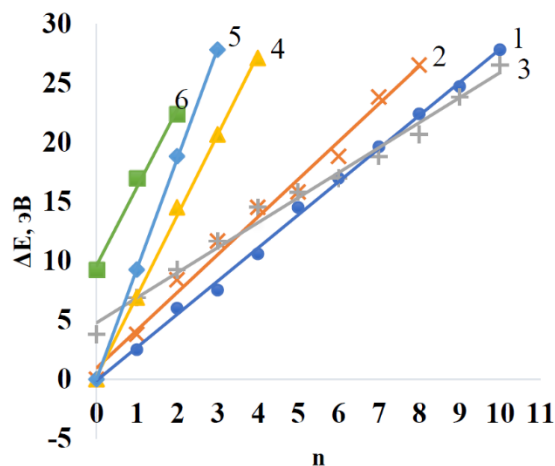


Рис. 4. Ряды пиков характеристических потерь энергии электронов.

Таблица 3

Схема идентификации рядов ХПЭЭ пиков на рис. 4

| № ряда | Уравнение ряда | E _{пов} , эВ | E _{об} , эВ | $\overline{E}_{пов}$, эВ | $\overline{E}_{об}$, эВ |
|--------|---|-----------------------|----------------------|---------------------------|--------------------------|
| 1 | $\Delta E = E_{пов1} \cdot n$ | 2,78 | | 2,65 | 3,87 |
| 2 | $\Delta E = E_{об1} \cdot n$ | | 3,79 | | |
| 3 | $\Delta E = E_{пов1} \cdot n + E_{об1}$ | 2,52 | 3,95 | 6,68 | 9,50 |
| 4 | $\Delta E = E_{пов2} \cdot n$ | 6,78 | | | |
| 5 | $\Delta E = E_{об2} \cdot n$ | | 9,27 | | |
| 6 | $\Delta E = E_{пов2} \cdot n + E_{об2}$ | 6,58 | 9,62 | | |

В таблице 4 приведены сводные данные по параметрам характеристических потерь энергии электронов, а также рассчитанные с использованием соотношений (1) и (2)

значения объемной и поверхностной концентрации кислородных вакансий в различных фазах оксида бария.

Таблица 4

Параметры характеристических потерь в катодных материалах

| № фазы | Фазовый состав | Параметр | | | | |
|--------|---------------------------|----------------|---------------|----------------------|----------------------|------------------|
| | | $E_{пов}$, эВ | $E_{об}$, эВ | $N_{пов}$, M^{-3} | $N_{об}$, M^{-3} | $N_{пов}/N_{об}$ |
| 1 | $BaO_{(1-x)}$ | 2,65 | 3,87 | $8,90 \cdot 10^{24}$ | $9,48 \cdot 10^{24}$ | 0,94 |
| 2 | $Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}Ni_y$ | 6,68 | 9,50 | $3,49 \cdot 10^{25}$ | $3,53 \cdot 10^{25}$ | 0,98 |

Таким образом, результаты исследований позволяют сделать следующие заключения:

- при введении в катодный материал нанопорошка никеля в результате отжига, помимо фазы $BaO_{(1-x)}$, формируется и фаза $Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}Ni_y$, то есть кристаллиты оксида бария, содержащие кислородные вакансии и растворенные примесные атомы никеля. Отметим, что при отжиге образца карбоната бария с порошком никеля с размерами частиц 20-30 мкм чувствительности аппаратуры недостаточно для регистрации фазы $Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}Ni_y$.
- в результате отжига композиции из карбоната бария с нанопорошком никеля в фазе $Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}Ni_y$ концентрация кислородных вакансий примерно в 4 раза выше, чем в фазе $BaO_{(1-x)}$. А это и означает, что нанопорошок никеля является эффективным активатором кристаллитов оксида бария.
- применение нанопорошка никеля, диспергированного в оксидно-никелевом катоде, позволяет обеспечить равномерное активирование объема катодного материала и одновременно снизить время активирования катода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Капустин В.И. // Перспективные материалы. 2000. № 2. С. 5–17.
2. Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В., Ю.Ю. Лебединский, А.В. Заблоцкий // ЖТФ. 2017. Том 87, вып. 1. С. 105-115.
3. Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В., Москаленко С.О., Буш А.А., Лебединский Ю.Ю. // ЖТФ. 2019. Том 89, вып. 5. С. 771-780.
4. Капустин В.И., Ли И.П., Петров В.С., Леденцова Н.Е., Турбина А.В. // Электронная техника. Сер. 1, СВЧ-техника. 2016. Вып. 1(528). С. 8-18.

**ТЕОРИЯ, ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКОХИМИЯ МАТЕРИАЛОВ
КАТОДОВ СВЧ ПРИБОРОВ (ПРЕЗЕНТАЦИЯ МОНОГРАФИИ)**

**THE THEORY, ELECTRON STRUCTURE AND PHYSICAL-CHEMISTRY OF THE
MICROWAVE DEVICE CATHODE MATERIALS (PRESENTATION OF THE
MONOGRAPH)**

В.И. Капустин², И.П. Ли¹ / ork@pluton.msk.ru, kapustin@mirea.ru

V.I. Kapustin, I.P. Li

¹АО «Плутон», г.Москва

²МИРЭА-Российский технологический университет, г.Москва

В книге изложены вопросы теории, электронной структуры и физикохимии материалов катодов электровакуумных СВЧ приборов. Изложена кинетическая теория материалов катодов на основе металлической и оксидной фаз, аналитические методы исследования катодов, методы исследования их эмиссионных свойств. Детально рассмотрены вопросы теории и физикохимии оксидно-никелевых, металлопористых, металлосплавных и оксидно-иттриевых катодов, в том числе катодов для магнетронов с холодным запуском.

The book deals with with the theory, electronic structure and physicochemical properties of cathode materials for electronic vacuum microwave devices. It consists the kinetic theory of metal-oxide cathode materials based on the theory of rate processes, analytical cathode study methods and cathode electron emission study methods. It consists also the detailed experimental results of oxide-nickel, dispenser, metal alloy and oxide-yttrium cathodes investigations including the cathodes for cold-start magnetrons.

В 2020 году в издательстве «ИНФРА-М» вышла монография Капустина В.И., Ли И.П. Теория, электронная структура и физикохимия материалов катодов СВЧ приборов. М.: ИНФРА-М. – 2020. – 370 с. Монография (рис. 1) переведена и готовится к изданию в Англии и в США.



Рис. 1. Обложка монографии.

Начиная с 70-х годов прошлого века, в связи с интенсивным развитием мощной вакуумной электроники СВЧ диапазона длин волн, резко возросло число

фундаментальных и прикладных исследований, направленных на создание новых высокоэффективных катодных материалов, развитие теории катодов на основе оксидов, разработку методик контроля их качества и прогнозирования долговечности. Развитию указанных направлений способствовало широкое внедрение в исследовательскую практику новых методов анализа материалов: электронной Оже-спектроскопии, электронной спектроскопии для химического анализа, ионной спектроскопии, рентгено-электронного микроанализа, масс-спектрометрии и т.д.

В большинстве электровакуумных приборов СВЧ диапазона длин волн, созданных в 60-70-е годы, электронные пучки формировались с помощью оксидного катода, устойчиво работающего в течение десятков тысяч часов при плотностях тока до 0,1-0,15 А/см². Однако развитие систем спутниковой связи, а также систем приема спутниковой информации на антенны индивидуального пользования потребовало увеличения плотности электронного пучка до 0,3-0,8 А/см² [1-5]. Кроме того, развитие мощных электровакуумных приборов миллиметрового диапазона длин волн, а также задачи создания мощных радиолокационных систем выявили необходимость разработки катодных материалов, обеспечивающих формирование электронных пучков с плотностью тока в десятки ампер с квадратного сантиметра [6-7]. Однако существовавшие методы разработки катодных материалов и технологий их производства в [5] образно сравнивались с «набором рецептов поваренной книги».

В настоящее время при производстве электровакуумных приборов СВЧ диапазона длин волн на многих предприятиях электронной промышленности применяют металлопористые катоды на основе вольфрамовой губки, пропитанной алюминатом бария – кальция состава 2,5BaO·0,4CaO·Al₂O₃. Плотность тока термоэмиссии такого катода при температуре 1050–1100°С составляет 10–15 А/см² [8-10].

В литературе имеется множество публикаций о свойствах так называемых скандатных катодов [11-12], содержащих в своем составе скандий в виде оксида или интерметаллида скандия, и которые при той же температуре, что и металлопористые катоды, обеспечивают получение на серийных катодах плотность тока до 50 А/см², а в «рекордных» случаях – до 400 А/см². Такие характеристики скандатных катодов открывают возможности создания принципиально новых типов электровакуумных СВЧ приборов, а также повышения параметров существующих типов приборов. Типичный скандатный катод имеет следующий состав: губка – вольфрам, содержащий 4-5% Sc₂O₃; пропитка - алюминат состава 3BaO·0,5CaO·Al₂O₃; покрытие – напыление ионно-плазменным или лазерным методом слоя W+4-5%Sc₂O₃. Стандартные металлопористые катоды для повышения термоэлектронной эмиссии часто покрывают пленкой осмия, в то время как в случае со скандатным катодом такая пленка ухудшает эмиссионные свойства катода.

В общем случае современный катодный материал для мощного электровакуумного прибора представляет собой композит на основе тугоплавкого металла (вольфрам, тантал), оксида бария (среднетемпературные катоды) [8-10] или оксида иттрия (высокотемпературные катоды) [13-16]. Как правило, катодный материал содержит ряд дополнительных компонентов: оксидов (стронция, кальция, алюминия, вольфрама, скандия и т.д.) в виде второй фазы или в составе сложного оксида, а также металлов (осмия, рения, родия, иридия и т.д.) в виде интерметаллического соединения или пленки на поверхности катода. Материалы указанных типов служат основой при создании высокоэффективных металлокерамических, металлопористых и синтерированных катодов.

В результате лабораторных исследований, стендовых и приборных испытаний экспериментально выявлено влияние многих из указанных дополнительных компонентов на эмиссионные свойства катодных материалов и на эмиссионную долговечность катодов в статическом и импульсном режимах работы приборов. Найдены и оптимизированы составы и технологии производства ряда высокоэффективных катодных материалов для электровакуумных приборов различных типов: магнетронных усилителей и генераторов,

клинтронов, ЛБВ и т.д.

По результатам исследований катодных материалов издан ряд монографий и обзорных статей, в которых приведены обширные сведения о составах и свойствах катодов, технологии их изготовления, оптимальных режимах применения в приборах [17-23]. В то же время задача совершенствования материалов катодов для существующих и вновь разрабатываемых приборов упирается в отсутствие адекватных теоретических представлений о физике и физикохимии катодных материалов на основе оксидов, в частности, в отсутствие научных представлений о физикохимии влияния компонентов катодов, отличающихся от упоминавшихся выше «рецептов поваренной книги», на эмиссионные свойства катодных материалов. На развитие указанных представлений и направлена данная монография.

Первая глава монографии посвящена теории электронной эмиссии простых оксидов. Рассмотрены основные аспекты адсорбционной и полупроводниковой модели электронной эмиссии простых оксидов и предложена модель электронной структуры простого оксида, относящегося к классу ионных кристаллов с широкой запрещенной зоной. Приведены основные положения теории абсолютных скоростей реакций, методы которой использованы авторами данной монографии при построении теории электронной эмиссии катодных материалов – термоэлектронной эмиссии и вторично-электронной эмиссии.

Во второй главе монографии изложена кинетическая теория многокомпонентных катодных материалов. На основе предлагаемой модели структуры таких катодных материалов рассмотрены вопросы термического и электронно-стимулированного испарения компонентов материалов, испарения компонентов под действием электрического поля, твердофазное взаимодействие в катодных материалах, взаимодействие материалов с газовой фазой. Предложено кинетическое уравнение, описывающее изменение концентрации кислородных вакансий в оксидной фазе катодных материалов, на основе которого рассмотрена кинетика изменения термоэмиссионных и вторично-эмиссионных свойств материалов, содержащих оксидную фазу.

В третьей главе монографии описаны аналитические методы исследований катодных материалов – исследования электронной структуры оксидной фазы катодных материалов, концентрации кислородных вакансий в оксидной фазе материалов, кинетики межфазного взаимодействия в катодных материалах, размеров и кристаллографической ориентации нанокристаллитов в компонентах катодных материалов.

В четвертой главе изложены новые методики исследования эмиссионных свойств катодных материалов, позволяющие определять не только традиционные эмиссионные параметры материалов, но и параметры неоднородности эмиссии и изменения этих параметров в процессе воздействия на материал внешними факторами – температурой, электрическим полем.

Пятая глава посвящена оксидно-никелевым катодам. Приведены диаграммы состояния системы, кратко рассмотрены типовые технологии изготовления катодов такого типа. Приведены результаты исследования электронной структуры оксидно-никелевых катодов, в частности, показан механизм влияния микропримесей никеля, кальция, стронция на электронную структуру оксида бария. Приведены результаты исследования параметров неоднородности эмиссионных свойств катодов. Рассмотрены вопросы физикохимии работы таких катодов.

Шестая глава посвящена металлопористым, в том числе скандатным катодам. Приведены диаграммы состояния компонентов катодов таких типов, кратко рассмотрены вопросы типовых технологий катодов. Приведены результаты исследования электронной структуры металлопористых и скандатных катодов, по результатам которых сформулирована теоретическая модель влияния микролегирования на эмиссионные свойства оксида бария. Рассмотрены вопросы неоднородности эмиссионных свойств металлопористых катодов и физикохимии катодов такого типа.

