

## ВЛИЯНИЕ СПОСОБА НАНЕСЕНИЯ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ TiN ПОКРЫТИЙ НА ИХ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕ В ВАКУУМЕ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Г.П. Глазунов, А.А. Андреев, Д.И. Барон, В.М. Шулаев,  
В.А. Столбовой, В.Я. Чернышенко

*Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”  
Украина*

Поступила в редакцию 23.11.2009.

Изучен процесс газовой выделенности в вакууме из покрытий нитрида титана, нанесенных на подложки из нержавеющей стали (SS) при помощи двух различных технологий: с подачей высоковольтных импульсов отрицательной полярности и без таковых. Измерены удельные скорости общего газовой выделенности и масс-спектры газов, выделяющихся из TiN покрытий при их нагреве в вакууме в диапазоне температур 200 – 900 °С. Для сравнения измерены также характеристики газовой выделенности подложек из SS. Показано, что общее газовой выделенности в вакууме из образцов TiN покрытий (для обеих технологий) такое же, либо несколько ниже, чем для нержавеющей стали без покрытий. Установлено, что основными газами выделяющимися из TiN покрытий являются азот (28 М/е) и CO<sub>2</sub> (44 М/е), в то время как для нержавеющей стали это водород и CO<sub>2</sub>. Прогрев при высоких температурах в атмосфере водорода приводит к кардинальному изменению кинетики газовой выделенности. Общее газовой выделенности из таких образцов более чем на порядок ниже, чем для образцов без водородной обработки. Обсуждаются возможные механизмы такого характера газовой выделенности.

**Ключевые слова:** газовой выделенности в вакууме, нитрид титана, вакуумно-дуговое покрытие, ионная имплантация.

Вивчено процес газовой виділення у вакуумі з покриттів нітриду титану, нанесених на підкладки з неіржавіючої сталі (SS) за допомогою двох різних технологій: з подачею високовольтних імпульсів негативної полярності і без таких. Зміряні питомі швидкості загального газовой виділення і масс-спектри газів, що виділяються з TiN покриттів при їх нагріві у вакуумі в діапазоні температур 200 – 900 °С. Для порівняння зміряні також характеристики газовой виділення підкладок з SS. Показано, що загальне газовой виділення у вакуумі із зразків TiN покриттів (для обох технологій) таке ж, або декілька нижче, ніж для неіржавіючої сталі без покриттів. Встановлено, що основними газами які виділяються з TiN покриттів є азот (28 М/е) і CO<sub>2</sub> (44 М/е), тоді як для неіржавіючої сталі це водень і CO<sub>2</sub>. Прогрів при високих температурах в атмосфері водню приводить до кардинальної зміни кинетики газовой виділення. Загальне газовой виділення з таких зразків більш ніж на порядок нижче, ніж для зразків без водневої обробки. Обговорюються можливі механізми такого характеру газовой виділення.

**Ключові слова:** газовой виділення в вакуумі, нітрид титана, вакуумно-дугове покриття, іонна імплантация.

The process was examined of outgassing in vacuum from titanium nitride coatings deposited on stainless steel (SS) substrates with help of two different technologies: with input on substrate of high voltage negative pulses and without of the ones. The specific rates of the net outgassing and mass-specters were measured of the gases gassed from TiN coatings under their heating in a vacuum in the temperature range of 200 – 900 °C. For comparison the outgassing characteristics were studied of SS substrates. It was shown that at the high temperatures (even up to 900 °C) the rate of outgassing from TiN is the same or somewhat lower than that for stainless steel without coatings. It was ascertained the main gas gassed from TiN coatings at high temperatures is nitrogen (28 M/e) in difference of CO<sub>2</sub> (44 M/e) as for stainless steel. The exposure in hydrogen atmosphere at high temperature leads to cardinal change in outgassing kinetics. The net outgassing rates of such samples are in one order of values lower than for samples without hydrogen treatment. The possible physical mechanisms are suggested to explain the character of outgassing from TiN coatings.

**Key words:** outgassing in vacuum, titanium nitride, vacuum-arc coating, ion implantation.

### ВВЕДЕНИЕ

Между характеристиками плазмы и вакуумными параметрами исследовательских плазменных установок существует глубокая связь.

