

ЭРОЗИЯ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ TiN ПОКРЫТИЙ И НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СТАЦИОНАРНОЙ ПЛАЗМЫ РАЗРЯДОВ МАГНЕТРОННОГО ТИПА

Г.П. Глазунов, А.А. Андреев, М.Н. Бондаренко, А.Л. Конотопский,
В.Е. Моисеенко, В.А. Столбовой

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

Поступила в редакцию 22.09.2011

Исследован процесс эрозии TiN покрытий, полученных вакуумно-дуговым методом с использованием разных технологических приемов: при подаче высоковольтных импульсов отрицательной полярности на подложку и без таковых, при различных давлениях рабочего газа (азота). Для сравнения измерены также эрозионные характеристики нержавеющей стали (SS). Скорости эрозии измерялись методом взвешивания на аналитических весах до и после плазменной обработки в атмосфере азота и воздуха при температурах 500 – 1000 °С. Показано, что абсолютные величины коэффициентов распыления для обоих видов TiN-покрытий примерно в два-три раза ниже, чем для нержавеющей стали и слабо зависят от температуры. Скорость эрозии TiN-покрытий, осажденных при более низких давлениях ($\sim 2 \cdot 10^{-3}$ Торр) существенно ниже, чем для покрытий напыленных при более высоких давлениях азота ($5 \cdot 10^{-3}$ Торр). Показано, что абсолютные величины скорости эрозии (распыления) в воздушной плазме образцов TiN и SS более чем в два раза ниже значений эрозии для образцов, подвергнутых обработке азотной плазмой. В тоже время скорости газовыделения примесей в вакууме для таких образцов возрастали примерно в два раза. Обсуждаются возможные физические механизмы для объяснения такого характера поведения эрозии и газовыделения в вакууме.

Ключевые слова: нитрид титана, вакуумно-дуговое покрытие, плазма, распыление, газовыделение в вакууме.

Досліджено процес ерозії TiN покриттів, отриманих вакуумно-дуговим методом з використанням різних технологічних прийомів: при подачі високовольтних імпульсів негативної полярності на підкладку та без таких, при різних тисках робочого газу (азоту). Для порівняння виміряні також ерозійні характеристики нержавіючої сталі (SS). Швидкості ерозії вимірялися методом зважування на аналітичних вагах до та після плазмової обробки в атмосфері азоту й повітря при температурах 500 – 1000 °С. Показано, що абсолютні величини коефіцієнтів розпилення для обох видів TiN-покриттів приблизно у два-три рази нижче, ніж для нержавіючої сталі та слабо залежать від температури. Швидкість ерозії TiN-покриттів, осаджених при більш низьких тисках ($\sim 2 \cdot 10^{-3}$ Торр) істотно нижчі, ніж для покриттів напылених при більш високих тисках азоту ($5 \cdot 10^{-3}$ Торр). Показано, що абсолютні величини швидкості ерозії (розпилення) у повітряній плазмі зразків TiN і SS більш ніж у два рази нижчі значень ерозії для зразків, підданих обробці азотною плазмою. У той же час швидкості газовиділення домішок у вакуумі для таких зразків зростали приблизно у два рази. Обговорюються можливі фізичні механізми для пояснення такого характеру поведінки ерозії й газовиділення у вакуумі.

Ключові слова: нитрид титану, вакуумно дугове покриття, плазма, розпилення, газовиділення у вакуумі.

The process was studied of an erosion of titanium nitride coatings deposited with help of vacuum-arc method using different technological ways: with high voltage negative pulses on substrate and without of the ones, at different pressure of work gas (nitrogen). For comparison the stainless steel erosion characteristics were measured, too. The erosion rates were measured with weight loss method by the weighting before and after exposure in plasma of discharges in nitrogen or air atmosphere at the temperatures of 500 – 1000 °C. It was shown that the absolute values of erosion rates of all kinds of the samples were in about 2 – 3 times lower than that for SS samples and weakly depends on the temperature. The erosion rate of TiN coatings deposited at low work gas pressure ($2 \cdot 10^{-3}$ Torr) was essentially lower than that for samples produced at more high pressure ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr). It was shown

that the absolute values of erosion rate of the samples (both TiN and SS) exposed in air plasmas were in about two times lower than that for the ones exposed to nitrogen plasmas. At the same time the impurity outgassing in vacuum from such samples increased in about two times in compare with the samples treated with nitrogen plasma. The possible physical mechanisms are discussed to explain such character of the erosion and outgassing behavior.

