

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

А.В. Юрьева, А.Н. Ковальчук

ВВЕДЕНИЕ В ПЛАЗМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ВОДОРОДНУЮ ЭНЕРГЕТИКУ

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2014

УДК 533.9(075.8)
ББК 22.333я73
Ю85

Юрьева А.В.

Ю85 Введение в плазменные технологии и водородную энергетику: учебное пособие / А.В. Юрьева, А.Н. Ковальчук; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 90 с.

В учебном пособии изложены основные понятия физики газового разряда и газоразрядной плазмы. Рассмотрены вопросы модификации поверхности с помощью плазмы и пучков заряженных частиц. Приведены примеры использования плазменных и пучковых технологий обработки материалов. Рассмотрены основные понятия водородной энергетики, дана классификация топливных элементов.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 223200 «Техническая физика», профиль «Пучковые и плазменные технологии».

УДК 533.9(075.8)
ББК 22.333я73

Рецензенты

Кандидат технических наук
доцент кафедры физики ТУСУРа
С.Ю. Корнилов

Кандидат технических наук
научный сотрудник
Института сильноточной электроники СО РАН
С.В. Работкин

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2014
© Юрьева А.В., Ковальчук А.Н., 2014
© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2014

ВВЕДЕНИЕ

Современная промышленность предъявляет к материалам и изделиям ряд требований, довольно часто несочетающихся друг с другом. Очень многие требования относятся к поверхности материала, из которого в дальнейшем будет изготовлено изделие. Таким образом, именно свойства поверхностного слоя имеют огромное значение, и в конечном итоге от них зависят и характеристики изделия в целом.

Изменение химического состава или структуры поверхности твердого тела называется *модификацией поверхности* и реализуется путем воздействия потоком энергии, переносимой лучом лазера, мощным импульсным пучком заряженных частиц, плазмой или пучком ускоренных ионов, внедренных в приповерхностный слой вещества.

В последние годы пучковые и плазменные технологии нашли широкое применение для модификации поверхности во всех индустриально развитых странах. Ввиду уникальности возможностей им нет альтернативы в промышленности в качестве средства для изменения физических свойств материалов и изделий, создания материалов, обладающих новыми свойствами.

Кроме того, пучковые и плазменные технологии необходимы и для водородной энергетики, развитие которой становится все более насущным в связи с необходимостью перехода человечества к возобновляемым топливным ресурсам и экологически безопасным способам получения энергии.

С водородной энергетикой связаны надежды на глобальное переустройство мировой экономики, к переходу от ископаемых углеводородных энергоносителей к водороду, что открывает возможность использования в качестве неограниченной сырьевой базы водные ресурсы, а продуктами сгорания водорода являются пары воды. Актуальность скорейшего перехода к водородным проектам позволила бы накопить опыт практической работы по созданию и освоению водородных технологий, разработке необходимых для их безопасной эксплуатации кодов и стандартов, начать подготовку квалифицированных специалистов, повысить уровень доверия городского населения по отношению к водородному топливу. В конечном счете, уровень освоения водородных технологий по прогнозам специалистов будет в будущем определять энергетическую и экономическую безопасность страны в целом.

Сотрудники кафедры водородной энергетики и плазменных технологий (ВЭПТ) Физико-технического института ТПУ активно занимают-

ся научными исследованиями в области воздействия импульсных пучков заряженных частиц и потоков плазмы на вещество.

Научная работа кафедры осуществляется по направлениям:

- механизмы диссипации энергии пучков заряженных частиц и потоков плазмы при взаимодействии с твердым телом;
- моделирование физико-химических свойств поверхности путем нанесения плазменных покрытий;
- создание новых промышленных технологий ионно-плазменной обработки материалов и оборудования для их реализации;
- водородная энергетика.

Эта деятельность базируется на большом опыте, накопленном сотрудниками кафедры в процессе проведения научных исследований в области плазменных технологий и производства ионно-плазменного оборудования по заказам предприятий как в России, так и за рубежом (Южная Корея, Япония, Чехия, Швейцария и др.).

Учебное пособие описывает основные способы модификации поверхности с помощью плазмы и пучков заряженных частиц, а так же основы водородной энергетике и топливных элементов.

В первой главе изложены основные понятия физики газового разряда и газоразрядной плазмы.

Вторая глава посвящена процессам обработки материалов с помощью плазмы (плазменное напыление покрытий, плазменно-дуговая сварка и резка металлов и сплавов, поверхностная закалка).

В третьей главе описано действие пучков заряженных частиц на вещество и представлены некоторые пучковые технологии обработки материалов (ионная имплантация, электронно-лучевая сварка и плавка, размерная электронно-лучевая обработка).

В четвертой главе рассмотрены вопросы, посвященные возобновляемым источникам энергии, причем особое внимание уделено водородной энергетике и топливным элементам.

Пособие предназначено для ознакомления студентов младших курсов с понятиями и принципами в области плазменных и пучковых технологий и водородной энергетике.

ГЛАВА 1. ПЛАЗМА. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РАЗРЯД

1.1. Понятие о плазме

Плазму довольно часто называют четвертым агрегатным состоянием вещества. Это понятие ввел английский химик и физик У. Крукс в 1879 г. для описания ионизованной среды газового разряда. Твердое вещество при нагревании переходит в новое состояние, обычно в жидкое. В свою очередь жидкость при нагревании превращается в газ. Дальнейший его нагрев ведет к ионизации атомов. Газ, в котором значительная часть атомов или молекул ионизирована, называется *плазмой*.

Термин *плазма* для совокупности заряженных частиц был впервые употреблен Тонксом и Ленгмюром в 1929 г., изучавшими колебания в электрических разрядах. Это состояние вещества, распространенное в космосе, обладает очень интересными свойствами, которые находят все более широкое применение в современных технологиях [1].

В верхних слоях атмосферы (в ионосфере) существует плазма, возникающая за счет фотоионизации разреженного воздуха. Еще выше – очень разреженная плазма, захваченная магнитным полем Земли. Она движется к Земле от Солнца (солнечный ветер), а также заполняет многие области межзвездного пространства, образуя среду, через которую мы наблюдаем космос. Хотя 99,9 % видимой Вселенной находится в плазменном состоянии, на Земле из-за низкой температуры и высокой плотности вещества в нижних слоях атмосферы естественной плазмы почти нет. Поэтому для изучения свойств плазмы необходимо создавать ее в лабораторных условиях [2].

1.1.1. Образование плазмы

Как уже было сказано выше, плазма – частично или полностью ионизованный газ. Термин «ионизованный» означает, что от значительной части атомов или молекул отделен, по крайней мере, один электрон. Ионизация может происходить под действием электромагнитного излучения (например, ультрафиолетового излучения, рентгеновских лучей, космического излучения), такой процесс получил название *фотоионизация*. Образование ионов возможно при нагревании газа – *термиче-*

ская ионизация, которая обусловлена значительной кинетической энергией сталкивающихся частиц.

При столкновении атома или молекулы с быстро движущейся заряженной частицей один из электронов может покинуть атом и таким образом образуется положительно заряженный ион. Этот процесс ионизации является наиболее характерным при образовании плазмы и получил название **ударной ионизации**.

Часто для того, чтобы подойти к понятию плазмы, используют простую идею о нагревании вещества в некотором идеальном сосуде [1]. Уже при нагревании вещества до 3000–5000 К заметны первые признаки ионизации (термическая ионизация). С ростом температуры относительное количество ионов и электронов в этой смеси быстро возрастает. Если нагретое вещество находится в тепловом равновесии с окружающей средой (например, со стенками идеального сосуда), то при увеличении температуры до нескольких десятков тысяч градусов большинство атомов будут ионизированы и при этом практически отсутствуют нейтральные атомы. Однако в лабораторных опытах и в технике плазму получают, используя различные виды электрических разрядов в газах.

При электрическом разряде через газ проходит ток. Электроны и ионы, образовавшиеся в результате ударной ионизации газа, являются носителями этого тока. При этом процесс ионизации неразрывно связан с прохождением тока. Примером таких явлений, происходящих в плазме, являются молния, электрическая дуга, разряд в рекламной трубке или в лампе дневного света.

Газоразрядная плазма состоит из нескольких компонентов, имеющих разную температуру, таких как электроны, положительные ионы и нейтральные атомы. В отличие от обычной газовой смеси, все частицы которой независимо от их принадлежности к той или другой составляющей имеют одинаковую среднюю кинетическую энергию беспорядочного теплового движения, у электронов, ионов и нейтральных атомов плазмы газового разряда средняя кинетическая энергия различна. Электроны, как правило, имеют гораздо более высокую энергию, чем ионы, а кинетическая энергия ионов может превышать энергию нейтральных атомов и молекул.

Для получения газоразрядной плазмы в лабораторных условиях необходима «чистая среда» – вакуум. В технике **вакуумом** называется состояние газа, при котором его давление ниже атмосферного. Количественной характеристикой вакуума служит абсолютное давление газа в системе.

1.1.2. Температура плазмы

Из всего вышесказанного следует, что плазма состоит из компонентов, имеющих разную температуру. Как известно, средняя величина кинетической энергии W беспорядочного теплового движения связана с температурой T следующим выражением – $W = \frac{3}{2}kT$.

Так как величина средней кинетической энергии электронов, ионов и нейтральных частиц в плазме различна, вместо общей температуры выделяют три разные температуры: электронную T_e , ионную T_i и атомную T_o . Обычно электронная температура больше, чем ионная, а ионная, в свою очередь, больше атомной температуры.

Так, в газоразрядных приборах (рекламные трубки, лампы дневного света и т.д.) значение электронной температуры составляет несколько десятков тысяч градусов, тогда как значение ионной и атомной температур не превышают пару тысяч градусов.

Очень большое различие между электронной и ионной температурой, характерно для многих форм газового разряда и обусловлено большой разницей в величине массы электронов и ионов. При каждом столкновении из-за разницы в массе легкий электрон передает иону лишь малую часть своей энергии, отскакивая от него. Простой анализ, основанный на применении закона сохранения энергии и закона сохранения импульса, показывает, что если тело массы m_1 сталкивается упруго с телом во много раз большей массы m_2 , то относительная доля кинетической энергии, которую легкое тело в состоянии передать тяжелому, не может превысить $(4m_1m_2)/(m_1+m_2)^2$. Отношение массы электрона к массе иона примерно равно 1:1840 А, где А – атомный вес вещества, которому принадлежат ионы. Следовательно, наибольшая относительная величина передаваемой энергии составляет всего лишь около $2 \cdot 10^{-3} \text{ А}^{-1}$. Поэтому электрон должен испытать значительное количество столкновений с ионами для того, чтобы полностью отдать ему имеющуюся у него энергию [3–5].

При дуговом разряде, который используется для электросварки, электронная и ионная температуры ближе друг к другу вследствие того, что в этом случае разряд происходит в газе с большей плотностью, и частые столкновения между электронами и ионами быстро выравнивают разность температур. Однако в дуговом разряде T_e все же больше T_i (T_e – порядка нескольких десятков тысяч градусов, а T_i и T_o – порядка 6000 градусов) [6].

При некоторых условиях в сильно ионизированной плазме T_i может значительно превысить T_e . Эти условия возникают при электрических разрядах большой мощности в экспериментальных установках, предназначенных для исследования способов генерации управляемых термоядерных реакций.

1.1.3. Классификация плазмы

Плазму обычно разделяют на идеальную и неидеальную, высоко- и низкотемпературную, равновесную и неравновесную, изотермическую и неизотермическую.

Идеальной называется плазма, в которой тепловая (кинетическая) энергия (E) много больше, чем средняя потенциальная энергия взаимодействия частиц (U).

Высокотемпературная (термоядерная) плазма, существует только в области высоких температур порядка 10^6 – 10^8 К ($T \gg 10$ эВ). Исследованием такой плазмы, составляющей основную массу Вселенной, занимается астрофизика, разрабатывающая теории солнечных пятен, движения межзвездного газа. С высокотемпературной плазмой также сталкиваются при исследовании управляемых термоядерных реакций.

Низкотемпературная плазма имеет температуру порядка 10^3 – 10^5 К ($T < 10$ эВ) и представляет собой частично ионизированный газ. Низкотемпературные плазмы довольно часто используются в плазменных технологиях и называются **технологическими плазмами**. Чаще всего их создают при помощи электрических полей, которые ускоряют электроны, необходимые для ионизации атомов. К характерным применениям низкотемпературной плазмы относятся плазменная модификация свойств поверхности (например, алмазные пленки, нитридирование металлов, изменение смачиваемости поверхности), плазменное травление поверхностей (полупроводниковая промышленность), очистка газов и жидкостей.

В **равновесной** плазме электронная и ионная температуры равны. Если электронная температура существенно превышает температуру ионов $T_e \gg T_i$, то плазма является **неравновесной**. Как уже было сказано выше, это происходит из-за различия в массах иона и электрона, которое затрудняет процесс обмена энергией [5].

Плазма является **изотермической**, если температуры всех компонентов равны. При неравенстве ионной, электронной и атомной температур плазма – **неизотермическая**.

1.1.4. Квазинейтральность плазмы

Необходимо уточнить общие представления о плазме и ее основных характеристиках. Плазма, т.е. ионизированный газ, имеет довольно сложный состав. Даже в том случае, если плазма возникает в результате ионизации химически простого газа, например азота, кислорода или паров ртути, ее ионная компонента может содержать ионы различных сортов – с одним, двумя, тремя или более элементарными зарядами. Необходимо отметить, что в плазме могут присутствовать молекулярные ионы, нейтральные атомы и молекулы, помимо атомарных ионов. Каждая из этих компонент будет характеризоваться своей концентрацией n и температурой T .

В простейшем случае в плазме будет находиться только три компонента: электроны, ионы и нейтральные атомы, это становится возможным, когда все ионы – однозарядные атомарные, а нейтральная компонента полностью диссоциирована и состоит только из атомов. Тогда концентрация ионов n_i приблизительно равна концентрации электронов n_e . В более общем случае, когда в плазме присутствуют однозарядные ионы с концентрацией n_1 , двухзарядные – с концентрацией n_2 , трехзарядные – с концентрацией n_3 и т.д., можно записать следующее приблизительное равенство: $n_e = n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \dots$

Такое соотношение между концентрацией отрицательных и положительных зарядов в плазме говорит о том, что плазма в целом *квазинейтральна*, т.е. в ней нет заметного избытка зарядов одного знака над зарядами противоположного знака.

Однако возникает вопрос: с какой точностью в ионизированном газе должно соблюдаться условие квазинейтральности? Каким бы образом не происходила ионизация, заранее совсем не известно, будет ли одинаковое количество положительных и отрицательных зарядов. Электроны могут с большей легкостью покидать объем, в котором они возникли. Поэтому если изначально образуется одинаковое число зарядов противоположного знака, то из-за быстрого исчезновения электронов на стенках аппаратуры, внутри которой находится ионизированный газ, ионы должны оставаться в значительно большем числе, т.е. ни о какой нейтральности не может быть и речи. С другой стороны, если происходит преимущественная утечка зарядов одного знака (электронов) в ионизированном газе, незамедлительно образуется избыточный заряд другого знака, который способствует выравниванию потока электронов и ионов и препятствует увеличению разницы между концентрациями частиц обоих знаков. Условия, при которых этот эффект будет достато-

чен для того, чтобы поддерживалась квазинейтральность, можно объяснить с помощью следующих соображений.

Допустим, что в ионизированном газе присутствуют, кроме электронов, только однозарядные ионы. Квазинейтральность означает, что концентрация электронов n_e равна концентрации ионов n_i . Как повлияет заметное отклонение n_e от n_i на поведение отдельных частиц? Очевидно, что все будет зависеть от того, насколько сильным окажется обратное влияние электрического поля, возникающего при таком отклонении, на движение заряженных частиц. Здесь можно выделить два крайних случая.

Если в объеме число заряженных частиц мало, то электрические поля, создаваемые ими, слишком слабы для того, чтобы оказывать существенное влияние на движение частиц, даже если все поля складываются. В этом случае отдельные электроны и ионы в своем поведении никак не связаны друг с другом и каждая из частиц движется так, как будто бы все другие отсутствуют. Таким образом, условие квазинейтральности здесь не выполняется. Противоположный случай соответствует ионизированному газу с высокой концентрацией заряженных частиц, который занимает достаточно большой объем. В этом случае избыточные заряды, возникающие при сильном нарушении равенства между n_e и n_i , создают электрические поля, достаточные для выравнивания потоков и восстановления квазинейтральности.

В итоге, все зависит от того, как соотносятся между собой потенциальные энергии отдельного электрона или иона в электрическом поле, которое возникает при нарушении квазинейтральности, и величиной средней кинетической энергии частиц, связанной с их тепловым движением. Если потенциальная энергия электрона W_n , соответствующая заметному отклонению n_e от n_i , будет существенно превосходить величину kT_e , которая является мерой энергии теплового движения электронов, то условие квазинейтральности будет соблюдаться с достаточно хорошей точностью. Анализируя соотношение между W_n и kT_e более детально, можно прийти к простому количественному критерию, характеризующему условия, при которых квазинейтральность сохраняется:

$$r \gg 5 \cdot \sqrt{\frac{T_e}{n}}, \quad (1)$$

где n – концентрация заряженных частиц (число электронов в единице объема); r – линейный размер области, занятой ионизированным газом.

Появление величины r нетрудно объяснить. При заданной концентрации заряженных частиц, создаваемый ими потенциал, а, следова-

тельно, и потенциальная энергия отдельной частицы зависят от размеров области, в которой находятся эти частицы. Поэтому величина, которая характеризует данный размер, обязательно должна быть включена в формулу, выражающую условие квазинейтральности. Величину $5 \cdot \sqrt{\frac{T_e}{n}}$ называют *дебаевским радиусом* и обозначают r_d .

Согласно условию (1), если размеры области, занимаемой ионизированным газом с заданной концентрацией n_e и электронной температурой T_e , значительно превосходят r_d , то внутри этой области n_e и n_i приблизительно равны. В этом случае при сильном отклонении n_e от n_i образующееся электрическое поле будет выталкивать частицы одного знака (присутствующие в избытке) и задерживать уход частиц другого знака. В объемах с линейными размерами, значительно меньшими, чем r_d , электрические поля, возникающие при отклонении n_e и n_i , будут слишком малы для того, чтобы оказать заметное влияние на движение отдельных частиц.

Теперь можно вложить более определенный смысл в понятие «плазма» [3–4]. До той поры, пока мы имеем дело с относительно небольшим числом заряженных частиц, которые не в состоянии создать достаточно сильное поле для того, чтобы оно могло существенно сказаться на поведении каждой из частиц, не имеет смысла говорить о наличии какого-то нового состояния вещества. *Плазма* соответствует такому состоянию, когда количество электронов и ионов так велико, что даже небольшое смещение электронной компоненты относительно ионной оказывается невозможным из-за сильных электрических полей, возникающих при нарушении равенства между n_e и n_i . Следовательно, ионизированный газ может называться плазмой только в том случае, если условие (1) выполняется с достаточным запасом.

1.2. Введение в теорию газового разряда

Под термином *газовый разряд* обычно понимают все явления и процессы, связанные с протеканием электрического тока через газ.

Еще в XVI веке наблюдалось явление потери заряда заряженными металлическими телами, находящимися на подставке из изолятора, и именно от этого медленно протекающего процесса произошло и само название – *разряд*.

Позднее Кулон экспериментально доказал, что заряд стекает с проводника через воздух, а не через подставку из изолятора, то есть по со-

временной терминологии имеет место газовый разряд. Разряд при низких давлениях воздуха был открыт и исследован Фарадеем, этот разряд получил название – тлеющий.

Основателем физики газового разряда считается Таунсенд, создавший в начале XX века теорию пробоя газа и установивший закономерности ионизации. Следующий принципиальный вклад в физику газового разряда был внесен Ленгмюром, который вместе с Тонксом в 1929 году, исследуя газовый разряд низкого давления, ввел такое фундаментальное понятие физики, как плазма, а также разработал методы исследования плазмы.

Современная физика трактует термин газовый разряд в более широком смысле. Это не только процесс прохождения тока через газ, но и любой процесс возникновения ионизации газа под действием приложенного электрического поля. Кроме того, поле может быть не только постоянным во времени, но и импульсно-периодическим: высокочастотным (ВЧ-разряд, частота измеряется в МГц), сверхвысокочастотным (СВЧ-разряд, частота измеряется в ГГц).

При нормальных условиях газы состоят в основном из электрически нейтральных атомов и молекул и, по сути, являются диэлектриками, поэтому через них не может проходить сколько-нибудь заметный электрический ток. Проводниками могут быть только ионизированные газы, т.е. газы, содержащие свободные заряды – носители тока. В газах это – положительные и отрицательные ионы и электроны.

Испускание электронов телами под влиянием внешних воздействий (нагрева, потока фотонов, электронов, ионов или сильного электрического поля) называется *эмиссией электронов*.

Существует несколько видов эмиссии электронов с поверхности, и все они играют роль в том или ином разряде. Тело, из которого испускаются электроны, называется катодом. Электроны не могут самопроизвольно покинуть поверхность катода, так как для этого надо совершить работу против внутренних сил, удерживающих их на границе раздела катод – вакуум. Для того чтобы высвободить электроны из катода, необходимо затратить энергию.

По способу, которым эта энергия передается катоду, эмиссионные процессы называются

- *термоэмиссией*, когда энергия передается электронами при нагревании катода за счет тепловых колебаний решетки твердого тела;
- *ионно-электронной эмиссией*, когда эта энергия передается положительными ионами, бомбардирующими катод;

- **фотозлектронной эмиссией**, при которой электроны выбиваются квантами света;
- **туннельной эмиссией** (автоэлектронной, холодной), при которой испускание электронов происходит под действием внешнего электрического поля высокой напряженности.

1.2.1. Условия возникновения разряда в газах

Рассмотрим, как развивается электрический разряд в пространстве между двумя параллельными пластинами (электродами), если постепенно повышать напряжение на них.

Если расстояние между электродами d , а напряжение на электродах U , значит напряженность поля в газовом промежутке $E = U/d$. Будем считать, что давление газа значительно ниже атмосферного.

Пусть в начальный момент между электродами нет поля. Тем не менее, в промежутке постоянно появляются заряженные частицы. Причины их возникновения могут быть различные: термическая ионизация, фотоионизация, ионизирующее излучение и т.п. На электроды будет поступать исчезающее малое число носителей заряда, поскольку процесс обусловлен лишь диффузией.

