

## ВЫСОКОПОРИСТЫЕ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВЫЕ ПОКРЫТИЯ ВОЛЬФРАМА: ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ЭРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА

Г.П. Глазунов, А.А. Андреев, Д.И. Барон, М.Н. Бондаренко,  
А.Л. Конотопский, И.М. Неклюдов, В.М. Шулаев

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»  
Украина*

Поступила в редакцию 23.06.2008

Разработана технология изготовления вакуумно-дуговым методом высокопористых наноструктурных W пленок с малым размером пор и исследовано их эрозионное поведение при воздействии стационарной, достаточно плотной низкотемпературной плазмы. Показано, что зависимость скорости эрозии от атомного номера рабочего газа хорошо согласуется с расчетными данными по уравнению для ионного распыления, а абсолютная величина скорости эрозии для высокопористых пленок W практически совпадает с таковой для массивных образцов W.

### ВВЕДЕНИЕ

Вольфрам – один из наиболее стойких к распылению материалов, который будет использоваться в диверторе строящегося в настоящее время международного токамака ИТЕР, будущих реакторах синтеза и атомных реакторах следующего поколения [1, 2]. Возможно также использование вольфрамовых покрытий для защиты от эрозии обращенных к плазме различных узлов и первой стенки термоядерного реактора (ТЯР) [3]. Суть проблемы заключается в том, что только материалы с низкой скоростью эрозии могут быть обращены к плазме для того, чтобы уменьшить ее загрязнение примесями. Поэтому скорости эрозии используемых покрытий должны быть не более, чем скорость распыления массивного вольфрама. В то же время желательно, чтобы эти материалы имели высокий коэффициент диффузии изотопов водорода. Это будет особенно важным для того, чтобы избежать накопления трития в ТЯР. Диффузию газов в металле можно существенно повысить, увеличив их пористость. При этом размерные эффекты могут играть существенную роль. Так, при малых размерах пор (менее 100 нм), коэффициент диффузии может возрастать до  $10^3 - 10^5$  раз, а в случае сообщающихся микропор лишь в  $10 - 10^2$  раз [4, 5]. Поэтому представлял интерес разработать технологию изготовления высокопористых W пленок с малым размером пор и

исследовать их эрозионное поведение при воздействии стационарной плазмы. При этом ставилась цель получить покрытия с высокой адгезией и высокой эрозионной стойкостью.

### МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

#### НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ

В качестве технологии изготовления W-покрытий использовали вакуумно-дуговой метод, позволяющий путем изменения потенциала подложки и давления рабочего газа получать мелкокристаллические (нанокристаллические) структуры с высокой пористостью [6, 7].

Исследования технологических процессов изготовления вольфрамовых покрытий разной толщины и плотности вакуумно-дуговым методом [8] проводились на установке “Булат-6” (рис. 1). Из общих физических закономерностей процессов вакуумно-дугового осаждения известно, что скорость осаждения покрытий при увеличении давления газа уменьшается. При этом однородность покрытий улучшается, благодаря рассеянию плазменного потока на газовой мишени. Энергия испаренных атомов металла уменьшается из-за их столкновений с частицами газа. Это способствует росту пористости, как и замуравывание частиц газа в покрытии. Но при увеличении пористости возможно снижение твердости покрытия и скорости осаждения.