Седьмая глава посвящена вопросам физикохимии эмиссионных свойств сплавов,

включая сплавы тугоплавких металлов и сплавы с участием элементов I-III групп Периодической системы, склонные к формированию в них на этапе термической обработки дополнительных оксидных фаз, эмиссионные свойства которых резко отличаются от свойств чисто металлических материалов.

Восьмая глава посвящена важнейшему типу металлосплавных катодов – палладий-бариевым катодам, которые нашли широкое применение во многих типах магнетронных усилителей и генераторов, в том числе в магнетронах с мгновенным временем готовности. Данный класс материалов рассмотрен с физико-химических позиций в отличие от традиционного «пленочного» подхода к механизму работы таких катодных материалов.

В девятой главе изложены физико-химические представления о механизме работы, электронной структуре и физикохимии высокотемпературных катодов на основе оксида иттрия и тугоплавких металлов – вольфрама и тантала.

Конечной целью всех исследований в области катодных материалов является разработка технологии материалов, обеспечивающей требуемые значения их эмиссионных свойств и долговечности в приборах. Однако до настоящего времени процесс разработки технологий является во многом эмпирическим, основанным на практическом опыте инженеров-технологов. Поэтому основной целью при написании данной монографии являлось создание научных основ, в рамках которых разработка технологий катодных материалов подразумевает ответ на следующие вопросы:

- какой структурой, в том числе электронной структурой, должен обладать катодный материал, чтобы он мог обеспечить требуемые эмиссионные параметры катода;
- какая технология может обеспечить формирование такой структуры катодного материала;
- какие физико-химические процессы в материале катода в процессе его изготовления и срока службы могут обеспечить стабильность структуры катодного материала и, соответственно, стабильность термоэмиссионных и вторично-эмиссионных свойств катода;
- какой исходный фазовый состав должен иметь катодный материал, чтобы он мог обеспечить протекание упомянутых выше физико-химических процессов в катодном материале.

ЛИТЕРАТУРА

1. Развитие катодов ЭВП СВЧ в США. Информация // Электронная техника. Сер. 1: Электроника СВЧ. - 1979, Вып. 3. - С. 114-120.
2. Оценка надежности ЛБВ, испытания на срок службы и опыт космических полетов // Экспресс-информация. Сер. Электроника. - 16.05.1979, №18. - Реф. 110. - С. 108.
3. Страус Р., Бреттинг Й., Метивье Р. Лампы бегущей волны для спутниковой связи. // ТИИЭР. - 1977, т. 65, №3. - С. 123-142.
4. Bretting J. Stand der Technik von Satelliten Wanderfeld drohren fur neue Nachrichten Systeme // Funk-Technik. - 1978, 33 J., №1. - S. F8cE9.
5. Kaisel S.F. Microwave Tube Technology Review. // Microwave J. - 1977, v. 20, № 7. - p. 23-28.
6. Harman W. Design of PPM Focused High Efficiency Space TWT's at Millimeter Wavelengths // IEDM. – Washington. – 1976. - P. 377-284.
7. Горбачевская З.М. Состояние и тенденции развития зарубежных ЛБВ // Обзоры по электронной технике, Сер. Электроника. - 1978, Вып. 4. - 30 с.
8. Дюбуа Б.Ч., Поливникова О.В. О некоторых особенностях и проблемах современных эффективных катодов // Электронная техника. Сер. 1: СВЧ-техника. - 2013. Вып. 4(519). - С. 187-190.
9. Дюбуа Б.Ч., Култашев О.К., Поливникова О.В. Эмиссионная электроника, нанотехнология, синергетика (к истории идей в катодной технологии) // Электронная техника. Сер. 1: СВЧ-техника. - 2008. Вып. 4 (497). - С. 3-22.

10. Дюбуа Б.Ч., Королев А.Н. Современные эффективные катоды (К истории их создания на ФГУП «НПП «Исток») // Электронная техника. Сер. 1: СВЧ-техника. 2011.- Вып. 1(509). - С. 5-25.
11. Schoenbeck Laura // In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Master of Science in Materials Science and Engineering. USA. Georgia Institute of Technology, February 2005. 118 p.
12. Gartner G., Geintter P., Ritz A. Emission properties of top-layer scandate cathodes prepared by LAD // Appl. Surf. Sci. - 1997. No 111. - P. 11-17.
13. Дюбуа Б.Ч. Современные эффективные катоды // Электронная техника. Сер.1: СВЧ-техника. - 1995, №1. - С. 93-102.
14. Марин В.П., Клименко А.Н., Меньшенин Ю.В. Исследование химических процессов, протекающих в эффективных вторично-эмиссионных эмиттерах на основе $Y_2O_3 - Al_2O_3 - W$ // Электронная техника. Сер. 6: Материалы. - 1982, №3. - С.66-73.
15. Марин В.П. Исследование металлокерамических катодов на основе $Y_2O_3 - Al_2O_3 - W$ // Электронная промышленность. - 1982, Вып.10-11. - С. 128-129.
16. Korzhavui A.P. Advanced metallic materials for vacuum devices // J. Adv. Mat. -1994, v.1, №3. - P. 46-53.
17. Никонов Б.П. Оксидный катод. М.: Энергия. – 1979. - 240 с.
18. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. М.: Наука. -1966. - 564 с.
19. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов // Справочник. Киев, Наукова думка. – 1981. - 340 с.
20. Мойжес Б.Я. Физические процессы в оксидном катоде. М.: Наука. – 1968. – 480 с.
21. Кудинцева Г.А., Мельников А.И., Морозов А.В., Никонов Б.П. Термоэлектронные катоды. М.: Энергия. – 1966. - 368 с.
22. Козлов В.И., Технология и свойства металлопористых катодов для СВЧ приборов // Обзоры по электронной технике. Сер. Электроника СВЧ. - 1980, Вып. 6(709). - 65 с.
23. Zalm P. Thermionic cathodes // Adv. In Electronics and El. Phys. Acad. Press, N.Y.- Lon. - 1968, v. 25. - P. 211-272.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА МАГНЕТРОНОВ В КОРОТКОВОЛНОВОЙ ЧАСТИ МИЛЛИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА ДЛИН ВОЛН

RESEARCH AND DEVELOPMENT OF MAGNETRONS IN THE SHORT MM-WAVE RANGE

Скрипкин Н.И. / n.scripkin@pluton.msk.ru, Шмелев А.В. / av.shmelev88@gmail.ru, Проников А.И. / pronikovalexey@mail.ru

N.I.Scripkin, A.V.Shmelev, A.I.Pronikov

АО «Плутон», г.Москва

Представлены результаты расчётных работ по исследованию процессов возбуждения колебаний в магнетроне с использованием компьютерного моделирования в 2-х и 3-х миллиметровом диапазоне длин волн, проводимых в АО «Плутон». Приведены экспериментальные данные линейки магнетронов, сконструированных на основании расчётных моделей.

The results are presented of the research processes of excitation of oscillations in the magnetrons in the short mm-wave range using modeling. The experimental results are presented of magnetrons in the short mm-wave range manufactured in JSC Pluton.

Ключевые слова: *магнетрон, пространственная гармоника, номер вида колебаний, мм диапазон длин волн, катодно-подогревательный узел, вывод энергии, трехступенчатый трансформатор, H-образный трансформатор, ВЧ-мощность, спектр высокочастотных колебаний.*

Keywords: *magnetrons in the short mm-wave range, spatial harmonic, mode of oscillations, cathode, H-view transformer, 3-steps transformer, power extraction*

ВВЕДЕНИЕ

За последние, по крайней мере, 15 лет в отечественной и зарубежной литературе опубликовано немало статей и докладов, в которых обсуждаются перспективы развития коротковолновой части миллиметрового диапазона длин волн для построения различных радиолокационных систем [1]. Актуальны задачи построения локаторов в 2-х и 3-х миллиметровом диапазоне длин волн для:

- определения угловых координат объектов с высокой точностью при небольших размерах антенного устройства;
- создания РЛС космического базирования;
- создания ближней локации для мониторинга пространства с невысокими к ним требованиями зависимости дальности обнаружения от метеорологических условий при определении любых целей на фоне больших объектов;
- создание устройств, работающих на коротких наносекундных импульсах.

Переход от экспериментальных макетов радиолокаторов миллиметрового диапазона к их серийному производству связан с активным развитием электронной компонентной базы. В настоящее время на предприятии АО «Плутон» ведутся работы по созданию магнетронов в коротковолновой части миллиметрового диапазона длин волн с перестройкой и стабилизацией частоты через второй (вспомогательный) вывод энергии [2-4].

В данной работе приводятся результаты компьютерного моделирования и разработки магнетронов в 2-х и 3-х миллиметровом диапазоне длин волн на пространственной гармонике не π -вида колебаний с двумя выводами энергии, основного и

вспомогательного, с помощью которого возможна механическая перестройка частоты, электронная перестройка частоты от импульса к импульсу с использованием ферритового фазовращателя, стабилизация частоты с помощью высокодобротного квазиоптического резонатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В ходе проведения теоретических исследований разработана методика компьютерного моделирования резонаторных систем, позволяющая проводить оценку и выбор необходимой анодной замедляющей системы ЗС по: количеству резонаторов N , номеру вида колебаний n , номеру рабочей пространственной гармоники γ , размерам элементов ЗС, по согласованию, выбору типа и размеров вывода энергии. Получены картины ВЧ-полей видов колебаний в пространстве взаимодействия, с помощью которых возможно определение номера вида колебаний n и управление частотой вида в зависимости от геометрических размеров ЗС.

Разработана методика компьютерного моделирования процессов возбуждения колебаний в пространстве взаимодействия и передачи энергии в волноводный тракт с учётом пространственного заряда. Получены наглядные осцилляционные картины возбуждения видов колебаний, позволяющие определять и регулировать процесс возбуждения рабочей пространственной гармоники, стремясь при этом к одновидовому режиму. То есть, другими словами, управлять процессом создания предпочтительных условий возбуждения для рабочей пространственной гармоники.

На рис. 1-3 представлены: фрагмент ЗС анодного блока с трехступенчатым трансформатором и волноводом, структура высокочастотного поля в пространстве взаимодействия и резонансная кривая вида колебания.

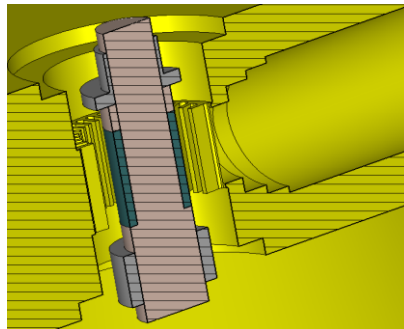


Рис. 1. ЗС с трехступенчатым трансформатором и волноводом.

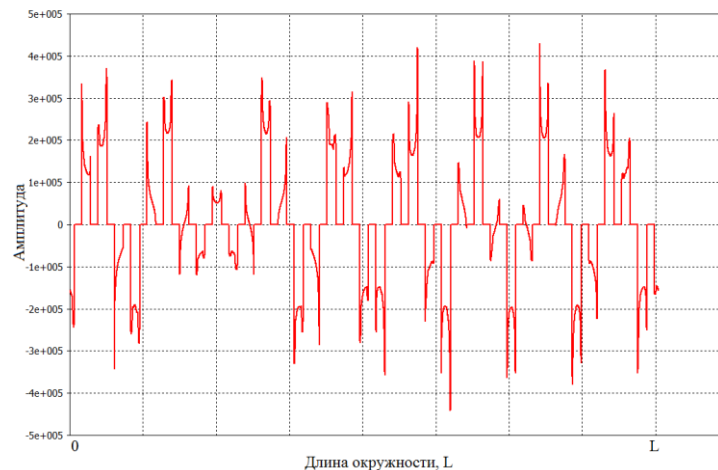


Рис. 2. Структура высокочастотного поля.

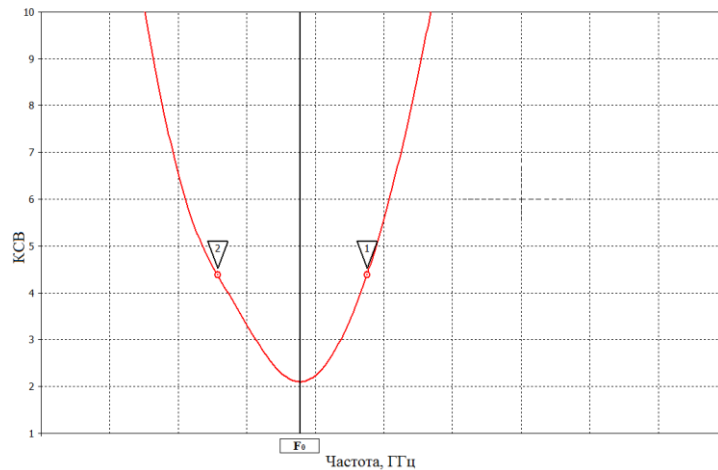


Рис. 3. Резонансная кривая.

Расчётные величины добротностей имеют следующие значения: в 2-х мм диапазоне $Q_0 = 640$, $Q_{вн} = 1350$, в 3-х мм диапазоне $Q_0 = 940$, $Q_{вн} = 2000$, где Q_0 , $Q_{вн}$ – собственная и внешняя добротности, соответственно.

На рис. 4-7 показана работа магнетрона в генераторном режиме с электронным потоком.