Будем постепенно повышать напряжение. Под действием поля электроны движутся к аноду, а положительные ионы к катоду, но часть заряженных частиц попадает на стенки, часть рекомбинирует (**рекомбинация** ионов и электронов – образование нейтральных атомов или молекул из свободных электронов и положительных атомных или молекулярных ионов; процесс, обратный ионизации).

Начиная с какого-то напряжения практически все заряды, рождающиеся в пространстве между электродами, попадают на них. Ток при этом достигает насыщения, и величина его определяется скоростью ионизирующих процессов. Такой процесс называется **несамостоятельным разрядом**, так как при выключении внешнего ионизатора (в нашем случае это природные факторы) ток между электродами протекать не будет.

При еще больших напряжениях начинается ударная ионизация молекул газа, что приводит к усилению тока.

Если в межэлектродном промежутке появился электрон, то, двигаясь к аноду, при достаточной напряженности электрического поля он может при столкновении ионизировать молекулу (атом) газа. Образовавшийся при этом свободный электрон вместе с первичным ионизиру-

ет новые молекулы. Количество свободных электронов будет экспоненциально возрастать. Процесс нарастания числа электронов, движущихся в электрическом поле по направлению к аноду, получил название лавины электронов (лавинообразный пробой).

В процессе ионизации одновременно с электронами образуются положительные ионы. Вследствие значительной разницы в подвижностях электронов и ионов за время движения лавины до анода положительные ионы практически остаются на месте их возникновения. При определенном значении напряжения между электродами положительные ионы начинают двигаться к катоду и выбивать из него вторичные электроны. Эти электроны, начав движение от катода к аноду, создают некоторое количество ионов, которые вернувшись на катод, вновь выбьют из него новые электроны.

Для того чтобы разряд стал *самостоятельным*, т.е. способным существовать в отсутствие внешнего ионизатора, необходимо, чтобы в результате развития первоначальной лавины появлялся по крайней мере один вторичный электрон, способный создать новую лавину. Переход несамостоятельного разряда в самостоятельный называют *электрическим пробоем газа*, этот переход происходит при напряжении пробоя (напряжение «зажигания» разряда).

Рассмотрим возникновение и развитие различных форм разряда низкого давления при последовательном включении в цепь источника постоянного тока регулируемого сопротивления (рис. 1).

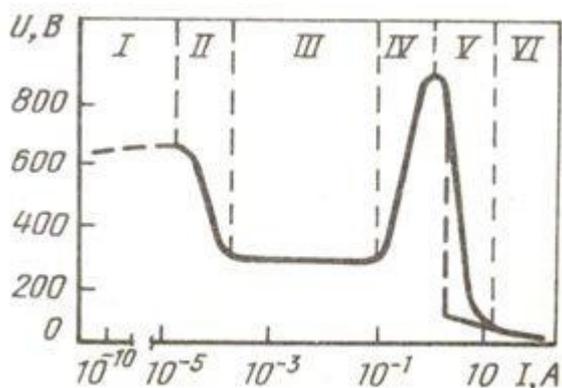


Рис. 1. Вольтамперная характеристика самостоятельных форм разряда [3]:
 I – темный (таунсендовский) разряд; II, V – переход; III – нормальный тлеющий разряд; IV – аномальный тлеющий разряд; VI – дуговой разряд

При очень малых токах наблюдается таунсендовский разряд – несамостоятельный разряд, для поддержания которого необходим внешний источник электронов.

При повышении разности потенциалов ток увеличивается с возрастающей скоростью и достигается напряжение пробоя, при котором значение тока в широкой области лимитируется только сопротивлением внешней цепи и характеристикой источника питания. Напряжение пробоя зависит от природы и давления газа, расстояния между электродами, их геометрии и материала и составляет несколько сот вольт.

При напряжениях, близких к пробоя, около анода появляется слабое свечение, возникающее из-за рекомбинации заряженных частиц. Постепенно развиваясь, разряд переходит из одной стадии в другую – из таунсендовского в тлеющий, из тлеющего в дуговой.

1.2.2. Тлеющий разряд

Рассмотрим подробнее возникновение тлеющего разряда. Медленно движущиеся ионы скапливаются у катода, образуя положительный пространственный заряд. Около анода возникает отрицательный заряд. Максимальное значение его обычно ниже положительного. При низких давлениях (несколько десятых мм.рт.ст.) под воздействием достаточно сильного внешнего электрического поля происходит пробой межэлектродного промежутка – процесс интенсивной ионизации газа.

Образующийся самостоятельный разряд с холодным катодом, в котором заряженные частицы появляются за счет ударной ионизации в пространстве между электродами и за счет ионно-электронной эмиссии с катода, называют *тлеющим разрядом*.

Основными частями тлеющего разряда являются 4 области (рис. 2).

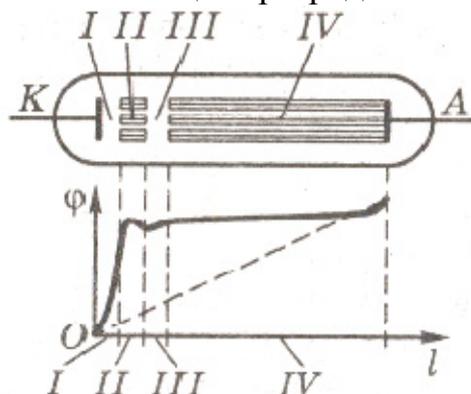


Рис. 2. Основные части тлеющего разряда [4]:

φ – падение потенциала; l – длина разрядного промежутка;

I – темное катодное пространство; II – отрицательное (тлеющее) свечение;

III – фарадеево темное пространство; IV – положительный столб разряда

Области I – III формируют катодную часть разряда. Около катода происходит резкое падение потенциала φ , вызванное наличием большого количества положительных ионов на границе областей I – II.

В области II с помощью электронов, ускоренных в области I, происходит интенсивная ударная ионизация. Возникает тлеющее свечение, вызванное обратным воссоединением (рекомбинацией) электронов и ионов в нейтральные атомы или молекулы.

Катодный слой – самая важная часть тлеющего разряда, без него разряд существовать не может.

Далее электрон после нескольких актов ионизации, потеряв свою энергию, двигается в наиболее широкой области разряда IV (положительный столб). В этой области электрон может рекомбинировать с ионом (хотя вероятность этого небольшая) или в результате удара передать энергию нейтральной частице, которая затем испустит ее в виде кванта света. В положительном столбе наблюдается большое количество электронов и положительных ионов (газоразрядная плазма), возникающих из-за ударной ионизации молекул газа электронами. В этой области падение потенциала сравнительно мало и при прочих равных условиях возрастает с уменьшением диаметра газоразрядной трубки.

Свечение положительного столба, которое определяет оптические свойства тлеющего разряда, обусловлено излучением возбужденных атомов (молекул) газа. Стенки газоразрядной трубки нагреваются, так как на них происходит рекомбинация электронов и положительных ионов.

Важной частью тлеющего разряда, в которой происходят процессы ионизации газа, необходимые для поддержания разряда, является область темного катодного пространства (I). В этой области электроны, ускоряясь, двигаются от катода и набирают необходимую энергию. Длиной d_k темного катодного пространства называют расстояние от катода до той точки разряда, в которой кривая (рис. 1) имеет максимум или точку перегиба. Тлеющий разряд может существовать только при условии, что расстояние между электродами $l > d_k$.

Различают два режима тлеющего разряда: нормальный и аномальный. Сравнение нормального и аномального тлеющего разряда представлено в таблице 1.

Таблица 1

Режимы тлеющего разряда

Нормальный тлеющий разряд	Аномальный тлеющий разряд
Катод не полностью покрыт свечением	Катод полностью покрыт свечением

Плотность разрядного тока не зависит от величины внешнего тока: с увеличением тока разряда не происходит увеличения плотности тока, захватываются лишь новые участки катода	Плотность разрядного тока зависит от величины внешнего тока
Вольтамперная характеристика падающая, т.е. с увеличением тока напряжение на электродах уменьшается.	Вольтамперная характеристика возрастающая, т.е. с увеличением тока напряжение на электродах увеличивается.

Режим аномального тлеющего разряда активно используют в устройствах ионно-плазменного напыления тонкопленочных покрытий. В аномальной области с увеличением внешнего тока увеличивается как плотность тока, так и падение потенциала. Возрастание пространственного заряда сопровождается уменьшением ширины темного пространства. При дальнейшем увеличении тока катод нагревается, и термоэлектронная эмиссия в условиях высокой напряженности поля начинает преобладать над ионно-электронной. Наблюдается резкий спад напряжения, и разряд может перейти в искровой.

1.2.3. Коронный и искровой разряды

Устойчивость тлеющего разряда с повышением давления газа (десятки–сотни мм.рт.ст.) в межэлектродном пространстве падает. Тлеющий разряд при высоком давлении может быть стабилизирован с помощью создания сильно неоднородного электрического поля.

Коронный разряд образуется в газе, который находится в сильно неоднородном электрическом поле, т.е. около электродов с большой кривизной поверхности (например, около остриев или проводов линий высокого напряжения). При коронном разряде ионизация газа и его свечение происходит только в относительно небольшой области, прилегающей к электроду с большой кривизной поверхности, и называется коронирующим слоем. Соответствующий электрод называют коронирующим электродом. Остальную часть разрядного промежутка, находящуюся за пределами коронирующего слоя, называют внешней (темной) областью коронного разряда.

Если коронирует катод (отрицательная корона), то электроны, задача которых вызывать объемную ионизацию газа, выбиваются из катода положительными ионами газа. При коронировании анода (образуется

положительная корона) электроны возникают вблизи него благодаря фотоионизации газа под действием излучения коронирующего слоя.

Проводимость газа во внешней области разряда относительно невелика и реализуется только за счет заряженных частиц одного знака, которые поступают в нее из коронирующего слоя. Следовательно, в коронном разряде сила тока определяется сопротивлением внешней области разряда, а не сопротивлением внешней части цепи, как это происходит в других видах самостоятельного разряда.

Искровой разряд представляет собой ряд прерывистых ярких зигзагообразных разветвляющихся нитей – каналов ионизованного газа, которые пронизывают разрядный промежуток и исчезают, сменяясь новыми. При искровом разряде происходит выделение большого количества теплоты и наблюдается яркое свечение газа. Эти явления вызваны электронными и ионными лавинами, появляющимися в искровых каналах, где давление увеличивается до сотен атмосфер, а температура повышается до $10000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Резкое повышение давления, вызванное разогревом газа, создает звуковой эффект. Примером искрового разряда является молния. При достаточно большой мощности и высокой частоте протекания искровой разряд переходит в дуговой.

1.2.4. Дуговой разряд

Дугой принято считать конечную форму электрического разряда при пропускании через газ достаточно больших токов. **Дуговой разряд** происходит при большой плотности тока (*плотность тока* – сила тока, протекающая через элемент поверхности единичной площади) и малом падении потенциала вблизи катода.

В дуговом разряде причиной выхода электронов с катода является термоэлектронная эмиссия, а образование заряженных частиц в промежутке между электродами происходит за счет термической ионизации.

На практике дуговой разряд, как правило, получают, не зажигая предварительно тлеющий разряд. Можно, например, свести электроды до соприкосновения, а затем развести их. В момент контакта, электроды разогреваются, и начинается дуговой разряд.

Дугой разряд был назван из-за того, что при горизонтальном расположении электродов нагретый светящийся токовый шнур изгибается центральной частью вверх под действием архимедовой силы. При вертикальном расположении электродов картина осесимметричная. Катодное падение потенциала в дуговых разрядах также имеет место, но зна-

чение его составляет величину порядка потенциала ионизации. Дуговым разрядам свойственны большие токи, низкие напряжения горения и существуют они при значительно более высоких давлениях газа, чем тлеющий разряд.

Катоды в дуговом разряде нагреваются до высоких температур, вследствие чего активно разрушаются и испаряются. По этой причине спектр излучения дуги содержит линии паров материала электродов, тогда как спектр тлеющего разряда в основном совпадает со спектром газа.

Дуги могут быть разделены на дуги низкого и высокого давления. Это деление довольно произвольно и во многом зависит от тока дуги и материалов электродов.

Для дуги высокого давления (давление порядка атмосферного) характерно наличие ограниченного столба с высокой температурой газа (обычно 4000–20000 К), в котором существует тепловое равновесие между электронами, положительными ионами и нейтральными атомами и молекулами.

Дуга низкого давления, как правило, характеризуется наличием диффузионного столба (плазмы), в котором отсутствует тепловое равновесие. Электроны имеют относительно высокую температуру (10000–50000 К), а температура компонентов газовой (парообразной) среды лишь немного выше температуры окружающей среды [3]. Наибольший интерес представляют «вакуумные дуги». Так как дуга не может «гореть» в вакууме, и там, где имеется дуга, не может быть вакуума, поэтому под вакуумной дугой понимают разряд в парах металла в замкнутом объеме, в котором к моменту «зажигания» достигнут вакуум. Дуга возбуждается при инжекции плазмы в межэлектродное пространство. После зажигания сам катод является источником паров металла в пространстве между электродами. Эти пары необходимы для создания в объеме носителей тока. Плазма в пространстве между электродами представляет собой проводящую среду, в которой осуществляется перенос тока от катода к аноду.

ГЛАВА 2. ПЛАЗМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

2.1. Плазменная обработка материалов

Термин *технология* в широком смысле – объем знаний, которые можно использовать для производства товаров и услуг из экономических ресурсов.

Технология – в узком смысле – способ преобразования вещества, энергии, информации в процессе изготовления продукции, обработки и переработки материалов, сборки готовых изделий. Технология включает в себя методы, приемы, режим работы, последовательность операций и процедур, она тесно связана с применяемыми средствами, оборудованием, инструментами, используемыми материалами.

Плазменные технологии – группа технологий получения и обработки материалов с использованием нагрева исходных продуктов в плазменной струе или перевода их в плазменное состояние.

Плазменные технологии обработки материалов уже заняли достаточно прочные позиции в промышленности. Наибольшее распространение получили следующие технологические операции:

- плазменное напыление покрытий;
- плазменно-дуговая резка металлов и сплавов;
- плазменно-дуговая сварка;
- наплавка слоев со специальными свойствами;
- поверхностная закалка;
- финишное упрочнение поверхностей.

2.1.1. Плазменная резка металлов и сплавов

Резка – отделение частей (заготовок) от сортового или листового материала режущим инструментом, струей плазмы, электрической дугой [7].

Плазменно-дуговая резка – процесс, при котором металлы разрезаются расплавлением ограниченной области энергией дуги с удалением расплавленного металла высокоскоростным потоком горячего ионизированного газа из плазменной горелки. К преимуществам плазменной резки относится возможность обрабатывать любые металлы (черные, цветные, тугоплавкие), высокая скорость резания малых и средних тол-

щин, небольшой и локальный нагрев разрезаемой заготовки, возможность сложной фигурной вырезки и отсутствие ограничений по геометрической форме.

2.1.2. Плазменно-дуговая сварка

Сварка – технологический процесс образования неразъемного соединения деталей машин, конструкций и сооружений путем их местного сплавления или совместного деформирования, в результате чего возникают прочные связи между соединяемыми элементами [7].

При **плазменно-дуговой сварке** в качестве источника энергии используется электрический дуговой разряд.

Электрическая дуга используется для различных способов сварки:

- ручной дуговой с покрытыми электродами;
- ручной и механизированной в защитном газе с неплавящимся и плавящимся электродом;
- автоматической под флюсом;
- порошковой и сплошной активированной проволокой [12].

При плазменной обработке сварочная дуга, стабилизированная потоком плазмообразующего газа с помощью специальных устройств (плазмотронов) позволяет вести сварку, наплавку, напыление, закалку и упрочнение поверхности.

Плазмотрон

Плазмотрон – газоразрядное устройство для получения струи плотной (с давлением порядка атмосферного) низкотемпературной плазмы с помощью электрических разрядов в газах [7]. В зависимости от назначения плазмотрона для генерации плазмы могут быть использованы электрическая дуга, высокочастотный и сверхвысокочастотный разряды.

Принцип работы данных устройств рассмотрим на примере электродугового плазмотрона. В таком плазмотроне газ нагревается за счет взаимодействия с дугой, поэтому на эффективность нагрева существенное влияние оказывает то, каким образом будет организовано это взаимодействие, т.е. рабочий процесс.

Для организации оптимального рабочего процесса в плазмотроне, необходимо обеспечить выполнение двух условий. Во-первых, необхо-

димо чтобы значительная часть нагреваемого газа взаимодействовала с дуговым разрядом, таким образом будет обеспечена максимальная среднemasсовая температура. Во-вторых, тепловые режимы всех узлов плазмотрона должны быть такими, чтобы ресурс его работы был достаточно велик. Для плазмотронов большой мощности это требование сводится в первую очередь к обеспечению стойкости электродов.

При рассмотрении процесса нагрева газа дугой можно выделить два случая. Если весь нагреваемый газ проходит через дугу, которая горит в узком цилиндрическом канале и занимает практически все его поперечное сечение, то на выходе из канала газ будет иметь среднюю температуру, равную средней температуре дуги, так как весь газ во время прохождения по каналу становится частью дуги. Следовательно, в этом случае будет обеспечиваться максимально возможный нагрев газа. Такие плазмотроны получили условное название высокотемпературные

Однако чаще всего в плазмотронах поток газа обтекает дугу (вдоль и поперек), при этом газ нагревается за счет теплообмена с крайней относительно низкотемпературной зоной дуги. За счет усиленного теплоотвода от дуги наблюдается сокращение поперечного размера ее проводящей зоны, таким образом, происходит увеличение плотности тока и рост температуры дуги. Следовательно, для повышения температуры дуги необходимо интенсивно охлаждать ее периферийную зону или ограничивать поперечный размер дуги стенкой канала. При этом важно понимать, что повышение температуры дуги автоматически не приводит к росту среднemasсовой температуры нагреваемого газа. Поэтому рабочий процесс в плазмотроне нужно организовывать таким образом, чтобы расход охлаждающего дугу газа был минимален.

В зависимости от типа рабочего процесса все схемы плазмотронов можно объединить в 2 класса: плазмотроны с вихревой стабилизацией дуги; плазмотроны с магнитной стабилизацией дуги.

На рисунке 3 представлена принципиальная схема плазмотрона с вихревой стабилизацией дуги. Он состоит из цилиндрических электродов 1,4 (электрод 1 является катодом, а электрод 4 – анодом) и вихревой камеры 2. В эту камеру тангенциально подается рабочий газ 3, и внутри электродов в приосевой зоне происходит стабилизация дуги, вызванная сильным вихревым течением газа. Стабилизирующее влияние вихря на дугу обусловлено тем, что из-за центробежных сил холодный и, следовательно, более плотный газ располагается у стенки, вытесняя нагретый более легкий газ (дугу) к оси.

Также не менее важной стабилизирующей функцией, которую выполняет вихревое движение газа, является вращение радиальных участков («ножек») дуги. Это приводит к перемещению опорных пятен дуги 6 по поверхностям электродов, что создает благоприятные условия для их охлаждения.

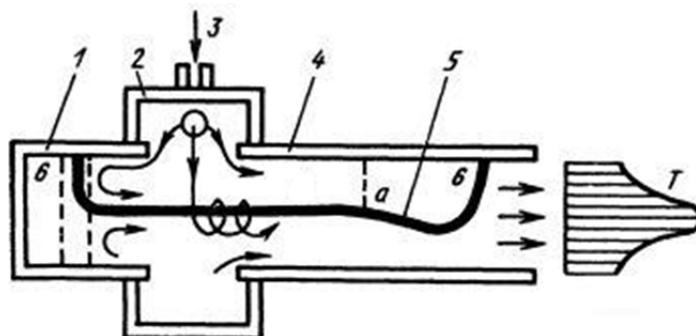


Рис. 3. Схема плазмотрона с вихревой стабилизацией разряда [13]:
1, 4 – электроды; 2 – вихревая камера; 3 – подача рабочего газа; 5 – дуга;
6 – опорное пятно дуги

Как видно из рис. 3, картина движения газа в плазмотроне имеет весьма сложный вид. Необходимо отметить некоторые важные особенности этого течения [13]:

а) через зону дугового разряда непосредственно протекает некоторая часть рабочего газа;

б) на выходе из плазмотрона струя имеет неоднородный профиль температур: до максимальной температуры газ нагревается на оси струи, а у стенки электрода наблюдается минимальная температура, следовательно, холодный газ, который течет вдоль стенки, эффективно защищает электрод от непосредственного воздействия дуги;

в) стабилизация плоскости вращения «ножек» дуги происходит из-за затекания газа в полость катода.

Для понимания физических процессов в плазмотронах важно рассмотреть явление шунтирования дуги на аноде. Суть этого явления заключается в следующем.

Поток газа, обладающий окружной и осевой составляющими скорости действует на «ножку» дуги в анодной полости. Вращение «ножки» вызвано окружной составляющей, а ее движение по потоку (увеличение длины дуги) – осевой. Как долго будет происходить растяжение дуги в электроде, имеющей неограниченную длину? Первое ограничение связано с тем, что в случае увеличения длины дуги происходит увели-

чение напряжения на ней, однако оно никогда не может быть больше напряжения источника питания. В действительности максимальное напряжение на дуге обычно значительно меньше, так как для обеспечения устойчивого горения дуги последовательно с ней включается балластное сопротивление (за исключением тех случаев, когда дуга имеет возрастающую вольтамперную характеристику). Следовательно, длина дуги будет увеличиваться только до тех пор, пока напряжение на ней не станет равным наибольшему допустимому значению, после чего произойдет гашение дуги.

Другое ограничение длины дуги вызвано тем, что любая точка дуги, например точка *a* на рис. 3, будет находиться под потенциалом (в данном случае отрицательным) относительно анода, причем, чем длиннее будет участок дуги от этой точки до «ножки» на аноде, тем большим будет этот потенциал. Если длина дуги будет увеличиваться, то напряжение в точке *a* может достигнуть значения, достаточного для пробоя газового промежутка между дугой и стенкой, при этом будет образована вторая анодная «ножка» (штриховая линия на рис. 3). Из этих двух образовавшихся параллельных электропроводных каналов новый канал обладает гораздо меньшим сопротивлением, так как имеет значительно меньшую длину. Ток, который проходит через длинный канал, быстро снижается, и канал распадается. Вновь образовавшаяся «ножка» дуги сносится потоком газа, происходит увеличение длины дуги, и процесс повторяется. Это явление получило название шунтирования дуги.