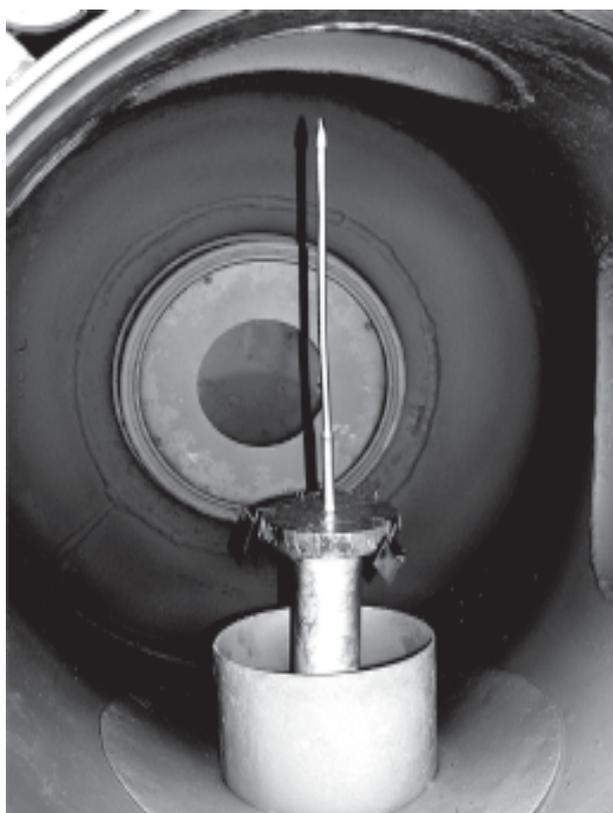


Рис. 1. Образец в камере установки “Булат-6” после нанесения W пленки.

Для того, чтобы обеспечить прочность вакуумно-дуговых (ВД) W покрытий, необходимо проводить процесс осаждения при ионной бомбардировке, которая приводит к повышению температуры покрытия, образованию однородной структуры, уменьшает внутреннее напряжение и, соответственно, хрупкость. Но такая бомбардировка ведет к снижению пористости из-за увеличения подвижности адсорбированных атомов и роста десорбции аргона. Из-за ионного распыления снижается также скорость осаждения. Оказалось, что скорость осаждения снижается на 5 – 7% при увеличении напряжения от 15 до 50 В. При напряжении 100 В она снижается более, чем в два раза, а при 200 В весь вольфрам распыляется бомбардирующими ионами аргона и вольфрама. В качестве оптимального для изготовления образцов с высокопористыми ВД W покрытиями было выбрано напряжение на подложке 50 В. Далее были проведены эксперименты по определению зависимости однородности покрытий по толщине от давления аргона. Подложками служили 99,98% чистоты Pd трубки диаметром 6 мм, толщиной 0,25 мм и длиной 200 мм. Во время осаж-

дения вольфрама на трубчатые образцы, последние вращали вокруг их оси. Эксперименты показали, что при осаждении в высоком вакууме, или при давлении аргона менее, чем 0,66 Па, плотность покрытий близка к теоретической (1 – 3% пористость). Плотность ВД W покрытий начинает существенно снижаться при давлениях выше 10 Па. Чтобы определить условия для изготовления высококачественных W покрытий, были проведены эксперименты по осаждению покрытий на разных расстояниях от катода: 100мм, 150мм, 200 мм, 300 мм, 350 мм и при тех же расстояниях, но для разных отрицательных потенциалов на подложке. Установлено, что однородность покрытий уменьшается при уменьшении расстояния между образцом и катодом. Отличие в толщине может составлять порядок величины на длине образца 200мм. Скорость осаждения уменьшается при увеличении расстояния от 250 мм до 300 мм и 350 мм, но при этом однородность покрытий улучшается. В итоге были выбраны следующие оптимальные характеристики режима для получения высокопористых W пленок: ток дугового разряда 170 А, потенциал на подложке 50 В, давление аргона 10,4 Па, расстояние между катодом и образцом 250 мм. В этом случае толщина покрытия достаточно однородна вдоль образца. Толщина покрытий измерялась двумя методами: взвешиванием образцов до и после осаждения покрытия и измерениями толщины покрытия на металлографическом шлифе. Уровень пористости оценивался по разнице между толщинами, измеренными разными методами, и составлял около 45%. Металлографические и электронно-микроскопические исследования также показывают наличие большого количества пор с размером меньше микрона в ВД пленках вольфрама (рис. 2).