Особенно наглядно эта связь проявляется в системах с магнитным удержанием плазмы. От концентрации нейтрального газа в периферийной зоне разрядной камеры и состояния

ее поверхности зависят профили температуры и концентрации плазмы, эффективного заряда и др. параметры. Вакуумные условия оказывают заметное влияние на развитие некоторых видов неустойчивостей, потоки нейтральных атомов перезарядки и плазмы на стенку, кинетику образования примесей в различных фазах разряда, эффективность и характер нагрева плазмы, ресурс работы элементов камеры и т.п.

Для получения высокого вакуума к конструкционным материалам плазменных установок предъявляется ряд специфических требований, в частности, газовыделение материалов при рабочем давлении и температуре должно быть минимальным. Газовыделение в вакууме является одной из основных характеристик материала, которая, наряду с производительностью системы откачки, задает степень предельного вакуума и, следовательно, исходную чистоту изотопов водорода перед экспериментом. Основным материалом первой стенки большинства плазменных установок является нержавеющая сталь, удельное газовыделение которой изучено достаточно хорошо (после прогрева в вакууме при  $T = 150 - 200$  °С оно составляет около  $10^{-10}$  Торр·л/с·см<sup>2</sup> и  $10^{-8}$  Торр·л/с·см<sup>2</sup> без прогрева) Поэтому удельное газовыделение других материалов, из которых изготовлены изделия с достаточно большой поверхностью, предназначенные для установки в вакуумную камеру, должно быть такого же порядка, либо ниже, чем у нержавеющей стали. Модифицируя поверхность материала, например, нанося различного рода покрытия, можно управлять процессом поглощения и выделения газов, а, сравнивая характеристики газовыделения при одних и тех же условиях, делать вывод об эффективности метода модификации.

В плазменных установках торсатронного типа “Ураган-3М” и “Ураган-2М” (ИФП ННЦ ХФТИ, Харьков) при изготовлении высокочастотных антенн, экранов, лимитеров используются покрытия из нитрида титана [1, 2], что позволяет значительно уменьшить эрозию нержавеющей стали и снизить поступление тяжелых примесей в плазму. Объясняется это низкой вероятностью дугообразования на поверхности TiN, обусловленной низким

коэффициентом электронной эмиссии нитрида титана, а также более низким коэффициентом распыления TiN по сравнению с нержавеющей сталью.

Однако, при использовании в вакуумных установках изделий из нержавеющей стали с большими поверхностями модифицированными TiN-покрытиями, возникают затруднения вызванные тем, что удельное газовыделение в вакууме этих покрытий согласно данным работы [2] в несколько раз выше, чем таковое для нержавеющей стали. Так как в работе [2] процесс газовыделения исследован только в диапазоне температур 20 – 200 °С, представлялось целесообразным изучить кинетику этого процесса при более высоких температурах. Такие исследования представляют научный интерес с точки зрения установления общих закономерностей взаимодействия газов с металлами и сплавами, а также имеют практическое значение для отработки методов улучшения вакуумно-плазменных условий в существующих плазменных установках и будущих термоядерных реакторах. Кроме того, они могут оказаться полезными при анализе причин изменения характеристик TiN покрытий после их нагрева до высоких температур, имея ввиду возможное выделение азота.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Измеряемой характеристикой была скорость газовыделения  $q$  (Торр·л/с·см<sup>2</sup>) при нагреве исследуемых образцов в вакууме. Для измерений использовался метод постоянного давления, применявшийся ранее для измерений газовыделения и водородопроницаемости [2, 3]. Исследования проводились на стенде газового анализа торсатрона Ураган-2М (установка ГиС, рис. 1).

Образцами служили полоски нержавеющей стали 12Х18Н10Т размером 10×190×0,3 мм, на которые наносилось покрытие из нитрида титана одновременно на обе их стороны по двум различным технологиям: с подачей высоковольтных импульсов напряжения отрицательной полярности на подложку [4] и, по традиционной технологии [5], без подачи импульсов. Покрытие осаждали в вакуумно-

