

## II. Результати наукових досліджень

---

---

УДК 621.762/621.793

Н. И. Гречанюк

### СОВРЕМЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ (ОБЗОР)

*Наведено дані про сучасні електронно-променеві технології отримання нових матеріалів та покриттів, а також встановлено основні напрями розвитку цих технологій. Розглянуто дані про конструкції перспективних установок з використанням електронно-променевих технологій.*

**Ключові слова:** електронно-променеві технології, композитні матеріали, контакти, кремнієві матеріали.

Электронно-лучевое воздействие на металлы, обеспечивающее их нагрев, плавление и испарение, как новое технологическое направление в области обработки материалов, интенсивно развивается с середины двадцатого столетия [1, 2].

В настоящее время во всем мире ни одна отрасль промышленности связанная с получением соединением и обработкой материалов, не обходится без электронно-лучевого нагрева. Связано это с характерными преимуществами этого метода, главное из которых — возможность концентрации энергии от  $10^3$  до  $5 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>, то есть во всем диапазоне термического воздействия, ведение процесса в вакууме, что обеспечивает чистоту обрабатываемого материала и полную автоматизацию процесса.

Развитие электронно-лучевой технологии идет по трем основным направлениям:

– *плавка и испарение в вакууме*: получены слитки чистых металлов, сложно легированных сплавов, покрытий, конденсированных из паровой фазы композиционных материалов [3, 4, 5]; с этой целью используют мощные (до 1 МВТ и более) электронно-лучевые установки при ускоряющем напряжении 20–30 кВ; онцентрация мощности относительно невелика (не более  $10^5$  Вт/см<sup>2</sup>);

– *сварка металлов*: создано оборудование трех классов: низко-, средне- и высоковольтное, охватывающее диапазон ускоряющих напряжений от 20 до 150 кВ; мощность установок составляет 1–120 кВт и более при максимальной концентрации энергии  $10^5$ – $10^6$  Вт/см<sup>2</sup>;

– *прецизионная обработка материалов (сверление, фрезерование, резка)*: используют высоковольтные установки (80–150 кВ) небольшой мощности (не более 1 кВт), обеспечивающие удельную мощность до  $5 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>.

Одновременно ведется совершенствование оборудование [6, 7], источников нагрева [8, 9], источников паров металлов [10] и разработка аппаратуры

для наблюдения, контроля и регулирования процесса электронно-лучевого воздействия.

В НПП "Элтехмаш" интенсивно развивается первое из вышеперечисленных направлений. При этом особое внимание уделяется разработке и изготовлению лабораторного и промышленного электронно-лучевого оборудования для реализации целого ряда таких новых технологических процессов:

- осаждение теплозащитных покрытий на лопатки газовых турбин;
- получение конденсированных из паровой фазы композиционных материалов дисперсно-упрочненного микрослойного и микропористого типов;
- получение чистых металлов, специальных сплавов, ферросплавов, поликристаллического кремния высокой чистоты для нужд машиностроения, авиастроения, энергетики, космической техники.

*Защитные покрытия на лопатках газовых турбин и оборудование для их осаждения* в НПП "Элтехмаш" защитные покрытия на лопатках турбин получают путем электронно-лучевого испарения и последующей конденсации в вакууме сплавов  $MeCrAlY$  (где  $Me-Ni, Co, Fe$ )  $MeCrAlYHfSiZr$  и керамики  $ZrO_2-Y_2O_3$ . Наряду с традиционными однослойными металлическим, двухслойными металл-керамика разработаны три варианта трехслойных теплозащитных покрытий, схемы которых приведены на рис. 1.

Внешний керамический слой со столбчатой структурой	Внешний керамический слой типа "зиг-заг"	Внешний керамический слой типа "зиг-заг" с элементами "саморегулирования"
Промежуточный жаростойкий слой дисперсно-упрочненного или микрослойного типов	Промежуточный жаростойкий слой дисперсно-упрочненного или микрослойного типов	Промежуточный жаростойкий слой дисперсно-упрочненного или микрослойного типов
Внутренний металлический демпфирующий слой	Внутренний металлический демпфирующий слой	Внутренний металлический демпфирующий слой
Основа	Основа	Основа

*a**б**в*

*Рис. 1. Схема теплозащитных покрытий*

Простым является трехслойное покрытие с внутренним металлическим (демпфирующим)  $MeCrAlY$ ,  $MeCrAlYHfSiZr$ , промежуточным композиционным  $MeCrAlY-MeO$ ;  $MeCrAlYHfSiZr-MeO$  (где  $MeO-Al_2O_3, ZrO_2-Y_2O_3$ ) дисперсно-упрочненного или микрослойного типа и внешним керамическим ( $ZrO_2-Y_2O_3$ ) слоями (рис. 1, *a*) [11]. Вторым вариантом (рис. 1, *б*) отличается от первого тем, что внешний керамический слой выполнен в виде типа "зиг-заг".