Поскольку W покрытие наносилось на вращающиеся образцы, это могло отразиться на структуре покрытия и его пористости. Поэтому, для оптимизации характеристик пористости, были проведены исследования влияния скорости вращения на пористость W пленок. Оказалось, что при низких скоростях вращения (несколько оборотов в минуту), при действии потока металлической плазмы слой

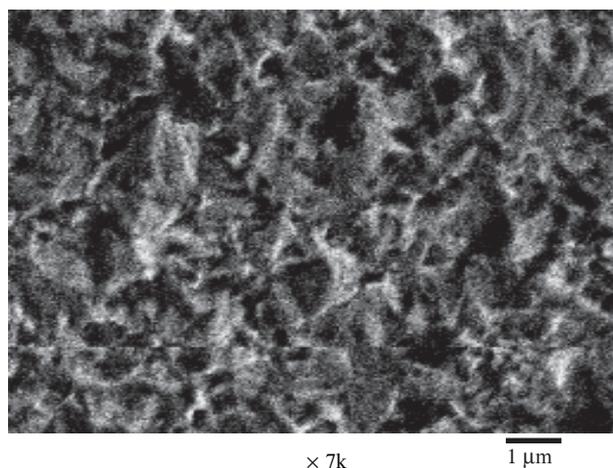


Рис. 2. Морфология поверхности 15 μ W пленки, нанесенной при давлении аргона 10,4 Па.

покрытия наносится в условиях ограниченного потока аргона к поверхности и при высоких температурах, что снижает пористость. С ростом скорости вращения (8 – 10 об/мин) слой, осажденный под плазменным потоком становится тоньше, а поток аргона тот же, поэтому пористость покрытия растет. Установлено также, что осажденные на вращающийся образец вакуумно-дуговые покрытия стратифицированы, благодаря прерывистому характеру процесса осаждения при вращении.

### ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ ЭРОЗИИ

Изготовленные указанным выше способом образцы с пористым (45% пористость) покрытием вольфрама толщиной 10 – 18 мкм размещались в вакуумной камере установки ДСМ-1 [9] для исследования процессов эрозии при воздействии плазменного потока. Для сравнения испытывались также образцы массивного вольфрама, представляющие собой стержни, изготовленные методом порошковой металлургии (пористость около 3%). Исследования проводились при воздействии стационарной плазмы разрядов магнетронного типа в стабилитронном режиме в среде газов: азота, аргона, гелия, водорода. Схема эксперимента ясна из рис. 3. Магнитное поле в зоне разряда ~0,05 Т; рабочее давление газа 0,2 Па. Напряжение на катоду для различных газов составляло -0,4 кВ – 1кВ, а значение разрядного тока изменялось от 60 мА до 160 мА, при этом температура образца повышалась от 800 °С до 1000 °С. Дозы облучения составляли 10<sup>18</sup> – 10<sup>19</sup> ион/см<sup>2</sup>. Коэффициент эрозии измерялся методом взвешивания об-

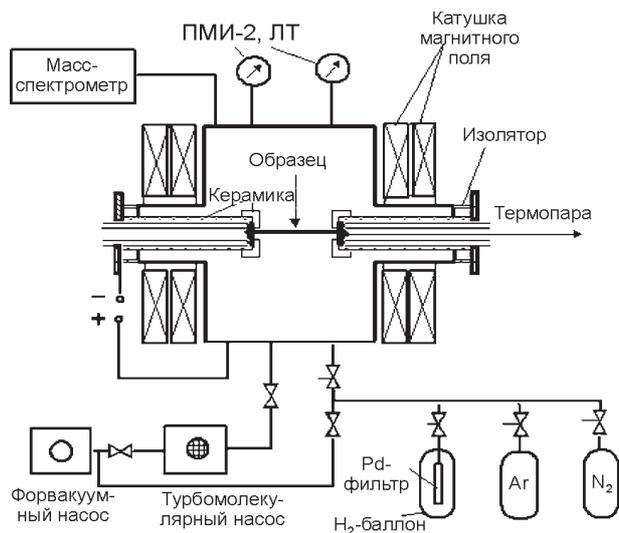


Рис. 3. Схема экспериментальной установки ДСМ-1 при работе с разрядами магнетронного типа.