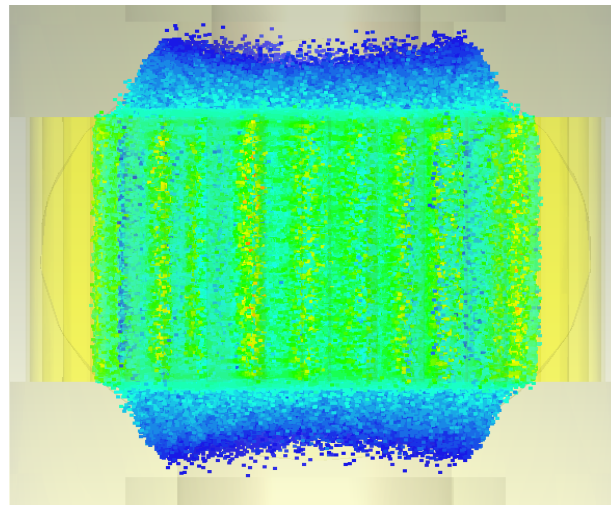


Рис. 4. Электронный поток в пространстве взаимодействия.

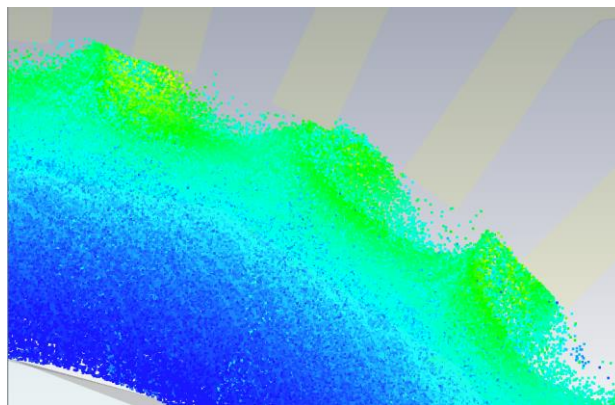


Рис. 5. Электронные «спицы».

Спектр колебаний одновидового режима на рабочей частоте представлен на рис.6.

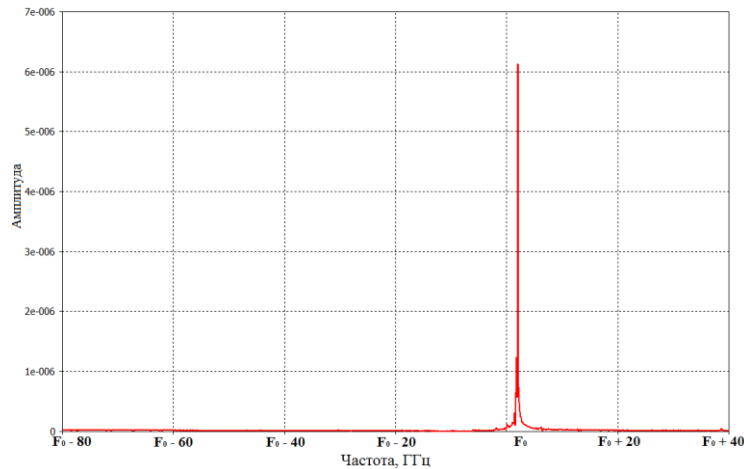


Рис. 6. Спектр ВЧ-колебаний.

Осцилляционная картина переходного процесса возбуждения высокочастотных колебаний рабочей пространственной гармоники, по которой возможно определить величину выходной импульсной мощности, представлена на рис. 7.

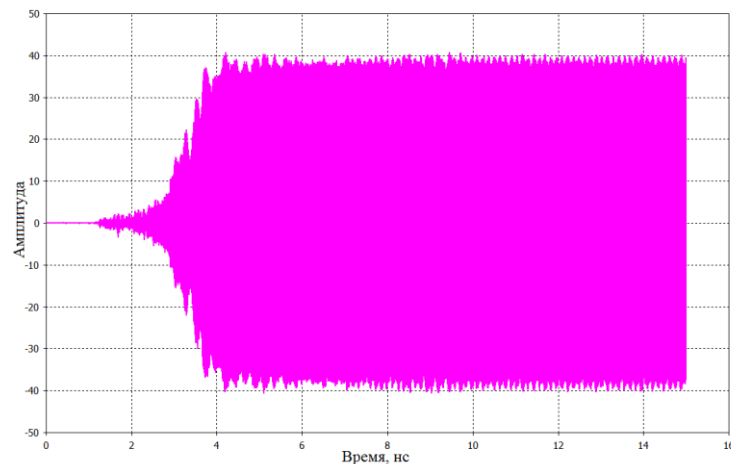


Рис. 7. Осцилляционная картина.

Расчётная величина импульсной мощности может быть найдена из следующего соотношения:

$P_{рас} = \frac{A^2}{2}$, где A – амплитуда ВЧ-колебаний. Получившаяся расчётная мощность имеет значение:

$$P_{рас} = \frac{40^2}{2} = 800 \text{ Вт.}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 8 показан общий вид магнетрона частично магнитно-экранированной конструкции с двумя выводами и радиатором охлаждения. Данная конструкция идентична для всех разработанных магнетронов с воздушным принудительным охлаждением. В магнетронах используются самарий-кобальтовые цилиндрические магниты с радиальным намагничиванием с термокомпенсатором, позволяющим получать в интервале температур

от минус 60 °С до плюс 100 °С изменение напряжения анода U_a при постоянном номинальном токе анода I_a примерно 200 В.



Рис. 8. Общий вид магнетрона.

Анодный блок магнетрона выполнен из меди, либо с молибденовой защитой кончиков ламелей (для магнетронов с анодным напряжением U_a свыше 13 кВ).

Активная часть катодно-подогревательного узла (КПУ), имитирующая электроны, выполнена из иридий-лантана методом порошковой металлургии (метало-сплавной иридий-лантановый эмиттер на керне), конструкция которого изображена на рис. 9. КПУ смонтирован аксиально с анодным блоком магнетрона.

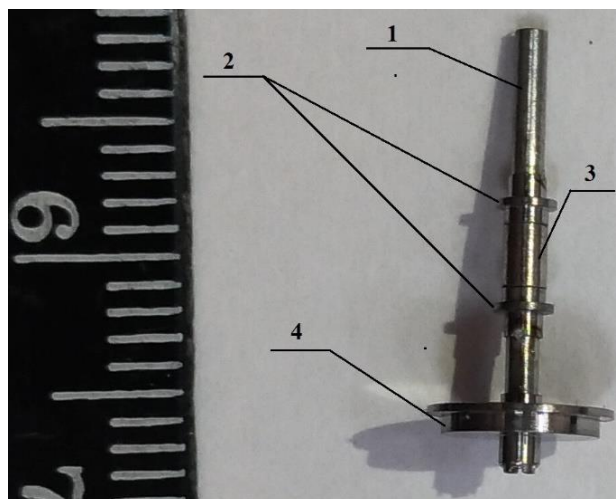


Рис. 9. Конструкция катодного узла (1 – керн, 2 – экраны, 3 – эмиттер, 4 – держатель).

Вакуумное уплотнение выводов энергии осуществляется с помощью искусственной слюды фторфлогопит.

С помощью измерений на установках низкого уровня мощности резонансных кривых в 2-х и 3-х миллиметровом диапазоне длин волн определён уровень добротностей

резонансных систем, который составляет в 2-х мм диапазоне $Q_0 = 520, Q_{ВН} = 820$, в 3-х мм диапазоне $Q_0 = 700, Q_{ВН} = 1300$.

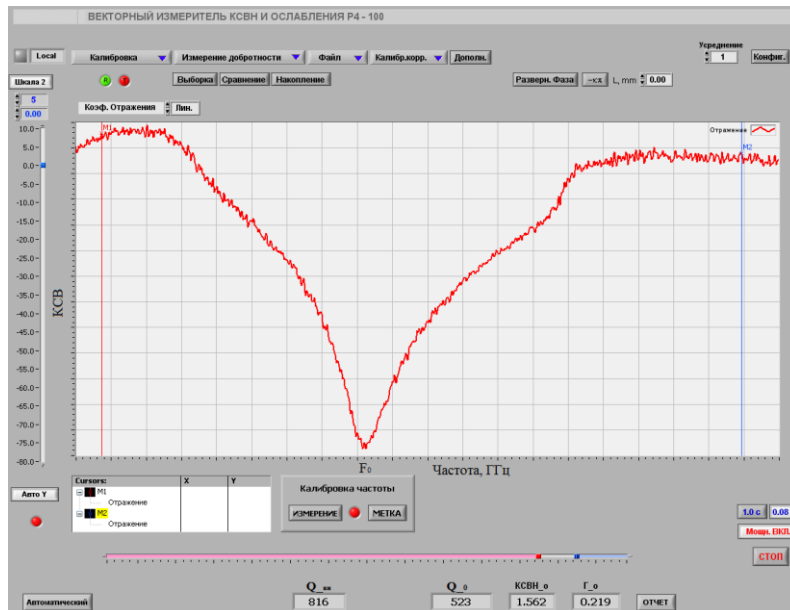


Рис. 10. Резонансная кривая.

На рис. 10 представлена резонансная кривая магнетрона 2-х мм диапазона длин волн.

Следующие иллюстрации, представленные на рис. 11-12, характеризуют режимы работы магнетрона 2-х мм диапазона длин волн и качество спектра, зафиксированные на стенде динамических испытаний (на установке высокого уровня мощности).

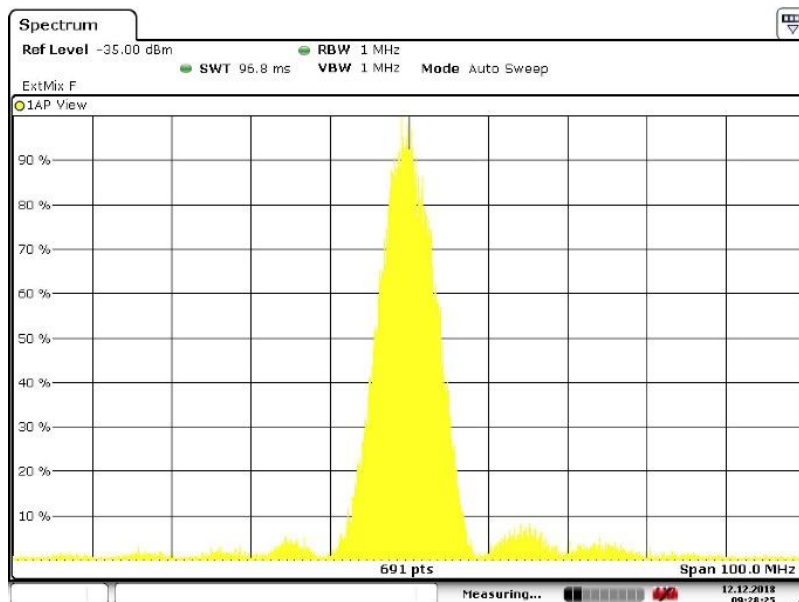


Рис. 11. Спектр ВЧ-сигнала.

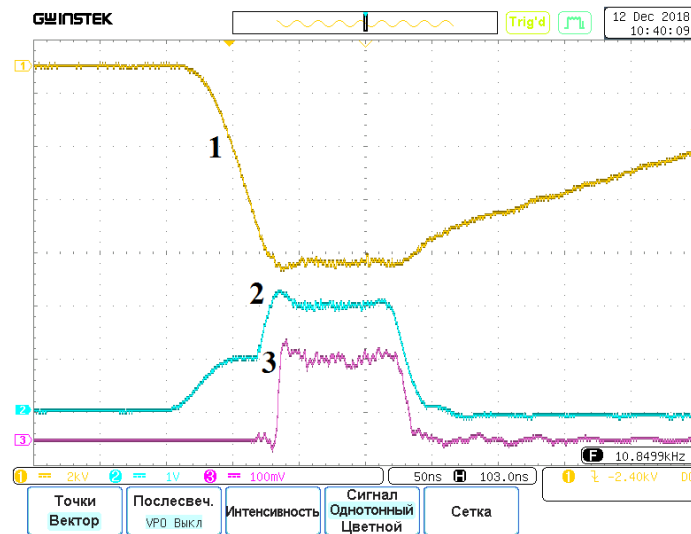


Рис. 12. Режимы работы (1 – модулирующий импульс, 2 – импульс тока, 3 – высокочастотная огибающая).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных теоретических и экспериментальных работ получена линейка магнетронов в 2-х и 3-х миллиметровом диапазоне длин волн, параметры которых представлены в таблице 1. Компьютерное моделирование позволило получать действующий макет магнетрона с наперед заданным рабочим видом колебаний с первого изготовленного образца, позволило сократить до минимума количество комплектов деталей, необходимых для выполнения ОКР.

Таблица 1.

| Параметры магнетронов | | | | | | |
|-----------------------|------------|-----------|----------------|----------------|------------------|-------------|
| λ , мм | U_a , кВ | I_a , А | P_{in} , кВт | $P_{нак}$, Вт | $\tau_{вч}$, нс | Q |
| 2 | 15,4 | 15,0 | 5,5 – 10,0 | не более 34 | 70 – 80 | 1100 – 1200 |
| 2 | 10,7 | 9,2 | 2,1 | не более 12 | 100 | 840 |
| 2 | 8,0 | 7,0 | 0,9 – 1,1 | не более 12 | 100 | 840 |
| 2 | 6,2 | 7,0 | 0,2 | не более 12 | 100 | 840 |
| 3 | 12,5 | 10,0 | 8,0 – 12,0 | не более 25 | 200 | 2000 |
| 3 | 9,3 | 8,0 | 2,5 | не более 12 | 200 | 2000 |
| 3 | 7,3 | 9,0 | 1,3 | не более 12 | 200 | 2000 |
| 3 | 5,8 | 9,0 | 0,7 | не более 12 | 200 | 2000 |
| 3 | 4,5 | 9,0 | 0,4 | не более 12 | 200 | 2000 |

где Q – скважность.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.И. Нефедов, М.И. Нониашвили, А.А. Лаговиер, М.Е. Голубцов «Перспективы применения миллиметровой радиолокации для обнаружения и распознавания неподвижных и движущихся объектов на фоне подстилающей поверхности», IV Всероссийская конференция «Радиолокация и радиосвязь» ИРЭ РАН, 29 ноября – 3 декабря 2010 г., стр. 237-242;
2. Н.И. Скрипкин, С.Л. Моругин «Магнетроны 3-миллиметрового диапазона длин волн на пространственной гармонике не π -вида колебаний», «Электромагнитные волны и электронные системы», № 9, т. 21, стр. 25-31, 2016 г.;

3. И.М. Иванов, Н.И. Скрипкин, А.В. Шмелев «Магнетроны 3-миллиметрового диапазона длин волн с возможностью перестройки и стабилизации частоты», «Электромагнитные волны и электронные системы», № 10, т. 21, стр. 68-72, 2016 г.;

4. Н.И. Скрипкин, С.Л. Моругин «Перестройка частоты магнетрона 3 мм диапазона длин волн с помощью дополнительного вывода», «Приборы и техника эксперимента», № 4, стр. 47-52, 2018 г.