Наиболее интересным является третий вариант покрытия (рис. 1, *в*), где во внешний керамический слой ( $ZrO_2-Y_2O_3$ ), который также выполнен в виде "зиг-заг", введены частицы тугоплавких соединений. В процессе эксплуатации изделий с таким покрытием, при возникновении микротрещин во внешнем керамическом слое, частицы тугоплавких соединений, окисляясь, образуют соответствующие оксиды, которые залечивают возникшие микротрещины. Таким образом, подобное покрытие обладает эффектом "самозалечивания" или "самовосстановления".

Для реализации технологических процессов осаждения теплозащитных покрытий создано три типа промышленного электронно-лучевого оборудования [5, 6], среди них: универсальная промышленная электронно-лучевая установка для нанесения защитных металлических, теплозащитных композиционных, износостойких покрытий на изделия. Схема установки приведена на рис. 2. Установка представляет собой блок вакуумных камер с механизмами, устройствами и системами, обеспечивающими проведение технологического процесса нанесения покрытий. Снизу рабочей камеры пристыкован блок для испарения, в состав которого входят четыре медных водоохлаждаемых тигля и четыре механизма подачи испаряемых слитков.

Четыре электронно-лучевых нагревателя с холодным катодом [9] для испарения исходных материалов установлены таким образом, что каждый нагреватель может испарять материал из соседнего тигля. Такая необходимость может возникнуть при изменении расположения или количества тиглей, а также требований технологического процесса. Использование электронно-лучевых нагревателей с холодным катодом, способных стабильно работать, начиная с вакуума 10Па в течение 250 ч, обеспечивает впуск кислорода в паровое облако из  $ZrO_2-Y_2O_3$  и получение внешнего керамического слоя теплозащитного покрытия стехиометрического состава. Для нагрева покрываемых изделий служат две электронные пушки, установленные сверху технологической камеры. Две шлюзовые камеры предназначены для перегрузки покрываемых изделий. Разобщение объемов камер проводится двумя вакуумными затворами. В шлюзовых камерах предусмотрены устройства ионной очистки изделий перед нанесением покрытий. Наличие двух вспомогательных камер обеспечивает непрерывный цикл нанесения покрытия так как нанесение покрытий на изделия, подаваемые поочередно из шлюзовых камер происходит без развакуумирования рабочей камеры.