Процесс шунтирования возникает не только в плазмотронах с вихревой стабилизацией дуги, а является характерным для всех дуговых плазмотронов. Он свойственен практически всем дуговым разрядам, в процессе возникновения которых появляются условия для увеличения длины дуги во времени, независимо от того, за счет каких сил произошло вытягивание дуги – потоком газа, электромагнитным взаимодействием с собственным или приложенным магнитным полем.

Таким образом, в плазмотроне со сплошным металлическим каналом-электродом реализуется дуга с самоустанавливающейся длиной. Шунтирование может вызвать снижение вольтамперных характеристик и привести к значительным колебаниям параметров плазменного потока. Данный процесс ограничивает повышение вкладываемой в дугу удельной мощности (при постоянном расходе газа), например, с помощью увеличения тока. Рост тока приводит к перемещению пробоя ближе к вихревой камере, т.е. к уменьшению длины дуги, при этом понижается напряжение на ней. Таким образом, происходит компенсация увеличе-

ния тока, следовательно, вкладываемая в дугу мощность практически не меняется. По этой причине дуги с самоустанавливающейся длиной в основном используются в плазмотронах малой мощности.

Если между вихревой камерой и анодом поместить канал, выполненный из изолятора, то можно избавиться от шунтирования. Однако у таких плазмотронов время работы будет мало, так как довольно сложно организовать эффективное охлаждение этого канала.

Более жизнеспособным будет являться канал, выполненный из отдельных охлаждаемых металлических секций, которые разделены изолирующими прокладками. В таком канале можно сделать длину дуги значительно больше, по сравнению с дугой в плазмотроне с самоустанавливающейся длиной и, таким образом, увеличить напряжение и вкладываемую мощность.

2.1.3. Плазменная наплавка

Среди современных технологий, эффективность которых основана на многократном повышении надежности и долговечности деталей машин, механизмов и оборудования с покрытиями, одно из главных мест занимает *плазменная наплавка*.

Сущность процесса плазменной наплавки заключается в следующем: расплавленный присадочный порошок или проволоочный материал наносится на металлическую поверхность в виде покрытия, при этом источником нагрева является сжатая дуга, горящая между электродом плазмотрона и изделием. Главной задачей плазменной наплавки является изготовление новых деталей и изделий со специальными износо- и коррозионностойкими свойствами поверхности, а также восстановление размеров бракованных и изношенных деталей за счет нанесения на них покрытий, которые обладают значительной плотностью и прочностью сцепления с изделием и могут работать в условиях высоких динамических, знакопеременных нагрузок, подверженных коррозионному, высокотемпературному, абразивному или иному воздействию [12].

Тип наплавленного металла выбирается, прежде всего, с учетом эксплуатации рабочих поверхностей наплавляемых деталей. От свойств основного и наплавленного материала, габаритов и конфигурации обрабатываемых изделий и ряда других факторов зависит выбор оптимального технологического процесса и режима наплавки. Минимальная толщина наплавленного слоя составляет 0,5 мм.

2.1.4. Поверхностная закалка

Во многих случаях технически и экономически оправдана локальная термообработка различных деталей. При этом упрочняется наиболее нагруженная рабочая поверхность детали. Для поверхностного упрочнения в промышленности обычно применяют высокочастотную и газопламенную обработку.

Повышение качества и эффективности термообработки рабочих поверхностей деталей связывают с применением концентрированных источников энергии: электронного и лазерного луча, сжатой дуги и плазменной струи. При этом возможно получение лучших эксплуатационных свойств и более качественное упрочнение. Однако из всех способов термообработки высококонцентрированными источниками нагрева наиболее производительным и экономичным является плазменный метод. Он характеризуется меньшей стоимостью, доступностью технологического оборудования и достаточно большими размерами упрочненной зоны.

Плазменная поверхностная закалка – метод локального поверхностного упрочнения. Сущность процесса состоит в высокоскоростном нагреве движущейся сжатой дугой поверхностного слоя металла, а затем быстром его охлаждении в результате передачи теплоты в глубинные слои материала детали. Использование быстрого нагрева способствует получению более мелкой структуры закаленной стали и приводит к более благоприятному сочетанию свойств прочности и вязкости [12]. После плазменной закалки детали и инструмент имеют упрочненный поверхностный слой глубиной примерно 0,7–1,5 мм, как правило, достаточный для деталей ответственного назначения.

2.1.5. Финишное плазменное упрочнение

Одним из направлений повышения эффективности и долговечности инструмента, деталей машин и механизмов является увеличение их стойкости за счет применения современных средств упрочнения, среди которых одно из главных мест занимают вакуумные плазменные методы осаждения покрытий. В то же время наличие вакуумного оборудования приводит к значительному повышению стоимости ко-

нечного продукта. Исследования, связанные с разработкой нового процесса – плазменного безвакуумного нанесения тонкопленочного износостойкого покрытия, позволили создать технологию **финишного плазменного упрочнения**, базирующуюся на использовании компактных электродуговых плазмотронов.

С помощью дуговых плазмотронов осуществляют технологию плазменного напыления покрытий (обычно толщиной не более 1 мм). При этом, как правило, используют порошковые материалы размером частиц от 20 до 50 мкм. В процессе напыления частицы порошка, вдуваемые в плазменную струю, разогреваются до температур, близких к температуре их плавления, и ускоряются до скоростей порядка 50–150 м/с. Напыляемое покрытие формируется из отдельных частиц, которые при ударе о поверхность подложки сильно деформируются, растекаются и кристаллизуются с высокой скоростью. При оптимизации параметров режима плазменного напыления достигается прочное сцепление частиц по контактными поверхностям, что в значительной степени определяет эксплуатационные характеристики напыленных покрытий.

2.2. Плазменное напыление покрытий

2.2.1. Классификация тонкопленочных покрытий

Одним из наиболее распространенных способов модификации поверхности с помощью плазменных технологий является нанесение тонкопленочных покрытий. Под термином **тонкопленочное покрытие** обычно понимают относительно тонкий слой вещества, наносимый на поверхность материалов или изделий с целью улучшения их физико-химических свойств [7].

Тонкие пленки наносятся на массивный материал (**подложку**) и в результате получившаяся система обладает характеристиками, которые не могут быть получены при использовании одного материала.

При помощи покрытий можно значительно изменить электрические, механические, тепловые, магнитные, оптические и химические свойства исходного материала, получая изделия с необходимыми свойствами. В таблице 2 представлена классификация тонкопленочных покрытий и даны примеры их применения.

Таблица 2

Применение тонкопленочных покрытий [8]

Свойства тонкопленочных покрытий	Типичное использование
Оптические	Просветляющие покрытия Интерференционные зеркала и фильтры Низкоэмиссионные покрытия Декоративные покрытия
Механические	Износостойкие покрытия Упрочняющие покрытия
Химические	Коррозионностойкие (эрозионностойкие) покрытия Биосовместимые покрытия
Тепловые	Терморегулирующие покрытия Термостойкие покрытия

Основной задачей *просветляющих покрытий* является уменьшение потерь интенсивности падающего излучения на отражение, т.е. увеличение пропускной способности оптического элемента. Решение её осложняется тем, что оно существенно зависит от показателя преломления просветляемого материала. В качестве просветляющих материалов используются оксиды алюминия, титана, циркония и тантала.

Зеркальные покрытия применяются для создания систем с наибольшим коэффициентом отражения, как на кратных, так и некратных целому числу длинах волн, расширение спектрального диапазона, захватывающего области спектра от ультрафиолетовой до ближней инфракрасной. Создание узкополосных зеркал – зеркал с минимальной шириной области максимального отражения также является актуальной задачей.

Низкоэмиссионные покрытия – это покрытия, обладающие максимальным коэффициентом пропускания в видимой области спектра и высоким коэффициентом отражения в инфракрасной области спектра. Использование для остекления помещений теплосберегающего стекла (стекло с низкоэмиссионным покрытием) позволяет снизить расход тепла на 10–15 % [9]. В настоящее время существует два типа теплосберегающего стекла, с «мягким» и «твердым» покрытием. «Мягкое» покрытие представляет собой слоистую структуру оксид/металл/оксид. Главную роль играет пленка металла, очень часто это пленка серебра, толщиной 10–20 нм. Слои оксида металла (титана, цинка олова) выполняют функции просветления серебра и защиты ее от внешних воздействий. «Твердые» покрытия обычно однослойные, в качестве материала ис-

пользуется оксиды цинка, индия и олова, которые наносят непосредственно в процессе изготовления листового стекла.

В последние годы эстетические характеристики продукта, а именно его внешний вид, стали важными аспектами для выделения его из общей массы, поэтому **декоративные покрытия** находят все большее распространение. В качестве таких покрытий традиционно используют золото, серебро, платину, бронзу и латунь. Но в последнее время в качестве замены драгоценных металлов стали использовать соединения металлов IV–VI группы с различными газами (азот, кислород, углекислый газ), что позволяет получать практически любой цвет.

Повысить эффективность использования режущего инструмента позволяет нанесение на его поверхность **износостойкого покрытия**. Изменяя поверхностные свойства инструментального материала, износостойкие покрытия оказывают существенное влияние на процесс резания и увеличивают сопротивляемость контактных площадок режущего инструмента макро- и микронарушениям. Покрытия, нанесенные на инструмент, позволяют снизить силу трения при резании сталей на 20–30 %, уменьшить усилия резания на 15–20 %, снизить температуру резания и значительно – от 2 до 6 раз – повысить стойкость инструмента с одновременным увеличением производительности.

Упрочняющие покрытия позволяют увеличить запас прочности при сжатии, изгибе и приложении ударных нагрузок на инструментальный материал. Наиболее широко в качестве таких покрытий применяются соединения тугоплавких металлов IV–VI группы с кислородом, азотом и углеродом. Основная задача **коррозионностойких покрытий** – повышать сопротивление поверхности коррозионному разрушению. Роль покрытия сводится, в основном, к изоляции поверхности материала от внешней среды. Для защиты от коррозии широко используются цинк, никель и хром, медь и латунь. Среди неметаллических покрытий можно выделить оксидные пленки и эмалевые покрытия.

Биосовместимые пленки могут быть использованы для изменения свойств поверхности соприкосновения между имплантатом и тканями человека, для улучшения устойчивости к истиранию и коррозии или для уменьшения диффузии и фрикционных свойств. Они особенно полезны в диагностике и в препаративных областях, а также могут быть использованы для нанесения поверхностных покрытий, которые препятствуют росту бактерий. Распространенными биосовместимыми материалами являются оксиды алюминия, титана, кремния и циркония, а также кальций-фосфатное покрытие (гидроксиапатит).

Терморегулирующие покрытия обеспечивают регулирование поглощения и излучения тепловых потоков. Отдельно можно выделить *теплозащитные покрытия*, позволяющие снижать воздействие тепловых потоков на поверхность и *теплоотражающие покрытия*, регулирующие коэффициент отражения поверхностью светового излучения. *Термостойкие покрытия* обладают необходимой работоспособностью в условиях многократных резких изменений температуры.

2.2.2. Вакуумное напыление тонкопленочных покрытий

В настоящее время методы вакуумного напыления широко применяются для получения тонкопленочных покрытий на поверхности твердого тела.

Вакуумное напыление представляет собой группу способов получения тонких пленок и покрытий, в которых атомарный поток осаждаемого вещества создается с помощью физических процессов испарения материалов в вакууме или распыления атомов поверхности исходного материала в результате бомбардировки ускоренными ионами или нейтральными атомами.

Осаждение тонких пленок в вакууме включает три этапа:

- генерацию атомов или молекул;
- перенос их к подложке;
- рост пленки на поверхности подложки.

Для формирования тонкопленочных покрытий условия в пролетном пространстве между источником вещества и подложкой должны быть такими, чтобы молекулы вещества без столкновений с молекулами остаточных газов достигали подложки. Направленное движение молекул вещества к подложке может быть создано за счет достаточно высокого вакуума (давление не выше 10^{-2} Па).

Качество тонкопленочных покрытий и технологичность метода во многом определяется способом создания атомарного потока вещества.

До середины 70-х годов прошлого столетия тонкие пленки в вакууме наносились на подложки в основном методом термического испарения исходного материала [10], однако в настоящее время для модификации поверхности твердого тела с помощью тонкопленочных покрытий широко используются методы вакуумного ионно-плазменного напыления.

Значительное распространение они получили благодаря следующим преимуществам:

- высокая чистота покрытий и однородность их толщины;
- получение пленок стехиометрического состава;
- высокая адгезия покрытия и подложки;
- проведение процесса осаждения при низкой температуре подложки;
- высокоскоростное нанесение.

Среди многочисленных методов ионно-плазменного распыления широкое применение нашли магнетронные распылительные системы (МРС).

Магнетронная распылительная система – источник плазмы газового разряда низкого давления со скрещенными электрическими и магнитными полями [7].

МРС можно разделить на несколько типов в зависимости:

- от геометрии мишени (планарные, цилиндрические, конические);
- от степени ионного воздействия на подложку (сбалансированные и несбалансированные);
- от источника питания (постоянным, импульсным, переменным или высокочастотным током).

Наиболее распространенным типом МРС является планарный магнетрон постоянного тока (рис. 4).

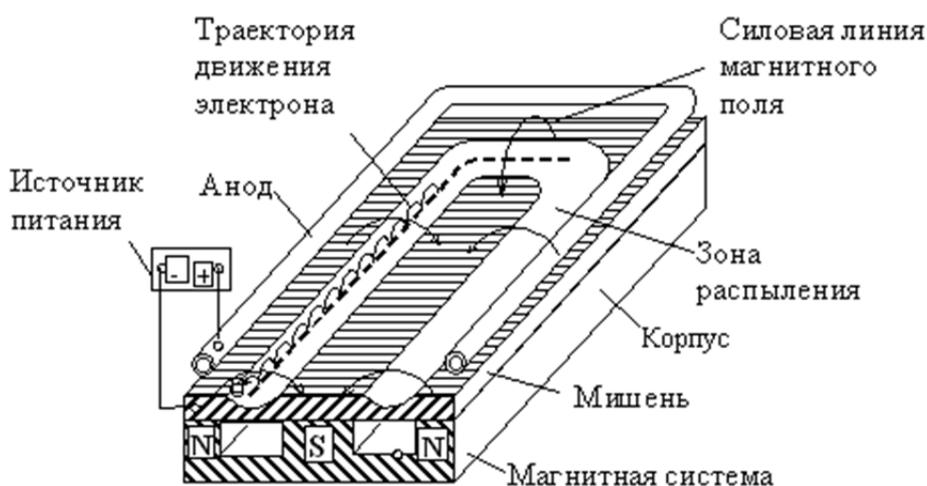


Рис. 4. Схема магнетронной распылительной системы с плоской мишенью [11]

Магнетронная распылительная система представляет собой катод, состоящий из корпуса, мишени и магнитной системы, и анод. Магнит-

ная система образует над поверхностью мишени замкнутое магнитное поле, причем часть мишени, которая располагается между местами входа и выхода силовых линий магнитного поля, интенсивно распыляется и имеет вид замкнутой дорожки, геометрия которой зависит от формы полюсов постоянных магнитов.

При подаче постоянного напряжения между анодом и катодом появляется неоднородное электрическое поле и возбуждается аномальный тлеющий разряд. Локализация газоразрядной плазмы непосредственно у мишени происходит благодаря наличию замкнутого магнитного поля у распыляемой поверхности мишени.

Под действием ионной бомбардировки происходит эмиссия электронов с катода, которые затем захватываются магнитным полем и начинают двигаться по замкнутым циклоидальным траекториям у поверхности мишени. Электроны оказываются как бы в ловушке, которая формируется с одной стороны магнитным полем, возвращающим электроны на катод, а с другой стороны – поверхностью мишени, отталкивающей электроны. Электроны циркулируют в этой ловушке до тех пор, пока не потеряют полученную от электрического поля энергию в результате столкновений с атомами рабочего газа.

Следовательно, наличие магнитного поля у поверхности мишени позволяет значительно увеличить концентрацию положительных ионов у этой поверхности, так как электрон, прежде чем попасть на анод, тратит большую часть своей энергии на возбуждение и ионизацию атомов инертного газа. Это в свою очередь приводит к увеличению интенсивности ионной бомбардировки мишени и к значительному росту скорости распыления, а, следовательно, и скорости осаждения тонкопленочных покрытий.

Метод магнетронного распыления позволяет:

- получать покрытия практически из любых металлов, диэлектриков и полупроводников, а также сплавов без нарушения стехиометрии (т.е. исходного соотношения компонентов распыляемой) мишени;
- наносить тонкопленочные покрытия сложных химических соединений (оксиды, нитриды, карбиды и другие соединения), используя смеси рабочего и химически активных газов (азота, кислорода, метана, угарного газа и др.) и мишени из металлов или сплавов;
- осуществлять очистку поверхности и ее активацию перед нанесением покрытий;
- осаждать тонкопленочные изолирующие и проводящие покрытия для изделий радиотехнической и электронной промышленности, приборостроения и др.;

- наносить отражающие, защитные, просветляющие и другие покрытия на детали оптических систем и приборов;
- получать защитные, защитно-декоративные и упрочняющие покрытия на стекло, металлы, диэлектрические материалы, пластмассы в производстве различных изделий.

Недостатком планарных магнетронов является невысокий процент использования материала мишени (в самом лучшем случае 50–60 %) из-за сильной неоднородности ее распыления – зона эрозии имеет вид узкой и глубокой кольцевой канавки, расположенной под сводом силовых линий магнитного поля и кольцевой торообразной плазменной областью [10].

ГЛАВА 3. ПУЧКОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

3.1. Действие пучков заряженных частиц на вещество

Под термином *пучковые технологии* понимают группу методов получения и обработки материалов с использованием пучков заряженных частиц.

Пучок заряженных частиц – поток частиц (ионов, электронов или позитронов), движущихся по близким траекториям в одном направлении, обычно имеющий малые поперечные размеры по сравнению с его длиной. При этом частицы вдоль направления распространения пучка движутся со скоростью, значительно превышающей скорость их хаотического теплового движения [7].

К параметрам пучков заряженных частиц относят следующие характеристики:

- вид частиц (электроны, ионы, позитроны);
- начальную энергию, т.е. энергию с которой частицы попадают на поверхность обрабатываемого вещества;
- плотность тока в пучке, определяющую количество заряженных частиц, приходящихся на единицу площади поперечного сечения пучка;
- длительность облучения.

Действие электронных и ионных пучков на поверхность твердого тела существенно различаются.

3.1.1. Взаимодействие ионов с веществом

При ионной бомбардировке в качестве первичных частиц чаще всего используются положительные ионы, так как их проще получить, чем ионы, несущие отрицательный заряд, и легче ускорять и управлять по сравнению с нейтральными атомами [14].

Попадая внутрь твердого тела и двигаясь в нем, ионы испытывают два различных типа соударений – упругие и неупругие.

Упругими (ядерными) называют соударения, при которых энергия передается ядрам атомов твердого тела. В этом случае процесс торможения носит дискретный характер. При таких соударениях ион передает атому достаточно большую энергию, так как массы взаимодействующей

щих частиц имеют один порядок. Упругие соударения ионов и атомов сопровождаются изменением направления движения первичной частицы (рассеяние частиц).

Неупругими (электронными) являются соударения, в которых энергия иона передается электронам. При этом передается относительно малая энергия, и торможение в этом случае можно рассматривать как квазинепрерывный процесс. Неупругие потери не сопровождаются заметным рассеянием первичных ионов, так как разница масс взаимодействующих частиц слишком велика.

Каждый из двух типов соударений приводит к ряду явлений, возникающих в твердом теле при его облучении ионами.

Упругие взаимодействия ионов с веществом

При упругих взаимодействиях ион может существенно изменить первичное направление движения, при этом ион может выйти обратно в вакуум, т.е. произойдет **отражение ионов** от твердого тела. Такой ион может сохранить свое зарядовое состояние, а может изменить его, превратившись в нейтральный атом. Если проводить измерения распределения по энергиям ионов, отраженных в определенном направлении в результате однократного рассеяния, то можно определить элементный состав зондируемого объекта. Метод обратного рассеяния медленных ионов позволяет определить вид атомов, находящихся на поверхности, а метод обратного рассеяния быстрых ионов – распределение атомов различного вида по глубине.

Атомы вещества, получая в результате упругих соударений энергию от первичного иона, смещаются из положения равновесия внутри твердого тела. Если энергия такого атома становится больше энергии связи его в узле кристаллической решетки, то он покинет этот узел. В результате образуются свободный узел – вакансия и атом в междоузлии, таким образом, упругие взаимодействия приводят к нарушению кристаллической структуры, т.е. к образованию **радиационных дефектов**. Если нарушения некоторых типов не будут изменяться при хранении образца и будут устойчивы при температуре, то их наличие существенно изменит различные свойства твердого тела: магнитные, оптические, электрические, механические, химические. Из-за образования дефектов возможны и фазовые переходы, например, при ионной бомбардировке полупроводниковых образцов их состояние может измениться с кристаллического на аморфное. Смещение атомов из положения равнове-

сия и разрыв связей в сложных соединениях могут приводить к изменению их химической структуры и вызывать протекание в них химических реакций. Таким образом, возникновение радиационных дефектов при ионной бомбардировке, с одной стороны, дает мощное средство для контролируемого управления свойствами приповерхностных слоев твердых тел, с другой стороны, оно всегда должно учитываться при проведении с помощью ионных пучков технологических операций или анализа [14–15].

В приповерхностном слое толщиной порядка 1 нм атомы, получившие достаточно сильный импульс в направлении границы твердое тело – вакуум, могут выйти из мишени, в результате чего происходит **распыление вещества**. Вылетающие при распылении атомы могут находиться в нейтральном, возбужденном или заряженном состояниях. Явление катодного распыления широко используются в различных технологиях. Оно находит применение для контролируемого удаления вещества с определенных участков образца (**ионное травление**). Распыленное вещество можно осадить на подложку и осуществить **напыление тонких пленок**. Анализируя распыленные частицы по массам, можно судить о составе мишени (**вторичная ионная масс-спектрометрия**).