Keywords: titanium nitride, vacuum-arc coating, plasma, sputtering, outgassing in vacuum.

ВВЕДЕНИЕ

Поскольку защитные покрытия из нитрида титана используются при изготовлении ряда узлов установок с магнитным удержанием плазмы Ураган-2М и Ураган-3М (ИФП ННЦ ХФТИ, Харьков) необходимо знание их вакуумно-плазменных характеристик, таких как скорость эрозии при взаимодействии с быстрыми частицами, газовыделение в вакууме, водородопроницаемость и др. Что касается скорости эрозии, то ранее [1] было установлено несомненное преимущество TiN покрытий перед нержавеющей сталью, скорость распыления которой ионами водорода примерно в три раза выше. Однако эти данные получены при комнатной температуре образцов. Кроме того, в литературе отсутствуют данные по скорости эрозии TiN покрытий при облучении плазмой разрядов в атмосфере азота и воздуха. В тоже время при эксплуатации ряда изделий с покрытиями из TiN (лимитеры, детали ВЧ антенн и др.), которые используют или предполагается использовать в торсатронах Ураган-2М и Ураган-3М, они будут подвергаться воздействию мощных плазменных потоков, в том числе во время чистки разрядами в атмосфере азота и воздуха. Рабочая температура покрытий в этом случае может быть существенно выше комнатной. Поэтому представлялось целесообразным изучить эрозионное поведение TiN покрытий при высоких температурах при воздействии плазменных разрядов в азоте и воздухе. Кроме того, поскольку в последнее время появилась новая методика нанесения вакуумно-дуговых TiN покрытий, использующая подачу высоковольтных импульсов на подложку во время напыления [2, 3], было интересно сравнить эрозионные характеристики покрытий двух типов между собой и с эрозионными характеристиками нержавеющей стали, а также оценить влияние на них давления рабочего газа во время напыления.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследования проводились на установке ДСМ-1 (Диагностический стенд материалов) в режиме работы с разрядами магнетронного типа цилиндрической симметрии [4]. В качестве рабочего газа использовались азот или воздух при давлении около 0,2 Па. Типичные параметры разрядов были: магнитное поле в зоне разряда $\sim 0,05$ Т; давление рабочего газа – 0,2 Па, напряжение разряда 0,4 – 1 кВ, а величина разрядного тока изменялась в пределах 60 – 180 мА. При помощи зонда Ленгмюра измерялись характеристики на краю плазменного шнура – электронная температура ($\sim 6 \cdot 10^3$ К), электронная плотность ($\approx 4 \cdot 10^9$ см⁻³), потенциал (≈ 6 В). Образцы представляли собой полоски, изготовленные из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, размером 200×10×0,3 мм, на которые с обеих сторон вакуумно-дуговым методом наносилось покрытие из нитрида титана толщиной 15 – 20 мкм. Было изготовлено четыре партии образцов: 1 – TiN покрытия осаждали при давлении азота $2 \cdot 10^{-3}$ Торр, с подачей высоковольтных импульсов на подложку; 2 – покрытия наносили при том же давлении, но без подачи импульсов на подложку; 3 – TiN покрытия осаждали при давлении азота $5 \cdot 10^{-3}$ Торр с подачей высоковольтных импульсов на подложку и 4 – покрытия наносили при том же давлении $5 \cdot 10^{-3}$ Торр, но без подачи импульсов на подложку.

Измеряемой характеристикой был коэффициент распыления α (атом/ион) или, если его выразить в единицах г/с.см², скорость эрозии. Перед измерением образцы отжигались в специальной вакуумной камере при давлении $5 \cdot 10^{-7}$ Торр, а затем крепились в качестве катода в установке ДСМ-1. Температура образца во время облучения определялась величиной ионного тока и составляла 500 – 1100 °С. Коэффициент распыления из-

мерялся методом взвешивания на аналитических весах ВЛР-200 до и после плазменной обработки образцов в стационарных разрядах магнетронного типа и рассчитывался по уравнению [5]: $\alpha = (p_1 - p_2) / 6,25 \cdot 10^{18} \cdot 0,8 \cdot I \cdot t \cdot m$, где p_1 и p_2 – вес образца до и после облучения (г), I – ионный ток (А), t – время обработки (сек), m – средняя масса атома материала катода (г).