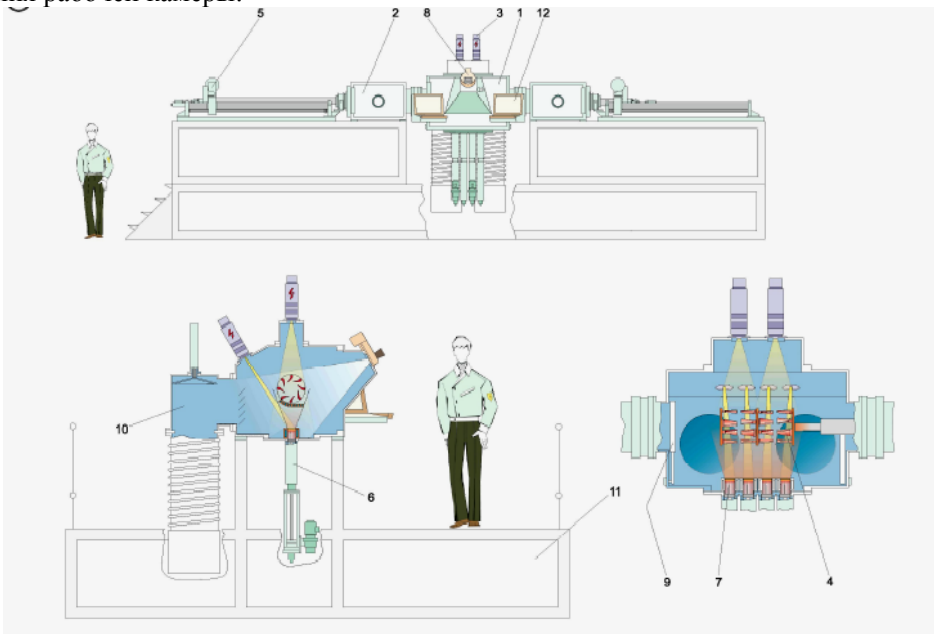


Рис. 2. Камера технологическая — 1, камера шлюзовая — 2, электронная пушка — 3, кассета — 4, механизм подачи кассеты (изделия) — 5, механизм подачи слитка — 6, тигель — 7, смотровая система — 8, заслонка — 9, вакуумная система — 10, площадка обслуживания — 11, пульт управления — 12

Применение промышленного электронно-лучевого оборудования для осаждения покрытий определяется конкретными технологическими задачами. Для их решения создан замкнутый цикл осаждения покрытий, включающий выплавку всех типов слитков на никелевой, кобальтовой и железной основах в соответствии с ТУ У 27.4-20113410-001–2001, использование штабиков керамики ТУ У 13.2-20113410-004–2003.

*Композиционные материалы для электрических контактов и оборудования для их получения.* Разработка конденсированных из паровой фазы композиционных материалов для электрических контактов не содержащих благородных металлов, осуществляется в трех направлениях: композиционные материалы для разрывных контактов; материалы для скользящих контактов; материалы для контактов вакуумных выключателей.

Разработаны научные основы формирования микрослойных материалов, в том числе для электрических контактов с толщиной чередующихся слоев меньше 0,5 мкм при температуре более 0,3 температуры плавления наиболее легкоплавкого из испаряемых материалов. Как известно [13], до последнего времени подобные материалы получали методом электронно-лучевого испарения и последующей конденсации металлов и неметаллов в вакууме при температуре подложки не выше 300 °С. Нами впервые в мировой практике разработана промышленная электронно-лучевая технология получения толстых (до 5мм) микрослойных материалов (Cu–Zr–Y) Mo для разрывных контактов [14–16]. Новые композиты, получившие название “Материалы дисперсно-упрочненные для электрических контактов” (МДК) сертифицированы и выпускаются согласно техническим условиям ТУУ 20113410.001–98. Основное достоинство материалов — отсутствие в их составе серебра, поэтому они в 2,5–3 раза дешевле по сравнению с порошковыми электроконтактами, а по эксплуатационной надежности превосходят существующие материалы для электрических контактов в 1,5–2 раза.

Одновременно с промышленным внедрением материалов для разрывных контактов ИПМ НАН Украины совместно с Вроцлавским политехническим институтом (Польша) ведутся работы по созданию материалов на основе меди, хрома, вольфрама, углерода для скользящих контактов [17] и контактов дугогасительных камер [18–20].

*Промышленные технологии электронно-лучевого переплава металлов, сплавов и оборудования для их осуществления.* Освоены промышленные технологии:

- электронно-лучевого переплава отходов быстрорежущих сталей и получения товарных слитков для последующего изготовления из них инструмента [21–22];
- получения сплавов на кобальтовой, никелевой основах для последующего нанесения защитных покрытий;
- получения высокочистой меди для использования в атомной энергетике, формирования сложнолегированных титановых сплавов;
- получения высокочистых благородных металлов и сплавов на их основе [23–24].

В последнее время создан ряд специализированных промышленных электронно-лучевых установок для получения товарных слитков и слябов размерами: круг от 60 до 400мм; квадрат 60×60 до 400 мм и длиной до 3 м.

В данных установках впервые использованы новые высоковольтные источники питания, разработанные совместно НПП “Элтехмаш” и ПО “Электроаппарат” (Украина) и электронно-лучевые газоразрядные нагреватели, разработанные под руководством В.И.Мельника [9].