разцов до и после облучения, подробно описанным в [10]. Погрешность метода ~30% и определялась, в основном, нестабильностью тока на начальной стадии разряда. Температура образца во время облучения плазмой измерялась при помощи термопары, размещенной внутри трубчатого образца. Перед измерениями скорости эрозии измерялись вольт-амперные характеристики разрядов (рис. 4) и, при помощи зонда Ленгмюра, характеристики плазмы на периферии разряда.

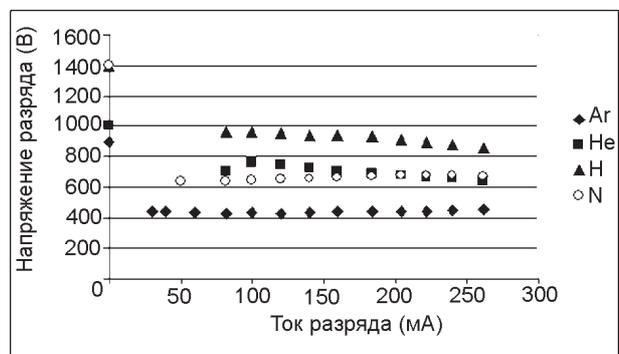


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики разрядов магнетронного типа в стабилитронном режиме.

Электронная температура и плотность определялись по уравнениям [11]:

$$T_e = (e/k)(1/\text{tg}\psi); \quad n_e = 4I_{e0}/eS(8kT_e/\pi m_e)^{1/2},$$

где  $e$  – заряд электрона,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\psi$  – угол наклона прямолинейного участка зависимости тока зонда от напряжения (рис. 5),  $I_{e0}$  – электронный ток зонда при плазменном потенциале,  $S$  – площадь поверхности зонда,  $m_e$  – масса электрона. Полученные данные представлены в табл. 1.

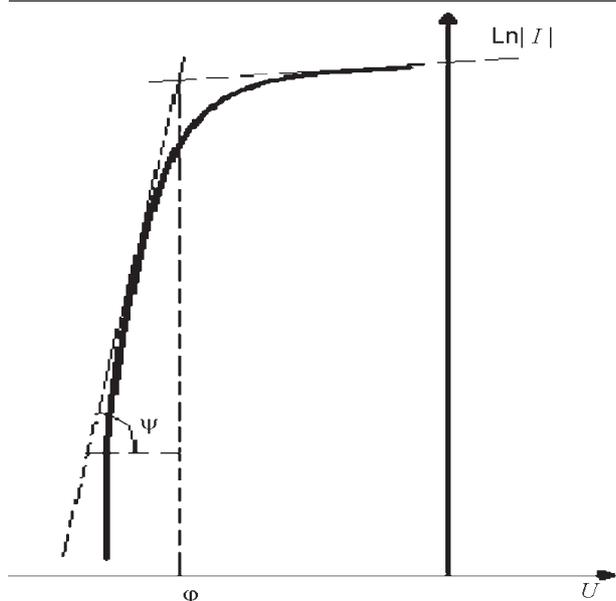


Рис. 5. Зависимость тока зонда Ленгмюра от напряжения.

Таблица 1

Плазменные характеристики разрядов в азоте в случае использования в качестве катода массивного вольфрама/пористого W покрытия

Разрядные напряжения и токи		Плотность, температура и плазменный потенциал		
$U$ , кэВ	$I$ , мА	$n_e \cdot 10^9$ , част./см <sup>3</sup>	$T_e \cdot 10^4$ , К	$\phi$ , В
0,65/0,7	70/60	1,1/1,22	0,32/0,56	-40/-25
0,65/0,7	90/90	1,3/2,11	0,32/0,26	-40/-25
0,65/0,7	110/110	1,5/4,45	0,37/0,29	-30/10
0,65/0,7	130/130	2,3/4,69	0,32/0,5	-40/30
0,65/0,7	150/150	2,2/4,97	0,28/0,59	-40/55

Здесь  $U$  – напряжение разряда,  $I$  – разрядный ток,  $T_e$  и  $n_e$  – электронная температура и плотность,  $\phi$  – потенциал плазмы.