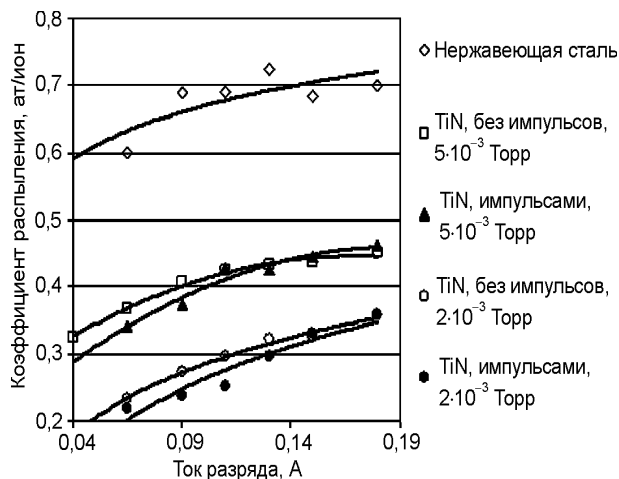


Рис. 1. Зависимости коэффициента распыления TiN и нержавеющей стали от тока разряда в азоте.

На рис. 1 приведены зависимости коэффициента распыления (атом/ион) плазмой разрядов в азоте от величины тока разряда (температуры) для TiN покрытий, осажденных при разных давлениях азота, и нержавеющей стали. На рис. 2 показана зависимость коэффициента распыления нержавеющей стали и TiN плазмой стационарных разрядов в атмосфере воздуха.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из рис. 1 видно, что абсолютная величина скорости эрозии для образцов с покрытием из нитрида титана при высоких температурах

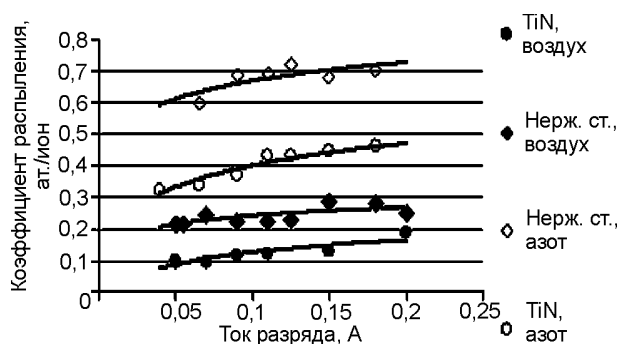


Рис. 2. Коэффициент распыления (ат./ион) TiN покрытий и нержавеющей стали в зависимости от тока разряда в атмосфере воздуха.

также существенно ниже, чем у нержавеющей стали без покрытия, как это наблюдалось ранее [1] при комнатной температуре. Причем, это справедливо для образцов с TiN покрытиями, осажденными по разным технологиям: в режиме с подачей высоковольтных импульсов и без таковых. Такое существенное снижение эрозии нитрида титана по сравнению с нержавеющей сталью или титаном может быть связано с эффектом преимущественного распыления более легкой компоненты, а именно, азота. Так, например, в работах [6, 7, 8] наблюдалось существенное снижение распыления углерода, лития и вольфрама после насыщения их водородом до высоких концентраций. Эффект снижения скорости эрозии объясняется селективным распылением более легкой компоненты. Если это так, то повышение концентрации азота в покрытии должно приводить к снижению скорости эрозии. Действительно, проведенные ранее измерения десорбции азота из TiN покрытий показали, что в покрытиях, осажденных по технологии с подачей высоковольтных импульсов, находится больше сильно связанного азота, чем в покрытиях нанесенных по традиционной технологии [9]. Как видно из рис. 1 эрозия таких покрытий несколько ниже, чем у покрытий нанесенных без подачи высоковольтных импульсов на подложку. Однако более сильное влияние на интенсивность распыления TiN оказывает давление азота, при котором проводится осаждение пленок. Эрозия пленок полученных при давлении азота $2 \cdot 10^{-3}$ Торр на ~30% ниже, чем для покрытий осажденных при давлении $5 \cdot 10^{-3}$ Торр. Скорее всего это связано с ростом плотности потока связанных в покрытие атомов азота, что наблюдалось в этом диапазоне давлений в работе [10].

В исследованном интервале температур 500 – 1000 °С коэффициент распыления выраженный в единицах (атом/ион) слабо зависит от температуры образца, что согласуется с полученными ранее данными по распылению вакуумно-дуговых покрытий вольфрама [4]. Это объясняется высокими температурами плавления исследуемых мате-

риалов. Однако, если измеренные данные представить в виде скорости эрозии в ($\text{г/с}\cdot\text{см}^2$), то последняя пропорционально растет с током разряда.