*Ниже остановимся на наиболее перспективных направлениях работ.* Электронно-лучевая технология получения поликристаллического кремния солнечной чистоты. Глобальное ухудшение климата, резкое уменьшение мировых запасов нефти и газа заставляет интенсивно развивать исследования в области развития нетрадиционных видов энергии. Наиболее перспективным направлением является использование систем прямого преобразования световой энергии солнечного излучения в электричество. Преимущества фотоэлектрических систем (ФЭС) прямого преобразования состоят в том, что не имеют движущихся механических частей, не нуждаются в воде или другом теплоносителе и поэтому требуют минимального обслуживания [25].

Основной материал для массового производства ФЭС — кремний [26]. Характеристики эффективности солнечных элементов на основе кремния сравнительно высоки, сырье для получения кремния (диоксид кремния  $\text{SiO}_2$ : кварц, кварцевые руды, кварцевые пески) достаточно распространено и доступно. Имеются мощные производства кремния “металлургического” качества.

Из-за низкой экологичности, ввиду высокой и чрезвычайно дорогой стоимости сырья, весьма мала вероятность организации масштабного производства ФЭС на базе других веществ, таких как  $\text{CaAs}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{CuInSe}$  и другие [27].

Имеющиеся данные показывают, что для производства солнечных элементов может быть использован технический (металлургический) кремний, как с дополнительной очисткой, так и без нее [25]. Весьма перспективным, альтернативным химическим методом получения высокочистого поликристаллического кремния является электронно-лучевое рафинирование технического кремния [30]. Схема промышленной электронно-лучевой установки для рафинирования технического кремния приведена на рис. 3.

Установка снабжена соответствующими механизмами и устройствами, обеспечивающими получение до 800 кг рафинированного кремния за 8 ч. Установка снабжена тремя промежуточными емкостями (позиция 8), в которых осуществляется расплавление, перегрев и рафинирование кремния. Рафинированный кремний сливается в специальный тигель где осуществляется направленная кристаллизация жидкого расплава.

Проведение рафинирования кремния последовательно в каждой из трех промежуточных емкостей осуществляется отдельной электронно-лучевой пушкой мощностью 100 кВт. Подача модификаторов для рафинирования кремния выподняется с помощью дозаторов 12.

Установка снабжена двумя механизмами подачи исходной шихты в зону плавки (позиция 6, 7). Механизм 6 предназначен для подачи крупной кусковой шихты. Механизм снабжен затвором для дозагрузки шихты без развакуумирования рабочей камеры.

Механизм 7 оснащен вибропитателем для подачи в зону плавки мелкой (5–20 мм) шихты.