ВЛИЯНИЕ АБСОРБЦИИ ГЕЛИЯ И ВОДОРОДА НА ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

INFLUENCE OF HELIUM AND HYDROGEN ABSORPTION ON THE EMISSION PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES

С.М. Умаев¹ (ORCID: 0000-0000-0000-0000) / sirazd@mail.ru,

Д.Н. Борисенко² (ORCID: 0000-0002-6948-7975) / borisenko@issp.ac.ru

Н.Н. Колесников² (ORCID: 0000-0000-0000-0001) / nkoles@issp.ac.ru

А.А. Левченко² (ORCID: 0000-0002-4161-9083) / levch@issp.ac.ru

И.А. Ремизов² (ORCID: 0000-0000-0000-0001) / remizov@issp.ac.ru

S.M. Umaev¹, D.N. Borisenko², N.N. Kolesnikov², A.A. Levchenko², I.A. Remizov,

¹Чеченский государственный университет, г.Грозный

²Институт физики твердого тела РАН, г.Москва

Экспериментально установлено, что эмиссионные свойства источников на основе углеродных нанотрубок деградируют после 20 часов выдержки в жидком гелии и улучшаются после двухчасовой выдержки в атмосфере водорода при давлении в 100 атм и температуре 300°С.

It is experimentally determined that the emission properties of the carbon nanotube source degrade after exposure in helium liquid for 15 hours and improve after exposure in hydrogen atmosphere at pressure of 100 atm and temperature of 300°С for 2 hours.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки эмиссия зарядов, поглощение газа

Key words: carbon nanotubes, charge emission, gas absorption

ВВЕДЕНИЕ

Ранее в работе [1] мы показали, что источники зарядов на основе углеродных нанотрубок, которые готовили осаждением нанотрубок из дугового разряда в атмосфере газообразного аргона, обладают замечательными вольт-амперными характеристиками в сверхтекучем гелии: ток отрицательных и положительных зарядов в жидкости удавалось наблюдать при напряжениях $U=100-200$ В. Более того, в экспериментах [2] было показано, что эти источники заряда могут быть успешно использованы при изучении особенностей движения заряда в образцах твердого гелия при температурах ниже 75 мК. Электроны, которые туннелируют из трубок в жидкий гелий, образуют в жидкости пузырьки диаметром около 2 нм с электроном в центре пузырька, а вокруг положительно заряженного иона гелия образуется заряженный кластер (ион

окруженный слоем атомов отвердевшего гелия). Диаметр положительно заряженного снежного шарика близок к 1 нм.

В отличие от традиционно используемых металлических источников заряда (металлическое острие малого диаметра [3]) углеродные нанотрубки могут сорбировать инертные газы, например, гелий и водород. Поэтому можно было ожидать, что поглощение газов может повлиять на эмиссионные свойства наших источников заряда [4]. В этой статье мы приводим экспериментальные результаты, показывающие, что поглощение углеродными нанотрубками атомов гелия и водорода приводит к изменению тока эмиссии отрицательных зарядов при малых напряжениях почти на три порядка.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Источники заряда были получены осаждением углеродных нанотрубок из дугового разряда в атмосфере аргона на металлической подложке. Время горения дуги составляло 10-15 секунд, а расстояние между дугой и подложкой были выбраны экспериментально. В качестве подложки использовали медные диски с диаметром 10 мм и толщиной 1 мм, изготовленные из металла высокой чистоты. Перед осаждением нанотрубок поверхность подложки была очищена травлением в азотной кислоте с последующей промывкой в чистой воде. Качество поверхности источника контролировали с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Supra 50 VP. Диаметры нанотрубок оказались близки к 10 нм, поэтому можно сделать вывод, что в источнике зарядов находятся, в основном, многослойные нанотрубки.

Измерения вольт-амперных характеристик источников заряда проводили в стеклянном криостате в сверхтекучем гелии He-II при температурах около 1.3 К. Низкие температуры получали откачкой паров гелия. Одновременно в криостате было установлено 4 подложки с источниками зарядов. Металлический коллектор диаметром 10 мм располагался на расстоянии 0,3 мм от поверхности источника. Источники зарядов подключали к источнику постоянного напряжения Stanford Research Systems, Model PS350/5000V-25WK через ограничительное сопротивление в 100 МОм. Ток зарядов, движущихся в гелии от источника к коллектору, измеряли усилителем Stanford Research Systems, Model SR 570. Источники зарядов насыщали водородом при давлении газа в 100 атм и температуре 300°C в течение 4 часов. Водород удаляли из источника выдержкой в вакууме в течение 10 часов при температуре 100°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис.1 приведены вольт-амперные характеристики в координатах Фаулера-Нордгейма одного из источников заряда, измеренные при приложении к источнику постоянного напряжения отрицательной полярности [5]. Первоначально измеряли I-V характеристики источника, который хранили на открытом воздухе в течение нескольких дней, зависимость 1. По окончании этих измерений углеродный источник заряда хранился в жидком гелии в течение 15 ч, а затем измерения были повторены. Результаты повторных измерений показаны кривой 2. Отчетливо видно, что I-V характеристики наиболее существенно изменились при низких напряжениях. При $V = 130\text{В}$ ток эмиссии упал более, чем на три порядка, а при напряжениях выше 200В изменения оказались незначительными. По окончании этой серии измерений криостат отогрели до комнатной температуры, газообразный гелий из криостата откачали до давления около 0,1 мм ртутного столба, и криостат с источниками оставили на тепле в течение 48 часов. Затем измерения в сверхтекучем гелии были повторены. Результаты повторных измерений показаны на рис.1 зависимостью 3. Оказалось, что в диапазоне приложенных напряжений I-V характеристики источников полностью восстановились, и даже улучшились. Повторное длительное хранение источников в жидком гелии вновь привело к деградации эмиссионных свойств источника отрицательных зарядов. Сильное влияние поглощения атомов гелия на эмиссионные свойства источников явно наблюдали только в источниках электронов с низким пороговым напряжением. В случае положительных зарядов мы не наблюдали

влияния длительной выдержки в течение 15 часов в жидком гелии на I-V характеристики в диапазоне напряжений 0 – 1200В в источниках с уровнем токов, отличающимися на четыре порядка [5].

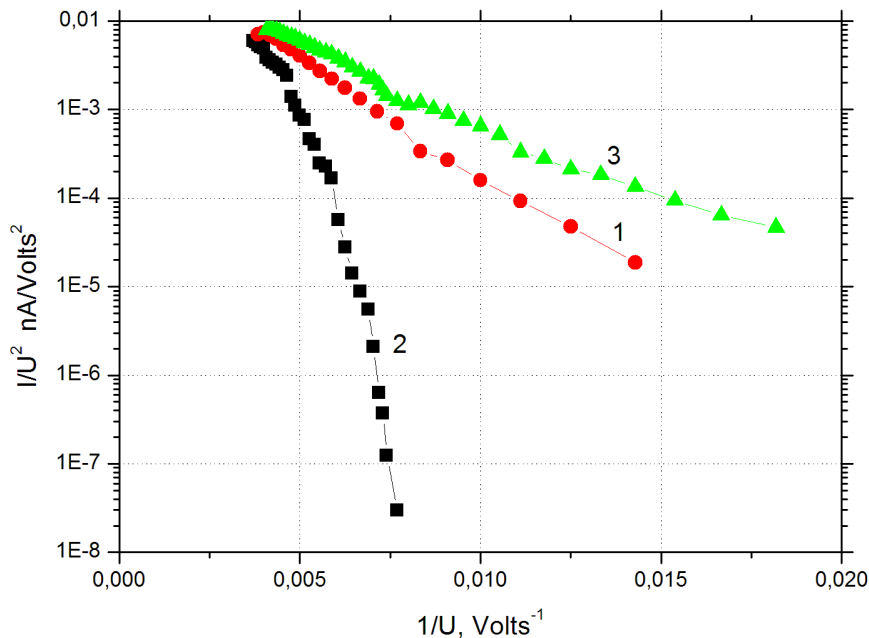


Рис.1. Вольт-амперные характеристики источников заряда в сверхтекучем гелии. На источник подавали отрицательное напряжение. 1 - после выдержки в течение 120 часов при комнатной температуре на воздухе, 2 - после выдержки в жидком гелии в течение 20 часов, 3 - после выдержки в вакууме в течение 48 часов.

В источнике заряда, насыщенном водородом, ток на уровне 10^{-12} А наблюдается при напряжении 50 В, рис. 2, кривая 1 [6]. Значение тока на уровне 10^{-10} А достигается при напряжении 100В. С увеличением величины приложенного напряжения ток отрицательных зарядов немонотонно возрастает и достигает значения 10^{-6} А при напряжениях выше 450В.

Так как мы уже понимаем, что выдержка источника в жидком гелии приводит к ухудшению его электрических свойств [5], поэтому вначале измерения проводились на источнике, насыщенном водородом. Затем измерения были повторены после удаления водорода. Водород из нанотрубок удалялся путем выдержки в вакууме при 100°C в течение 10 часов. Как видно электрические свойства источника существенно изменились (кривая 3). Ток на уровне 10^{-12} А наблюдался при напряжении чуть ниже 300 В ($1/U = 0.033$). Чтобы получить ток порядка 10^{-10} А было необходимо приложить напряжение около 350В.

Как видно на рис.2, при напряжении 300В значения токов в источнике заряда, модифицированном водородом, и в исходном отличаются в 10^3 раза. Подчеркнем, что полученные экспериментальные результаты были воспроизведены при повторном насыщении источника заряда водородом с разным уровнем инжекции токов. Отметим, что поглощение водорода не влияет на инжекцию положительных зарядов, как и в случае поглощения гелия [5].

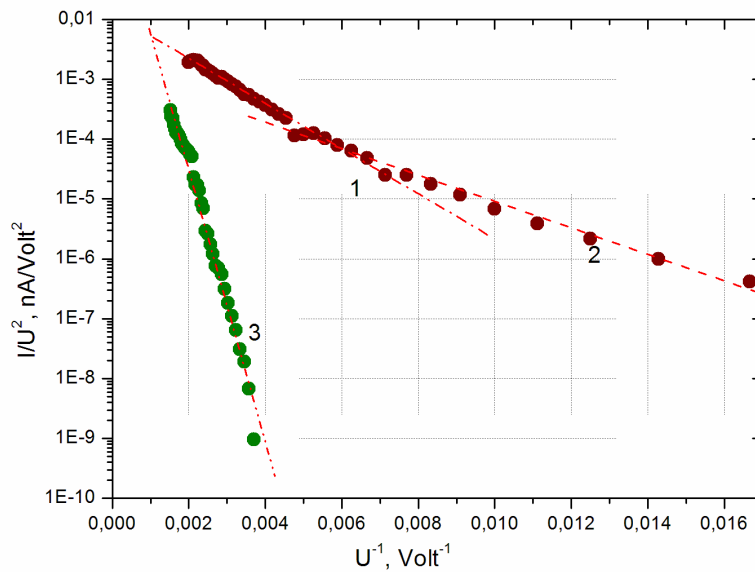


Рис.2. Зависимость тока отрицательного заряда от напряжения в сверхтекучем гелии, $T = 1,3$ К. Кривая 1,2 - исходный источник, насыщенный водородом, кривая 3- после выдержки в вакууме при 100°C в течение 10 часов.

ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку в координатах Фаулера – Нордгейма наши экспериментальные зависимости близки к прямым линиям мы можем заключить, что в экспериментах наблюдается эмиссия электронов с металлического катода в вакуум. Эмиссия холодных электронов из металлического катода в сильных электрических полях описывается уравнением Фаулера - Нордгейма [7].

$$I = aE^2 \exp(-b\phi^{3/2}/E) \quad (1)$$

где I - плотность тока эмиссии, E - напряженность электрического поля, ϕ - работа выхода электрона, функции a и b зависят от геометрии катода и работы выхода.

Основным механизмом выхода электронов в вакуум является туннелирование через барьер с уровня Ферми. В наших экспериментах сверхтекучий гелий играет роль вакуума, поскольку его диэлектрическая проницаемость незначительно отличается от единицы и составляет $\epsilon = 1,05$. Кроме того, сверхтекучий гелий обеспечивает эффективный отвод тепла от углеродных трубок. Поскольку диаметр многостенных углеродных трубок составляет около $d \approx 10$ нм, средняя напряженность электрического поля вблизи УНТ значительно увеличивается, $E = \sigma U/d$. Значение множителя σ может превышать 1000 [8]. На рис. 2 представлены экспериментальные данные в виде зависимости $\log(I/U^2)$ от $1/U$, в формуле (1) мы заменили E на U . Хорошо видно, что в источнике, насыщенном водородом, есть 2 интервала приложенных напряжений, где наблюдается зависимость близкая к линейной в координатах Фаулера – Нордгейма. При напряжениях выше 100В экспериментальные точки могут быть аппроксимированы прямой линией 1; при напряжениях ниже 100В экспериментальные данные лежат вдоль прямой 2. Наклон прямой 2 по сравнению с прямой 1 значительно увеличился, стал более крутым. Однако экспериментальные точки также хорошо лежат вдоль прямой линии.