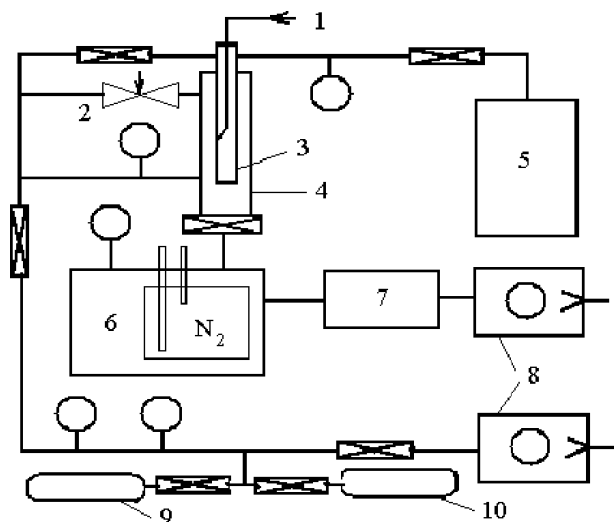
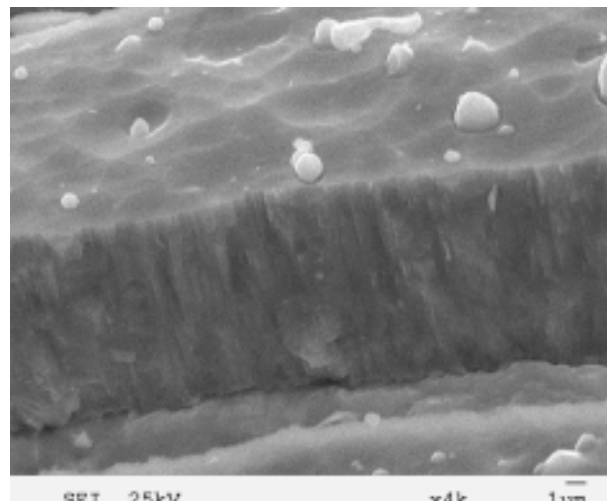


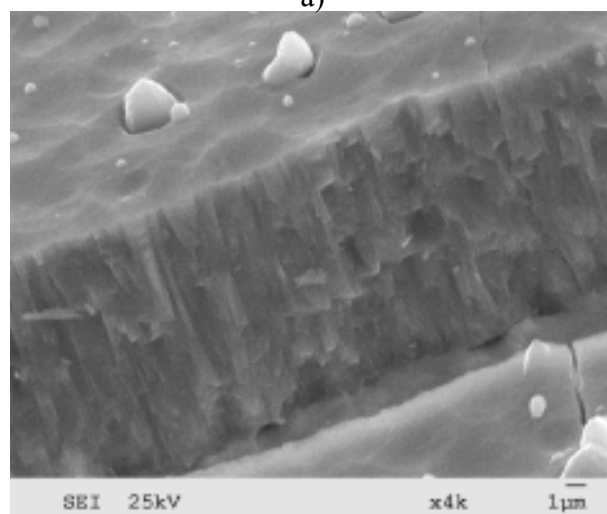
Рис. 1. Схема установки ГИС в режиме измерения газовыделения и сорбции водорода: 1 – термопара, 2 – натекатель, 3 – образец, 4 – камера измерений, 5 – течеискатель ПТИ-10, 6 – азотный конденсационный насос, 7 – диффузионный насос, 8 – форвакуумные насосы, 9, 10 – баллоны со сжатым водородом и гелием.

дуговой установке “Булат-6” с двумя вакуумно-дуговыми испарителями титана, расположенными вдоль горизонтальной оси камеры на ее торцевых крышках. Установка обеспечена источником регулируемого отрицательного постоянного потенциала и генератором высоковольтных импульсов с регулируемой амплитудой, длительностью и частотой прохождения импульсов [4]. После откачки вакуумной камеры до давления  $10^{-5}$  Торр проводили очистку поверхности образца бомбардировкой ионами титана. При этом потенциал подложки был – 1000 В, время обработки 4 мин, ток дуги 100 А. Режим осаждения покрытий из нитрида титана по традиционной технологии: ток дугового разряда 93 – 95 А в обоих испарителях при одновременном их включении, потенциал подложки – 230 В, давление азота в камере  $5 \cdot 10^{-3}$  Торр, время осаждения 3 часа, толщина покрытия рассчитывалась по привесу осажденного материала и составляла 15 – 16 мкм. На вторую серию образцов покрытие осаждалось при тех же параметрах дуги, но на подложку дополнительно подавались отрицательные импульсы с амплитудой 2000 В, длительностью 10 мкс и с частотой следования 7 кГц. При режиме осаждения с подачей отрицательных высоковольтных импульсов твердость покрытий TiN обычно составляет 40 – 60 ГПа, а

количество капельной составляющей в покрытиях мало [4, 6]. Толщина покрытий в этом случае составляла 16 – 21 мкм. Заметим, что по данным электронной микроскопии при данном увеличении (см. рис. 2) не наблюдалось существенной разницы в микроструктуре образцов TiN покрытий, полученных разными методами.