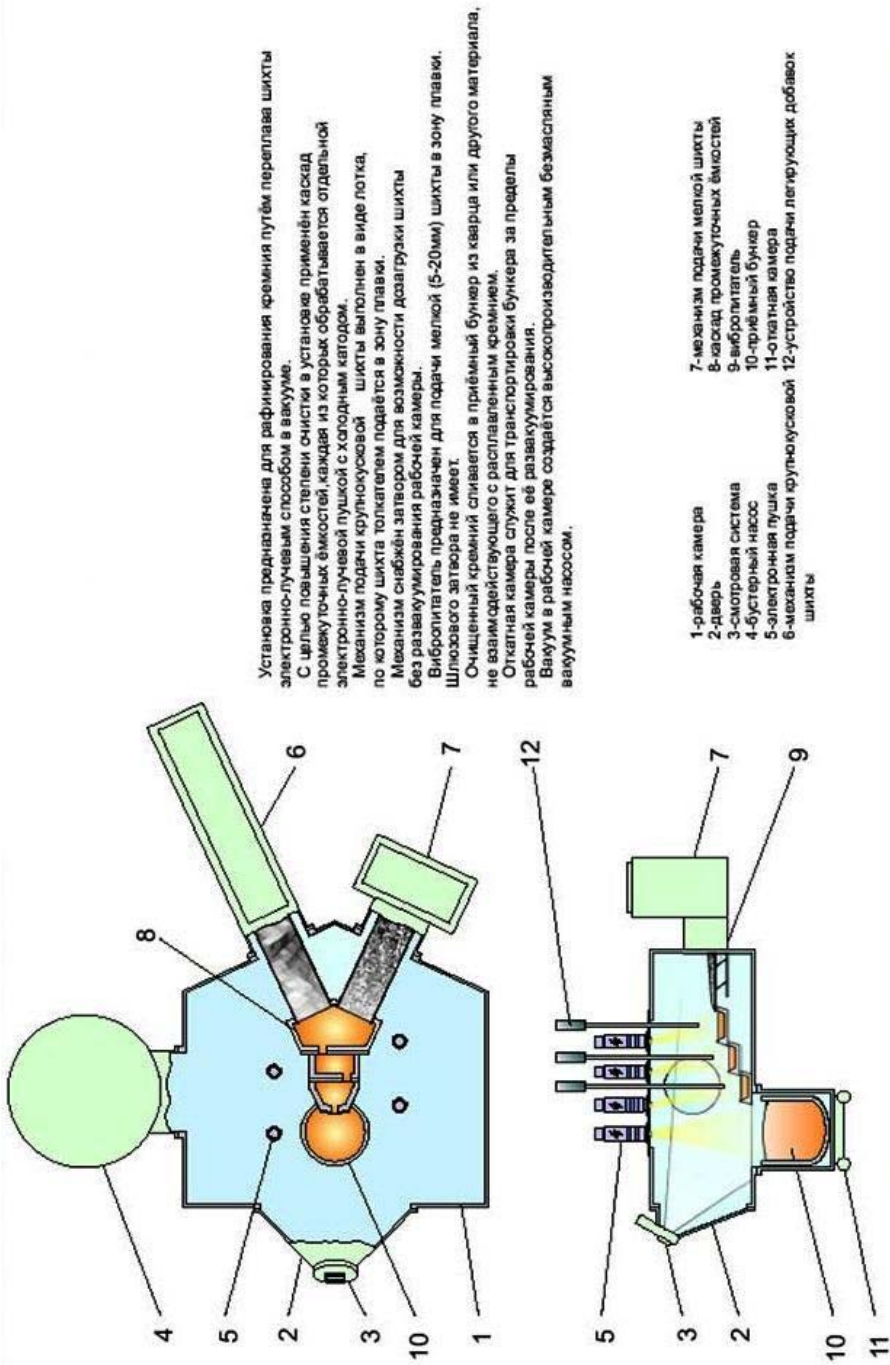


Рис. 3. Электронно-лучевая установка для переплава кремния с использованием электронных пушек с холодным откатом

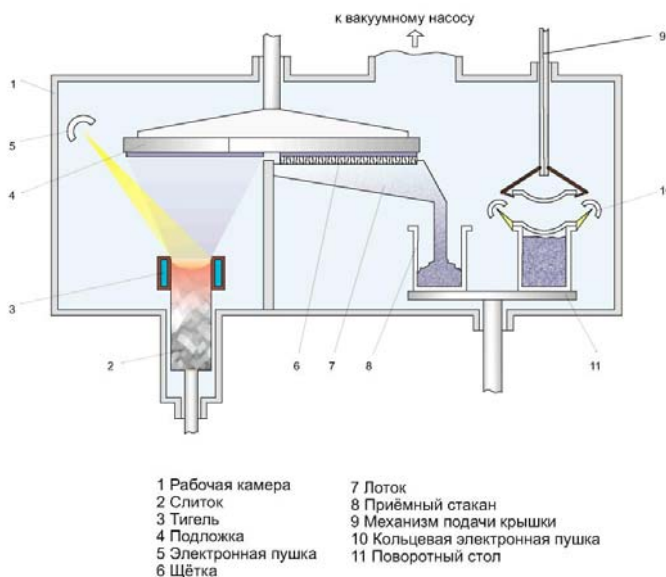
*Электронно-лучевая технология получения мишеней для магнетронного распыления.* Освоена технология получения путем испарения и последующей конденсации в вакууме мишеней из хрома для магнетронного распыления.



Рис. 4. Внешний вид мишеней для магнетронного распыления

*Электронно-лучевая технология получения композиционных порошков.* Получены металлические, керамические и композиционные порошки. Процессы испарения и конденсации в вакууме позволяют получать практически любые типы порошков размером от 0,05 до 1,2 мкм с производительностью до 15 кг порошка в час.

Схема установки для получения порошков приведена на рис. 5.