В результате можно сделать вывод, что электронная эмиссия может происходить из двух типов источников, у которых значения работы выхода электрона различаются в 1,4

раза. Такими электронными источниками с различными значениями работы выхода могут быть как острия трубок, так и, например, боковые поверхности УНТ, модифицированные водородом [9]. Полученное значение работы выхода в насыщенном водородом источнике заряда значительно ниже среднего значения для УНТ. Аналогичный результат наблюдался ранее в работе [6].

Поскольку мы наблюдаем инжекцию в гелий отрицательных зарядов, то можно сделать вывод о том, что углеродные нанотрубки в наших источниках обладают металлической проводимостью. Как и в металле, высота и ширина барьера, разделяющего состояния электрона в углеродной нанотрубки и в вакууме зависит от положения уровня Ферми и приложенного напряжения. Можно полагать, что при выдержке источника в жидком гелии атомы гелия проникают во внутрь нанотрубки через открытые концы и далее диффундируют в объеме вдоль стенок нанотрубки, увеличивая ее размер. Это приводит к понижению уровня Ферми и к деградации эмиссионных свойств трубки. В случае поглощения нанотрубками водорода ситуация противоположная. Предположительно атомы водорода абсорбируются поверхностью нанотрубки и эффективно взаимодействуя вызванным дипольным моментом, значительно уменьшают ширину и высоту туннельного барьера, который препятствует выходу электронов из нанотрубки в вакуум [10]. Изменение параметров барьера приводит к улучшению эмиссионных свойств источника.

ВЫВОДЫ

Установлено, что после выдержки в жидком гелии в течение 20 часов ток эмиссии отрицательных зарядов (электронов) при напряжении $U = 130$ Вольт уменьшается более чем на 3 порядка. При напряжении выше 200 Вольт ток эмиссии электронов практически не изменялся. После экспозиции источников в вакууме при комнатной температуре в течение двух дней эмиссионные свойства источников полностью восстанавливались. Выдержка источников в атмосфере водорода приводит к улучшению на много порядков эмиссионных свойств. Показано, что углеродные нанотрубки в наших источниках зарядов обладают металлической проводимостью. Поэтому мы полагаем, что многократное изменение тока электронов при малых напряжениях после длительной выдержке в жидком гелии или в атмосфере водорода может быть связано с изменением электронных свойств трубок при адсорбции атомов гелия и водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. D.N. Borisenko, P.M. Walmsley, A.I. Golov, N.N. Kolesnikov, Yu.V. Kotov, A.A. Levchenko, M. Fear, *Instruments and experimental techniques*, 57, 6, 755 (2014).
2. D.N. Borisenko, P. M. Walmsley, A.I. Golov, N.N. Kolesnikov, Yu.V. Kotov, A.A. Levchenko, M. Fear, *Low Temp. Phys.* 41, 7, 567 (2015)
3. Golov A., Ishimoto H. *J. Low. Temp. Phys.* 1998. V. 113 Issue 5–6. P. 957. DOI: 10.1023/A:1022583729253.
4. A. Tchernatinsky, S. Desai, G.U. Sumanasekera, C.S. Jayanthi, S.Y. Wu, B. Nagabhirava, B. Alphenaar., *J. Appl. Phys.* 99, 034 306 (2006)
5. S.M. Umaev, A.A. Levchenko, N.N. Kolesnikov, S.V. Filatov, *J. Low Temp. Phys.* 2017
6. S. M. Umaev, D. N. Borisenko, N. N. Kolesnikov, A. A. Levchenko, I. A. Remizov, and F. O. Sultanov, *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, Vol. 14, No. 3, 555 (2020)
7. R.H. Fowler, L. Nordheim. *Proc. R. Soc. London A* 119, 173(1928).
8. A. V. Eletsii, *Phys.-Usp.*, 40 (9), 899 (1997).
9. G. Chai, L. Chow, *Carbon* 45, 281 (2007)
10. Parham Yaghoobi, Md. Kawsar Alam, Konrad Walus, and Alireza Nojeha, *Appl. Phys. Lett.* 95, 262102 (2009)

ИНФОРМАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ГЛОБАЛЬНЫЙ ФОРУМ АКАДЕМИКОВ В ОБЛАСТИ НАУЧНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ ИННОВАЦИЙ И СОТРУДНИЧЕСТВА

GLOBAL ACADEMICIANS FORUM IN SCIENTIFIC AND TECHNICAL INNOVATIONS AND COOPERATION

С.Б. Нестеров / sb.nesterov@vacuum.org.ru

S.B.Nesterov

РНТВО им. С.А.Векшинского

В статье приведена информация об участии в работе глобального форума академиков в области научных и технических инноваций и сотрудничества и посещения технопарков в Пекине, Цзиняне, Сюйчжоу и Датуне.

The information on the work of the Global academician forum on scientific and technical innovations and cooperation is given. The technoparks of Beijing, Datong, Jinan, Xuzhou were visited.

Ключевые слова: КНР, форум, инновация, технопарк

Key words: People's Republic of China, forum, innovation, technopark

В октябре 2019 г. в Пекине состоялся глобальный форум академиков в области научных и технических инноваций и сотрудничества (ZGS форум).

По приглашению вице-мэра Пекина- директора оргкомитета форума в его работе приняла участие группа российских ученых. В 2019 г., в год 70-летия КНР, форум проводился в 11-й раз.

Организаторами форума выступили министерство науки и техники КНР, Китайская академия наук и Китайская ассоциация науки и техники. В работе форума приняли участие китайские партийные и государственные руководители, лидеры профильных министерств и комиссий, а также известные ученые, ведущие предприниматели, известные инвесторы и руководители международных организаций со всего мира. Они приняли участие в обсуждении будущих тенденций развития мировой науки и техники, а также путей укрепления международного инновационного сотрудничества.

Во время открытия форума выступил лауреат Нобелевской премии за 2014 г. норвежский ученый Эдвард Маузер.

В адрес форума свое приветствие направил Председатель КНР Си Цзиньпин.

В рамках работы форума было организовано посещение Хайдиан Пионир Парка (ХПП), расположенного в Пекине. Основанный в августе 1989 г., Хайдиан Пионир Парк является одним из первых высокотехнологичных инкубаторов. За это время ХПП охватил 2000 фирм, вырастил 160 человек – талантов международного уровня, помог более чем 1500 вернувшимся из-за рубежа создать свои компании, 25 компаний появилось на рынке внутри страны и за ее пределами,

Мы посетили г. Цзинянь (провинция Шаньдун). Здесь, в бизнес-центре, состоялась встреча с представителями промышленности провинции. Очень интересным оказался визит в институт биологии Китайской академии наук. Мы посетили лаборатории, обменялись мыслями о возможном научно-техническом сотрудничестве.

Во время посещения индустриальной базы Цзиняня состоялись встречи с представителями бизнеса и промышленности.

Город Сюйчжоу – крупнейший научный и технологический центр на севере провинции Цзиньсу. Население – 10,4 млн. человек. Сюйчжоу – крупнейшая машиностроительная, энергетическая база в КНР. Обладает большими людскими ресурсами – 14 колледжей и университетов. Здесь работают 14 академиков, 118 экспертов глобальных программ, 400 экспертов национальных программ. Здесь расположено 9 национальных парков и инкубаторов, 18 провинциальных парков и 4 провинциальных базы развития инноваций. Наша делегация приняла участие в работе конференции в местном педагогическом университете по обмену опытом и сотрудничества между академиками всего мира. Цзянцзинский педагогический университет образован в 1952 г. В нем обучается более 20 тысяч студентов и 3500 аспирантов. В университете работают 1620 штатных преподавателей, включая 312 профессоров и 940 доцентов.

Наша группа посетила город Датун. Датун – центр Датунской зоны экономического и технологического развития. Здесь проживает 3.4 млн. человек.

На территории зоны расположены современный сервисный центр, фармацевтический индустриальный парк, индустриальный парк по производству оборудования, хайтэк –парк, энергетический индустриальный парк, авиационный индустриальный парк.

Делегация приняла участие в приеме у мэра Датун, пленарном заседании, встрече с представителями промышленности. Мероприятие с нашим участием освещалось в местной прессе и в новостных выпусках телевидения.

В организации поездки большое содействие оказали Пекинская всемирная ассоциация обмена талантами, центр русско-китайского гуманитарного сотрудничества и развития, Российский союз научных и инженерных общественных организаций.



ЛИТЕРАТУРА

1. Global Academicians Forum on Scientific and Technological Innovations and Cooperation 2019, ZGC Forum, 2019/10/16-18, pp.29.
2. Beijing Global Talent Exchange Association, 2019, pp.25.

**РАЗВИТИЕ СТАНДАРТИЗАЦИИ – ВАЖНЕЙШИЙ ВКЛАД АО «ВАКУУММАШ» В
ИННОВАЦИОННОЕ РАЗВИТИЕ РОССИЙСКОГО ВАКУУМНОГО
МАШИНОСТРОЕНИЯ**

**THE DEVELOPMENT OF STANDARDIZATION IS ONE OF THE MOST
IMPORTANT CONTRIBUTIONS OF THE “VACUUMMASH”, JSC TO THE
INNOVATIVE DEVELOPMENT OF THE RUSSIAN VACUUM ENGINEERING
INDUSTRY**

Е.Н. Карустин, Т.В. Данилова / kazan@vacma.ru

E.N. Karustin, T.V. Danilova

АО «Вакууммаш», Казань

Статья посвящена работе Технического комитета ТК 249 «Вакуумная техника», работой которого руководит АО «Вакууммаш». Приведены структура, состав, описаны основные направления деятельности. Подведены итоги работы ТК 249 за 20 лет с момента основания.

The article is devoted to the work of the Technical Committee TC 249 "Vacuum Technology", managed by Vacuummash JSC. The structure, composition, main directions of activity of Committee are described. The results of 20 years Technical Committee TC 249 work since its foundation have been summed up.

В 2020 году исполнилось 20 лет с момента создания Технического комитета по стандартизации ТК/МТК 249 «Вакуумная техника». Наш Технический комитет ТК/МТК 249 «Вакуумная техника» создан в марте 2000 года по инициативе Акционерного общества «Вакууммаш» и является объединением заинтересованных представителей федеральных органов исполнительной власти, государственных корпораций, организаций и экспертов. Он создан на добровольной основе в целях организации и проведения работ по национальной, межгосударственной и международной стандартизации в сфере производства вакуумной техники.

В современном мире постоянно растет значение стандартов. Основной причиной этого являются изменения в экономике и общественной жизни, связанные с глобализацией мирового рынка, стиранием границ на пути движения капитала, товаров, идей и информации. Научно-технический прогресс, стремительное развитие информационных технологий и активное их внедрение - все это также способствует активизации процессу разработки и внедрения как национальных, так и межгосударственных стандартов. Постоянными рабочими органами в сфере стандартизации в настоящее время являются технические комитеты. Поэтому работа ТК 249 «Вакуумная техника» - важнейший вклад АО Вакууммаш» в инновационное развитие российского вакуумного машиностроения.

Уже в 2007г. на базе ТК 249 «Вакуумная техника» учрежден межгосударственный технический комитет МТК 249 «Вакуумная техника».

Целью деятельности ТК/МТК 249 является реализация Федерального закона от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации», смежных с ними нормативных правовых актов, принятых технических регламентов, а также содействие повышению эффективности работ по техническому регулированию, стандартизации и нормированию на национальном, межгосударственном и международном уровнях.

В своей работе ТК/МТК 249 руководствуется действующим законодательством, стандартами национальной системы стандартизации Российской Федерации, другими

нормативными документами, утвержденными национальным органом по стандартизации и федеральным органом исполнительной власти.

Основными задачами Технического комитета при проведении политики стандартизации в области вакуумной техники являются:

- Развитие вакуумной отрасли Российской Федерации;
- Развитие партнерства организаций, осуществляющих деятельность по разработке и производству вакуумной техники;
- Формирование программы национальной стандартизации по закреплённой за ТК/МТК 249 области деятельности и контроль за реализацией этой программы;
- Формирование и актуализация фонда стандартов по закреплённой тематике;
- Разработка новых и внесение изменений в действующие стандарты в рамках ПРНС;
- Взаимодействие с международными и региональными организациями по стандартизации;
- Проведение экспертизы проектов национальных, межгосударственных и международных стандартов, сводов правил и проектов изменений к ним, стандартов организаций, зарубежных стандартов и других документов по стандартизации;
- Подготовка и представление в Росстандарт на утверждение (принятие) документов, в том числе мотивированных предложений об утверждении или отклонении проектов национальных и межгосударственных стандартов;
- Обеспечение безопасности людей при изготовлении, транспортировании, установке, эксплуатации, техническом обслуживании и демонтаже вакуумного оборудования;
- Создание условий интеграции отечественного и международного рынка товаров и услуг путем устранения технических барьеров в торговле;
- Создание максимально благоприятных условий на отечественном рынке товаров и услуг путем разработки стандартов, с учетом гармонизации интересов всех заинтересованных сторон и ведения фонда этих стандартов;
- Экономии ресурсов за счет повышения надежности при эксплуатации продукции производственного назначения;
- Защиты интересов отечественных производителей и испытательных лабораторий на международном рынке посредством участия в международной стандартизации.
- Участие в работе технических комитетов Международной организации по стандартизации ISO и Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации Содружества Независимых Государств (МГС), а также других международных, региональных и иностранных организаций по стандартизации в сфере деятельности ТК/МТК 249.