Если энергия, переданная атому при упругом столкновении, оказывается меньше энергии, необходимой для выбивания его из узла, то атом начинает колебаться около положения равновесия, растрачивая энергию на нагрев окружающей решетки. В конечном итоге в теплоту переходит и значительная часть энергии, переданной смещенным атомам. Таким образом, как правило, более 90 % всей внесенной ионами в твердое тело энергии превращается в теплоту, что приводит к **нагреву образца**. При достаточной мощности, выделяемой на единицу поверхности мишени, могут возникнуть процессы плавления, испарения вещества мишени, термоэмиссия электронов и др.

Продвигаясь внутри твердого тела и испытывая электронные и ядерные столкновения, ионы теряют свою энергию, замедляются и останавливаются внутри облучаемого образца. Таким образом, появляются внедренные ионы. Независимо от вещества мишени в нее можно внедрить атомы любых элементов периодической системы химических элементов (таблицы Менделеева). Соответствующая технологическая операция получила название ионного легирования или **имплантации ионов**. Изменяя примесный состав образцов с помощью ионного легирования, можно значительно изменять их свойства: химические, механические, электрические, оптические, эмиссионные. Так как имплантация ионов – процесс термодинамически неравновесный, то можно со-

здавать сплавы и соединения, которые принципиально нельзя получать традиционными методами (например, диффузией), а также достигать концентраций внедренной примеси, существенно превышающих предел растворимости данной примеси в веществе мишени.

Неупругие взаимодействия ионов с веществом

Рассмотрим эффекты, связанные с неупругими соударениями.

Возбуждение электронов – это появление электронов на высоких ранее свободных энергетических уровнях и одновременно образование электронных вакансий на заполненных в условиях термодинамического равновесия более низких уровнях. В полупроводниках и диэлектриках в результате неупругих соударений происходит генерация термически неравновесных носителей заряда – свободных электронов и дырок. Соответственно, для полупроводников и диэлектриков может наблюдаться увеличение их проводимости, т.е. явление **радиационной проводимости** под действием ионов. Однако для технологических целей такой метод не является удобным из-за образования радиационных дефектов, которые сопровождают генерацию носителей.

Если в результате возбуждения ионами и последующих переходов между энергетическими уровнями часть электронов, находящихся в приповерхностном слое толщиной 1 нм, оказывается на уровнях выше вакуумного и имеет благоприятные направления импульсов, то такие электроны могут преодолеть потенциальный барьер на границе твердое тело – вакуум и выйти наружу. Таким образом, будет наблюдаться эмиссия электронов, возникающих в результате неупругих потерь ионами кинетической энергии. Это явление получило название **кинетической ионно-электронной эмиссии**. С точки зрения технологии, а именно для измерения примесного состава и характера химических связей в образце, наибольший интерес представляют особенности, наблюдаемые в распределениях по энергиям электронов, выходящих в вакуум в результате такой эмиссии.

При релаксации возбуждения электронной подсистемы твердого тела, вызванного неупругими соударениями атомных частиц, энергия может выделяться также и в виде квантов излучения. В этом случае будет наблюдаться свечение, называемое **ионнолюминесценцией**. В зависимости от взаимного расположения уровней, между которыми происходит переход, длина волны этого свечения может лежать в инфракрасной, видимой или ультрафиолетовой областях спектра. При образова-

нии глубоких электронных вакансий можно наблюдать и *характеристическое рентгеновское излучение*. Регистрируя спектры этого излучения, можно получать сведения об элементном составе мишени.

Также необходимо отметить, что при проникновении ионов в твердое тело возникают другие виды излучения, непосредственно не связанные с электронным торможением. Это переходное и *тормозное излучения*.

Изменение зарядового состояния примесных атомов, дефектов кристаллической решетки и собственных атомов твердого тела в результате прямой ионизации или захвата неравновесных носителей может повлиять на их взаимодействие с окружающей решеткой. Это приведет к изменению энергий активации ряда процессов. Например, могут увеличиваться или уменьшаться коэффициенты диффузии примесей или дефектов. Увеличение диффузии примеси при заданной температуре в результате воздействия ионов называется *радиационно-стимулированной диффузией*.

Таким образом, краткое рассмотрение процессов, происходящих при взаимодействии ускоренных ионов с веществом, показывает, что технологические возможности ионных пучков весьма велики.

3.1.2. Взаимодействие электронов с веществом

При электронной бомбардировке твердого тела первичные электроны на своем пути испытывают многочисленные акты взаимодействия с атомами бомбардируемого вещества. Как и в случае ионной бомбардировки, электроны испытывают упругие и неупругие соударения.

Упругие взаимодействия электронов с веществом

При упругом взаимодействии электрона с неподвижным атомом максимальное значение переданной энергии определяется соотношением масс взаимодействующих частиц и не может превышать нескольких сот долей процента от начальной энергии электрона. Однако при очень больших значениях энергии первичного электрона (сотни килоэлектронвольт, единицы мегаэлектронвольт и более) переданной энергии становится достаточно для выбивания атомов из узлов кристаллической решетки. Это приводит к появлению дополнительных, не находящихся

в тепловом равновесии с решеткой, дефектов кристаллической структуры – одной из разновидностей радиационных дефектов. Облучение мегавольтными электронами используется на практике, например, для упрочнения некоторых сплавов.

Однако в электронно-лучевой технологии, как правило, энергия электронов не превышает 100–200 кэВ. При такой энергии электрон, упруго рассеиваясь на атоме твердого тела, уже не может разорвать его связь с соседями. Таким образом, смещение любого атома при соударении с электроном вызывает соответствующие смещения соседних атомов, и по атомной цепочке распространяется волна. Такие волны в кристалле могут возникать лишь на определенных частотах, каждой из которых соответствует свой квант энергии – **фонон**. Поэтому в каждом акте упругого рассеяния первичный электрон теряет энергию дискретными порциями, соответствующими возбуждению одного или нескольких фононов.

Если электрон при упругом взаимодействии не может передать атому энергию, которой достаточно для возбуждения фонона, то в результате изменится только направление движения электрона, при этом энергия останется неизменной.

При бомбардировке твердого тела электронами некоторая часть первичных частиц может отклониться на большие углы в результате одного или нескольких последовательных актов упругого рассеяния на атомах, расположенных близко к поверхности, и возвратиться в вакуум. Такие электроны называются **упруго отраженными**.

Упруго рассеянные электроны могут наблюдаться и на обратной стороне мишени в числе прошедших электронов, если толщина мишени мала, а энергия электронов достаточно велика. В общем случае количество упруго рассеянных электронов (и на отражение, и на прострел), а также направления их выхода в вакуум зависят от их энергии, свойств и взаимного расположения рассеивающих центров. Это позволяет использовать **явление упругого рассеяния** в электронной микроскопии, электронографии, и в некоторых разновидностях электронной спектроскопии для анализа состава и структуры различных объектов.

Если подробнее рассматривать взаимодействие первичных электронов с твердым телом, то необходимо отметить, что в результате изменяется не только направление их движения, но и энергия, т.е. происходит **торможение электронов**. При торможении электронов в веществе появляется электромагнитное излучение. Тормозное излучение находит применение в различных источниках рентгеновских лучей.

Когда электрон пересекает границу раздела двух сред с различными свойствами, возможно появление *переходного излучения*. При очень больших значениях энергии электронов наблюдается *излучение Черенкова-Вавилова*, которое возникает в том случае, когда скорость электронов превышает фазовую скорость распространения электромагнитных волн в данном веществе. Все перечисленные виды излучения уносят определенную часть энергии первичного электрона.

Неупругие взаимодействия электронов с веществом

Основной механизм торможения первичных электронов в веществе связан с процессами неупругого взаимодействия, в результате которого возбуждается электронная подсистема твердого тела. В каждом акте взаимодействия один из электронов твердого тела получает от первичного электрона энергию, достаточную для перехода в состояние с более высокой энергией. На энергетическом уровне, с которого произошел переход, образовалась вакансия. Вероятность ионизации внутренних энергетических уровней зависит от энергии первичных электронов и обычно достигает максимума, когда эта энергия в несколько раз превышает энергию связи электрона в исходном состоянии.

Возбужденные электроны в момент образования обладают кинетической энергией, как правило, превышающей среднюю тепловую энергию электронов проводимости. В дальнейшем, однако, эти электроны постепенно теряют избыточную энергию в многочисленных актах неупругого рассеяния. Часть из них после многократного изменения направления движения может достигнуть поверхности твердого тела. Если при этом у возбужденного электрона еще сохранилась энергия, достаточная для преодоления поверхностного потенциального барьера, то он может выйти в вакуум в качестве вторичного электрона. Явление *вторичной электронной эмиссии* находит широкое применение в самых различных электровакуумных приборах – от электронных умножителей до мощных магнетронных генераторов. Кроме того, интенсивно развиваются вторично-эмиссионные методы диагностики поверхности твердого тела. В ряде таких методов используется зависимость количества вторичных электронов от свойств вещества и от направления падения пучка. Например, получение изображений поверхности в *растровой и эмиссионной электронной микроскопии* основано на неоднородности распределения вторично-эмиссионных свойств по поверхности объекта.

В основе другой группы вторично-эмиссионных методов лежит изучение энергетических спектров вторичных электронов (*электронная оже-спектроскопия*). В таких спектрах наблюдаются пики при определенных значениях энергии, характерных для данного вещества и не зависящих от энергии первичного электрона.

Именно процессы неупругого взаимодействия являются основной причиной торможения первичного электрона в твердом теле, в результате чего электроны (за исключением упруго- и неупругоотраженных) полностью теряют начальную энергию и поглощаются веществом.

Еще один важный эффект, наблюдаемый при бомбардировке твердого тела электронным пучком – *электронно-лучевой нагрев вещества*. Электронный пучок при торможении в твердом теле теряет в нем всю энергию в результате различных упругих и неупругих процессов. Некоторая доля этой энергии уносится из образца эмитированными с поверхности электронами, фотонами атомными частицами, а остальная часть поглощается веществом и переходит в теплоту. Повышение температуры стимулирует протекание ряда термических процессов: диффузии, структурных фазовых переходов, плавления, отжига дефектов, термоэлектронной эмиссии и т.д.

Особенностью электронно-лучевого нагрева является то, что можно достигнуть очень высокой концентрации тепловой энергии при сравнительно малой общей мощности пучка. Это позволяет локализовать протекание всех процессов в достаточно узкой области образца, температура которой может быть очень высокой. Явление выделения теплоты при электронной бомбардировке лежит в основе таких широко распространенных технологий как отжиг, очистка, плавка, сварка, размерная обработка.

3.2. Обработка материалов с помощью пучков заряженных частиц

3.2.1. Ионная имплантация

Ионная имплантация – это процесс введения примесных атомов в твердое тело, помещенное в вакуумную камеру, бомбардировкой его поверхности ускоренными ионами. Энергия ускоренных ионов составляет $10 \text{ кэВ} - 1 \text{ МэВ}$ [16].

Если бомбардирующие ионы преодолеют поверхностный энергетический барьер, то смогут внедриться в приповерхностный слой мишени и вызвать в ней повышенную концентрацию атомов легирующего вещества.

Имплантируемые ионы внедряются в материал мишени на глубину от $0,01$ до 1 мкм , формируя в ней особое структурно-фазовое состояние. Толщина слоя зависит от энергии и массы ионов и от массы атомов мишени.

Взаимодействие ускоренного иона с твердым телом определяется энергией E_1 , массой M_1 , атомным номером иона Z_1 , массой M_2 , атомным номером мишени Z_2 . Пороговая энергия, выше которой начинается внедрение ионов, составляет примерно 20 эВ . Имплантируемые ионы делят на легкие ($M_1 < 20$ – В, N, O), средние ($20 < M_1 < 60$ – Si, P, S, Ar) и тяжелые ($M_1 > 60$ – Zn, As, Se, Sb).

С увеличением энергии бомбардирующих ионов возрастает глубина их проникновения в твердое тело. Легкие ионы проникают более глубоко, чем тяжелые, однако траектории движения тяжелых ионов более прямолинейны.

Глубина проникновения иона в вещество характеризуется **пробегом**. Траектории отдельных ионов в кристалле подобны ломаным линиям, каждый прямолинейный участок и полная длина которых отличается друг от друга. Вся совокупность пробегов отдельных ионов группируется по закону нормального распределения случайной величины со значением **полного пробега R** .

Практическую важность имеет **проективный пробег R_p** – проекция траектории среднего пробега на направление первоначальной скорости. Кроме того, иногда необходимо знать расстояние, на которое сместится ион до своей остановки относительно начального направления движения, т.е. **поперечный пробег R_{\perp}** .

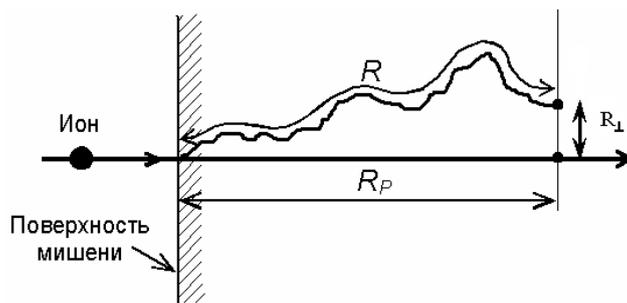


Рис. 5. Пробеги ионов в твердом теле [17]

При определении режимов ионной имплантации основными параметрами являются энергия ускоренных ионов и доза облучения. Для конкретного примесного элемента профиль распределения и его положение по глубине полностью определяются энергией ионного пучка E и дозой облучения Q .

В свою очередь, энергия E зависит от ускоряющего напряжения U и кратности ионизации имплантируемого атома (иона) n .

Доза облучения Q – количество атомов (ионов), введенных через единицу площади поверхности кристалла за все время облучения. Зависит от ионного тока в пучке I (А/см²) и времени облучения t (с.). Плотность тока обычно лежит в пределах 10^{-7} – 10^{-4} А/см². Доза облучения 10^{12} – 10^{17} ион/см².

В зависимости от энергии ионов процесс имплантации разделяют на низкоэнергетическую имплантацию (энергия ионов 1–10 кэВ), среднеэнергетическую имплантацию (энергия ионов 10– 10^3 кэВ), высокоэнергетическую имплантацию (энергия ионов превышает 10^3 кэВ).

К достоинствам ионной имплантации следует отнести [16–17]:

- отсутствие зависимости предельной концентрации вводимой примеси от предела растворимости в материале подложки, вследствие чего дает возможность образования в поверхностных слоях таких сплавов, которые невозможны в обычных условиях;
- возможность контроля профиля легирующей примеси изменением энергии, тока и положения ионного пучка, создание сложных профилей распределения концентрации примеси по глубине путем программного управления режимами;
- возможность формирования постепенного перехода от модифицированного слоя в объем материала;
- способность модификации свойств функциональных и технологических приборных слоев с целью направленного изменения физиче-

ских свойств за счет вариации характеристик внедрения и дефектообразования;

- высокая точность и воспроизводимость параметров имплантации (доза, профиль) по площади обрабатываемой пластины от процесса к процессу.

Метод имплантации имеет и некоторые недостатки, ограничивающие его применение:

1) внедрение тяжелых частиц ведет к образованию дефектов, появление которых приводит к изменению таких электрофизических параметров, как подвижность носителей зарядов, время жизни; большинство внедренных атомов оказывается электрически неактивными. В связи с этим необходим термический отжиг для восстановления кристаллической решетки и ее электрофизических параметров, при этом полный отжиг дефектов достигается в диапазоне довольно высоких температур 900–1000°C;

2) имплантация охватывает только поверхностные слои, получение глубоко залегающих слоев технически трудноосуществимо;

3) дополнительные эффекты, появляющиеся в процессе и после ионной имплантации (например, каналирование, диффузия на стадии отжига радиационных дефектов), затрудняют контроль профиля.

Основными характеристиками ионно-имплантированных слоев, определяющими в итоге параметры изготавливаемого прибора, является глубина залегания внедренных ионов и распределение плотности внедренных ионов в плоскости, параллельной поверхности подложки. Эти характеристики зависят, прежде всего, от свойств ионного пучка, энергии ионов примеси, распределения плотности тока.

Установки ионной имплантации

Промышленная установка ионной имплантации – это электрофизический комплекс, который генерирует пучок с заданными свойствами, создает возможность взаимодействия пучка с обрабатываемой мишенью, обеспечивает эффективный контроль и управление как характеристиками, так и объектом имплантации.

Выделенный ускоренный пучок ионов, в зависимости от технологического назначения схемы и конструкции отдельных подсистем установки, может подвергаться дополнительному формированию или сканированию при обязательной регистрации плотности ионного тока и, соответственно, дозы вводимой примеси.

Все установки ионной имплантации состоят из одинаковых по своему функциональному назначению узлов, и потому структурная схема установок имплантации является общей.

Можно выделить несколько основных этапов при ионной имплантации:

- ввод рабочего вещества в источник ионов;
- ионизация атомов или молекул рабочего вещества в источнике;
- формирование ионов в пучок и предварительное ускорение;
- выделение из пучка ионов необходимой массы и заряда;
- ускорение ионов до необходимой энергии;
- формирование необходимой конфигурации и плотности пучка;
- подача имплантируемых изделий на позицию обработки.

Любая установка ионной имплантации также содержит вакуумную систему, предназначенную для получения низкого давления, необходимого для работы источников ионов и движения заряженных частиц в электрических и магнитных полях, с минимальными столкновениями с молекулами остаточного газа. Неотъемлемой частью технологического процесса при ионной имплантации является послеимплантационный контроль объектов обработки. Схема установки для ионной имплантации представлена на рис. 6.

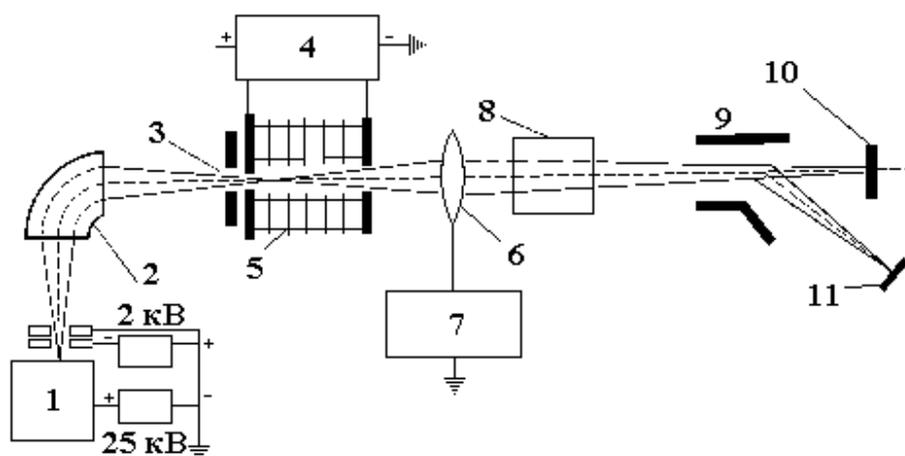


Рис. 6. Схема установки для ионной имплантации:

1 – источник ионов; 2 – масс-спектрометр; 3 – диафрагма; 4 – источник высокого напряжения; 5 – ускоряющая трубка; 6 – линзы; 7 – источник питания линз; 8 – система отклонения луча по вертикали и система отключения луча; 9 – система отклонения луча по горизонтали; 10 – мишень для поглощения нейтральных частиц; 11 – подложка

В источник ионов подается рабочее вещество, обычно в виде пара или газа. Ионизация атомов или молекул рабочего вещества происходит в объеме разрядной камеры ионного источника преимущественно электронным ударом. Физические процессы в разрядной камере: диссоциация молекул, возбуждение и ионизация атомов (молекул) и другие – приводят к образованию газоразрядной плазмы низкого давления, с поверхности которой и происходит отбор положительно заряженных ионов. В имплантационных источниках практически не применяют другие методы образования положительных ионов (поверхностная ионизация, искровой разряд и др.). Обычно в имплантационных источниках давление составляет $10\text{--}10^{-1}$ Па.

Извлечение ионов и первичное формирование пучка осуществляется с границы плазмы путем приложения разности потенциалов между экстрактором и разрядной камерой. При этом к экстрактору прикладывается большой отрицательный (по отношению к плазме) потенциал, в стенке разрядной камеры имеется отверстие круглой или прямоугольной формы. Варьируя потенциал экстракции, плотность ионов n^+ в плазме и расстояние между экстрактором и границей плазмы, можно добиться на выходе экстрактора пучка ионов необходимой интенсивности и геометрии.

Основным типом сепаратора является секторный электромагнит с углом поворота 60, 90 или 100 градусов и неоднородным магнитным полем. Такие сепараторы обладают улучшенной дисперсией по сравнению с магнитами с однородным полем и могут фокусировать пучок ионов в двух плоскостях. Применение этих сепараторов в некоторых случаях позволяет избежать дополнительных фокусирующих систем.

Ускорение ионов осуществляется по способу прямого ускорения заряженной частицы в электрическом поле. Такой способ ускорения, применяемый практически во всех промышленных имплантерах, проще, чем многочисленные существующие способы косвенного ускорения частиц в переменных полях. Данный способ ускорения при воздушной изоляции электродов и ускорении заряженных частиц в электрическом поле в вакууме позволяет достичь максимальной энергии частиц 1 МэВ. Однако уже при напряжении ускорения свыше 400 кВ возникает проблема защиты от возникающего рентгеновского излучения. Поэтому в промышленных установках имплантации для получения больших энергий ускоренных частиц методом прямого ускорения используют многозарядные ионы (МЗИ), а также процесс перезарядки ионов.

Форма пучка ионов, достигающего обрабатываемого объекта, определяет производительность системы, конструктивные параметры

тракта транспортировки пучка и приемного устройства, влияет на однородность имплантации. Для формирования пучка применяют трехэлектродные одиночные и иммерсионные линзы, дублеты и триплеты электростатических квадрупольных линз, электромагнитные квадрупольные линзы.

Основным объектом обработки являются полупроводниковые пластины различного диаметра, а одной из основных задач – равномерное внедрение по площади пластины легирующей примеси. До сих пор не удалось создать ионных пучков с равномерным распределением плотности тока на достаточной для промышленного применения площади даже по одной оси. Поэтому в среднеточных имплантерах для равномерного внедрения примеси в подложку используют различные типы электростатических систем сканирования и смещения ионного пучка.