Из рис. 2, видно, что абсолютная величина эрозии в плазме воздуха, как для образцов с покрытием из нитрида титана, так и для нержавеющей стали, существенно (примерно в три раза) ниже, чем при распылении этих же материалов в азотной плазме. Учитывая, что атомная масса кислорода, основной добавки к азоту в воздухе, выше, чем у азота (16 а.е.м. и 14 а.е.м., соответственно), а также присутствие ионов аргона (40 а.е.м.) и углерода, можно было предполагать, что скорость эрозии в плазме воздуха будет выше, чем в азоте. Тем более, что кислород более химически активен по отношению к нержавеющей стали, чем азот. Именно последним фактом можно объяснить необычное поведение скорости эрозии в плазме воздуха. Действительно, если скорость эрозии меньше, чем скорость образования окислов и карбидов (коэффициент их распыления обычно мало отличается от такового для исходного металла), то поверхность покрывается сплошной пленкой из этих материалов, что и приводит к наблюдаемому снижению скорости эрозии за счет химического связывания активных газов (кислорода, CO_2 , H_2O) при плазменной

обработке и их сорбции из воздуха. Экспериментально установлено, что цвет поверхности образцов нержавеющей стали изменяется очень сильно: от темно-серого после облучения при 500 – 600 °С до черного при температурах 800 – 1000 °С. Цвет поверхности TiN-покрытий меняется слабее и становится заметным (светло-коричневый вместо оранжевого) при облучении воздушной плазмой при температурах образца 800 – 1000 °С. Изменение цвета поверхности скорее всего обусловлено образованием окислов и карбидов, что наблюдалось ранее для TiN-покрытий облученных плазмой в торсатроне Ураган-3М [11].

Скорость эрозии, однако, не определяет качество процесса чистки стенок. Это характеризуется обычно такой характеристикой материала, как газовыделение в вакууме. Поэтому были проведены исследования влияния обработки плазмой воздуха на эту характеристику образцов из SS и TiN. Исследования проводились по методике изложенной в работе [9] и их результаты будут приведены в отдельном сообщении. Здесь же отметим, что, как видно из масс-спектров показанных на рис. 3, обработка плазмой воздуха образцов TiN и нержавеющей стали 12X18H10T, приводит к резкому снижению выделения водорода (рис. 3б, г). Но скорости