Данные задачи, а также текущая и долгосрочная политика Росстандарта в области стандартизации определяют программу работ технического комитета ТК/МТК 249.

После проведения в 2017 г. реорганизации и перерегистрации членов ТК в состав ТК/МТК 249 «Вакуумная техника» входит 41 организация, в том числе:

- Федеральные органы исполнительной власти – 1;
- научные общественные объединения и ассоциации – 1
- ведущие фундаментальные научно-исследовательские институты – 14;
- ведущие учебные институты – 6;
- производственные объединения, отдельные предприятия и организации – 18;
- органы по сертификации – 1.

Приказом Росстандарта от 19 сентября 2017 г. № 1961 за ТК/МТК 249 закреплены следующие объекты стандартизации в соответствии с кодами ОКПД2:

- 26.51.52.130 Приборы для измерения или контроля давления жидкостей и газов;
- 28.13.2 Насосы воздушные или вакуумные; воздушные или прочие газовые компрессоры;
- 28.13.21.000 Насосы вакуумные;
- 28.13.32.110 Комплектующие (запасные части) воздушных или вакуумных насосов, не имеющие самостоятельных группировок.

Структура ТК/МТК 249

Секретариат ТК/МТК 249 ведет АО «Вакууммаш».

Председатель – генеральный директор АО «Вакууммаш» - Капустин Евгений Николаевич.

Заместитель председателя ТК/МТК 249 – главный конструктор Данилин Александр Сергеевич.

Ответственный секретарь ТК/МТК 249 – начальник отдела стандартизации и системы менеджмента качества – Данилова Татьяна Викторовна.

В состав ТК входит шесть подкомитетов, пять из которых (ПК1-ПК5) являются аналогами подкомитетов ИСО ТК 112.

В состав МТК кроме представителей России, входят полномочные представители республик - Белоруссии и Казахстана, а также в качестве наблюдателя — республика Азербайджан.

| № ПК/РГ | Наименование ПК, РГ | Базовая организация | Руководитель подкомитета должность | Кол-во организаций | Кол-во специалистов |
|----------------|--|---|---|---------------------------|----------------------------|
| ПК 1 | «Фланцы и соединения» | АО «Вакууммаш» г. Казань | Авдеев Алексей Валерьевич - начальник сектора вакуумных систем | 12 | 16 |
| ПК 2 | «Измерение низких давлений и градуировка вакуумметров» | ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» г. Санкт-Петербург | Чернышенко Александр Александрович- Руководитель группы вакуумных измерений | 14 | 19 |
| ПК 3 | «Измерение эксплуатационных характеристик вакуумных насосов» | АО «Вакууммаш» г. Казань | Данилин Александр Сергеевич – главный конструктор | 10 | 17 |
| ПК 4 | «Терминология, классификация, символы» | АО «Вакууммаш» г. Казань | Зиганшин Рафаэл Рахимжанович - Главный конструктор вакуумных установок и арматуры | 12 | 21 |

| | | | | | |
|------|-------------------------------|--|---|-----------|-----------|
| ПК5 | «Герметичность» | Санкт-Петербург-ский государственный технический университет г. Санкт-Петербург | Розанов Леонид Николаевич- профессор кафедры "Компьютерные технологии в машиностроении" | 14 | 16 |
| ПК 6 | «Материалы вакуумной техники» | Московский государственный институт электроники и математики г. Москва | Макаров Анатолий Павлович- начальник сектора отдела 240 АО «НПП» Исток» имени А.И. Шокина | 15 | 26 |

Состав МТК 249 «Вакуумная техника»

| Полномочные представители членов МТК | Государство | Фамилия, имя, отчество, должность и место работы |
|---|------------------------|--|
| | Республика Беларусь. | Гришкевич О.А., начальник управления технического нормирования и стандартизации Республики Беларусь |
| | Республика Казахстан | Нет данных |
| | Российская Федерация | Киреева И. А. Заместитель начальника отдела технического регулирования и стандартизации в машиностроении Росстандарта РФ |
| Государства - наблюдатели МТК | Республика Азербайджан | Нет данных |

Секретариат ТК/МТК 249 «Вакуумная техника»

Секретариат является постоянно действующим органом, обеспечивающим разработку, согласование, экспертизу и подготовку к утверждению документов по стандартизации в области использования вакуумной техники. Секретариат решает следующие задачи:

- оперативно выполняет поручения Росстандарта, МГС и взаимодействует с членами ТК/МТК 249 и предприятиями вакуумной отрасли.
- формирует и контролирует выполнение программы работ по национальной и межгосударственной стандартизации в области, закрепленной за МТК 249 «Вакуумная техника»;
 - готовит изменения в действующие стандарты и предложения по их отмене;
 - проводит работы по подготовке отзывов, замечаний и голосование по рабочим документам в комитетах по стандартизации международных организаций по стандартизации ИСО/ТК112 «Вакуумная техника» и ИСО ТК 153, ИСО ТК 220, ИСО ТК 115;
 - проводит работу по привлечению новых организаций к участию в деятельности подкомитетов и рабочих групп ТК/МТК 249;
 - готовит документы по проведению реорганизации технического комитета;
 - активно сотрудничает с международными организациями по стандартизации ИСО ТК 153 и ИСО ТК 220 в рамках своей компетенции.

Помимо основных целей Секретариат ТК/МТК 249 решат задачи содействия повышению эффективности работ по стандартизации на межгосударственном и международном уровнях.

Работа ТК/МТК 249 в области международной стандартизации:

Активное участие ТК/МТК 249 в международной стандартизации позволяет решать сразу несколько задач:

- ввести в международные стандарты положения, отвечающие потребностям отечественного производителя и потребителя;
- проводить экспертизу международных стандартов на стадии их разработки, что облегчает их введение, после принятия, в качестве межгосударственного (государственного) стандарта;
- повысить авторитет отечественной стандартизации в соответствующей области деятельности, что косвенно отражается и на авторитете российских предприятий и лабораторий на рынке продукции и услуг.

В соответствии с перечисленными задачами определяется политика ТК/МТК 249 на уровне международной стандартизации:

- назначать российских экспертов в рабочие группы, занимающихся разработкой международных стандартов на стадии их разработки;
- предлагать новые рабочие темы в области вакуумной техники в программу работ международных технических комитетов с участием российских специалистов, в т.ч. и в качестве руководителей проектов и/или координаторов рабочих групп.

За ТК/МТК 249 закреплены 27 действующих на настоящий момент международных стандартов:

| Обозначение стандарта | Наименование стандарта |
|------------------------------|--|
| ISO 1608-1:1993 | Насосы вакуумные пароструйные. Измерение рабочих характеристик. Часть 1. Измерение предельного остаточного давления |
| ISO 1608-2:1989 | Насосы вакуумные пароструйные. Измерение рабочих характеристик. Часть 2. Измерение предельного остаточного и наибольшего выпускного давлений |
| ISO 1609:2020 | Вакуумная техника. Размеры фланцев |
| ISO 2861:2020 | Вакуумная технология. Размеры быстроразъемных соединений зажимного типа |
| ISO 3529-1:2019 | Вакуумная техника. Словарь. Часть 1: Общие термины. |
| ISO 3529-2:2020 | Вакуумная техника. Словарь. Часть 2: Вакуумные насосы и относящиеся к ним термины. |
| ISO 3529-3:2014 | Техника вакуумная. Словарь. Часть 3. Вакуумметры для измерения общего и парциального давления |
| ISO 3567:2011 | Вакуумметры. Калибровка прямым сравнением с эталонным вакуумметром. |
| ISO 3669:2020 | Вакуумные технологии. Прогреваемые фланцы. Часть 2. Размеры фланцев с ножевидной кромкой |
| ISO 9803-1:2020 | Вакуумная технология. Установочные размеры соединений трубопровода. Часть 1. С фланцами с ножевидной кромкой |
| ISO 9803-2:2020 | Вакуумная технология. Установочные размеры соединений трубопровода. Часть 1. С фланцами без ножевидной кромки |
| ISO 14291:2012 | Вакуумметры. Определения и описания квадрупольных масс-спектрометров |
| ISO 19685:2017 | Вакуумная техника - Вакуумметры - Технические характеристики датчиков Пираньи |

| | |
|--------------------|---|
| ISO 20146:2019 | Технические характеристики, калибровка и измерения неопределенности датчиков мембранных с электрическим выходным сигналом |
| ISO/ TS 20175:2018 | Вакуумная технология. Вакуумные манометры. Калибровка квадрупольного масс спектрометра для измерения парциального давления |
| ISO/TS 20177:2018 | Вакуумная технология. Вакуумные приборы. Процедуры для измерения газовой выделенности |
| ISO 21358:2020 | Вакуумные технологии. Угловые клапаны. Размеры и условия подключения для пневматических приводов |
| ISO 21360-1:2012 | Вакуумная технология - Стандартные методы измерения характеристик вакуумных насосов. Часть 1. Общие положения |
| ISO 21360-2:2012 | Вакуумная технология - Стандартные методы измерения характеристик вакуумных насосов. Часть 2: Вакуумные насосы объемного действия |
| ISO 21360-3-2019 | Вакуумная технология – Стандартные методы измерения характеристик вакуумных насосов – Часть 3: Специфичные параметры механических бустерных вакуумных насосов |
| ISO 21360-4:2018 | Вакуумная технология – Стандартные методы измерения характеристик вакуумных насосов – Часть 4: Турбомолекулярные вакуумные насосы |
| ISO 27892:2010 | Вакуумная технология. Турбомолекулярные насосы. Измерение крутящего момента для быстрого выключения |
| ISO 27893:2011 | Вакуумная технология. Вакуумметры. Оценка погрешности результатов калибровки путем прямого сравнения с контрольным измерительным прибором |
| ISO 27894:2009 | Вакуумная техника. Вакуумметры. Технические требования для ионизационных вакуумметров с горячим катодом |
| ISO 27895:2009 | Вакуумная технология. Клапаны. Испытания на герметичность |
| ЕН 1012-1996 | Компрессоры и вакуумные насосы. Требования безопасности. Часть 2. Вакуумные насосы |

Из них в текущем году на стадии пересмотра находятся 2 стандарта - ISO 21360-1:2012 и ISO 21360-2:2012, на начальной стадии разработки находится стандарт: ISO/AWI 24477 “Вакуумная техника. Вакуумметры. Технические характеристики, погрешности калибровки и измерения вращающегося ротора вакуумметра».

ТК/МТК 249 принимает активное участие в работе международного технического комитета ИСО/ТК 112 “Вакуумная техника», является активным членом рабочих групп ИСО/ТК 112 с правом голосования, а также является наблюдателем в ИСО/ТК 115, ИСО/ТК 118, ИСО/ТК 153.

Задачи представителей (экспертов) ТК/ МТК 249 следующие:

- участие в работе ИСО/ТК 112, ИСО/ТК 115, ИСО/ТК 118, ИСО/ТК 153, формирование и учет интересов российских организаций по выпуску вакуумной техники при разработке международных стандартов;
- создание условий для выпуска международных стандартов на русском языке – официальном языке ИСО;
- создание условий для обеспечения 100% уровня гармонизации стандартов с международными по направлениям стандартизации ТК/МТК 249 «Вакуумная техника».

В последнее время работа в рамках международного технического комитета ИСО/ТК 112 “Вакуумная техника» активизировалась. Только в 2019 г. для экспертизы и подготовки замечаний и предложений поступило 10 проектов международных стандартов ИСО/ТК 112. Из них 9 стандартов это пересмотр уже действующих стандартов.

| Обозначение проекта стандарта ИСО | Наименование проекта стандарта ИСО |
|-----------------------------------|---|
| ISO/FDIS 1609 | Вакуумная техника. Размеры фланцев с неножевидной кромкой |
| ISO/FDIS 2861 | Вакуумная технология. Размеры быстроразъемных соединений зажимного типа |
| ISO/DIS 3529-1 | Вакуумная техника. Словарь. Часть 1: Общие термины. |
| ISO/FDIS 3529-1 | Вакуумная техника. Словарь. Часть 1: Общие термины. |
| ISO/DIS 3529-2 | Вакуумная техника. Словарь. Часть 2: Вакуумные насосы и относящиеся к ним термины |
| ISO/FDIS 3669 | Вакуумные технологии. Прогреваемые фланцы. Часть 2. Размеры фланцев с ножевидной кромкой |
| ISO/FDIS 9803-1 | Вакуумная технология. Установочные размеры соединений трубопровода. Часть 1. С фланцами с ножевидной кромкой |
| ISO/FDIS 9803-2 | Вакуумная технология. Установочные размеры соединений трубопровода. Часть 1. С фланцами без ножевидной кромки |
| ISO/FDIS 21358 | Вакуумные технологии. Угловые клапаны. Размеры и условия подключения для пневматических приводов |
| ISO/NP 24477 | Вакуумная техника. Вакуумметры. Технические характеристики, погрешности калибровки и измерения роторного (вращающегося) вакуумметра |

Кроме того, в рамках работы ИСО ТК 153 и ИСО ТК 118 проводилось рассмотрение проектов международных стандартов, ТК/МТК принимало участие в голосовании по отдельным проектам стандартов.

Для обеспечения работы в составе международного комитета Секретариат ТК 249 обеспечивает перевод на русский язык международных стандартов ИСО на разных стадиях разработки, в т.ч. для рассмотрения и голосования. Перевод международных стандартов осуществляется для:

- обеспечения разработки национальных стандартов на основе гармонизации со стандартами ИСО, включённых в ПМС;
- рассмотрения и подготовки замечаний к версиям международных стандартов ИСО на ранних стадиях разработки.