а)



б)

Рис. 2. а) – микроструктура TiN покрытий нанесенных в режиме без подачи на подложку высоковольтных импульсов, б) – микроструктура TiN покрытий нанесенных в режиме с подачей на подложку высоковольтных импульсов.

После размещения образца в камере измерений, перед измерением скорости газовыделения  $q$  проводилось 2-х часовое обезгаживание установки и образца при температуре  $T = 150$  °С. После охлаждения системы до комнатной температуры достигалось остаточное давление  $p_0 = 5 \cdot 10^{-7}$  Торр (основные газы – 28 а.е.м. и пары воды). После этого исследуемые образцы нагревались до требуемой тем-

пературы (200 – 900 °С) прямым пропусканием электрического тока и измерялось максимальное увеличение суммарного давления  $p$ , вызванного десорбцией газов из образца.

Температура контролировалась вольфрамовой термопарой, закрепленной в центре образца. Зависимости давления в камере от времени (рис. 3), температура образца

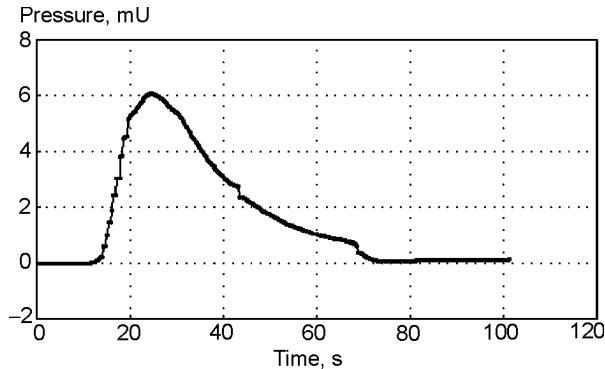


Рис. 3. Аппаратная кривая изменения давления в камере измерений.

(рис. 4) и сигналы с масс-спектрометра МХ-7304 автоматически записывались при помощи модулей WAD-AIK-BUS на компьютере. Скорость газовой выделению определялась из уравнения  $q = (p - p_0)S/F$ , где  $p_0$  и  $p$  – начальное и конечное давление в камере измерений,  $S$  – быстрота откачки,  $F$  – эффективная площадь поверхности образца. Обработка кривых изменения давления, снятых при разных температурах, дает температурную зависимость скорости газовой выделению.

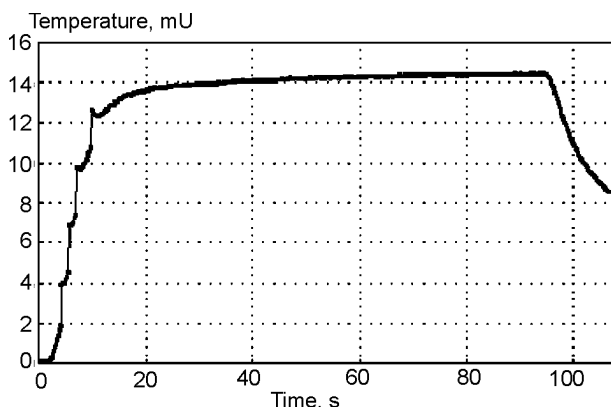


Рис. 4. Аппаратная кривая изменения температуры образца.

На рис. 5 приведены такие зависимости для нескольких образцов из нержавеющей стали без покрытия (SS), с покрытием из нитрида титана (SS + TiN), осажденным по двум различным технологиям, а также для

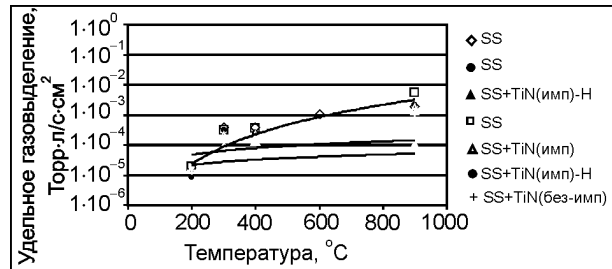


Рис. 5. Температурные зависимости удельной скорости газовой выделению из различных образцов нержавеющей стали с TiN покрытием.