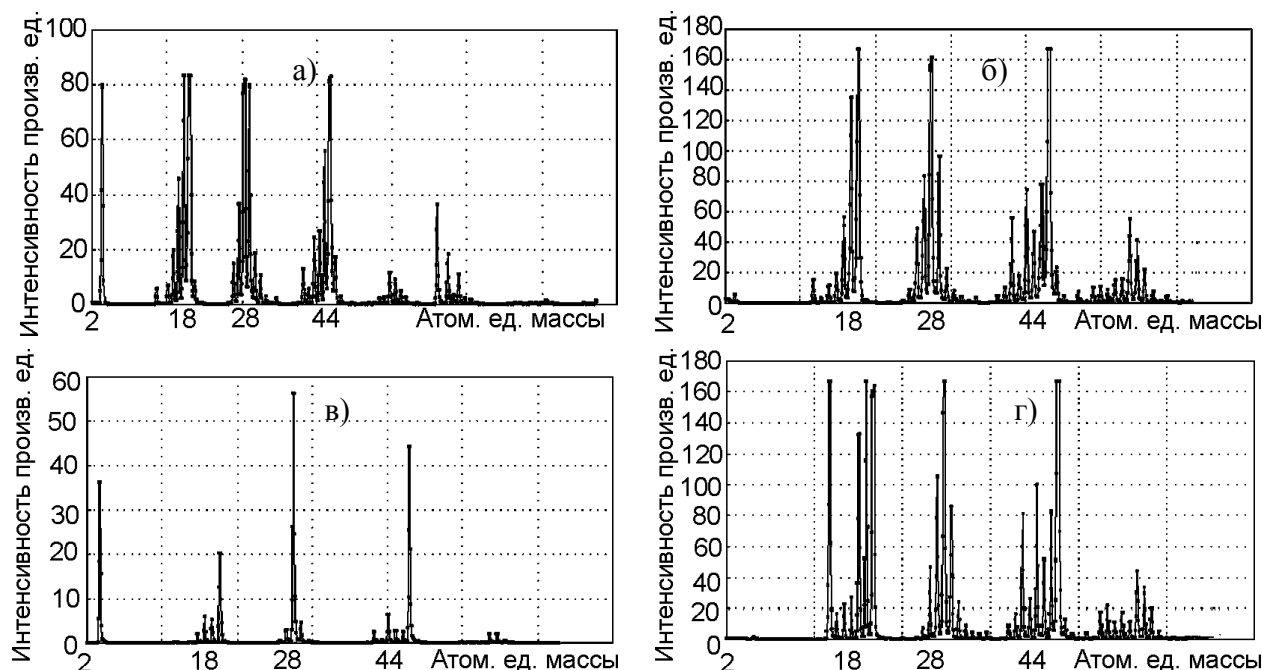


Рис. 3. Масс-спектры газовой выделении в вакууме образцов нержавеющей стали и TiN при $T = 800$ °С: исходных – (а) – SS, (в) – TiN) и после плазменной обработки в воздухе – (б) – SS, (г) – TiN).

газовыделения других примесей возрастали при этом примерно в два раза. Отметим также необычно высокий пик углерода (12 а.е.м., рис. 3г), наблюдавшийся при нагреве обработанного в плазме воздуха покрытия TiN. Кратковременный прогрев в вакууме при температуре 800 °С приводил к снижению газовыделения в вакууме до значений характерных для исходных образцов. Это свидетельствует о том, что пленка на поверхности нержавеющей стали достаточно тонкая и легко обезгаживается. По нашим оценкам ее толщина, для случая SS образцов после дозы облучения в плазме воздуха $\sim 3 \cdot 10^{21}$ см⁻² составляет всего 0,05 – 0,06 мкм. Тем не менее, сам факт поглощения пленкой значительных количеств газа, ставит под сомнение целесообразность процедуры чистки стенок камеры торсатрона Ураган-2М ВЧ разряда в атмосфере воздуха.

ВЫВОДЫ

При обработке поверхности покрытий из нитрида титана плазмой стационарных разрядов магнетронного типа в азоте и воздухе при температурах 500 – 1000 °С абсолютные величины коэффициентов распыления для обоих видов TiN-покрытий примерно в два-три раза ниже, чем для нержавеющей стали и слабо зависят от температуры. Скорость эрозии TiN покрытий, осажденных при более низких давлениях ($\sim 2 \cdot 10^{-3}$ Торр) существенно ниже, чем для покрытий напыленных при более высоких давлениях азота ($5 \cdot 10^{-3}$ Торр), что может быть обусловлено большей плотностью связанного в покрытии азота. Скорости эрозии (распыления) в воздушной плазме образцов TiN и нержавеющей стали более чем в два раза ниже значений эрозии для образцов, подвергнутых обработке азотной плазмой. Скорее всего это обусловлено химическим связыванием активных газов (кислорода, CO₂, H₂O) при плазменной обработке и их сорбцией из воздуха пленкой, образующейся на модифицированной поверхности. Отчасти это подтверждается результатами измерения газовыделения в вакууме, которые показывают рост примерно в два раза газовыделения облученных воздушной плазмой образцов по сравнению с необ-