Сравнение плазменных характеристик показывает существенное повышение электронной плотности и температуры в случае использования в качестве катода высокопористых покрытий, что связано, скорее всего, с развитием поверхности и ростом тока эмиссии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений зависимости скорости эрозии от тока разряда показаны на рис. 6.

Видно, что скорость эрозии как высокопористых покрытий, так и массивного вольфрама линейно возрастает с ростом тока ионов из плазмы на катод. Абсолютная величина

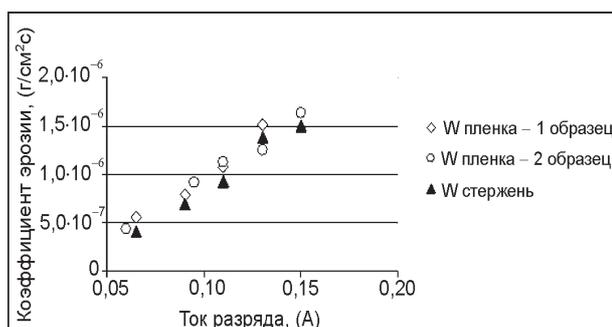


Рис. 6. Зависимость скорости эрозии от тока плазменного разряда.

скорости эрозии пористых покрытий практически совпадает с такой для массивного, плотного вольфрама. Это несколько неожиданный результат, так как в случае высокопористой поверхности ионы могут попадать на облучаемую поверхность под разными, в том числе большими углами. В последнем случае коэффициент распыления может возрастать в несколько раз по сравнению с нормальным падением. По-видимому, в нашем случае играют существенную роль процессы переосаждения распыленных атомов на близлежащие поверхности пор. Кроме того, мелкокристаллическая структура и высокая пористость обеспечивают эффективные стоки дефектов, в результате чего повышается прочность пористых покрытий. Заметим, что многократное термоциклирование от комнатной температуры до 1000 °С не приводило к разрушению пленок, несмотря на большую разницу в коэффициентах термического расширения пленки и подложки.

Если те же результаты по эрозии ВД W пленок представить в виде температурной зависимости коэффициента распыления (рис. 7), то будет очевидно, что в исследованном диапазоне температур один налетающий ион распыляет практически одинаковое количество

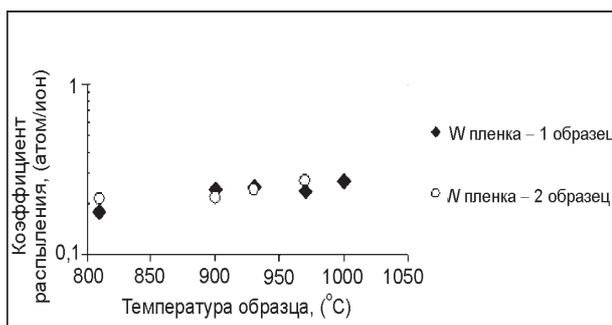


Рис. 7. Зависимость коэффициента распыления ВД пленок вольфрама от температуры образца.

атомов материала катода. Это хорошо согласуется с литературными данными по распылению вольфрама ионными пучками [12] и объясняется тем, что распыление металлов начинает сильно зависеть от температуры лишь при температурах, близких к температуре плавления.