образцов, подвергнутых обработке (прогреву при температуре 800 – 900 °С) в атмосфере молекулярного водорода при давлении 10 – 3 Торр (SS+TiN-H).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из рис. 5 видно, что скорость газовой выделению из образцов с покрытием из нитрида титана при температурах выше 200 °С несколько ниже, чем газовой выделению из нержавеющей стали без покрытия. Причем, это наблюдается для образцов с TiN покрытиями, осажденными по разным технологиям: в режиме с подачей высоковольтных импульсов и без таковых. Это неожиданный результат, поскольку в исследованиях проведенных ранее в работе [2], в диапазоне температур 20 – 200 °С газовой выделению из TiN покрытий было в несколько раз выше, чем для нержавеющей стали.

Возможно это обусловлено разной толщиной покрытий, поскольку в работе [2] использовались образцы с толщиной покрытия 3 – 5 мкм, а в данной – 15 – 21 мкм. Если допустить наличие сквозной пористости в случае тонких покрытий, то в этом случае к газовой выделению покрытий может добавляться поток газов из подложки. Кроме того, при увеличении температуры качественно изменяется спектр выделяемых газов. Масс-спектрометрией установлено, что основными газами выделяющимися из TiN покрытий при высоких температурах является азот (28 а.е.м.) и CO<sub>2</sub>, в то время как для нержавеющей стали это CO<sub>2</sub> (44а.е.м.) и водород (см. рис. 6 – 8).

Следует отметить также факт существенного превышения (примерно в два раза) газовой выделению из TiN покрытий осажденных в режиме с подачей высоковольтных импульсов на подложку.

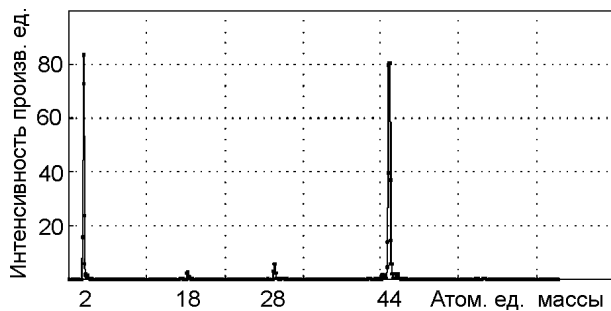


Рис. 6. Масс-спектр выделяющихся при температуре 800 °С газов из нержавеющей стали.

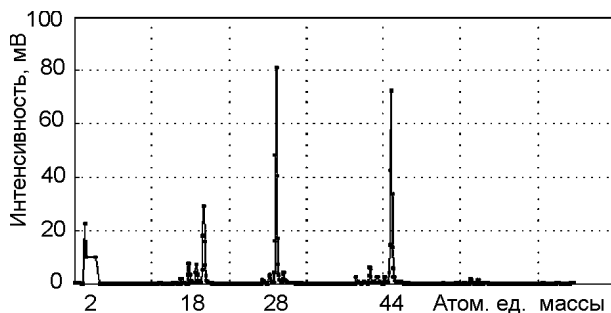


Рис. 7. Масс-спектр выделяющихся при температуре 800 °С газов из нержавеющей стали с покрытием TiN до водородной обработки.

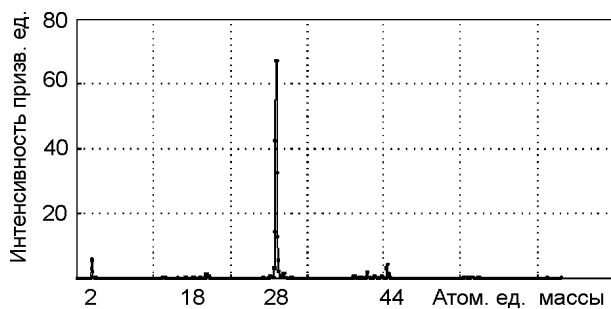


Рис. 8. Масс-спектр выделяющихся при температуре 800 °С газов из нержавеющей стали с покрытием TiN после водородной обработки.

Что касается выделения азота (28 а.е.м.), то на рис. 9, 10 видно, что существует две области газовой выделения с различной энергией связи азота. Причем для покрытий, осажден-