Переводы стандартов осуществляется силами АО «Вакууммаш». Впоследствии секретариат Технического комитета, совместно со специалистами АО «Вакууммаш», осуществляет проверку перевода на аутентичность, оформляет его согласно установленных правил и направляет официальную версию стандарта ИСО на русском языке на регистрацию в ФГУП «Стандартинформ». Необходимо особо отметить активную работу по экспертизе переводов членов ПК 2 «Измерение низких давлений и градуировка вакуумметров», в лице председателя подкомитета Чернышенко Александра Александровича - руководителя группы вакуумных измерений ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева".

Так в 2019 году практически закончена работа по переводу стандарта ISO 19685:2017. Стандарт ISO 3529-3 подготовлен для направления на официальную регистрацию. На стадии перевода находится стандарт ISO 3669-2017. В ближайшее время предстоит работа по переводу и последующему пересмотру 8 межгосударственных и национальных стандартов.

Работа в области национальной и межгосударственной стандартизации

За истекший период Технический комитет разработал **20** национальных и межгосударственных стандартов, в том числе:

- в области межгосударственной стандартизации ТК/МТК 249 было разработано - 7 межгосударственных стандартов:

*XXVII Научно-техническая конференция с участием зарубежных специалистов
«Вакуумная наука и техника»
Судак, 14 – 19 сентября 2020 г*

| Обозначение стандарта | Наименование стандарта |
|------------------------------|---|
| ГОСТ ИСО 3669-2014 | Вакуумная техника. Прогреваемые фланцы. Размеры. |
| ГОСТ 32974-2014 | Вакуумная технология - Стандартные методы измерения характеристик вакуумных насосов. Часть 2: Вакуумные насосы объемного действия |
| ГОСТ 32974.1-2016 | Вакуумная технология - Стандартные методы измерения характеристик вакуумных насосов. Часть 1. Общие положения |
| ГОСТ 33517-2015 | Вакуумные технологии. Угловые клапаны. Размеры и условия подключения для пневматических приводов |
| ГОСТ 33518-2015 | Вакуумная техника. Турбомолекулярные насосы. Измерение рабочих характеристик. |
| ГОСТ 33866-2016 | Вакуумная технология. Турбомолекулярные насосы. Измерение крутящего момента для быстрого выключения |
| ГОСТ 34348-2017 | Вакуумная технология. Вакуумметры. Оценка погрешности результатов калибровки путем прямого сравнения с контрольным измерительным прибором |

- в области национальной стандартизации ТК/МТК 249 было разработано - 13 национальных стандартов:

| Обозначение стандарта | Наименование стандарта |
|-------------------------------|--|
| ГОСТ Р 53335-2009 | Насосы вакуумные объемного действия. Измерение рабочих характеристик. Часть 1. Измерение объемного расхода (скорости откачки) |
| ГОСТ Р 54107-2010 | Насосы вакуумные объемного действия. Измерение рабочих характеристик. Часть 2. Измерение предельного остаточного давления |
| ГОСТ Р 53334-2009 | Насосы вакуумные пароструйные. Измерение рабочих характеристик. Часть 1. Измерение предельного остаточного давления |
| ГОСТ Р 54108-2010 | Насосы вакуумные пароструйные. Измерение рабочих характеристик. Часть 2. Измерение предельного остаточного и наибольшего выпускного давлений |
| ГОСТ Р 52856-2007 | Вакуумная техника. Размеры фланцев |
| ГОСТ Р ИСО 9803-1-2013 | Вакуумная технология. Установочные размеры соединений трубопровода. Часть 1. С фланцами с ножевидной кромкой |
| ГОСТ Р ИСО 9803-2-2013 | Вакуумная технология. Установочные размеры соединений трубопровода. Часть 1. С фланцами без ножевидной кромки |
| ГОСТ Р 52715 -2007 | Оборудование вакуумное. Соединительные части трубопровода. Установочные размеры (ИСО 9803) |
| ГОСТ Р 54807-2011 | Вакуумная технология. Стандартные методы для измерения характеристик вакуумных насосов. Общие положения |
| ГОСТ Р ИСО 27895-2013 | Вакуумная технология. Клапаны. Испытания на герметичность |
| ГОСТ Р 52615-2006 | Компрессоры и вакуумные насосы. Требования безопасности. Часть 2. Вакуумные насосы |
| ГОСТ Р 52912-2008 | Диаметры номинальные элементов вакуумных систем. Ряды |
| ГОСТ Р 53177-2008 | Вакуумная техника. Определение характеристик масс-спектрометрического метода контроля герметичности |

Кроме того, за ТК/МТК 249 закреплены стандарты, разработанные до 1990 г. , которые в настоящее время подлежат отмене или пересмотру (некоторые стандарты не были отменены в связи с тем, что действуют в странах СНГ и включены в перспективный план работы ТК/МТК на период до 2022г., в том числе:

| | |
|-----------------------|---|
| ГОСТ 5197-85 | Вакуумная техника. Термины и определения. |
| ГОСТ 14715-88 | Арматура вакуумная. Типы. Основные параметры |
| ГОСТ 18626-73 | Проходы условных элементов вакуумных систем. Основные размеры |
| ГОСТ 24934-81 | Оборудование вакуумное. Фланцы неподвижные винтовые. Основные и присоединительные размеры |
| ГОСТ 24935-81 | Оборудование вакуумное. Фланцы поворотные винтовые. Основные и присоединительные размеры |
| ГОСТ 25196-82 | Оборудование вакуумное. Установки для ионной имплантации. Общие технические требования |
| ГОСТ 25197-82 | Оборудование вакуумное. Клапаны прямые и угловые вакуумные. Установочные размеры |
| ГОСТ 25198-82 | Оборудование вакуумное. Соединения вакуумных трубопроводов. Установочные размеры |
| ГОСТ 25662-83 | Оборудование вакуумное. Насосы вакуумные диффузионные. Методы испытаний |
| ГОСТ 25663-83 | Оборудование вакуумное. Насосы вакуумные механические. Методы испытаний |
| ГОСТ 26099-84 | Насосы вакуумные поршневые. Типы и основные параметры |
| ГОСТ 26526-85 | Оборудование вакуумное. Соединения фланцевые для сверхвысоковакуумных систем. Конструкция, размеры и технические требования |
| ГОСТ 5.1150-71 | Насосы высоковакуумные диффузионные типа НВД. Требования к качеству аттестованной продукции |

В отчетном 2019г. году была проведена проверка научно-технического уровня межгосударственных стандартов, разработанных до 1990года, подготовлены 4 уведомления о возможности отмены действующих национальных стандартов и 2 поправки к 2-м межгосударственным стандартам на устранение опечаток при издании стандартов.

Результат анализа национальных и межгосударственных стандартов представлен ниже:

| № | Наименование проекта межгосударственного стандарта | Результат выполнения |
|----|--|----------------------|
| 1. | ГОСТ 25662-83 Оборудование вакуумное. Насосы вакуумные диффузионные. Методы испытаний | Отмена |
| 2. | ГОСТ 25663-83 Оборудование вакуумное. Насосы вакуумные механические. Методы испытаний | |
| 3. | ГОСТ 26526-85 Оборудование вакуумное соединение фланцевое для сверхвысоковакуумных систем. Конструкция, размеры и технические требования | |

**XXVII Научно-техническая конференция с участием зарубежных специалистов
«Вакуумная наука и техника»
Судак, 14 – 19 сентября 2020 г**

| | | |
|-----|--|-----------|
| 4. | ГОСТ 24934-81 Оборудование вакуумное. Фланцы неподвижные винтовые. Основные и присоединительные размеры | |
| 5. | ГОСТ 24935-81 Оборудование вакуумное. Фланцы поворотные винтовые. Основные и присоединительные размеры | |
| 6. | ГОСТ 14715-88 Арматура вакуумная. Типы. Основные параметры | Пересмотр |
| 7. | ГОСТ 5197 Вакуумная техника. Термины и определения | Отмена |
| 8. | ГОСТ 18626-73 Проходы условных элементов вакуумных систем. Основные размеры | Отмена |
| 9. | ГОСТ ИСО 3669-2014 Вакуумная техника. Прогреваемые фланцы. Размеры | Пересмотр |
| 10. | ГОСТ 33517-2015 Вакуумные технологии. Угловые клапаны. Размеры и условия подключения для пневматических приводов | Пересмотр |

Выполнение программы межгосударственной стандартизации в 2019 г.

В 2019г. в программу межгосударственной стандартизации вошли две темы, по которым при непосредственном участии ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» были подготовлены окончательные редакции данных стандартов.

| | | |
|---|------------------|---|
| 1 | 1.2.249-2.002.18 | Вакуумметры. Калибровка путем непосредственного сличения с эталоном Разработка ГОСТ. Модифицирован (MOD) ISO 3567:2011 |
| 2 | 1.2.249-2.001.18 | Вакуумметры. Определения и технические требования для квадрупольных масс-спектрометров Разработка ГОСТ. Модифицирован (MOD) ISO 14291:2012 |

Также в 2019г. была начата разработка первой редакции проекта межгосударственного стандарта «Вакуумная технология. Вакуумметры. Технические условия на электронные ионизационные вакуумметры» на основе ISO 27894:2009

Взаимодействие с другими ТК/МТК

В 2019г. ТК/МТК 249 принял участие в рассмотрении первых редакций проектов национальных и межгосударственных стандартов, присланными на отзыв Росстандартом. Были подготовлены и направлены замечания и предложения по:

- проекту ГОСТ Р 1.1 «Стандартизация в Российской Федерации. Технические комитеты по стандартизации. Правила создания и деятельности»;
- проекту ГОСТ 1.4 «Межгосударственная система стандартизации. Межгосударственные технические комитеты по стандартизации. Правила создания и деятельности для рассмотрения»;
- проекту ГОСТ Р 1.2 «Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты национальной Российской Федерации. Правила разработки, утверждения, обновления, внесения поправок, приостановки действия и отмены»;
- проекту ГОСТ Р 1.4 «Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты организаций. Общие положения» и др.

Был проведен анализ действующего перечня стандартов для соблюдения требований технических регламентов Таможенного союза «О безопасности машин и оборудования» (ТР ТС 010/2011) и "О безопасности оборудования, работающего под избыточным давлением" (ТР ТС 032/2013), были подготовлены обоснованные предложения по его актуализации в целях соблюдения требований ТР ТС в части компетенции и области деятельности Технического комитета.

Финансирование работ по стандартизации

Финансирование разработки осуществляется из двух источников — Госбюджета и за счет собственных средств.

Из Госбюджета осуществляется финансирование таких приоритетных направлений Росстандарта, как:

- разработка национальных и межгосударственных стандартов, применяемых на добровольной основе, для соблюдения требований технических регламентов таможенного союза;

- разработка национальных стандартов, направленных на обеспечение обороноспособности, экономической, экологической, научно-технической и технологической безопасности Российской Федерации;

- разработка национальных стандартов, содействующих реализации национальных проектов, решений президента и Правительства РФ.

В настоящее время указанным критериям отвечает только разработка стандартов, которые являются доказательной базой действия Технических регламентов Таможенного Союза. Поскольку данные стандарты выполняют в большей степени не рыночную, а общественную функцию и их финансирование из средств Госбюджета представляется вполне оправданным.

До сих пор вложения в стандартизацию в области вакуумной техники, а именно переводы, разработка, проведение экспертизы и редактирования стандартов осуществляется, в основном, за счёт средств АО «Вакууммаш».

Таким образом за 20 лет был проделан огромный объём работ и деятельность Технического комитета можно оценить как стабильную. Ещё больше предстоит сделать в ближайшее время – только на 2020 – 2022 годы запланированы работы по 25 стандартам.

Росстандарт в настоящее время активизирует деятельность в области стандартизации, проводит реорганизацию действующих Технических комитетов и нам будет необходимо пересмотреть структуру и состав Технического комитета и исключить из состава организации, которые не участвуют в рассмотрении проектов стандартов.

Поэтому мы приглашаем всех, кто хочет внести свой вклад в развитие отечественной промышленности, принять участие в разработке нормативной базы и формировании технической политики в области вакуумной техники, к работе в составе Технического комитета ТК/МТК 249.

ПРЕЗЕНТАЦИИ КОМПАНИЙ

ИНТЕК АНАЛИТИКА



С момента создания компании в 2007 году Интек Аналитика прошла путь от небольшой торговой фирмы-импортера вакуумного оборудования до компании, способной осуществить полное сопровождение клиента от расчета вакуумных систем любой сложности, подготовки технической документации, в том числе для зарубежных партнеров, производителей вакуумных установок, поставки, сборки и шеф-монтажа оборудования до проведения обучения сотрудников клиента и последующего обслуживания поставляемого оборудования (гарантийное и постгарантийное сопровождение).

На сегодняшний день Интек Аналитика поставляет и обслуживает вакуумное оборудование для проведения научно-исследовательских работ, промышленного производства, производства полупроводниковых приборов и микросхем, создания и модернизации систем (комплексов) для имитации космического пространства (термовакuumные камеры), металлургических производств (дегазация стали). Среди клиентов компании крупнейшие промышленные предприятия и ведущие научно-исследовательские институты России, частные компании и организации входящие в состав государственных корпораций Ростех, Росатом, Роскосмос, а также различные OEM-производители, в том числе, производящие мелкосерийную и серийную продукцию.

В соответствии с поступающими запросами специалисты компании Интек Аналитика подбирают оптимальные научно-технические решения для любых задач, стоящих перед клиентами, используя самое современное высококачественное оборудование от лучших мировых производителей вакуумной техники, таких как Edwards, VAT, HSR, GammaVacuum и ряд других.