Что касается зависимости скорости эрозии от массы ионов (рис. 8), то для тяжелых ионов азота, аргона она хорошо согласуется с расчетной кривой по формуле [12]:

$$\alpha = a(Z_1 Z_2) m_1 m_2 / (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{0.5} (m_1 + m_2),$$

где  $a = 0,033$ , константа;  $Z_1$  и  $Z_2$  – атомный номер ионов газа и W-мишени;  $m_1$  и  $m_2$  – соответствующие атомные массы. Заметное отклонение от расчетной кривой в случае облучения легкими ионами водорода и гелия объясняется наличием потока атомов более тяжелых примесей с катода, особенно в начальной стадии разряда.

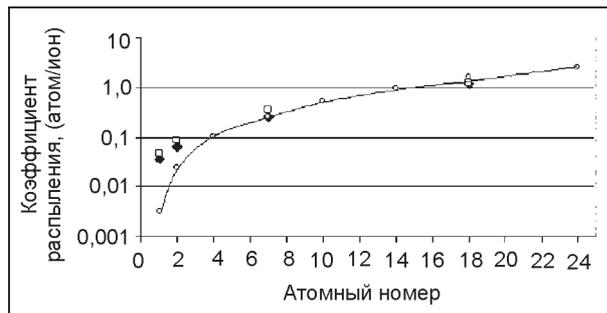


Рис. 8. Зависимость коэффициента эрозии  $W$  от атомного номера налетающих ионов. Кривая – расчет по формуле [12]:  $\alpha = a(Z_1 Z_2) m_1 m_2 / (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{0.5} (m_1 + m_2)$ .

В заключение, отметим, что предварительные исследования водородопроницаемости пористых ВД покрытий вольфрама [13] показали существенный, в несколько раз, рост скорости проникновения водорода по сравнению с плотными W пленками. Ранее [14] аналогичный эффект наблюдался для вакуумно-дуговых конденсатов Мо, осажденных при повышенном давлении рабочего газа и объяснялся наличием большого количества мелких ( $10^{-5} - 10^{-6}$  см) сообщающихся пор (нанопор).

## ВЫВОДЫ

Для получения вакуумно-дуговых высокопористых (пористость до 50%) покрытий вольфрама с высокой адгезией и стойкостью к

термоциклированию необходимо процесс осаждения вести при давлении рабочего газа выше 10 Па, умеренном ионном облучении (потенциал на подложке – 50 В) и достаточно быстром вращении образца (8 – 10 об/мин).

Скорость эрозии  $W$  высокопористых покрытий практически не отличается от скорости эрозии массивного вольфрама, а зависимость скорости эрозии от атомного номера рабочего газа хорошо согласуется с расчетными данными по уравнению для коэффициента распыления ионами различных масс. Такие покрытия имеют высокую механическую прочность и радиационную стойкость, стойкость при термоциклировании и высокую водородопроницаемость, что позволяет рекомендовать их для использования в качестве защитных в плазменных установках.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Causey R.A., Venhaus T.J. The use of tungsten in fusion reactors: a review of the hydrogen retention and migration properties//Physica Scripta. – 2001. – Т. 94. – Р. 5.
2. Federici G., Scinner C.H., Brooks J.N. et al. Plasma-material interactions in current tokamaks and their implications for next step fusion reactor// Nuclear Fusion. – 2001. – Vol. 41(12R). – Р. 1967-2137.
3. Taniguchi M., Sato K., Ezato K. et al. Disruption tests on repaired tungsten by CVD coating//J. Nuclear Mater. – 2002. – Vol. 307-311. – Р. 719-722.
4. Гегузин Я.Е. Макроскопические дефекты в металлах. – М.: Metallurgizdat, 1962. – 262 с.
5. Палатник Л.С., Черемской П.Г., Фукс М.Я. Поры в пленках. – М.: Энергоиздат, 1982. – 216 с.
6. Glazunov G.P., Andreev A.A., Baron D.I., Bondarenko M.N., Causey R.A., Hassanein A.M., Konotopskiy A.L., Patokin A.P., Neklyudov I.M., Rybal'chenko N.D., Tarasov I.K., Volkov E.D. Pd-W Bimetallic Systems: Erosion Behavior and Hydrogen Permeability//Problems of Atomic Science and Technology. Series "Plasma Physics". – 2006, No. 6 (12). – Р. 77-79.
7. Глазунов Г.П., Андреев А.А., Шулаев, В.М. и др. Вакуумно-дуговые высокопористые покрытия из вольфрама//Харьковская нанотехнологическая асамблея. Том 1. Вакуумные нанотехнологии и оборудование/Под ред. И.М. Неклюдова, В.М. Шулаева. – Харьков, ННЦ ХФТИ. – 2006. – С. 187-191.