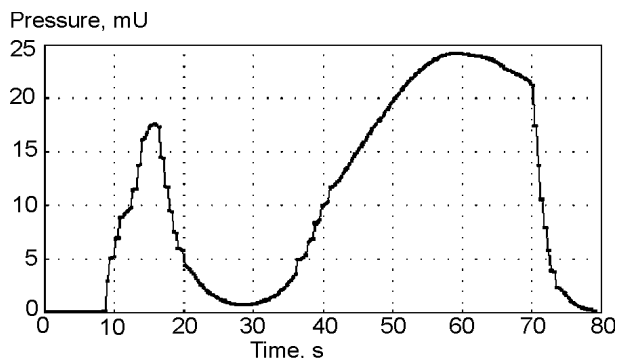
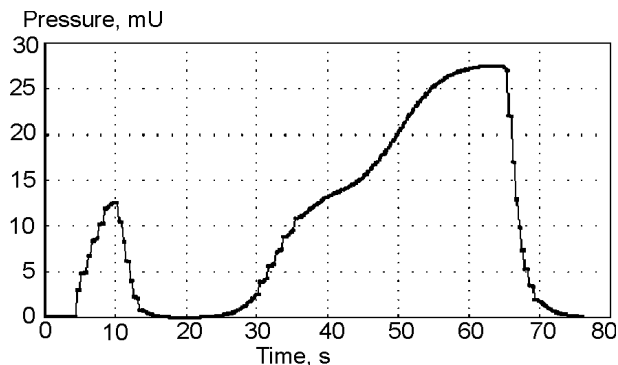


Рис. 9. Сигнал 28 а.е.м. масс-спектрометра при нагреве до 800 °С образца с TiN покрытием, осажденным в режиме без подачи высоковольтных импульсов на подложку.

ных по традиционной технологии (без подачи импульсов, рис. 9), на начальной стадии нагрева выделяется больше азота, в то время как при высоких температурах больше азота выделяется из покрытий полученных в режиме с высоковольтными импульсами (рис. 10).



10. Сигнал 28 а.е.м. масс-спектрометра при нагреве до 800 °С образца с TiN покрытием, осажденным в режиме с подачей высоковольтных импульсов на подложку.

Возможно режим с подачей высоковольтных импульсов способствует лучшему “замуровыванию” большего количества газов, в основном азота, из-за наличия дополнительного источника ионизации. Однако для уточнения физического механизма повышенного газовой выделения таких TiN покрытий необходимо провести дополнительные исследования, в частности, с покрытиями различной толщины и пористости.

В заключение отметим, что прогрев образцов в атмосфере молекулярного водорода при повышенном давлении приводил к кардинальным изменениям в кинетике газовой выделения. Скорости общего газовой выделения снижаются на один-два порядка величины по сравнению с необработанными в водороде образцами (рис. 5, кривые с индексом *H*), что обусловлено, скорее всего, активным вытеснением водородом из металла других медленно диффундирующих газов, таких, как CO, CO<sub>2</sub> и др. [7]. Заметим, что аналогичный эффект наблюдается и для нержавеющей стали без покрытия.

## ВЫВОДЫ

В диапазоне температур 200 – 900 °С удельные скорости газовой выделения из TiN покрытий осажденных по различным технологиям

(с подачей высоковольтных импульсов и без таковых) несколько ниже, чем у нержавеющей стали. Этот факт делает перспективным использование таких покрытий для снижения поступления примесей из нержавеющей стали в высокотемпературных узлах плазменных установок. Общее газовыделение и поток азота из покрытий, осажденных в режиме с подачей высоковольтных импульсов, заметно выше, чем для покрытий полученных по традиционной технологии. Это может быть связано с поглощением больших количеств газа в таком режиме, вызванных дополнительной ионизацией.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Vasil'ev V.V. et al.//J. Nucl. Mater. – 1989. – Vol. 162-164. – P. 787-790.
2. Glazunov G.P. et al.//J. Nucl. Mater. – 2001. – Vol. 290-293. – P. 266-270.
3. Глазунов Г.П. и др.//Вопросы атомной науки и техники. Серия: физика радиационных повреждений твердого тела и радиационное материаловедение. – 2007. – Вып. 6(91). – С. 13-17.
4. Шулаев В.М. и др.//Физическая инженерия поверхности. 2007. – Т.5, № 1-2. – С. 94-97.
5. Аксенов И.И. и др.//УФЖ. – 1979. – Т. 24. – С. 515.
6. Шулаев В.М., Андреев А.А., Руденко В.П.// Сб. докл. Харьковской нанотехнологической ассамблеи, Харьков. 2008, т.1, с. 10-18.
7. Гейнце В. Введение в вакуумную технику. Т. 1. – М-Л: ГЭИ, 1960. – 511 с.

© Г.П. Глазунов, А.А. Андреев, Д.И. Барон, В.М. Шулаев, В.А. Столбовой, В.Я. Чернышенко, 2009