Отклоняющие электростатические системы обеспечивают высокую скорость отклонения при малых энергозатратах и линейность развертки во времени (при подаче на них линейного пилообразного напряжения), они просты в изготовлении и эксплуатации. Обычно отклонение осуществляется по двум координатам симметричными отклоняющими электростатическими пластинами, что обеспечивает равномерное внедрение примеси на уровне 99 % и выше по всему растру развертки.

Основные требования, предъявляемые к промышленным установкам ионной имплантации, сводятся к следующему:

- обеспечение заданного диапазона доз имплантации с воспроизводимостью не хуже 1 % (1δ);
- воспроизводимое регулирование интенсивного ионного пучка для данной группы установок в широком диапазоне токов;
- малый разброс по энергиям в пучке (не хуже 0,1 %);
- высокая степень чистоты ионного пучка за счет высокой разрешающей способности сепаратора;
- высокая степень чистоты конструкционных материалов установки и контролируемость работы отдельных ее частей с целью недопущения генерации загрязняющих пучков и пластины примесей и частиц;
- высокая степень вакуума в приемной камере и в установке в целом, а также возможность контроля и регулирования скорости откачки и давления в отдельных частях установки; возможность отвода тепла от пластины и контроля ее температуры;

- максимально возможная степень автоматизации, исключение контакта «оператор – пластина»;
- максимально возможное время непрерывной работы (межремонтное время) при минимальном времени восстановления;
- высокая производительность установки;
- полная радиационная безопасность, минимальный уровень электромагнитных и шумовых помех, возможность работы в общих помещениях;
- минимальные габариты, стоимость, материало- и энергоёмкость.

На сегодняшний день ионная имплантация является одним из наиболее используемых методов для изменения свойств твердых тел. Например, в микроэлектронике – это один из основных методов внедрения примеси в полупроводниковые кристаллы с целью изменения их электрических свойств. Таким образом, создаются различные элементы полупроводниковых приборов и интегральных микросхем: транзисторы, конденсаторы, резисторы, диоды. С помощью ионной бомбардировки также управляют концентрацией носителей заряда и проводимостью металлов.

3.2.2. Электронно-лучевые технологии

Электронно-лучевые технологии – группа технологий обработки поверхности твердого тела, основанных на использовании пучков ускоренных электронов, как правило, сфокусированных [7].

При взаимодействии электронного пучка с веществом кинетическая энергия электронов превращается в другие виды энергии. Это позволяет использовать электронный луч в технологических процессах в качестве энергоносителя, который воздействует на обрабатываемый материал. Чаще всего для обработки используют различные тепловые эффекты, сопровождающие электронную бомбардировку. Так как диапазоны мощности и концентрации энергии в электронном пучке велики, то на практике возможно получение всех видов термического воздействия на материалы: нагрев до заданных температур, плавление и испарение с очень высокими скоростями.

На сегодняшний день практически ни одна отрасль промышленности, связанная с получением соединений и обработкой материалов, не обходится без электронно-лучевого нагрева. Это связано с преимуществами электронно-лучевых технологий, главными из которых являются

возможность концентрации мощности пучка от 10^3 до $5 \cdot 10^8$ Вт/см², т.е. во всем диапазоне термического воздействия процесс проводится в вакууме, что обеспечивает чистоту обрабатываемого материала, а также возможность полной автоматизации процесса.

Вакуум применяют как для эффективной генерации электронного пучка и беспрепятственного прохождения его до обрабатываемой детали, так и для создания инертной среды без вредных примесей (кислорода, азота и водорода).

Электронные пучки широко применяются для решения следующих технологических задач:

- термической электронно-лучевой обработки (электронно-лучевой сварки и плавки, размерной электронно-лучевой обработки);
- нетермической электронно-лучевой обработки.

Электронно-лучевая плавка

Промышленное применение *электронно-лучевой плавки* стимулируется потребностью в особо чистых веществах и в материалах, которые сохраняют прочность при больших температурах или обладают повышенной химической стойкостью. Чаще всего для получения и очистки таких материалов используют плавку в вакууме или в атмосфере защитных газов. При плавке используют мощные (до нескольких МВт) электронно-лучевые печи при ускоряющем напряжении 20–30 кВ. Плотность мощности здесь относительно невелика – не более 10^5 Вт/см².

Герметизация плавильной печи затрудняет подвод тепловой энергии к расплавленному материалу. Для этой цели применяют либо индукционный СВЧ-нагрев, либо электрическую дугу, либо электронный пучок.

При первом способе материал находится в непроводящем керамическом тигле, поэтому при высоких температурах возможны реакции между расплавом и керамикой. В двух последних методах такие реакции не протекают благодаря применению водоохлаждаемых металлических тиглей – кристаллизаторов. Однако при дуговой вакуумной плавке возможно загрязнение расплава материалом электрода. Таким образом, наиболее перспективным методом вакуумной плавки является электронно-лучевая плавка, которую в настоящее время широко применяют при производстве особо чистых сталей, а также в металлургии титана и других тугоплавких и химически активных материалов.

Электронно-лучевая сварка

Электронно-лучевая сварка – метод сварки, при котором используется тепло, полученное с помощью интенсивного потока высокоскоростных электронов, бомбардирующих свариваемые поверхности [7].

При воздействии сфокусированного электронного пучка на вещество наблюдается очень глубокое проплавление материала (кинжальное проплавление) с соотношением глубины шва к его ширине 10:1 и более, т.е. образуется узкая и глубокая зона проплавления. Таким образом, обеспечивается минимальная зона термического воздействия, что особенно важно, например, при креплении деталей в микросхемах.

Для сварки металлов создано оборудование трех классов: низко-, средне- и высоковольтное, охватывающее диапазон ускоряющих напряжений 20–150 кВт и более при максимальной плотности мощности 10^5 – 10^7 Вт/см².

Электронно-лучевые установки мощностью до 30 кВт позволяют решить большинство сварочных проблем для деталей из алюминия и титана толщиной от 0,5 до 50 мм, на которые приходится основной объем сварочных работ. Сварка металлов при толщине более 100 мм требует использования оборудования мощностью более 50 кВт.

Сварку с использованием электронного луча производят только в вакуумных камерах, так как при выходе электронов в атмосферу рассеяние пучка электронов так велико, что не удастся увеличить расстояние от источника электронов до изделия больше чем на 30 см.

Проведение процесса в вакууме позволяет получать сварные соединения высокого качества при сварке таких химически активных сплавов, как титановые, циркониевые, ниобиевые и молибденовые.

Области применения современной электронно-лучевой сварки очень разнообразны (например, сварка корпусов подводных лодок и ракет, крепление контактных площадок в транзисторах и микросхемах).

Размерная электронно-лучевая обработка

Электронно-лучевая размерная обработка относится к термическим методам обработки материалов, при которых в результате локального нагрева, плавления или испарения материала происходит перестройка структуры или изменение формы облучаемого участка. Примерами такой обработки могут служить получение отверстий или пазов с

заданным профилем, бесконтактная резка редких и труднообрабатываемых материалов, фрезерование, полировка и т.п. Для такой высокоточной обработки деталей используют в основном высоковольтные установки (80–150 кВ) небольшой мощности (до 1 кВт), обеспечивающие плотность мощности более 10^7 Вт/см².

В основе термической обработки лежат процессы уноса вещества в результате испарения или выброса расплава. Достаточно широко применяют способы обработки, основанные на тепловых превращениях при кратковременном локальном перегреве и последующем быстром остывании облученного образца. Короткое время пребывания материала в нагретом состоянии способствует существенному изменению микроструктуры обрабатываемой области (уменьшению размеров зерен, отжигу дефектов и т.п.) и часто сопровождается появлением у материала необходимых физико-химических свойств.

Нетермическая электронно-лучевая обработка

Для многих отраслей промышленности и, в особенности, для микроэлектроники особый интерес представляет возможность размерной обработки тонких пленок и покрытий.

Бомбардировка ускоренными электронами даже при низких температурах может стимулировать протекание в веществе различных физико-химических реакций. Таким образом, можно избирательно изменять свойства приповерхностной области образца, в том числе и создавать или разрушать тонкие слои на его поверхности. Явления, лежащие в основе *нетермической электронно-лучевой обработки*, можно разделить на три основные группы:

- протекание химических реакций в результате ионизации и возбуждения атомов вещества;
- образование радиационных дефектов при упругом соударении электронов с атомами кристаллического материала;
- зарядка поверхности диэлектриков с высокими изолирующими свойствами.

Основным типом химических реакций, протекающих при электронной бомбардировке, является разложение (диссоциация) химических соединений в результате ионизации или возбуждения. Существуют два основных направления применения электронно-стимулированных реакций в технологических целях. В одном из них разлагаемое вещество непрерывно поступает на облучаемую электронами подложку из паро-

вой или газовой фазы, а результатом реакции является либо рост на поверхности тонкой пленки одного из продуктов разложения, либо химическое взаимодействие подложки с веществом. В другом, при обработке массивных образцов или предварительно нанесенных на подложку тонких пленок, используют образование скрытых или явных изменений структуры материала под электронным пучком (*электронно-лучевая литография*).

Задачей такой обработки является селективное удаление определенных участков пленки без заметного повреждения подложки (на рис. 7 представлен пример использования литографии).

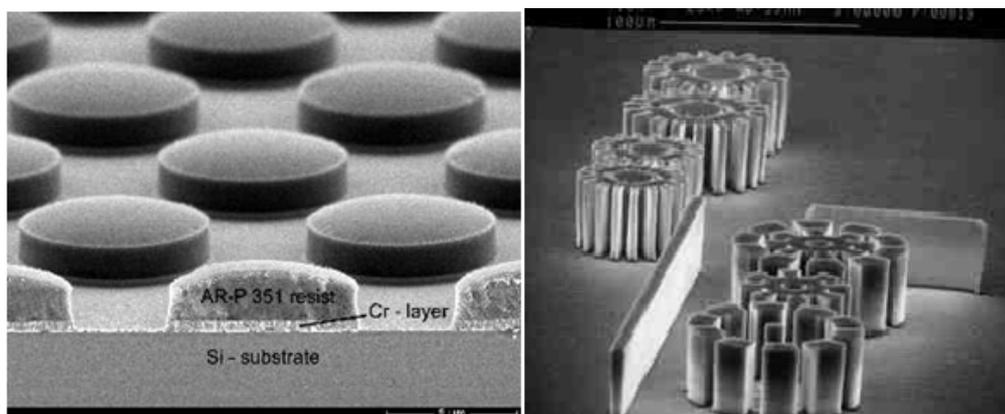


Рис. 7. Размерная обработка кремниевой подложки и тонкопленочного покрытия из хрома

В основе электронно-лучевой литографии лежит избирательное облучение электронного резиста потоком электронов. *Электронный резист* – материал, чувствительный к облучению электронами. При достаточной энергии электронов они способны разрывать межатомные связи резиста и создавать тем самым условия для перестройки структуры.

Существует две основные возможности использования электронных пучков для облучения поверхности пластины с целью нанесения рисунка. Это одновременное экспонирование всего изображения целиком (проекторная литография) и последовательное сканирование отдельных участков рисунка (сканирующая литография).

Применение электронно-лучевой литографии позволяет решить технические (например, возможность получать рельеф с минимальными размерами элементов) и экономические (рост выхода годных структур, снижение затрат на изготовление шаблонов) проблемы, сдерживающие прогресс в микроэлектронике.

Применение электронно-лучевой литографии для изготовления микроскопических приборов сводится к созданию маскирующего рельефа резиста на подложке – кремниевой пластине или заготовке шаблона. Этот процесс схематически показан на рис. 8.

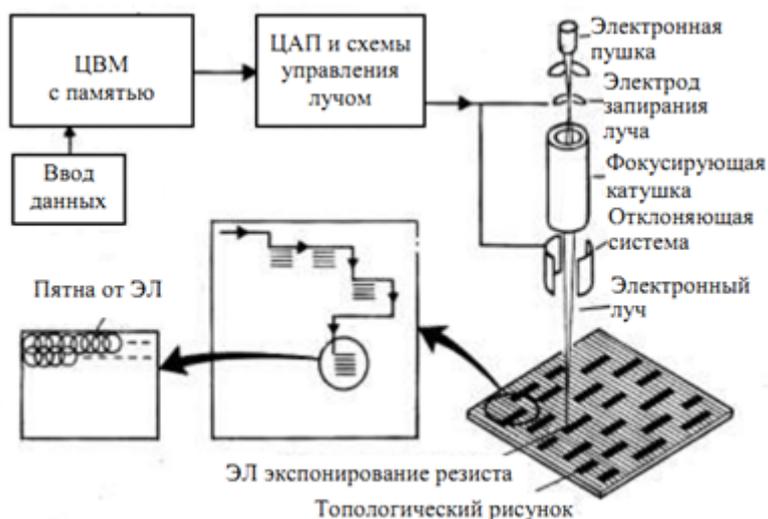


Рис. 8. Сканирующая электронно-лучевая литография [18]

В основе метода лежит использование острогофокусированного электронного луча, движением которого по поверхности подложки, включением и выключением управляет процессор.

Под действием электронного луча происходит экспонирование резиста. Сформированный из резиста рельеф или топологический рисунок и является пригодной для технологических процессов маской. Например, для образования узких металлических линий резист экспонируют электронным лучом и проявляют. После напыления металла резист растворяют и вместе с ним удаляют излишки металла, оставляя на подложке металлическую линию требуемой ширины. Окна в пленке резиста могут быть использованы для травления подложки ионным пучком или в плазме, а также для селективного ионного внедрения примеси в подложку.

3.2.3 Мощные импульсные пучки заряженных частиц

По длительности воздействия пучки можно подразделить на пучки непрерывного действия и импульсные (частотно-импульсные) пучки.

Импульсный пучок заряженных частиц – пучок, в котором плотность тока частиц вначале нарастает, достигает максимума, а затем спадает. Характеризуется не только величиной тока, но и длительностью импульса, частотой их следования и т.д. [7].

Действие мощных импульсных электронных и ионных пучков на материалы определяется высокотемпературным разогревом (вплоть до плавления и испарения вещества) тонких приповерхностных слоев в течение короткого промежутка времени (10^{-9} – 10^{-5} с.) с последующим сверхбыстрым охлаждением (10^6 – 10^9 К/с).

Параметры мощных импульсных пучков (МИП) заряженных частиц, генерируемых на современной ускорительной технике:

- МИП ионов (энергия частиц 100–1000 кэВ, плотность тока 10–1000 А/см², длительность импульса 50–1000 нс);
- МИП электронов (низкоэнергетические – десятки кэВ – электронные пучки с плотностью тока до нескольких кА/см² и с длительностью импульса 10^{-6} – 10^{-3} с; высокоэнергетические (100–1000 кэВ и выше) электронные пучки с длительностью импульса 10^{-8} – 10^{-6}).

Эффект от облучения непрерывными ионными и электронными пучками принципиально различный.

При облучении поверхности твердого тела мощными импульсными пучками заряженных частиц может происходить нагрев, плавление и испарение тонких приповерхностных слоев вещества мишени. Также воздействие МИП ионов и электронов приводит к возникновению волн сжатия и разгрузки. Причиной возникновения этого является высокоскоростной ввод энергии, однако при этом происходит и быстрое остывание нагретых поверхностных слоев.

Результаты воздействия, которые находят применение в технологиях обработки материалов:

- структурно-фазовые изменения вблизи поверхности (образование мелкозернистых структур и аморфных фаз);
- образование новых фаз за счет расплавления и перемешивания композиционных или слоистых структур;
- образование новых фаз за счет совокупности факторов, а именно: имплантация, нагрев, высокие давления;
- эрозия поверхности;
- изменение микрорельефа поверхности;
- уменьшение пористости поверхностных слоев.

Применение мощных импульсных пучков заряженных частиц активно используется в технологиях модифицирования свойств материалов для прямого упрочнения изделий и повышения твердости, для уве-

личения износостойкости поверхностных слоев и уменьшения коэффициента трения.

Мощные импульсные пучки активно используются для осаждения модифицирующих покрытий и получения ультрадисперсных порошков. Бомбардировка вещества мощными импульсными пучками заряженных частиц применяется для полировки поверхности и очистки изделий от слоев, утративших свои эксплуатационные характеристики, для исследования свойств веществ в экстремальных условиях и др.

Таким образом, несмотря на трудности, связанные с необходимостью помещать объект в вакуумную камеру, пучковые технологии успешно конкурируют с другими методами обработки материалов и контроля их свойств. Это, прежде всего, связано со следующими преимуществами:

- универсальностью – объектом данных технологий может быть большинство металлов, диэлектриков и полупроводников с различными физико-химическими свойствами;
- высокой частотой протекания процессов – технологии реализуются в высоком вакууме, сами пучки не вносят загрязнений;
- управляемостью – можно легко контролировать и регулировать параметры пучка;
- возможностью полной автоматизации процесса – управление любой установкой можно осуществлять путем изменения соответствующих электрических величин.

ГЛАВА 4. ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА И ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

4.1. Введение в водородную энергетику

Понятие *«водородная энергетика»* сформировалось в середине 70-х г. XX столетия. Водородную энергетику можно определить как научно-техническое направление, охватывающее проблемы получения, хранения, транспортировки и использования водорода. По мере развития этого направления становились все более очевидными экологические и энергоресурсосберегающие преимущества водородных технологий в различных областях экономики. Успехи в развитии водородной энергетики (в первую очередь, таких как топливные элементы и системы хранения и получения водорода) продемонстрировали, что использование водорода приводит к качественно новым показателям в работе установок и систем, а выполненные технико-экономические исследования показали, что хотя водород является вторичным энергоносителем, его применение во многих случаях экономически оправдано и эффективно [18, 20].

Работы в области водородной энергетики в большинстве промышленно развитых стран относятся к приоритетным направлениям развития науки и техники и находят все большую финансовую поддержку как со стороны государства, так и со стороны частного капитала [18].

В этом плане Россия отличается от зарубежных стран в худшую сторону. Если финансовая поддержка, инвестиции в развитие водородной энергетики со стороны государства ощущаются, то активности в этом вопросе со стороны частного бизнеса незаметно. Широко разрекламированная в 2004 году «Норильским никелем» комплексная программа «Водородная энергетика и топливные элементы», к сожалению, не дала сколько-нибудь значительного импульса к развитию водородной энергетики в России и в 2008 году была свернута [19].

Следует отметить, что технологии водородной энергетики в большинстве стран Евросоюза, в США, Японии, а также в России включены в перечень критических технологий, от уровня которых зависит безопасность страны.

В настоящее время уже сформировался и нашел широкое распространение термин *«водородная экономика»*. Под этим понимается экономика, построенная путем полной замены углеводородного топлива, получаемого из невозобновляемых ископаемых источников энергии, водородным топливом, позволяющим уменьшить выброс парниковых

газов в окружающую среду. Наблюдаемое в мире в последние десятилетия резкое увеличение интереса к водороду как к энергоносителю определяется следующими его основными особенностями:

- во-первых, водород – универсальный вид энергоресурса, который может использоваться в качестве горючего для производства электричества в рабочих циклах различного типа и энергоносителя для транспортировки в газообразном, жидком и связанном состояниях;

- во-вторых, при помощи H_2 возможна аккумуляция энергии;

- в-третьих, среди прочих видов органического топлива водород отличается наибольшей теплотворной способностью на единицу массы и наименьшим отрицательным воздействием на окружающую среду [21–23].

Водородная энергетика и *топливные элементы* (ТЭ – электрохимическое устройство, преобразующее химическую энергию реакции соединения водорода с кислородом напрямую в электрическую энергию) в ближайшие годы способны стать устойчивой экономической альтернативой традиционной энергетике. Хотя водород на данное время является вторичным энергоносителем и обладает более высокой стоимостью в сравнении с ископаемыми углеводородными энергоносителями, но уже сегодня можно говорить об экономической целесообразности применения его в качестве топлива в электрохимических энергетических установках на базе топливных элементов. ТЭ отражают принципиально новое технологическое веяние, представленное в прямом преобразовании энергии водорода (и отдельных видов углеводородного топлива) непосредственно в электричество, минуя малоэффективные, проходящие с большими потерями, процессы горения и механической работы, характерные для традиционных (поршневых и турбинных) *энергетических установок (ЭУ)* [19, 22].

Мировая отрасль топливных элементов переживает сейчас этап бурного технологического развития. Регулярным стало появление новых, потенциально более конкурентоспособных технологий и энергетических установок с эффективными топливными элементами. Разрабатываемые ТЭ работают в различных режимах, которые в основном зависят от особенностей используемых конструкционных материалов, технологий изготовления и эксплуатационных требований. ТЭ различных типов характеризуются отдельными сильными и слабыми сторонами, обуславливающими области их применения и рыночные ниши. Они являются ключевым узлом электрохимических энергетических установок и в значительной степени определяют конструкцию (дизайн), надежность,

стоимость, компактность, удобство и режимы эксплуатации *электрохимических генераторов (ЭХГ)* в целом [24].

4.2. Источники для получения энергии

Потребности общества в энергии удовлетворяются за счет ее первичных источников, разделяемых на возобновляемые и невозобновляемые. В свою очередь невозобновляемые источники энергии делят на два вида: традиционные и нетрадиционные. Традиционные первичные источники энергии—это углеводороды (нефть и газ) из континентальных месторождений и находящихся в шельфовых зонах океанов, высококачественные каменные угли, уран и торий (рис. 9). К нетрадиционным первичным источникам энергии относятся нефтегазонасыщенные резервуары в коллекторах с низкой проницаемостью, тяжелые высоковязкие нефти, природные битумы и природный газ угольных месторождений, а также водорастворенные газы, высоконасыщенные флюиды сверхбольших глубин, гидраты метана, низкокалорийные высокозольные угли, торфы и рассеянные урановые концентраты [23–24].



Рис. 9. Первичные источники энергии [23]

Возобновляемые первичные источники условно подразделяют на два направления: первое включает гидроэнергетику геотермальную, приливную и иные виды гидроресурсной энергии; во второе направление входят солнечная и ветровая энергии, атомная и термоядерная энергия, а также энергия биомассы и водород.