- |                     |                                |
|---------------------|--------------------------------|
| 1 Рабочая камера    | 7 Лоток                        |
| 2 Слиток            | 8 Приёмный стакан              |
| 3 Тигель            | 9 Механизм подачи крышки       |
| 4 Подложка          | 10 Кольцевая электронная пушка |
| 5 Электронная пушка | 11 Поворотный стол             |
| 6 Щётка             |                                |

Рис. 5. Установка для получения порошков

Конденсация парового потока осуществляется на охлаждаемую вращающую подложку. С помощью специального скребка порошок снимают с подложки и по специальному лотку перемещают во вспомогательную камеру, где размещена специальная емкость для приемки порошка. После заполнения емкости осуществляется ее вакуумирование. Порошок в емкости извлекается с вспомогательной камеры и передается для дальнейшего использования.

*Приведены сведения о современных электронно-лучевых технологиях получения новых материалов и покрытий, а также установлены основные направления развития этих технологий. Рассмотрены сведения о конструкциях перспективных установок, использующих электронно-лучевые технологии.*

**Ключевые слова:** электронно-лучевые технологии, композиционные материалы, контакты, кремниевые материалы.

*Modern electronic-beam technologies for obtaining the new perspective materials and coatings are informed. Main topics of development of these technologies are determined. Constructions of new devices for electronic beam technologies are informed.*

**Keywords:** electronic-beam technologies, composite materials, contacts, silicon materials.

1. Мовчан Б. А. Жаростойкие покрытия осаждаемые в вакууме / Б. А. Мовчан, И. С. Малашенко. – К.: Наук. думка, 1983 – 230с.
2. Зуев И. В. Обработка материалов концентрированными потоками энергии. – М.: МЭИ, 1998 – 162 с.
3. Мовчан Б. А. Электронно-лучевая плавка металлов и сплавов / Б. А. Мовчан, А. Л. Тихоновский, Ю. А. Крапов. – К.: Наук. думка, 1973 – 230 с.
4. Гречанюк Н. И. Современное состояние и перспективы состояния теплозащитных покрытий для лопаток газотурбинных установок и оборудование для их нанесения / Гречанюк Н. И., Кучеренко П. П., Осокин В. А., Шпак П. А. // Новини енергетики.
5. Гречанюк Н. И. Новые композиционные материалы для электрических контактов и способ их получения / Н. И. Гречанюк, В. А. Осокин, И. Н. Гречанюк // Рынок металлов. – № 4. – 1999. – С. 58–60.
6. Pat. US 6, 923, 868 BZ. Installation for elektron — ray coatication of coatings I. M. Grechanyk. P. P. Kucherenko. – Publ. 02.08.2005.
7. Пат. 2265078 РФ. Установка для электронно-лучевого нанесения покрытий / Н. И. Гречанюк, П. П. Кучеренко. – Оpubл. 12.27.2005.
8. Патент 40664 Украина. Електронна гармата з лінійним термокато́дом для електронно-променевого нагрівання / Гречанюк М.І., Кучеренко П.П., Піюк Є.Л. – Оpubл. – № 7. – 2001.
9. Denbnovetskiy S. V. Application jf Glon Discharge Electron Guns for Plasma Activated Deposition of Coatings / S. V. Denbnovetskiy, V. G. Melnik, I. V. Melnik et al. // Электротехника и электроника. – 2006. – No. 5-6. – С. 115–118.
10. Залкин А. С. Источники паров металлов для научных исследований и технологий. – Новосибирск: Институт теплофизики РАН, 1992. – 75 с.
11. Патент 42052 Украина. Защитное покрытие для лопаток газовых турбин. / Н. И. Гречанюк, П. П. Кучеренко, В. А. Осокин, И. Б. Афанасьев, С. С. Белик, В. А. Акрымов, И. Н. Гречанюк. – Оpubл. в Бюл. № 9 – 2001 г.
12. Патент 2271404 РФ. Способ получения микрослойных термостабильных материалов. / Н. И. Гречанюк. – Оpubл. 03.10.2006 г.