лученными и быстрое прекращение газовыделения после кратковременного прогрева.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vasil'ev V.V., Vojtsenua V.S., Volkov E.D., et al. Reduction of the metal impurity flux to Uragan-3M torsatron plasma by the use of RF TiN-coated antennas//J. Nucl. Mater. – 1989. – Vol. 162-164. – P. 787-790.
2. Perry A.J., Treglio J.R., Tian A.F. Low-temperature deposition of titanium nitride//Surface and Coatings Technology. – 1995. – Vol. 76-77. – P. 815-820.
3. Андреев А.А., Шулаев В.М., Горбань В.Ф. и др. Получение сверхтвердых вакуумно-дуговых покрытий//Физическая инженерия поверхности. – 2006. – Т. 4, № 3-4. – С. 179-183.
4. Glazunov G.P., Bondarenko M.N., Konotopskiy A.L., et al. Erosion behavior of tungsten coatings in magnetron type discharges with hot cathode//Problems of Atomic Science and Technology. Series "Plasma Physics" (14). – 2008. – No. 6. – P. 107-109.
5. Glazunov G.P., Volkov E.D., Baron D.I., et al. Effect of low/high hydrogen recycling operation on palladium sputtering under steady state plasma impact//Physica Scripta. – 2003. – Vol. 103. – P. 89-92.
6. Salonen E., Nordlund K., Tarus J., et al. Suppression of carbon erosion by hydrogen shielding during high-flux hydrogen bombardment//Physical Review B. – 1999. – Vol. 60, No. 20. – P. 4005-4008.
7. Allain J.P., Rusic D.N. Measurement and modeling of solid phase lithium sputtering//Nuclear Fusion. – Vol. 42. – P. 202-210.
8. Glazunov G.P., Andreev A.A., Baron D.I., et al. Hydrogen saturation influence on erosion behavior of thin tungsten films under steady state nitrogen plasma impact//Problems of Atomic Science and Technology Series "Plasma Physics". – 2005. – Vol. 11, No. 2. – P. 107-109.
9. Глазунов Г.П., Андреев А.А., Барон Д.И., и др. Влияние способа нанесения вакуумно-дуговых TiN покрытий на их газовыделение в вакууме при высоких температурах//Физическая инженерия поверхности. – 2009. – Т. 7, № 4. – С. 341-346.
10. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. – 240 с.

11. Glazunov G.P., Volkov E.D., Janik-Czachor M., et al. The behaviour of TiN-coatings of the Uragan-3M torsatron shield under hydrogen plasma irradiation//J. of Technical Physics, Special Supplement. Warszawa. – 1999. – Vol. 40, No. 1. – P. 461-464.
- LITERATURA**
1. Vasil'ev V.V., Vojsenua V.S., Volkov E.D., et al. Reduction of the metal impurity flux to Uragan-3M torsatron plasma by the use of RF TiN-coated antennas//J. Nucl. Mater. – 1989. – Vol. 162-164. – P. 787-790.
 2. Perry A.J., Treglio J.R., Tian A.F. Low-temperature deposition of titanium nitride//Surface and Coatings Technology. – 1995. – Vol. 76-77. – P. 815-820.
 3. Andreev A.A., Shulaev V.M., Gorban' V.F. i dr. Poluchenie sverhtverdyh vakuumno-dugovyh pokrytij//Fizicheskaja inzhenerija poverhnosti. – 2006. – T. 4, № 3-4. – S. 179-183.
 4. Glazunov G.P., Bondarenko M.N., Konotopskiy A.L., et al. Erosion behavior of tungsten coatings in magnetron type discharges with hot cathode//Problems of Atomic Science and Technology. Series "Plasma Physics" (14). – 2008. – No. 6. – P. 107-109.
 5. Glazunov G.P., Volkov E.D., Baron D.I., et al. Effect of low/high hydrogen recycling operation on palladium sputtering under steady state plasma impact//Physica Scripta. – 2003. – Vol. 103. – P. 89-92.
 6. Salonen E., Nordlund K., Tarus J., et al. Suppression of carbon erosion by hydrogen shielding during high – flux hydrogen bombardment//Physical Review B. – 1999. – Vol. 60, No. 20. – P. 4005-4008.
 7. Allain J.P., Rusic D.N. Measurement and modeling of solid phase lithium sputtering//Nuclear Fusion. – Vol. 42. – P. 202-210.
 8. Glazunov G.P., Andreev A.A., Baron D.I., et al. Hydrogen saturation influence on erosion behavior of thin tungsten films under steady state nitrogen plasma impact//Problems of Atomic Science and Technology Series "Plasma Physics". – 2005. – Vol. 11, No. 2. – P. 107-109.
 9. Glazunov G.P., Andreev A.A., Baron D.I., i dr. Vlijanie sposoba nanesenija vakuumno-dugovyh TiN pokrytij na ih gazovydelenie v vakuume pri vysokih temperaturah//Fizicheskaja inzhenerija poverhnosti. – 2009. – T. 7, № 4. – S. 341-346.
 10. Andreev A.A., Sablev L.P., Shulaev V.M., Grigor'ev S.N. Vakuumno-dugovye ustrojstva i pokrytija. – Har'kov: NNC HFTI, 2005. – 240 s.
 11. Glazunov G.P., Volkov E.D., Janik-Czachor M., et al. The behaviour of TiN-coatings of the Uragan-3M torsatron shield under hydrogen plasma irradiation//J. of Technical Physics, Special Supplement. Warszawa. – 1999. – Vol. 40, No. 1. – P. 461-464.