В XX в. преобладающую роль первичного источника энергии занимало ископаемое топливо (уголь, нефть, газ). Кроме этого также присутствовало использование гидроэнергии, а со второй половины века – атомная энергия; доля дров и возобновляемых источников энергии (ВИЭ) была незначительной и падала (рис. 10). В перспективе до 2050 г. в мире предполагается снижение доли первичного топлива и увеличение доли возобновляемых источников энергии. Примерно те же тенденции изменения структуры топливного баланса ожидаются и в России [24].

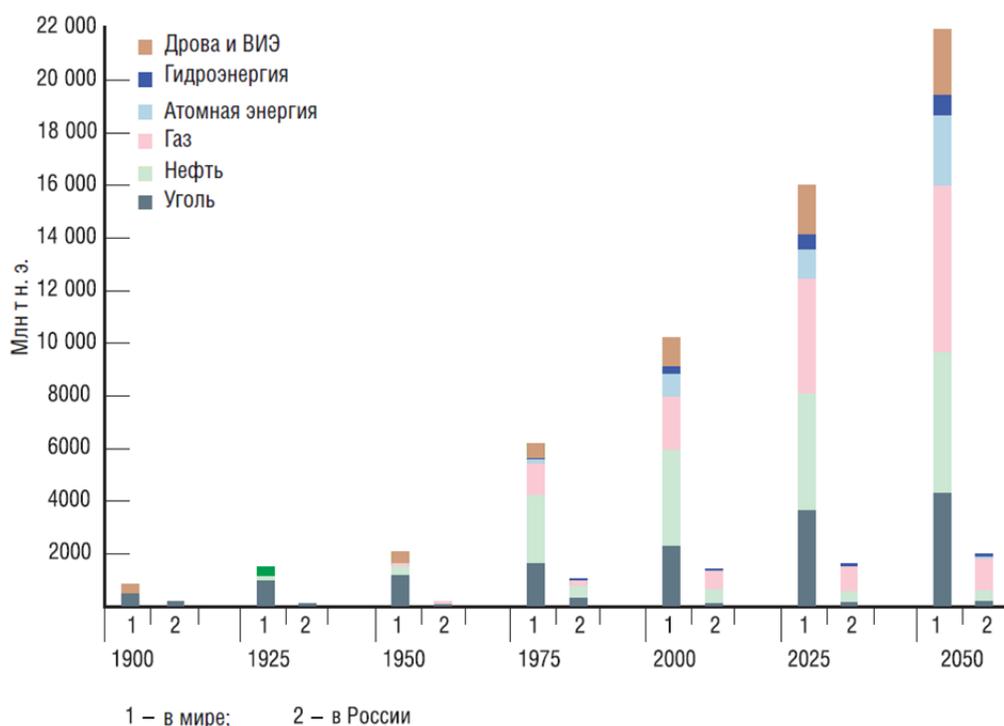


Рис. 10. Производство энергоресурсов в мире и России [24].

Прогнозируемая динамика добычи невозобновляемых источников энергии в XXI в., в общем, имеет одну тенденцию, а именно падение уровня добычи до показателей середины XX в., но в разные сроки. К примеру, прогнозы динамики нефтедобычи показывают достижение максимального уровня добычи в период не позднее 2020 г. В связи с яв-

ным проявлением тенденции к исчерпанию традиционных первичных источников энергии, перспективное первостепенное значение приобретает альтернативное топливо. В первую очередь к нему следует отнести топливо, получаемое из биомассы (биоэтанол, биометанол, биогаз, биодизель) и синтетическим путем (диметилэфир, метанол, СЖТ, бензин, дизтопливо и т.п.). На рисунке 11 показаны перспективные виды альтернативного топлива и методы его получения. Все они проходят через стадию получения промежуточного топлива – синтез-газа, который можно непосредственно использовать в качестве топлива либо преобразовать в жидкое топливо и в дальнейшем в водород [25].

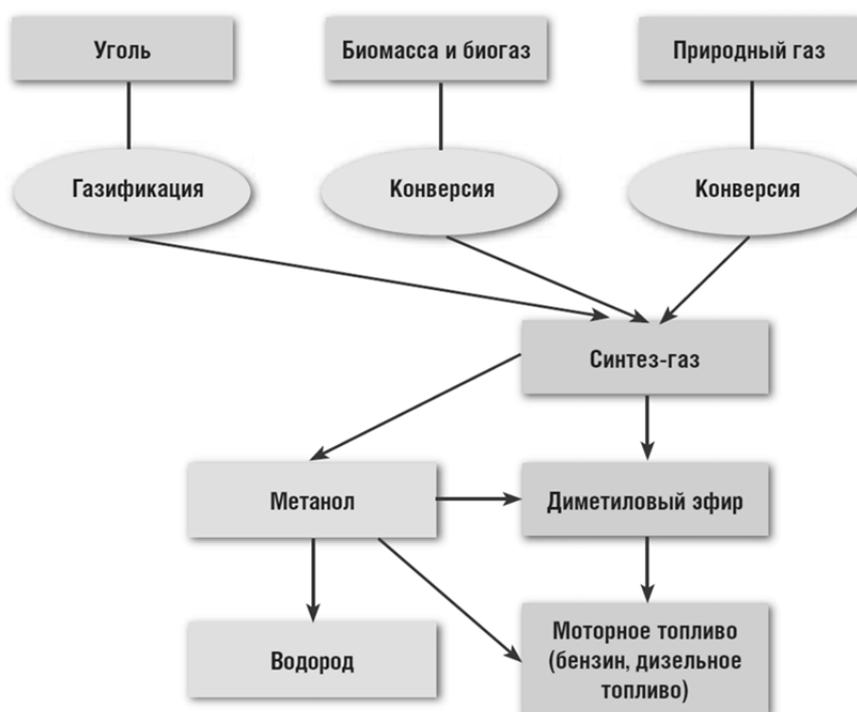


Рис. 11. Перспективные виды альтернативного топлива [24]

Биогаз (55 % метана и 25–45 % CO) получают метановым брожением биомассы при 80–90 % влажности или анаэробной микробиологической конверсией отходов пищевой промышленности, животноводства, очистных сооружений и коммунальных отходов. Выход биогаза на тонну абсолютно сухого сырья составляет:

- 250–350 м³ для отходов крупного рогатого скота;
- 400 м³ для отходов птицеводства;
- 300–600 м³ для различных видов растений.

Производительность электроэнергии составляет от 48 до 104 кВт·ч на 1 тонну сырья (с КПД 31 %).

В Китае в год производят около 7 млрд м³ биогаза. В Дании биогаз обеспечивает до 18 % общего энергобаланса страны.

Лэндфилл-газ – биогаз из мусорных свалок. В США имеется свыше 500 заводов по производству лэндфилл-газа, в Европе – 750, всего в мире – около 2000 (мощность свыше 4000 МВт, масса обрабатываемых отходов свыше 4500 млн т).

Биоэтанол (C₂H₅OH) производят из сахара, извлекаемого из зерновых и крахмалсодержащих культур (биотопливо первого поколения) или из целлюлозы и биоразлагаемых отходов (биотопливо второго поколения). Чистый этанол недостаточно летуч и используется в смеси: топливо E85 – смесь 85 % биоэтанола и 15 % бензина. В России пока только заявлено о намерении строительства заводов по производству биоэтанола в Волгограде, Тамбове и Липецке.

Метанол (метилловый спирт – CH₃OH) является одним из важнейших продуктов, выпускаемых современной химической промышленностью. Это важное и экономически эффективное сырье для получения водорода и синтез-газа. Чистый метанол недостаточно летуч, поэтому при использовании метанола в качестве моторного топлива его смешивают с бензином. Смесь 85 % метанола с 15 % бензина называется «топливо M85» и имеет октановое число более 100. Теплотворная способность метанола в 2 раза меньше, чем у бензина. Одно из основных преимуществ метанола в энергоустановках на топливных элементах перед другими видами топлива – его химическая чистота. Достоинства метанола: дешевизна, простота хранения и низкий уровень температур при переработке его в водород. Недостатки метанола: низкое содержание водорода – 12,5 % (в метане – 25 %), токсичность, небольшая удельная энергоемкость [24–25].

Водород. Водород не является первичным источником энергии. Водород – это не топливо, он только носитель энергии, как электричество. Его гораздо легче сохранять, чем электроэнергию, но, чтобы выделить H₂, необходимо затратить энергию. Молекулярный водород содержит в себе в 3 раза больше энергии, чем равное ему по весу количество бензина (143 МДж/кг против 46 МДж/кг). В мире производится ежегодно свыше 50 млн т водорода. Применение H₂ в сочетании с ТЭ приводит к экономии первичного углеводородного топлива, из которого может производиться водород, а также к улучшению экологической ситуации [26].

И к практически неисчерпаемым первичным источникам энергии относят термические воды, Солнце, ветер и вещества, которые могут быть источниками термоядерной энергии. Энергетические ресурсы –

природные носители энергии, обрадовавшиеся в результате геологического развития Земли и природных процессов.

Использование ряда первичных источников энергии сдерживается либо сложностью преобразования их энергии в тепловую (например, расщепляющиеся вещества), либо относительно низким их энергетическим потенциалом, что требует больших затрат на получение тепловой энергии необходимого потенциала (например, использование солнечной энергии, энергии ветра и др.). Мировое развитие научно-производственного потенциала позволило получать тепловую энергию из ранее не разрабатываемых первичных источников энергии.

Вторичные источники энергии – это вещества, обладающие энергетическим потенциалом и являющиеся побочными продуктами деятельности человека. К ним относятся отработанные горючие органические вещества, горючие отходы, горячий отработанный теплоноситель (газ, вода, пар), нагретые вентиляционные выбросы, отходы сельскохозяйственного производства и др. [27–28].

4.3. Воздействие традиционной энергетики на окружающую среду

Современный этап развития человечества иногда характеризуется через три «Э»: энергетика, экономика, экология. Энергетике в этом ряду отведено особое место. Она представляет собой определяющий фактор, как для экономики, так и для экологии. От нее в решающем смысле зависит потенциал развития экономики государств и благосостояние людей. Кроме этого она же наиболее сильно воздействует на окружающую среду, экосистемы и биосферу в целом. Самые острые проблемы экологии (климатические изменения, осадки в виде кислотных дождей, всеобщее загрязнение среды и др.) прямо или косвенно связаны с производством энергии или с ее использованием. Энергетика занимает лидирующие позиции не только в химическом загрязнении, но и в других его видах, таких как тепловое, аэрозольное, электромагнитное, радиоактивное загрязнения. Поэтому не будет являться преувеличением, если сказать, что есть зависимость возможности решения основных экологических проблем от решения энергетических проблем. Энергетика – это та отрасль производства, в которой развитие осуществляется невиданно быстрыми темпами. Если в условиях современного демографического взрыва удвоение численности населения происходит за 40–50 лет, то в производстве и потреблении энергии этот эффект наблюдается через каждые 12–15 лет. При таком соотношении темпов роста населения и

энергетики, энерговооруженность лавинообразно увеличивается не только в суммарном выражении, но и в расчете на душу населения.

В настоящее время производится около 90 % энергии только за счет сжигания топлива (включая дрова и другие биоресурсы). Однако доля тепловых источников в производстве электроэнергии уменьшается до 80–85 %. При этом промышленно развитые страны используют нефть и нефтепродукты в основном для обеспечения транспортных потребностей. Например, в США (данные на 1995 г.) доля, приходящаяся на нефть, в общем энергобалансе страны составляла 44 %, а для получения электроэнергии – только 3 %. Для угля характерна противоположная ситуация: при 22 % в общем энергобалансе он является основным источником в получении электроэнергии (52 %). В Китае для угля характерно значение близкое к 75 % в получении электроэнергии, в то же время для России преобладающим источником при получении электроэнергии является природный газ (около 40 %), а углю отводится только 18 % получаемой энергии, при этом доля нефти не превышает 10 %.

В глобальном масштабе гидроресурсы обеспечивают получение только 5–6 % электроэнергии (в России 20,5 %), атомная энергетика дает не более 17–18 % электроэнергии. В России ее доля находится ниже общемировой и близка к 12 %, а в ряде стран она является преобладающей в энергетическом балансе (Франция – 74 %, Бельгия – 61 %, Швеция – 45 %) [28].

Сжигание топлива является не только основным источником энергии, но и важнейшим поставщиком в среду загрязняющих веществ. Тепловые электростанции «несут ответственность» в наибольшей степени за усиление парникового эффекта и выпадение кислотных осадков. Они, наряду с транспортом, являются поставщиками в атмосферу основной доли техногенного углерода (в основном в виде CO), около 50 % двуокиси серы, 35 % – окислов азота и около 35 % пыли. Также имеются данные, что тепловые электростанции в 2–4 раза сильнее оказывают загрязняющее воздействие на среду радиоактивными веществами, чем АЭС такой же мощности.

В выбросах ТЭС содержится значительное количество металлов и их соединений. При пересчете на смертельные дозы в годовых выбросах ТЭС мощностью 1 ГВт содержится алюминия и его соединений свыше 100 млн доз, железа – 400 млн доз, магния – 1,5 млн доз. Летальный эффект этих загрязнителей не проявляется только потому, что они попадают в организмы в незначительных количествах. Это, однако, не исключает их отрицательного влияния через воду, почвы и другие звенья экосистем. Вместе с тем влияние энергетики на среду и ее обитателей в

большей мере зависит от вида используемых энергоносителей (топлива). Наиболее чистым топливом является природный газ, далее следует нефть (мазут), каменные угли, бурые угли, сланцы, торф [28–29].

Проблемы изменения среды обитания должны стать сильными мотиваторами для поддержки развития оборудования, на основе возобновляемой (альтернативной) энергии, такой как энергия ветра, а также более широкого внедрения гибридных технологий с утилизацией тепла. Но увеличение проникновения новейших технологий использования возобновляемых ресурсов в существующих энергетических системах является сложным вопросом. Вместе с тем оценка потенциала таких источников энергии привлекает все большее внимание. Необходимо в первую очередь искать рациональные инструменты для планирования расширения использования технологий неисчерпаемых ресурсов, которые должны быть внедрены для эволюции существующих энергосистем. Необходимо также учитывать уникальные аспекты электроэнергии как товара, а также ясно представлять основные факторы изменения в секторе электроэнергетики.

4.4. Возобновляемые источники энергии

Возобновляемая или регенеративная энергия – энергия из источников, которые по человеческим масштабам являются неисчерпаемыми. Основной принцип использования возобновляемой энергии заключается в её извлечении из постоянно происходящих в окружающей среде процессов и предоставлении для технического применения.

В последние годы также становится явной тенденция роста использования *возобновляемых источников энергии (ВИЭ)*. До настоящего времени в развитии энергетики прослеживается четкий закономерный характер: развитие получали только те направления энергетики, которые могли обеспечить достаточно быстрый и прямой экономический эффект. Связанные с этими направлениями социальные и экологические последствия рассматривались лишь как сопутствующие, и их роль в принятии решений была незначительной. При таком подходе ВИЭ рассматривались лишь как энергоресурсы будущего, когда будут исчерпаны традиционные источники энергии или когда их добыча станет чрезвычайно дорогой и трудоемкой. Ситуацию резко изменило осознание человечеством экологических пределов роста. Импульсом для интенсивного развития ВИЭ впервые стали не перспективные экономические выкладки, а общественный нажим, основанный на экологических требованиях.

ВИЭ можно классифицировать по видам энергии:

- механическая энергия (энергия ветра и потоков воды);
- тепловая и лучистая энергия (энергия солнечного излучения и тепла Земли);
- химическая энергия (энергия, заключенная в биомассе) [18, 28].

Солнечная энергетика – направление нетрадиционной энергетики, основанное на непосредственном использовании солнечного излучения для получения энергии в каком-либо виде. На протяжении миллиардов лет Солнце ежесекундно излучает огромную энергию, около трети энергии солнечного излучения, попадающего на Землю, отражается ею и рассеивается в межпланетном пространстве, много солнечной энергии идёт на нагревание земной атмосферы, океанов и суши. В настоящее время используется лишь ничтожная часть солнечной энергии из-за того, что существующие солнечные батареи имеют сравнительно низкий КПД и очень дороги в производстве. По утверждениям специалистов гелиоэнергетика могла бы одна покрыть все мыслимые потребности человечества в энергии на тысячи лет вперед. Размещение гелиоустановок на крышах домов и рядом с ними, позволило бы повысить КПД гелиоустановок в несколько раз и обеспечить обогрев жилья, подогрев воды и работу бытовых электроприборов даже в умеренных широтах, не говоря уже о тропиках. Для нужд промышленности, требующих больших затрат энергии, можно использовать километровые пустыри и пустыни, сплошь уставленные мощными гелиоустановками.

Перед гелиоэнергетикой встает множество трудностей с сооружением, размещением и эксплуатацией гелиоэнергоустановок на тысячах квадратных километров земной поверхности. В настоящее время в народном хозяйстве достаточно часто используется солнечная энергия – гелиотехнические установки (различные типы солнечных теплиц, парников, опреснителей, водонагревателей, сушилок). Практическое применение находят солнечные полупроводниковые батареи, позволяющие непосредственно превращать солнечную энергию в электрическую.

Ветроэнергетика – отрасль энергетики, специализирующаяся на преобразовании кинетической энергии воздушных масс в атмосфере в электрическую, механическую, тепловую или в любую другую форму энергии, удобную для использования в народном хозяйстве. Запасы энергии ветра в мире составляют 170 трлн кВт ч в год. Существенными недостатками энергии ветра являются:

- сильная ее рассеянность в пространстве, в связи с чем необходимы ветроэнергоустановки, способные постоянно работать с высоким КПД;
- ветер очень непредсказуем – часто меняет направление;

- ветроэнергостанции небезвредны: они мешают полетам птиц и насекомых, шумят, отражают радиоволны вращающимися лопастями;

В настоящее время разработаны ветроэнергоустановки, способные эффективно работать при самом слабом ветре. Для обеспечения более эффективной работы ветроэнергоустановок и с целью компенсировать изменчивость ветра сооружают огромные “ветряные фермы” (США, Франция, Англия, Дания, Нидерланды, Швеция). Всего в мире сейчас работает более 30 тыс. ветроустановок разной мощности.

Германия получает от ветра 10 % своей электроэнергии, а всей Западной Европе ветер дает 2500 МВт электроэнергии.

Гидроэнергетика – область хозяйственно-экономической деятельности человека, совокупность больших естественных и искусственных подсистем, служащих для преобразования энергии водного потока в электрическую энергию. Вода является не только важнейшим, но и древнейшим источником энергии. Более 2000 лет используются водяные колеса, приводимые в движение течением рек и ставшие первым источником энергии в период промышленной революции конца XVIII века. Сегодня мощь воды в качестве источника энергии используется для производства электричества, или гидроэлектроэнергии. В современные гидроэлектростанции (ГЭС) включают плотины и огромные водохранилища, обеспечивающие напор от падения воды с большой высоты. Важнейшим преимуществом гидроэлектроэнергии является использование неисчерпаемого ресурса – воды – экологически чистого источника. Как и все другие виды энергии, гидроэнергетика имеет свои недостатки: возведение плотин способно привести к огромному ущербу для сельского хозяйства и природы вообще (земли выше плотин могут подтопляться, ниже – падать уровень грунтовых вод; потеря огромных пространств земли, уходящих на дно гигантских водохранилищ, прерывание естественного течения рек, загнивание воды в водохранилищах, падение рыбных запасов и т.п.).

Энергия приливов и отливов – для получения энергии залив или устье реки перекрывают плотиной. В ней установлены гидроагрегаты, которые могут работать как в режиме генератора, так и в режиме насоса (для перекачки воды в водохранилище с последующей работой в отсутствие приливов и отливов). Преимуществами является экологичность производства энергии. Недостатки – высокая стоимость строительства и изменяющаяся в течение суток мощность, из-за чего приливные электростанции могут работать только в единой энергосистеме с другими типами электростанций.

Приливы и отливы являются мощным источником водных потоков. Потенциально приливы и отливы могут дать человечеству примерно 70

млрд кВт ч в год. Проекты приливных гидроэлектростанций детально разработаны в инженерном отношении, экспериментально опробованы в нескольких странах.

Волновая энергетика – волновая электростанция способна работать непрерывно почти при любой погоде. На дно моря или озера устанавливается вертикальная труба, в подводной части которой сделано “окно”; попадая в него, глубинная волна сжимает воздух в шахте, а тот в свою очередь крутит турбину генератора. При обратном движении воздух в турбине разрежается, приводя в движение вторую турбину, ток по подводному кабелю передается на берег.

Геотермальная энергетика основана на производстве на геотермальных станциях электрической энергии за счёт энергии, содержащейся в недрах земли. Главным достоинством геотермальной энергии является ее практическая неиссякаемость и полная независимость от условий окружающей среды, времени суток и года. Перспективными источниками перегретых вод обладают множественные вулканические зоны планеты, в том числе Камчатка, Курильские, Японские и Филиппинские острова, обширные территории Кордильер и Анд. Раскаленные до 180–200°C массивы на глубине 4–6 км занимают большую часть территории нашей страны, а с температурой до 100–150°C встречаются почти повсеместно. Кроме того, на нескольких миллионах квадратных километров располагаются горячие подземные реки и моря с глубиной залегания до 3,5 км и с температурой воды до 200°C и находящейся под давлением (пробурив ствол, можно получить фонтан пара и горячей воды).

Водород на данный момент является «топливом будущего». В пользу водорода как универсального энергоносителя говорят следующие факторы:

- сырьем для получения водорода может быть вода, солнечная энергия; кроме того, для получения искусственных углеводородов могут быть использованы уголь, углекислый газ или природные карбонаты, т.е. запасы сырья практически не ограничены;
- при сжигании водорода или искусственного топлива, полученного на его основе, образуется значительно меньше вредных веществ и требуются значительно меньшие затраты на мероприятия по охране окружающей среды, чем при сжигании жидкого и газообразного топлива, в особенности сернистых;
- водород и искусственное топливо на его основе (например, метанол) могут использоваться в существующих автомобильных и авиационных двигателях при относительно небольших переделках;

- водород широко используется в современной химии, нефтехимии, в чуть меньших масштабах в металлургии, при металлообработке, в пищевой промышленности и других отраслях промышленности, и потребность в нем постоянно возрастает.

Водород имеет ряд недостатков: он не является первичным источником энергии, это не топливо, он только носитель энергии. Чтобы выделить водород, необходимо затратить энергию. Кроме того, водород взрывоопасен: он образует с воздухом взрывоопасные смеси [26].