13. *Иявинский А. И.* Структура и прочность слоистых и дисперсно-упрочненных пленок. – М: Металлургия. – 1986. – 140 с.
14. *Патент 34875 Украина.* Композиционный материал для электрических контактов / Н. И. Гречанюк, В. А. Осокин, И. Б. Афанасьев. – Оpubл. в Бюл. изобр. № 2. – 2001 г.
15. *Grechanyk N. I.* Composite materials on base of copper and molybdenum, condensed from vapor phase, for electric contacts. Structure, properties, technology. Part 1. State-of-the-art and prospects of application of technology of electron beam high-rate evaporation-condensation for producing materials of electric contacts / N. I. Grechanyk, V. A. Osokin, I. N. Grechanyk, R. V. Minakova // *Advances in electrometallurgy*. – No. 2. – 2005. – P. 24–29.
16. *Grechanyk N. I.* Composite materials on base of copper and molybdenum, condensed from vapor phase, for electric contacts / N. I. Grechanyk, V. A. Osokin, I. N. Grechanyk et al. // *Structure, properties, technology. Part 2. Fundamentals of electron beam technology for producing materials for electric contacts*.
17. *Miedzinski B.* Performance of sliding contacts with Cu–Mo layers for transportation in mining industry / B. Miedzinski, Z. Okraszcwsky, N. Grechanyk, J. Wandzio // *Электрические контакты и электроды: сб. трудов Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины*. – 2008. – С. 150–155.
18. *Патент № 32368А Украина.* Контактный материал для дугогасительных камер и способ его получения / Н. И. Гречанюк, Н. И. Плащенко, В. А. Осокин, И. Б. Афанасьев, И. Н. Гречанюк. – Оpubл. в бюл. изобр. – № 7. – 11. – 15.12.2000.
19. *Патент № 76737 Украина.* Контактная система вакуумной дугогасительной камеры / Н. И. Гречанюк, Н. И. Плащенко, А. В. Зварич, В. А. Осокин. – Оpubл. в Бюл. изобр. № 9. – 2006.
20. *Решение № а 200703343* о выдаче Патента Украины от 29.11.2008. Композиционный материал для электрических контактов и электродов / Н. И. Гречанюк, И. Н. Гречанюк, В. А. Денисенко, В. Г. Гречанюк.
21. *Шпак П. А.* Влияние электронно-лучевого переплава на структуру и свойства быстрорежущей стали Р6М5 / П. А. Шпак, В. Г. Гречанюк, В. А. Осокин // *Пробл. спец. электрометаллургии*. – 2002. – № 3. – С. 14–17.
22. *Патент 37658 Украина.* Способ изготовления заготовок для инструмента из быстрорежущей стали / Н. И. Гречанюк, И. Б. Афанасьев, П. А. Шпак. – Оpubл. в Бюл. изобр. № 7. – 2003.
23. *Савенко В. А.* Электронно-лучевое рафинирование в производстве платины и сплавов на ее основе. Сообщение 1. Электронно-лучевое рафинирование платины / В. А. Савенко, Н. И. Гречанюк, О. В. Чураков // *Современная электрометаллургия*. – 2008. – № 1. – С. 16–18.
24. *Савенко В. А.* Электронно-лучевое рафинирование платины и сплавов на ее основе. Сообщение 2. Электронно-лучевое рафинирование сплавов на основе платины / В. А. Савенко, Н. И. Гречанюк, О. В. Чураков // *Современная электрометаллургия*. – 2008. – № 3. – С. 38–41.
25. *Басин А. С.* Получение кремниевых пластин для солнечной энергетики / А. С. Басин, А. В. Шишкин. – Новосибирск: РАН – 2000. – 390 с.
26. *Rohatgi A.* Opportunities in Silicon photovoltaics and defect control in photovoltaic materials / A. Rohatgi, E. R. Weber, L. C. Kimerling // *J. Electron. Mater.* – 1993. – Vol. 22, No. 1. – P. 65–72.
27. *Shan A.* Photo-Voltaic power generation / A. Shan, T. Meier, R. Tshamer, N. Wyrsh // *Plasma phys and Controlled Fusion*. – 1992 – Vol 34, No. 13. – P. 1837–1844.
28. *Eyer A.* Silicon sheet materials for solar cells / A. Eyer, A. Kauber, A. Goetzberger // *Optoelect. Devices Technol.* – 1990. – Vol. 5, No. 2. – P. 239–257.
29. *Surek T.* NREL PV program overview / National Renewable Energy laboratory. – Golden, Colorado, USA, 1995 – 15 p.
30. *Grechanyk N. I.* New electron beam equipment and technologies of producing advanced materials and coatings / N. I. Grechanyk, P. P. Kucherenko, I. N. Grechanyk // *Haton Welding Journal* – may. – 2007 – P. 25–29.