8. Аксенов И.И., и др. Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме (способ конденсации с ионной бомбардировкой)//УФЖ. – 1979. – Т. 24, № 24. – С. 515-525.
9. Глазунов Г.П., Андреев А.А., Барон Д.И., Волков С.Д., Китаевський К.М., Конотопський А.Л., Лапшин В.І., Неклюдов І.М., Патокін О.П. Воднева проникність та ерозія біметалевих систем W-Pd//Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2004. – № 6. – С. 19-27.
10. Glazunov G.P., Volkov E.D., Baron D.I., Dolguy A.P., Konotopskiy A.L., Hassanein A. Effect of low/high hydrogen recycling operation on palladium sputtering under steady state plasma impact//Physica Scripta. –2003.–Т. 103.–Р. 89-92.
11. The Characteristics of Electrical Discharges in Magnetic Field./Ed. by A. Guitrie. R. Wakerling. N.Y. – 1949.
12. Yamamura Y. and Tawara H. Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monoatomic solids at normal incidence.–NIFS-DATA-23, Nagoya, Japan, 1995. – 114 p.
13. Glazunov G.P., Andreev A.A., Baron D.I., Causey R.A., Hassanein A.M., Konotopskiy A.L., Patokin A.P. Hydrogen permeation through VPD and CVD tungsten films on palladium// Problems of Atomic Science and Technology. Series “Plasma Physics”. – 2007. – Т. 1 (13). – Р. 40-42.
14. Глазунов Г.П. Исследование влияния тонких металлических пленок на водородопроницаемость палладиевых мембран при низких давлениях//Сб.: Вопросы атомной науки и техники. Серия: вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (Харьков) – 1995. – Вып. 1 (1). – С. 72-80.

**ВИСОКОПОРИСТІ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВІ  
ПОКРИТТЯ ВОЛЬФРАМУ:  
ТЕХНОЛОГІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА  
ЕРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ**

**Г.П. Глазунов, А.А. Андреев, Д.І. Барон,  
М.Н. Бондаренко О.Л. Конотопській,  
І.М. Неклюдов, В.М. Шулаєв**

Розроблена технологія виготовлення вакуумно-дуговим методом високопористих, наноструктурних W плівок з малим розміром пір і досліджена їх ерозійна поведінка при дії стаціонарної, достатньо щільної низькотемпературної плазми. Показано, що залежність швидкості ерозії від атомного номера робочого газу добре узгоджується з розрахунковими даними по рівнянню для іонного розпилювання, а абсолютна величина швидкості ерозії для високопористих плівок W практично співпадає з такою для масивних зразків W.

**HIGH POROUS PLASMA-ARC TUNGSTEN  
COATING: PRODUCTION TECHNOLOGY  
AND EROSION PROPERTIES**

**G.P. Glazunov, A.A. Andreev, D.I. Baron,  
M.N. Bondarenko, A.L. Konotopskiy,  
I.M. Neklyudov, V.M. Shulaev**

The technology has been developed for high porous nanostructure W films production with vacuum-arc method. Erosion behavior of such coatings was studied under impact of steady state, dense enough low temperature plasma. It has been shown that the erosion rate dependences on working gas atomic number are in a good agreement with the calculated data for ion sputtering, and the absolute values of erosion rate for high porous W films agree closely with the one for bulk tungsten.