4.5. Водородная энергетика

Задачи по снижению антропогенных нагрузок на окружающую среду являются основными из проблем, поставленными перед человечеством. Один из вариантов их решения – переход на альтернативный источник топлива, в частности – водород. Почти 400 млрд кубометров водорода сегодня производится на планете – это около 10 % по производству нефти. Этот водород используется в основном в химической и пищевой промышленности.

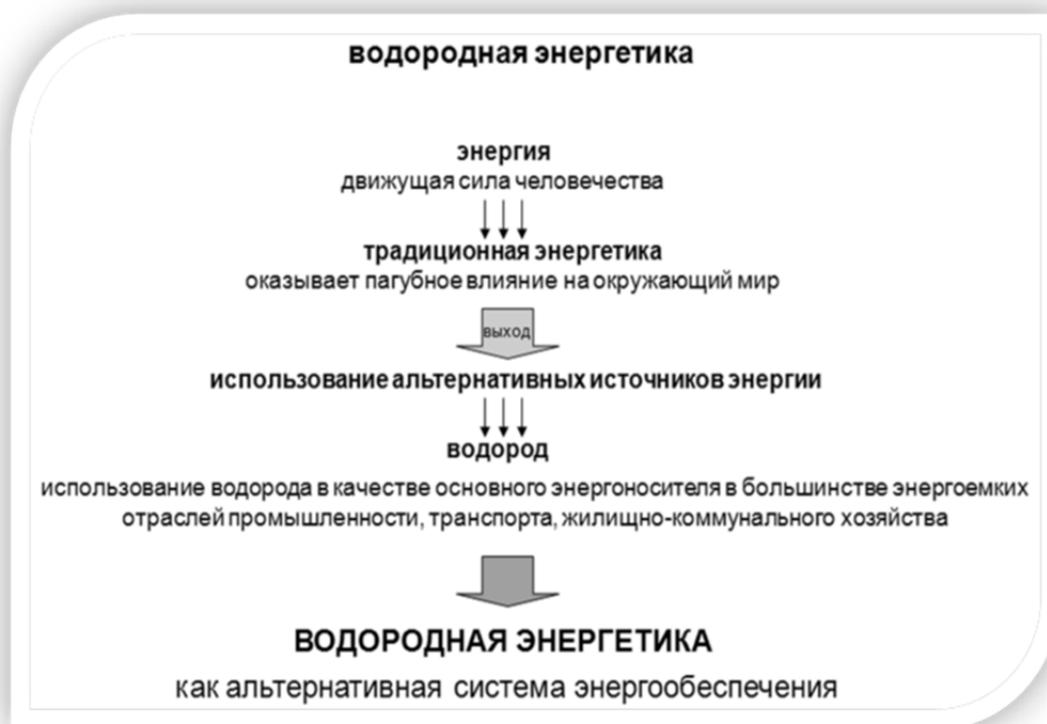


Рис. 12. Схема возможного пути развития энергетики

Проблемы, которые необходимо решить при переходе к водородной энергетике:

- существенной неопределенной проблемой до сегодняшнего дня остается неэкономичность промышленного производства водорода;
- внедрение этого нового источника или, лучше сказать, носителя энергии (водорода) в ряд отраслей промышленности, а также в другие сферы жизни и деятельности человека повлечет за собой необходимость переработки ряда схем энерготехнологических комплексов;
- в рамках водородной энергетики необходимо будет решить целый комплекс проблем, связанный с получением, хранением и использованием водорода, а также разработкой устройств для производства энергии;
- совокупность всех этих процессов и определяет название нового научного направления – водородная энергетика и технология, которое активно развивается на протяжении последних нескольких десятилетий.

Водородная энергетика – это энергетика, построенная на использовании в качестве основного энергоносителя водорода. Использование водорода в качестве основного энергоносителя приведет к созданию принципиально новой водородной экономики, станет научно-техническим прорывом, сравнимым по своим социально-экономическим последствиям с тем революционным воздействием на развитие цивилизации, которое оказали электричество, двигатель внутреннего сгорания, химия и нефтехимия, информатика и связь.

Проекты по развитию водородной энергетики имеют достаточно долгосрочную перспективу. Мировая водородная энергетика по своему развитию тормозится высокими ценами на этот вид топлива. Немаловажны вопросы инфраструктур, производство водорода в необходимых количествах и нормативные базы. Здесь есть только одно решение – если цена на водород снизится до 2 долларов, то это сырье будет более чем востребовано потребителями.

Таким образом, в водородной энергетике можно выделить две проблемы: использование водорода в качестве топлива и непосредственно само производство водорода.

4.5.1. «Водород» – топливо будущего

Водород – 1-й элемент Периодической таблицы (заряд ядра 1), химический знак – H, относительная атомная масса (атомный вес) 1,008 (округленно 1). Валентность водорода в соединениях равна единице,

наиболее распространенная степень окисления +1. Молекула водорода H_2 , молекулярная масса (молекулярный вес) 2,016 (округленно 2 а.е.м.). Молярная масса 2 г/моль.

Если кислород является самым распространенным элементом в земной коре, то водород – самый распространенный элемент во Вселенной. Он составляет около 70 % массы Солнца и звезд. Поскольку H_2 – наиболее легкий из всех элементов, то такая внушительная масса требует огромного количества его атомов. Из каждых 100 атомов, встречающихся во Вселенной, 90 – атомы водорода.

Вероятно, когда-то H_2 входил и в атмосферу Земли. Но из-за своей легкости он способен покидать атмосферу, поэтому его доля в воздухе ничтожно мала. В связанном виде он составляет 0,76 % массы Земли. Наиболее важным соединением H_2 , встречающимся в природе, является вода.

Водород – газ, типичный неметалл. Образует прочные ковалентные двухатомные молекулы H_2 .

Нетрудно подсчитать плотность водорода: 1 моль в обычных условиях занимает 22,4 л, а молярная масса H_2 равна 2 г. Следовательно, плотность в пересчете на 1 л составит 2 г/22,4 л (0,09 г/л). Плотность воздуха заметно выше – 1,305 г/л, поэтому наполненные водородом предметы испытывают выталкивающую силу атмосферы.

Молекулярный H_2 нетоксичен. Он не имеет вкуса и запаха, бесцветен, легко воспламеняется и горит бледно-голубым слабосветящимся пламенем. Водород почти не растворим в полярных растворителях, но хорошо растворим в неполярных. Вследствие небольшой молярной массы он обладает наибольшей из всех газов диффузионной и эффузионной способностями.

В широком диапазоне температур этот газ имеет наибольшую теплопроводность, которая, например, при температуре 25 °С и атмосферном давлении примерно в 7 раз больше, чем у воздуха.

При охлаждении водорода ниже –240 °С под давлением 1,28 МПа он конденсируется в очень легкую (примерно в 15 раз легче воды) прозрачную бесцветную легкоподвижную жидкость, которая не проводит электричество и обладает небольшим поверхностным натяжением. При охлаждении до –259 °С образуется твердый водород, который представляет собой белую пенообразную массу, с плотностью в 12 раз меньше плотности воды. Таким образом, в газообразной форме H_2 самый легкий газ, а в жидком и твердом состояниях он является соответственно самой легкой жидкостью и кристаллом.

Водород обладает сильными восстановительными свойствами, он может отнимать кислород или галогены от многих металлов и металлоидов, но при 25 °С и 0,1 МПа его химическая активность невелика, и в этих условиях он медленно реагирует даже с кислородом (а вот при $T=550$ °С эта реакция носит взрывной характер). Без нагрева водород способен реагировать лишь с фтором и хлором (на свету). И с металлоидами он более активен, чем с металлами. При повышенных температурах H_2 вступает в соединения со многими элементами.

Реакционная способность водорода возрастает под действием света (ультрафиолетовые лучи), также под действием электрической искры и электрического разряда, кроме того в присутствии катализаторов, под действием элементарных частиц атомного распада. Повышенная реакционная способность водорода в момент его выделения объясняется тем, что при этом реагируют не только молекулы, но и его атомы. Атомный водород уже при комнатной температуре соединяется с серой, фосфором, мышьяком, кроме того при комнатной температуре он восстанавливает оксиды ряда металлов, а также вытесняет некоторые металлы (Cu, Pb, Ag и др.) из их солей [26].

Характеристики водорода как энергоносителя и топлива:

- водород химически активен;
- как топливо он имеет высокое содержание энергии на единицу массы – 120,7 ГДж/т, что выше, чем у любого органического топлива;
- при соединении с кислородом в электрохимическом генераторе (ЭХГ) происходит прямое преобразование химической энергии в электричество с высоким коэффициентом полезного действия;
- обладает широким диапазоном воспламенения, высокой температурой сгорания;
- скорость распространения ламинарного пламени для водорода в 10 раз выше, а минимальная энергия, необходимая для индуцирования воспламенения в 16 раз меньше, чем у метана;
- достоинством водорода как топлива является отсутствие в продуктах сгорания окиси углерода и радикалов CH_x .
- при сжигании H_2 в чистом кислороде единственными продуктами являются высокопотенциальное тепло и вода, из которой его опять же можно получать.

На долю водорода приходится около 92 % всех атомов (8 % составляют атомы гелия, доля всех остальных вместе взятых элементов — менее 0,1 %). H_2 – основная составная часть звёзд и межзвёздного газа. В условиях звёздных температур (например, температура поверхности

Солнца ~ 6000 °С) и межзвёздного пространства, которое пронизано космическим излучением, этот элемент существует в виде отдельных атомов. В земной коре из каждых 100 атомов 15 приходится на водород. В плотной части земной коры (16 км), включая воду и атмосферу, содержится примерно 0,88 % (масс.) или 15,4 % (ат.) H₂. Солнце содержит 57 % (масс.) водорода и 40 % гелия.

Практически весь водород на Земле находится в виде соединений. В свободном состоянии он встречается крайне редко, лишь в очень незначительном количестве (в виде простого вещества содержится в атмосфере в количестве $5 \cdot 10^{-5}$ % по объёму). Он выделяется в свободном состоянии при извержении вулканов, находится в газообразных продуктах выделения фумарола, а также присутствует в виде включений в калийных солях, некоторых других минералах, в горных породах вулканического происхождения (гранит, гнейсы, базальты). Свободный водород содержится в некоторых природных и попутных газах ряда нефтяных месторождений, однако в результате геологических процессов в атмосферу переходит гораздо меньше водорода, чем от биологических превращений.

Ежегодно в почве, водоемах разлагаются миллионы тонн растительных остатков, например целлюлозы, белковых веществ и т.д., и происходит разложение их некоторыми видами анаэробных бактерий. Эти процессы дают значительное количество свободного водорода. В природе H₂ находится в соединении со многими элементами: кислородом, серой, азотом, хлором, реже с фосфором, йодом, бромом и др. элементами. Он содержится в пресной воде (11,19 %), морской воде (10,72 %), различных соединениях, образующих угли, нефть, природные газы, а также в организмах животных и растений, т.е. входит в состав белков, нуклеиновых кислот, жиров, углеводов и других сложных соединений. Содержание водорода в различных видах горючего представлено в таблице 3.

Таблица 3

Примерное содержание водорода в различных видах горючего

Горючее	Содержание H ₂ , %	Горючее	Содержание H ₂ , %
Природный газ	25	Дрова	6
Сжиженные газы	18	Торф	6
Бензин	15	Бурые угли	4-6
Керосин	14	Каменные угли	4-6
Дизельное горючее	13	Древесный уголь	2-4
Нефть	11-14	Полукок	2-3
Мазут	11-12	Антрацит	1-3
Сланцы	7-10	Кокс	0,3-1

Водород выступает в качестве альтернативы традиционному ископаемому топливу. Водород неисчерпаем (в Мировом океане содержится $1,2 \cdot 10^{13}$ тонн водорода, суммарная его масса составляет 1 % от общей массы Земли). Кроме того, если использовать H_2 как топливо, то не возникает парникового эффекта (при сгорании выделяется вода, а не углекислый газ). Он легко улетучивается, а, значит, не возникает застойных зон, высокая весовая теплотворная способность водорода (она составляет 28630 ккал/кг), что в 2,8 раза выше по сравнению, например, с бензином. Энергия воспламенения в 15 раз меньше, чем для углеводородного топлива [26–27].

К недостаткам водорода можно отнести:

- он более взрывоопасен, чем, например, метан;
- объемная теплота сгорания в три раза меньше, чем у природного газа;
- относительно высокая цена при промышленном получении. Два основных направления получения водорода – электролиз и плазмохимия. При электролизе для получения одного кубометра водорода требуется 4–5 киловатт-часов электроэнергии. Это дорого. Например, производство такого же количества бензина обходится примерно втрое дешевле.

Использование водорода в различных областях:

- вместо бензина в двигателях внутреннего сгорания;
- применение в ракетных двигателях;
- в металлургических процессах;
- в процессах, требующих восстановителя;
- для генерирования электроэнергии в газовых турбинах, в крупных топках и печах;
- на передвижных и стационарных энергетических установках;
- в процессах сварки металлов;
- применение в ряде микробиологических процессов;
- замена природного газа для бытовых целей;
- как топливо в топливных элементах.

И всё же преимуществ у водородного топлива гораздо больше, чем недостатков. Таким образом, водород является перспективной заменой используемым сейчас источникам энергии.

4.5.2. Топливные элементы и их виды

В последнее время наиболее остро стоит вопрос о переходе к новым источникам энергии, в основе которой должна быть заложена экологическая составляющая. Большие надежды возлагаются на водородную энергетику: использование водорода как одного из основных видов энергоносителя, а топливных элементов как генераторов электроэнергии.

ТЭ, работающий на водороде, – это электрохимическое устройство, преобразующее химическую энергию реакции соединения H_2 с O_2 в электрическую энергию, минуя идущие с большими потерями процессы горения. Таким образом, у ТЭ энергетический КПД больше в сравнении с традиционными энергоустановками и может достигать 90 %.

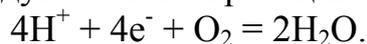
Вильям Роберт Гров – изобретатель ТЭ в 1839 г. В качестве электролита в ТЭ использовал раствор H_2SO_4 , а в качестве топлива – H_2 , который вступает в реакцию с O_2 в среде окислителя.

Следует отметить, что до недавнего времени ТЭ использовались только в лабораториях и на космических аппаратах.

Химические реакции в топливном элементе идут на пористых электродах (аноде и катоде), с помощью катализатора (чаще всего на основе Pt или других металлов платиновой группы), по схеме, приведенной на рисунке 13. Атомы водорода поступают на анод ТЭ, где они распадаются на электроны и протоны:



Электроны поступают во внешнюю цепь, индуцируя электрический ток. Образовавшиеся протоны идут сквозь протонообменную мембрану на катод, где с ними соединяется кислород и электроны из внешней электрической цепи, продуктом такой реакции является вода:



Тепло и водяной пар являются побочными продуктами реакции. На одном ТЭ при реакции возникает напряжение, равное 1,23 В. Для того чтобы получить требуемую величину напряжения, ТЭ соединяются последовательно, в так называемую, батарею ТЭ, а для получения необходимого тока батареи ТЭ соединяются параллельно. Такие батареи ТЭ совместно с блоками газораспределения и терморегулирования помещаются в единый конструктивный блок, называемый электрохимическим генератором (ЭХГ) [28].

Главное отличие батареи ТЭ от обычного аккумулятора в том, что батарея ТЭ не требует перезарядки и не истощается, а самое главное – она работает, пока подводится топливо и окислитель.

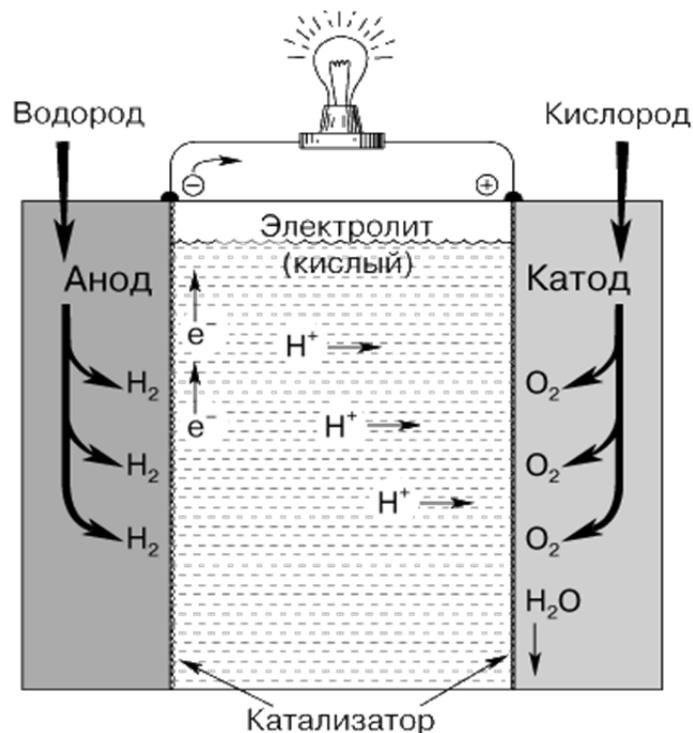


Рис. 13. Схема водородного топливного элемента

ТЭ – это такая же «батарея», которая напрямую преобразует химическую энергию реакции в электрическую, но исходные компоненты реакции подаются извне, причем постоянно, в связи с этим такого рода «батарея» никогда не иссякнет. ТЭ не обладают движущимися частями, и тем самым их отличительной чертой является: долговечность, надёжность и простота эксплуатации. А также ТЭ – это экологически чистый источник энергии, альтернатива традиционным видам энергетики.

Топливные элементы классифицируют по роду электролита. Такая классификация определяет тип химических реакций, происходящих в ячейке ТЭ, вид катализаторов, рабочие температуры, требуемое топливо и другие факторы.

Существует несколько типов топливных элементов, в настоящее время находящихся в стадии разработки, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки, и потенциальные области их применения.

На рис. 14 представлены схемы электрохимических реакций различных типов топливных элементов.

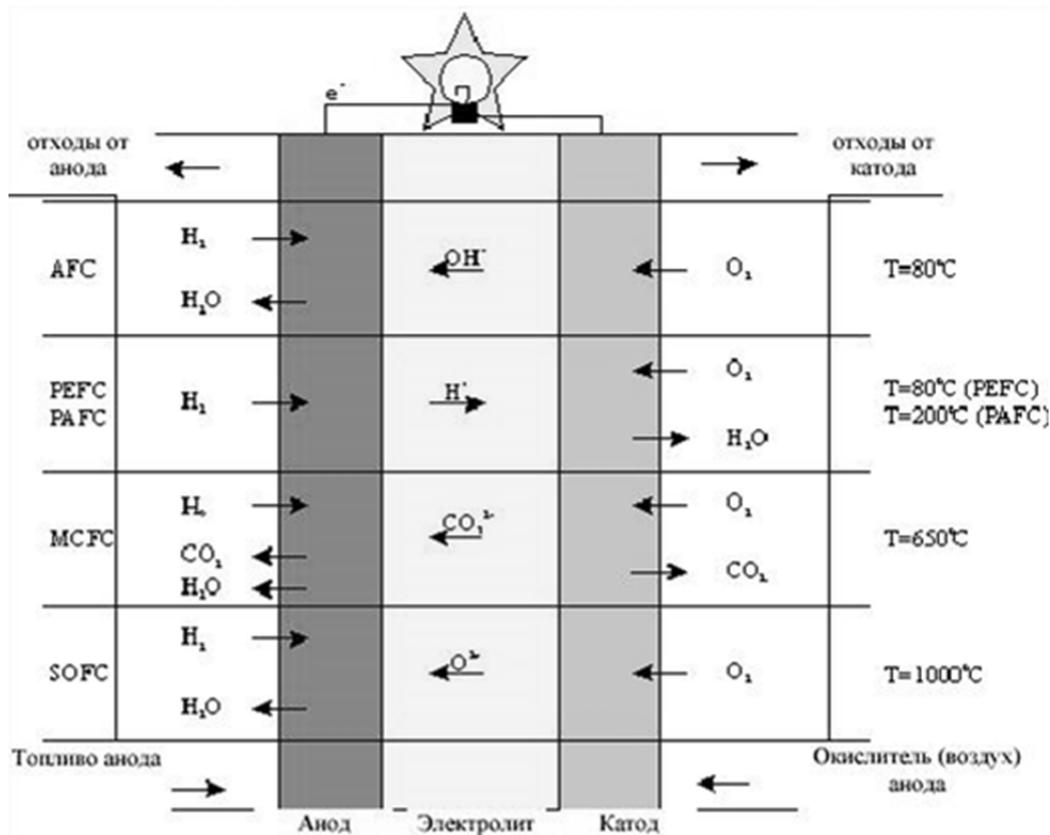


Рис. 14. Схемы электрохимических реакций различных типов ТЭ

Щелочной ТЭ (AFC): электролитом является жидкий гидроксид калия (KOH), который находится в пространстве между анодом и катодом. Данные ТЭ применялись с середины 1960-х годов в космических программах, обеспечивая питанием электрические системы космических кораблей "Буран", "Шаттл" и другие. Такие ТЭ очень требовательны к чистоте водорода и кислорода, и поэтому коммерческое применение их этим фактом весьма ограничено. КПД щелочных ТЭ достигает 70 %.

ТЭ на протонообменной мембране (PEMFC): электролитом является твердая полимерная мембрана, которая проводит протоны с анода на катод. Они обеспечивают высокую плотность тока, что позволяет уменьшать их вес, стоимость, объем. Неподвижный твердый электролит упрощает герметизацию в процессе производства, уменьшает коррозию, и обеспечивает долгий срок службы ТЭ. Эти ТЭ работают при низких температурах (ниже 100 °C), что ускоряет запуск и реакцию на изменения потребности в электричестве. Они идеально

подходят для транспорта и стационарных установок небольшого размера.

ТЭ на фосфорной кислоте (PAFC): электролитом является бумажная матрица, насыщаемая фосфорной кислотой (HPO_3), также проводящей протоны. Это наиболее коммерчески развитые ТЭ. Они применяются в стационарных электрогенераторных устройствах в зданиях, гостиницах, больницах, аэропортах и электростанциях. ТЭ на фосфорной кислоте вырабатывают электричество с КПД более 40 % или около 85 %, если пар, который производит этот ТЭ, используется для совместного производства тепла и электричества (в сравнении с 30 % КПД наиболее эффективного двигателя внутреннего сгорания).