За время работы в Интек Аналитике были созданы конструкторское бюро и сервисный центр, получивший статус авторизованного от нескольких зарубежных производителей оборудования. Инженеры указанных подразделений компании постоянно повышают свою квалификацию, проходят обучение в зарубежных учебных центрах заводов-изготовителей оборудования. Помимо повышения профессиональных навыков постоянно проводится модернизация инструментальной и научно-технической базы, производится закупка современного оборудования для различного вида работ.

С 2013 года Интек Аналитика регулярно проводит научно-практические конференции в различных городах России, в которых принимают участие представители предприятий, использующих в своей работе вакуумное оборудование. Для крупных заказчиков организуется посещение зарубежных заводов-изготовителей оборудования в целях

ознакомления с технологиями и условиями производства. В рамках Российского научно-технического вакуумного общества имени академика С.А. Векшинского компания участвует и оказывает поддержку научным конференциям, семинарам и выставкам. В частности, Интек Аналитика является генеральным спонсором ключевой выставки отрасли - «ВакуумТехЭкспо», поддерживает конференции Вакуумная наука и техника, Вакуумная техника и технология.

Головной офис компании находится в Санкт-Петербурге, однако, стремясь быть ближе к своим клиентам, Интек Аналитика имеет представительства в крупнейших научных и производственных центрах страны - Москве, Новосибирске и Зеленограде.

Постоянно развиваясь, улучшая качество работы с клиентами, Интек Аналитика сохраняет курс по законному импорту оборудования ведущих мировых производителей на территорию России, гарантирующий нашим клиентам отсутствие каких-либо правовых и финансовых рисков.

По любым интересующим Вас вопросам можно обращаться к специалистам компании по телефону: 8 (800) 200-2480 (звонок бесплатный), электронной почте info@intech-group.ru. Более подробную информацию о компании, поставляемых товарах, каталоги зарубежных партнеров-производителей и прочее можно найти на официальном сайте Интек Аналитика: www.intech-group.ru.



ВЛАДИМИРСКИЙ ЦЕНТР МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ



ОСОБЕННОСТИ НАШИХ НАСОСОВ:

- Подвеска ротора турбомолекулярных насосов основана на применении подшипников с керамическими шариками;
- Наши насосы (на рабочей частоте вращения) способны выдержать неоднократный прорыв атмосферы, как со стороны форвакуумного насоса, так и со стороны высокого вакуума.



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- Поставка в течение 2-3 дней;
- Гарантия 24 месяца;
- Сопровождение и сервисное обслуживание;
- Диагностика и ремонт.

ООО
«Владимирский центр механической
обработки»
600031, г. Владимир,
ул. Добросельская, д.212
Тел. (4922) 77-85-24
www.vcmo33.ru



ПОЗДРАВЛЕНИЕ С ЮБИЛЕЕМ

БЫКОВ ДМИТРИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ



Профессор Московского института электроники и математики им. А.Н. Тихонова Национального исследовательского университета "Высшая школа экономики" Дмитрий Васильевич Быков родился 4 апреля 1945 года.

В 1963 году поступил в МИЭМ и в 1969 году окончил институт. С 1969 года по 1972 год работал в НИИ «Титан» Министерства электронной промышленности СССР. С 1972 года работал в Студенческом конструкторском бюро (СКБ) МИЭМ в должности старшего инженера, младшего научного сотрудника, старшего научного сотрудника, руководителя СКБ.

В 1980 году защитил кандидатскую диссертацию,

С 1980 года по 1990 год работал в должностях проректора МИЭМ по административно-хозяйственной работе, проректора МИЭМ по научной работе и в качестве преподавателя, старшего преподавателя, доцента вел семинарские занятия, читал курс лекций и являлся ответственным исполнителем научно исследовательских работ.

В 1988 году защитил докторскую диссертацию

С 1990 года по 2010 год работал в должности ректора МИЭМ.

С 1991 года по 2012 являлся заведующим кафедрой «Физические основы электронной техники».

С 2012 года по настоящее время работает в должности профессора Департамента электронной инженерии МИЭМ НИУ ВШЭ.

Д.В. Быков – известный ученый в области вакуумной техники и технологии, является руководителем научной школы МИЭМ по данному направлению.

В 1992 году по инициативе Быкова Д.В. была создана Общероссийская общественная организация «Российское научно-техническое вакуумное общество»,

объединяющая в своих рядах 1470 специалистов, ученых и преподавателей из 46 регионов России.

С 1994 года обществом ежегодно проводятся всероссийские конференции «Вакуумная наука и техника», студенческие конференции, международные промышленные выставки «ВакуумТехЭкспо»,

Быков Д.В. является автором более 140 научных работ, учебника и учебных пособий, под его руководством защищены 18 кандидатских диссертаций, в 3 докторских диссертациях он являлся консультантом. Быков Д.В. являлся председателем Диссертационного совета и членом Экспертного совета ВАК. Член редколлегии журнала «Электроника. Известия Вузов».

За разработку и внедрение в радиотехнические комплексы функциональных узлов на объемных интегральных схемах СВЧ в составе коллектива ученых и работников промышленности Быкову Д.В. присуждена премия Правительства РФ в области науки и техники за 1996 г.

За цикл работ по созданию и учебно-методическому обеспечению образовательной программы «Концентрированные потоки энергии и их воздействие на материалы» для ВУЗов руководителю авторского коллектива Быкову Д.В. в 2008 году присуждена премия Правительства РФ в области образования.

За многолетнюю работу по развитию и совершенствованию образовательного процесса, активное участие в научных исследованиях и большой вклад в подготовку высококвалифицированных кадров Дмитрий Васильевич Быков награжден знаком «Почетный работник высшего образования», в 2011 году присвоено почетное звание Заслуженный работник высшей школы Российской Федерации».

Профессор Д.В.Быков награжден орденом «Знак почета» и медалями, лауреат Премии общества инженеров Индии.

От имени Российского научно-технического вакуумного общества им. академика С.А.Векшинского сердечно поздравляем Дмитрия Васильевича с 75-летним юбилеем и желаем здоровья, счастья и творческих успехов.

Нестеров С.Б.

НЕКРОЛОГ

ЧУБАРОВ ЕВГЕНИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ



"05" июля 2020 г. на 84-м году жизни скончался профессор, академик международной академии холода, кандидат технических наук, бывший руководитель вакуумной лаборатории № 105 НПО "Криогенмаш" Чубаров Евгений Васильевич.

Выпускник МГТУ им. Н. Э. Баумана, он в 1983 году защитил кандидатскую диссертацию на кафедре вакуумной техники.

С 1960 г. и по 2010 г. он работал в НПО "Криогенмаш" (инженером, начальником сектора, заместителем начальника вакуумной лаборатории, руководителем вакуумной лаборатории).

Автор многих изобретений и рацпредложений.

Активный участник создания криохранилищ жидких кислорода, азота и водорода на космодромах Байконур, Плесецк, Восточный и других объектах Советского Союза и Российской Федерации.

Трудовые заслуги Чубарова Евгения Васильевича отмечены многими правительственными наградами.

До последних дней он работал советником в ПАО "Криогенмаш", ООО "Криомаш-БЗКМ", МГТУ им. Н. Э. Баумана.

Евгений Васильевич навсегда останется в нашей памяти как добрый учитель, спокойный и отзывчивый товарищ и друг.

Российское научно-техническое вакуумное общество им. академика С.А. Векшинского

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

| | | | |
|-------------------|-----------------|-------------------|---------|
| А | | З | |
| Абдуев А.Х. | 156 | Завольский Н.А. | 22,27 |
| Алтынов В.А. | 208,215 | Зайцев А.Н. | 179 |
| Амиров А.М. | 156 | Зарвин А.Е. | 43 |
| Андреасян О.Г. | 161,164 | Зау Йе Мьинг | 141 |
| Андреева Н.А. | 32 | Зверев А.М. | 187,190 |
| Артемова Н.В. | 193 | И | |
| Асваров А.Ш. | 156 | Иляков Е.В. | 22,27 |
| Астахова Г.К. | 32 | Исаев А.А. | 58 |
| Аунг Чжо У | 133 | Истранова Е.В. | 246 |
| Ахмедов А.К. | 156 | Й | |
| Б | | Йе Хлаинг Тун | 133 |
| Баландина Г.И. | 156 | К | |
| Беляев В.В. | 156 | Казаков А.В. | 79 |
| Бирдибекова А.В. | 246 | Казенас Е.К. | 32 |
| Борисенко Д.Н. | 268 | Калынов Ю.К. | 22,27 |
| Борисова А.С. | 156 | Каляда В.В. | 43 |
| Бурмистров А.В. | 58, 63 | Капустин Е.Н. | 63, 275 |
| Бушин С.А. | 72 | Капустин В.И. | 251,256 |
| Быхало И.Б. | 48 | Климов Ю.Н. | 16 |
| В | | Князев В.И. | 123 |
| Васильева Т.М. | 128,133,141,199 | Кобзев В.А. | 187,190 |
| Васильев Д.Д. | 173 | Кожевникова Н.Е. | 251 |
| Васильев М.Н. | 128,133,141,199 | Колесников Н.Н. | 268 |
| Виноградов М.И. | 133 | Копылов А.А. | 79 |
| Вознесенский Э.Ф. | 106 | Котляров Е.Ю. | 179 |
| Волченкова В.А. | 32 | Кочетков А.Ю. | 179 |
| Вязовецкова А.Е. | 91 | Кравец Л.И. | 208,215 |
| Вязовецков В.В. | 91 | Кувшинова Л.А. | 199 |
| Г | | Кузькин В.И. | 240 |
| Гайнутдинов Р.В. | 208,215 | Кукушкин С.А. | 153 |
| Галузин А.А. | 98 | Кулагин И.С. | 22,27 |
| Гарифулина А.Т. | 168 | Купцов А. Д. | 173 |
| Гильман А.Б. | 246 | Кхин Маунг Хтау | 199 |
| У.С.Гордеева | 84 | Л | |
| Д | | Левченко А.А. | 39,268 |
| Данилова Т.В. | 275 | Леденцова Н.Е. | 251 |
| Демьянова А.В. | 222 | Лепешко Д.А. | 222 |
| Демина Т.С. | 246 | Лизунов Н.Е. | 215 |
| Дубровин К.А. | 43 | Ли И.П. | 251,256 |
| Е | | М | |
| Елинсон В.М. | 226,232,240 | Макаров И.С. | 133 |
| Есаулов М.Н. | 32 | Мануилов В.Н. | 22,27 |
| Ефимов В.Б. | 53 | Матвиенко В.И. | 187 |
| Ж | | Межов-Деглин Л.П. | 53 |
| Желонкин Я.О. | 106 | Митрофанов Е.А. | 222 |
| Жировов Е.В. | 187,190,193 | Мифтахов И.С. | 106 |
| | | Михайлова И.В. | 173 |
| | | Михайлов В.П. | 79 |
| | | Моисеев К.М. | 173 |
| | | Мурныкина В.В. | 240 |

| | | | |
|------------------|----------------|-----------------|---------|
| Н | | У | |
| Наумова И.К. | 141 | Удоратина Е.В. | 199 |
| Нестеров С.Б. | 10,196,273,290 | Умаев С.М. | 268 |
| О | | Ф | |
| Овчинникова О.А. | 32 | Федоров И.Б. | 12 |
| Одинокоев В.В. | 111 | Филатов А.А. | 196 |
| П | | Фляжников Л.С. | 156 |
| Панин В.В. | 111 | Фомин Д.М. | 68 |
| Панфилов Ю.В. | 147 | Х | |
| Пенкина Т.Н. | 32 | Хтет Вэй Ян Чжо | 128 |
| Поляков Ю.В. | 16 | Хтет Ко Ко Зау | 133 |
| Проников А.И. | 261 | Ц | |
| Р | | Цветков Ю.В. | 32 |
| Райков А.А. | 58 | Ч | |
| Редьков А.В. | 153 | Чубаров Е.В. | 190 |
| Ремизов И.А. | 268 | Чубаров О.Е. | 190 |
| Рогачев А.А. | 215 | Чухчин Д.Г. | 128 |
| Рябов В.Т. | 118 | Ш | |
| С | | Шведов А.В. | 226,240 |
| Саликеев С.И. | 58 | Швырева М.А. | 164 |
| Сажнев С.В. | 123 | Шевченко А.С. | 22,27 |
| Серпичев А.С. | 251 | Шмелев А.В. | 261 |
| Сидорова С.В. | 161,173 | Щ | |
| Симакин С.Б. | 222 | Щур П.А. | 226,232 |
| Сипкин А.М. | 222 | Я | |
| Скрипкин Н.И. | 261 | Ярмоленко М.А. | 215 |
| Сметанин К.В. | 187,193 | Яскин А.С. | 43 |
| Султанова М.Р. | 39 | Д | |
| Султанов Ф.О. | 48 | Dinescu G. | 208 |
| Т | | М | |
| Тимашев П.С. | 246 | Mitu B. | 208 |
| Тимошина Ю.А. | 106 | С | |
| Товмаченко Д.К. | 79 | Satulu V. | 208 |
| Трофимов А.В. | 106 | | |
| Тюрин А.В. | 63 | | |

**ВАКУУМНАЯ НАУКА И ТЕХНИКА
(СУДАК, 2020, 14 – 19 СЕНТЯБРЯ)**

Ответственный за выпуск
Г.Н. Иванова

Технический редактор
Е.В. Беляева

Российское научно-техническое вакуумное общество
им. академика С.А. Векшинского
РФ. Москва
www.vacuum.org.ru
e-mail: ivanova@vacuum.org.ru
Г.Н. Иванова

Подписано в печать 30.08.2020

Отпечатано в типографии ООО «Копиринг»
г.Москва, ул. Нагатинская, д.3А
e-mail: copyring@mail.ru, www.copyring.ru

усл.печ. листов: 17 Формат: А4
Тираж: 100 экз.