ТЭ на расплаве карбоната (MCFC): использует расплавленную смесь лития/калия (или лития/натрия) для проведения ионов карбоната от катода к аноду. Рабочая температура – приблизительно 650 °С, что позволяет использовать топливо напрямую, без какой-либо дополнительной его подготовки, и никель в качестве катализатора. Их конструкция более сложна, чем конструкция ТЭ на фосфорной кислоте, из-за их более высокой рабочей температуры и использования расплава электролита. Наибольшее количество подобных установок построено в США и Японии. В США имеется демонстрационная опытная электростанция мощностью 1,8 МВт.

ТЭ на твердых оксидах (SOFC): в качестве электролита используется твердый керамический материал (стабилизированная иттрием окись циркония), который проводит атомы кислорода от катода к аноду при чрезвычайно высокой температуре (1000 °С). Это позволяет им использовать относительно загрязненные виды топлива, например, получаемые при газификации угля. Энергетический КПД – около 60 %. Их относительно «простая конструкция» (обусловленная использованием твердого электролита и самых разных видов топлива) в сочетании с существенным количеством времени, необходимым для того, чтобы они достигли рабочей температуры и смогли реагировать на изменения в потребности в электричестве, делает их подходящими для больших и очень больших стационарных электрогенераторных установок и электростанций [29].

4.5.3. Твердооксидные топливные элементы

Топливный элемент – это многообещающий генератор по производству энергии в будущем. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются одним из перспективных видов электрохимических генераторов благодаря высокому КПД преобразования химической энергии водородсодержащего топлива непосредственно в электрическую энергию, бесшумности, низкой токсичности, модульности конструкции, многообразию первичных видов топлива.

ТОТЭ (по международной терминологии SOFC: Solid Oxide Fuel Sells) – разновидность топливных элементов, электролитом в которых является керамический материал, проницаемый для ионов кислорода. Рабочая температура ТОТЭ 1000 °С, при данной температуре ТОТЭ эффективно работают. Скорость протекания электродных реакций достаточно высока, и в связи с этим нет необходимости в использовании катализаторов из драгоценных металлов, в частности платины. ТОТЭ не требовательны к чистоте используемого топлива. Топливом, помимо водорода могут быть использованы любые углеводороды, преобразованные в синтез-газ (H_2 -CO).

Твердый электролит – это основная составляющая в ТОТЭ, является ионопроводящим материалом (проводит ионы кислорода). Наиболее распространенный материал в качестве твердого электролита – керамика на основе диоксида циркония (ZrO_2). Электролит находится между пористыми электродами (анодом и катодом). На катодном электроде кислород, ионизируется, проходит сквозь электролит, а затем на анодном электроде происходит электрохимическая реакция окисления топлива [30].

Рассмотрим подробней работу ТОТЭ (рис. 15). Элемент состоит из катода, к которому подводится воздух и, проходя через поры, диссоциирует, ионизируется и проходит через электролит в зону реакции на стороне анода. На этом электроде он окисляет водород до воды, которая уносится с топливным потоком вовне, а образующиеся при этой реакции свободные электроны проходят через внешнюю цепь на катод. На анод в зону контакта с электролитом подается топливо. И процесс повторяется. На каждый моль воды выделяется 237 кДж. Что эквивалентно 1,23 В – теоретически максимальное напряжение, на практике оно несколько ниже [31–32].

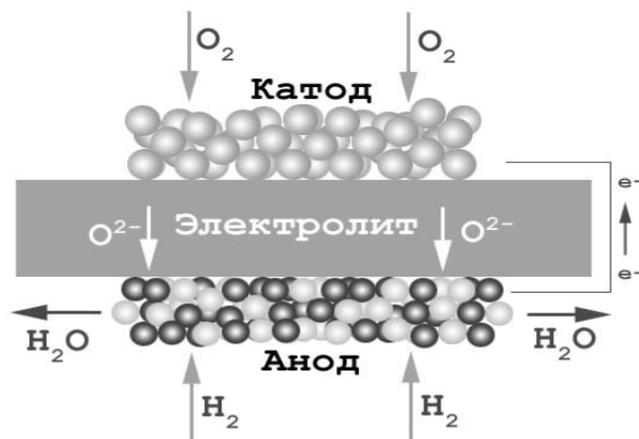


Рис. 15. Схема работы высокотемпературного топливного элемента [32]

Необходимым условием для перехода к широкому использованию ТОТЭ является создание надежной и экономически выгодной технологии создания ячейки топливного элемента, состоящей в общем случае из пористого анода, твердого газоплотного электролита (чаще всего стабилизированная иттрием двуокись циркония (YSZ)) и пористого катода.

Никелевый кермет используют в качестве анодного слоя в ТОТЭ, а материал катодного слоя – манганит лантана стронция. Данных вида материалы основных электродов ТОТЭ хорошо распространены в земной коре. Сами материалы при относительно низких рабочих температурах 600–900 °С в рабочих условиях термодинамически устойчивы, т.е. вечны. Это факт говорит о том, что срок эксплуатации ТОТЭ в первую очередь зависит от конструкции ТОТЭ и используемых при этом технологий

Материалы, из которых изготавливают ячейку ТОТЭ, находятся в твердом состоянии, это позволяет иметь бесконечное многообразие форм и размеров ТЭ. Каждому техническому применению ТОТЭ можно найти оптимальное техническое решение в зависимости от требований Заказчика и расставленных приоритетов. Твердофазное взаимодействие между функциональными слоями компонентов ТОТЭ исключают интерфейсные слои [32].

Ведущие разработчики и исследователи ежегодно на представительных международных форумах обсуждают состояние, направление и перспективы развития конструкций и технологий ТОТЭ.

На сегодняшний день разработаны и реализованы несколько концепций блочных систем – батарей ТОТЭ, отличающихся друг от друга конструкцией отдельного элемента, организацией этих элементов в

сложную систему, материалами интерконнектора и способом подачи газового потока.

Трубчатая и планарная конструкции ТОТЭ получили наибольшее распространение среди высокотемпературных систем (рис. 16).

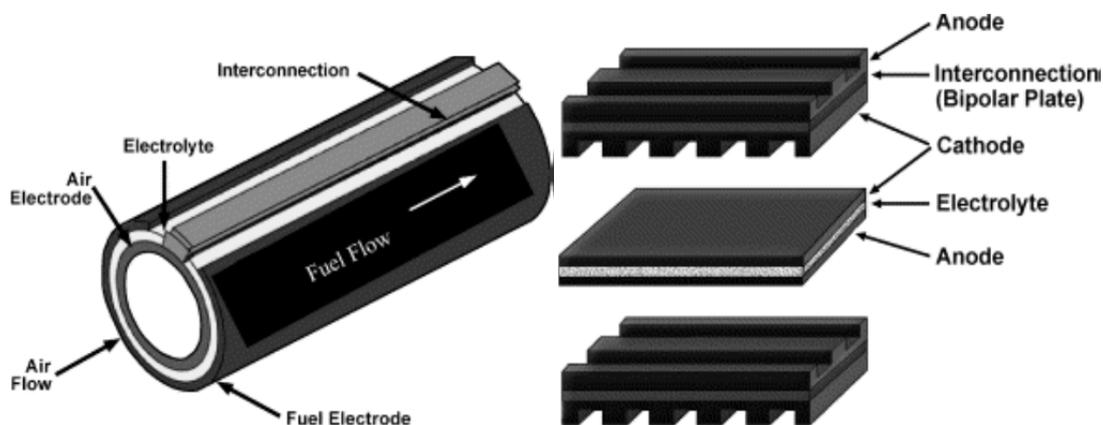


Рис. 16. Трубчатая (слева) и планарная (справа) конструкции ТОТЭ

Трубчатая конструкция состоит из керамической трубки, полученной экструзионным методом, которая спекается до приобретения необходимой плотности. Электроды ТЭ формируются как покрытия в форме тонких слоев на эту несущую основу – керамический катод (электрод, работающий в воздушной атмосфере). Металлокерамический анод изготавливается вжиганием металл-электролитной суспензии. Методом плазменного напыления наносится узкая полоска интерконнектора (токопровода). Главные достоинства трубчатого ТОТЭ – это простая организация газовых потоков, а также обеспечение токосъема и герметизации [30–32].

Компоненты планарной ТОТЭ системы представляют собой тонкие плоские пластины. Токопровод (интерконнектор), который является рифленым с двух сторон, образует каналы для газового потока и служит биполярным газовым разделителем, соединяющим анод и катод соседствующих элементов.

В зависимости от того, что является механической несущей основой элемента, различают

- ТЭ на несущем электролите;
- ТЭ на несущем катоде;
- ТЭ на несущем аноде.

В случае ТЭ с конструкцией, где несущая основа–электролит, толщина его слоя относительно большая и колеблется в диапазоне 50–150

мкм, что приводит к повышению омического сопротивления. Поэтому элементы такой конструкции могут быть эффективно использованы только при высоких температурах вблизи 1000 °С.

Устройства с конструкциями, где несущую функцию выполняет один из электродов, позволяют уменьшить толщину слоя электролита до 5–20 мкм, что существенно уменьшает омическое сопротивление, и позволяет понизить рабочую температуру элемента до 800 °С. Такое значительное понижение температуры открывает целый ряд возможностей, позволяющих радикально изменить набор компонентов элемента [32].

Наиболее распространенная на сегодняшний день схема использования тонких пленок в топливных ячейках представлена на рис. 17.

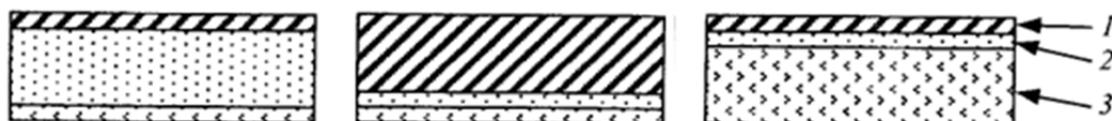


Рис. 17. Схема различных конфигураций слоев ТЭ:
1 – анод; 2 – твердый электролит; 3 – катод

Технология изготовления отдельных планарных ТОТЭ относительно простая, особенно получение тонкопленочных ТЭ, но сборка, герметизация и организация потоков в планарных батареях связаны с определенными сложностями [20].

Другим вариантом ТЭ может быть четырехслойная конструкция, где в качестве основы 1 используется пористый инертный материал (например оксид алюминия), а функциональные слои (анод, электролит и катод) нанесены на основу различными методами. Несущая основа 1 толщиной 2–3 мм с открытой пористостью более 20 % изготавливается путем спекания порошка оксида алюминия и является каркасом ТЭ. Пористость основы должна обеспечивать поступление молекулярного кислорода (воздуха) к ТЭ.

На сегодняшний день фактором, сдерживающим широкое распространение этого вида топливных элементов, является их высокая рабочая температура: $\sim 800\text{--}1000^{\circ}\text{C}$. Для создания коммерческого и эффективного ТОТЭ необходимо решить актуальнейшую задачу – снизить его рабочие температуры до $600\text{--}750^{\circ}\text{C}$, что может быть достигнуто либо за счет использования новых материалов электролита, обладающих высокой ионной проводимостью при пониженных температурах, либо путем

уменьшения толщины основных функциональных слоев ТЭ, и, в первую очередь, толщины электролита.

Также можно уменьшить толщину всех слоев, используя в качестве несущей основы металлическую подложку, так называемую биполярную пластину.

На кафедре водородной энергетики и плазменных технологий Физико-технического института ТПУ используют в качестве несущей основы интерметаллидное соединение в системе Ni-Al. Они представляют большой интерес вследствие своих привлекательных высокотемпературных свойств. Их высокая температура плавления, относительно низкая плотность, высокая температура окисления и коррозионная стойкость, а также необычная зависимость предела текучести от температуры привели к разработке никель-алюминиевых сплавов для специальных применений. Благодаря своим уникальным свойствам пористые интерметаллиды Ni-Al потенциально могут быть рассмотрены в качестве легких и высокотемпературных материалов в ТОТЭ [31].

ТОТЭ на пористых металлических подложках устойчивы к термодарам и механическим нагрузкам, а также хорошо совместимы с конструкционными материалами батарей ТОТЭ. Однако применение подложек из недорогих сплавов (нержавеющей стали, крофера), содержащих хром и железо, требует предварительного создания диффузионных барьеров для подавления миграции этих металлов в материал анода и предотвращения его отравления. Альтернативным подходом к изготовлению топливного элемента может быть использование новых типов сплавов, не содержащих железо и/или хром [33].

Кроме того, общая стоимость топливных элементов может быть существенно снижена при переходе от конструкции с несущими металлокерамическими анодами к конструкции, в которой несущую функцию выполняет пористая металлическая пластина, а электролит и электроды нанесены в виде тонких пленок [34].

Характеристики ТЭ в значительной степени зависят от качества электролита, который должен иметь высокую ионную проводимость, высокую механическую прочность, стойкость к термоциклированию. Эти свойства, в свою очередь, зависят от структуры, стехиометрии и фазового состава электролита. Кроме того, он должен быть газоплотным, для обеспечения стабильной и долговременной работы ТЭ с высокими электрическими характеристиками, предотвращения потерь топлива. Осаждение тонкопленочных слоев топливного элемента методом магнетронного распыления позволяет контролировать необходимые параметры непосредственно в ходе напыления. [35].

В связи с вышесказанным, объектом исследования кафедры ВЭПТ в области водородной энергетики являются низкотемпературные твердооксидные топливные элементы на несущей Ni-Al и керамических основах и функциональные слои (анод, катод и электролит), полученные с помощью магнетронного распыления. Также для модификации поверхностных слоев электродов ТОТЭ используются электронно-пучковые технологии с целью расширения трехфазной границы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арцимович Л.А. Элементарная физика плазмы. – М.: Атомиздат, 1969. – 191 с.
2. Кролл Н., Трайвелпис А. Основы физики плазмы: пер. с англ./Под ред. А.М. Дыхне. – М.: Издательство «Мир», 1975. – 525 с.
3. Никитин М.М. Технология и оборудование вакуумного напыления. – М.: Металлургия, 1992. – 112 с.
4. Справочник по физике для инженеров и студентов вузов/ Яворский Б.М., Детлаф А.А., Лебедев А.К. – М.: ООО «Издательство Оникс», 2008. – 1056 с.
5. Арцимович Л.А., Сагдеев Р.З. Физика плазмы для физиков. – М.: Атомиздат, 1979. – 320 с.
6. Методы исследования плазмы/Под ред. В. Лохте-Хольтгревена. – М.: Издательство «Мир», 1971. – 551 с.
7. Кривобоков В.П. Радиационные и плазменные технологии: терминологический справочник. – Новосибирск: Наука, –2010. – 334 с.
8. Thin-Film Deposition: Principles and Practice. – Boston: McGraw Hill, 1995. – 616 p.
9. Кривобоков В.П., Соловьев А.А., Сочугов Н.С. Плазменные покрытия (свойства и применения): учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 136 с.
10. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн.1. Введение в физику и технику магнетронного распыления.– К.: Аверс, 2008.–277 с.
11. Данилин Б.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. – М.: Радио и связь, 1982. – 72 с.
12. Соснин Н.А., Ермаков С.А., Тополянский П.А. Плазменные технологии: руководство для инженеров. –СПб: Изд-во Политехнического университета, 2008. – 406 с.
13. Коротеев А. С. Электродуговые плазмотроны. – М.: Машиностроение, 1980. – 175 с.
14. Аброян И.А., Андронов А.Н., Титов А.И. Физические основы электронной и ионной технологии. – М.: Высшая школа, 1984. – 320 с.
15. Ивановский Г.Ф., Петров В.И. Ионно-плазменная обработка материалов. – М.: Радио и связь, 1986. –232 с.
16. Симонов В.В., Корнилов Л.А., Шашелев А.В., Шокин Е.В. Оборудование ионной имплантации. – М.: Радиосвязь, 1988. – 184 с.

17. Риссел Х. Ионная имплантация: пер. с нем. / Х. Риссел, И. Руге. – М.: Наука, 1983. – 360 с.
18. Данилина Т.И., Кагадей В.А., Анищенко Е.В. Технология кремниевой наноэлектроники: учебное пособие. – Томск: В-Спектр, 2011. – 263 с.
19. Коровин Н. В. Электрохимические генераторы. – Москва: Энергия, 1974. – 207 с.
20. Багоцкий В. С., Осетрова Н. В., Скуиди А. М. Топливные элементы, современное состояние и основные научно – технические проблемы // Электрохимия. – 2003. – № 9. – С. 1027–1045.
21. Жуковский В.М., Петров А. Н. Введение в химию твердого тела. Учебное пособие. – Свердловск: УрГУ, 1987. – 112 с.
22. Петров А. Н. Формирование целевых свойств перспективных материалов. Теория и приложение. Учебное пособие. – Екатеринбург: Уральский государственный университет им. А.М. Горького, 2008. – 118 с.
23. Давтян О.К. Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую. М.: Изд-во АН СССР, 1947. – 150 с.
24. Возобновляемые источники энергии. Биогаз // <http://re.buildingefficiency.info/biogas/#i-6>
25. Таранов М.А., Медведько А.Ю. Возобновляемые энергоносители для автономного энергообеспечения // «Механизация и электрификация сельского хозяйства». – 2008. – № 8 – С. 2–3.
26. Краснов К. С., Воробьев Н. К., Годнев И. Н. и др. Физическая химия. Строение вещества. Термодинамика/ под ред. Краснова К.С. – Москва: Высшая школа, 2001. Кн. 1. – 512 с.
27. Бродач М.М., Шилкин Н.В. Использование топливных элементов для энергоснабжения зданий // «АВОК». – 2004. – № 2. – С. 52–65
28. Ландграф И.К. Система получения и аккумулирования водорода и генерирования энергии на основе топливных элементов с твердополимерным электролитом как составная часть автономных источников энергоснабжения, использующих возобновляемую энергию ветра // Материалы III международного семинара «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». – Екатеринбург, 2006.
29. Собянин В. А. Высокотемпературные твердооксидные топливные элементы и конверсия метана // Российский химический журнал. – 2003. – С. 62–70.

30. Липилин А.С. Разработка и изготовление ТОТЭ с использованием нанотехнологий. Екатеринбург: Институт электрофизики УрО РАН. – 2008. –С. 3.
31. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni_3Al и $TiAl$: микроструктура, деформационное поведение.– Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 359 с.
32. Иванов В. В., Липилин А. С., Спиринов А. В., Ремпель Ал. А., Паранин С. Н., Хрустов В. Р., Шкерин С. Н.,Валанцев А. В., Журавлев В. Д. Формирование многослойных структур твердооксидного топливного элемента//Альтернативная энергетика и экологий. – 2007. – № 2(46). – С. 75–88.
33. Мазной А.С., Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М. Методики стереометрического анализа морфологии пористых проницаемых материалов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – № 3. – С. 44–50.
34. Ширинкина А. В., Работкин С. В., Соловьев А. А., Сочугов Н. С., Оскомов К. В.Формирование бездефектной пленки электролита ТОТЭ методом реактивного магнетронного распыления ZrY мишени// Альтернативная энергетика и экология. – 2006. – № 9 (41). – С. 78–85.
35. Соловьев А. А., Сочугов Н. С., Шипилова А. В., Ротштейн В. П., Тумашевская А. Е., Ефимова К. Б. Формирование тонкопленочного ZrO_2 - Y_2O_3 электролита ТОТЭ методами импульсной электронно-пучковой обработки и магнетронного распыления//Вестник МИТХТ. – 2010. – Т. 5. №1. – С. 51-56.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Плазма. Электрический разряд.....	5
1.1 Понятие о плазме.....	5
1.1.1. Образование плазмы.....	5
1.1.2. Температура плазмы.....	7
1.1.3. Классификация плазмы	8
1.1.4. Квазинейтральность плазмы.....	9
1.2 Введение в теорию газового разряда	11
1.2.1 Условия возникновения разряда в газах.....	13
1.2.2 Тлеющий разряд.....	15
1.2.3 Коронный и искровой разряды.....	17
1.2.4 Дуговой разряд.....	18
Глава 2. Плазменные технологии обработки материалов	20
2.1 Плазменная обработка материалов	20
2.1.1 Плазменная резка металлов и сплавов.....	20
2.1.2 Плазменно-дуговая сварка	21
2.1.3 Плазменная наплавка.....	25
2.1.4 Поверхностная закалка.....	26
2.1.5 Финишное плазменное упрочнение	26
2.2 Плазменное напыление покрытий.....	27
2.2.1 Классификация тонкопленочных покрытий	27
2.2.2 Вакуумное напыление тонкопленочных покрытий	30
Глава 3. Пучковые технологии обработки материалов	34
3.1 Действие пучков заряженных частиц на вещество.....	34
3.1.1 Взаимодействие ионов с веществом.....	34
3.1.2 Взаимодействие электронов с веществом.....	38
3.2 Обработка материалов с помощью пучков заряженных частиц	42
3.2.1 Ионная имплантация	42
3.2.2 Электронно-лучевые технологии.....	48

3.2.3 Мощные импульсные пучки заряженных частиц	53
Глава 4. Водородная энергетика и топливные элементы	56
4.1 Введение в водородную энергетику	56
4.2 Источники для получения энергии.....	58
4.3 Воздействие традиционной энергетика на окружающую среду	62
4.4 Возобновляемые источники энергии	64
4.5 Водородная энергетика	68
4.5.1 «Водород» – топливо будущего	69
4.5.2 Топливные элементы и их виды.....	74
4.5.3 Твердооксидные топливные элементы.....	78
Список литературы	84

Учебное издание

ЮРЬЕВА Алёна Викторовна
КОВАЛЬЧУК Анастасия Николаевна

ВВЕДЕНИЕ В ПЛАЗМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ВОДОРОДНУЮ ЭНЕРГЕТИКУ

Учебное пособие

Научный редактор
*доктор физико-математических наук,
доцент Г.А. Блейхер*

Компьютерная верстка *В.В. Михалев*

**Зарегистрировано в Издательстве ТПУ
Размещено на корпоративном портале ТПУ**



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета
сертифицирована в соответствии с требованиями ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ . 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru