

ВМинистерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт – Физико-технический
Направление подготовки – Физика конденсированного состояния
Кафедра общей физики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Водородопроницаемость покрытий нитрида титана, полученных методом вакуумно-дугового осаждения.

УДК538.9

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ41	Чжан Ле		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Никитенков Н.Н.	д.ф.-м.н., с.н.с.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Верховская Марина Витальевна	к.ф.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Федорчук Юрий Митрофанович	д.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав.кафедрой ОФ	Лидер А.М.	К.Ф.-м.н., доцент		

Томск – 2016 г.

Результаты обучения

Код результата	Результат обучения (Выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Общекультурные (универсальные) компетенции</i>		
P1	Понимает необходимость самостоятельного обучения и повышения квалификации в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-7), критерий 5 АИОР
P2	Проявляет способность эффективно работать самостоятельно в качестве члена команды по междисциплинарной тематике, быть лидером в команде, консультировать по вопросам проектирования научных исследований, а также быть готовым к педагогической деятельности.	Требования ФГОС (ОК-6, ПК-11), критерий 5 АИОР
P3	Умеет находить зарубежных и отечественных партнеров, владеет иностранным языком, позволяющим работать с зарубежными партнерами с учетом культурных, языковых и социально-экономических условий.	Требования ФГОС (ОК-2, ОК-4), критерий 5 АИОР
P4	Проявляет понимание используемых методов, области их применения, вопросов безопасности и здравоохранения, юридических аспектов, ответственности за профессиональную деятельность и ее влияния на окружающую среду.	Требования ФГОС (ОК-3), критерий 5 АИОР
P5	Следует кодексу профессиональной этики, ответственности и нормам научно-исследовательской деятельности.	Требования ФГОС (ОК-5), критерий 5 АИОР
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P6	Проявляет глубокие естественнонаучные, математические профессиональные знания в проведении научных исследований в перспективных областях профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-1, ПК-1), критерий 5 АИОР
P7	Принимает участие в фундаментальных исследованиях и проектах в области физики низких температур, конденсированного состояния и материаловедения, а также в	Требования ФГОС (ПК-2), критерий 5 АИОР

	модернизации современных и создании новых методов изучения механических, электрических, магнитных и тепловых свойств твердых, жидких и газообразных веществ.	
P8	Способен обрабатывать, анализировать и обобщать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в профессиональной деятельности, осуществлять презентацию научной деятельности.	Требования ФГОС (ПК-4), критерий 5 АИОР
P9	Способен применять полученные знания для решения нечетко определенных задач, в нестандартных ситуациях, использует творческий подход для разработки новых оригинальных идей и методов исследования в области физики конденсированного состояния, низких температур и сжижения природного газа.	Требования ФГОС (ПК-3), критерий 5 АИОР
P10	Способен планировать проведение аналитических имитационных исследований по профессиональной деятельности с применением современных достижений науки и техники, передового отечественного и зарубежного опыта в области научных исследований, умеет критически оценивать полученные теоретические и экспериментальные данные и делает выводы, знает правовые основы в области интеллектуальной собственности.	Требования ФГОС (ОК-4, ПК-6, ПК-7, ПК-8, ПК-9), критерий 5 АИОР
P11	Умеет интегрировать знания в различных и смежных областях научных исследований и решает задачи, требующие абстрактного и креативного мышления и оригинальности в разработке концептуальных аспектов проектов научных исследований.	Требования ФГОС (ОК-5, ПК-10), критерий 5 АИОР

Министерство образования и науки Российской Федерации
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт – Физико-технический
 Направление подготовки – Физика конденсированного состояния
 Кафедра общей физики

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой _____ Лидер А.М.
 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ41	Чжан Ле

Тема работы:

Водородопроницаемость покрытий нитрида титана, полученных методом вакуумно-дугового осаждения
Утверждена приказом директора (дата, номер)

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	1. Установка для пучковой обработки и вакуумно-дугового напыления «Радуга-спектр» 2. Циркониевого сплава Zr1%Nb
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	1. Общие сведения о взаимодействии водорода с цирконием (литературный обзор) 2. Методы формирования защитных покрытий (литературный обзор) 3. Изменение водородопроницаемости покрытий нитрида титана различной толщины и стехиометрии 4. Формирование покрытий Ti-TiN методами вакуумно-дугового осаждения 5. Водородопроницаемость покрытий Ti-TiN 6. Финансовый менеджмент ресурсоэффективность и ресурсосбережение 7. Социальная ответственность
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
4. Финансовый менеджмент,	Верховская Марина Витальевна

ресурсоэффективность и ресурсосбережение	
5. Социальная ответственность	Федорчук Юрий Митрофанович
Раздел на иностранном языке (Приложение А)	
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
Литературный обзор	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Никитенков Н.Н.	д.ф.-м.н., с.н.с.		05.09.15

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ41	Чжан Ле		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСООБЪЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ41	Чжан Ле

Институт	ФТИ	Кафедра	КОФ
Уровень образования	Магистр	Направление/ специальность	Физика конденсированного состояния

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Планирование процесса управления НИИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок
2. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Диаграмма Ганта

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Верховская Марина Витальевна	к.ф.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ41	Чжан Ле		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
0БМ41	Чжан Ле

Институт	ФТИ	Кафедра	КОФ
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	Физика конденсированного состояния вещества

Тема дипломной работы: Водородопроницаемость покрытий нитрида титана, полученных методом вакуумно-дугового осаждения.

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Целью данной работы является исследование водородопроницаемости покрытий нитрида титана, полученных методом вакуумно-дугового осаждения.
2. Описание рабочего места на предмет возникновения:
 - а) вредных проявлений факторов производственной среды (производственный шум, микроклимат, освещенность)
 - б) опасных проявлений факторов производственной среды (электрической, пожарной природы)

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:
 - а) физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой;
 - б) действие фактора на организм человека;
 - в) приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ);
 - г) предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства)
2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой произведённой среды в следующей последовательности
 - а) механические опасности (источники, средства защиты);
 - б) термические опасности (источники, средства защиты);
 - в) электробезопасность
 - г) пожаробезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения)
3. Охрана окружающей среды:
 - а) анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы);
 - б) анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы);
 - в) анализ воздействия объекта на литосферу (отходы);
4. Защита в чрезвычайных ситуациях:
 - а) перечень возможных ЧС на объекте;
 - б) выбор наиболее типичной ЧС;
 - в) разработка превентивных мер по предупреждению ЧС;
 - г) разработка мер по повышению устойчивости объекта к данной ЧС;
 - д) разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий
5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:
 - а) специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового

законодательства;
б) организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны
Перечень графического материала:
1) Схема размещения светильников в помещении
2) План эвакуации рабочих помещений

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Федорчук Юрий Митрофанович	д.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ41	Чжан Ле		

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт – Физико-технический
Направление подготовки – Физика конденсированного состояния
Уровень образования – Магистр
Кафедра – Общей физики
Период выполнения – (осенний / весенний семестр 2014/2016 учебного года)

Форма представления работы:

Водородопроницаемость покрытий нитрида титана, полученных методом вакуумно-дугового осаждения.

магистерская диссертация

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	11.06.2014
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
28.02.16.	1. Литературный обзор	20
15.03.16	2. Методика эксперимента	20
30.03.16	3. Результаты и их обсуждение	20
15.04.16	4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	15
30.04.16	5. Социальная ответственность	15
15.05.16	6. Раздел, выполненный на иностранном языке	10

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Никитенков Н.Н.	д.ф.-м.н., с.н.с		

СОГЛАСОВАНО:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Общей физики	Лидер А.М.	к.ф.-м.н, доцент		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 104с., 29рис., 10табл., 28 источников, 2 приложения.

Ключевые слова: покрытия нитрида титана, водородопроницаемость, циркониевые сплавы, вакуумно-дуговое осаждение.

Объектом исследования водородопроницаемость покрытий нитрида титана, полученных методом вакуумно-дугового осаждения.

Цель работы – Исследование водородопроницаемости сплава Zr-1%Nb после ионно-иммерсионной имплантации титана и нанесения покрытий TiN на имплантированный титаном сплав Zr-1%Nb.

В процессе исследования проводился обзор литературы, нанесение покрытий TiN и Ti+TiN методами вакуумно-дугового осаждения, измерение элементного состава, структуры, топографии поверхности, водородопроницаемости. В результате исследования разработан режим нанесения покрытия нитрида титана методом вакуумно-дугового осаждения, приводящий к снижению размера и количества микрокапели. Экспериментально определены зависимости скорости сорбции водорода от времени насыщения. Водородопроницаемость покрытия Ti+TiN на циркониевом сплаве Zr-1%Nb остается на уровне водородопроницаемости покрытия TiN.

Покрyтия Ti+TiN, могут быть использованы в качестве защитных покрытий от проникновения водорода. В будущем планируется провести эксперименты на исследования свойств покрытий TiN.

Оглавление

Введение	13
1. Литературный обзор	15
1.1. Взаимодействие водорода с циркониевыми сплавами Zr1%Nb	15
1.2. Методы получения тонких пленок	17
2. Приборы и методы исследования, использованные в работе	25
2.1. Состав и характеристики установки «Радуга-спектр»	26
2.2. Автоматизированный комплекс «Gas Reaction Controller»	28
2.3. Прибор для измерения адгезионной прочности покрытий Micro Scratch Tester MST-S-AX-0000	30
2.4. Атомно-силовой микроскоп (АСМ), совмещенный с Романовским спектрометром (остановка “Centaur U HR”)	32
2.5. Оптический спектрометр высокочастотного тлеющего разряда	35
2.5.1. Оптическая спектрометрия высокочастотного тлеющего разряда	35
2.5.2. Спектрометр высокочастотного тлеющего разряда Profiler2	35
3. Экспериментальная часть	39
3.1. Подготовка образцов и методы исследования	39
3.2. Результаты и их обсуждение	40
3.2.1. Свойства образцов после ионно-иммерсионной имплантации	40
3.2.2. Свойства приповерхностного слоя после нанесения TiN на не имплантированные образцы	47
3.2.3. Свойства образцов после ионно-иммерсионной имплантации и нанесения покрытий	56
3.3. Основные результаты и выводы	61
3.3.1. Обобщение результатов, полученных в разделе 3.2.	61
3.3.2. Описание основных результатов	66
Вывод	68
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	69
4.1. Планирование управления научно-техническим проектом	69
4.2. Бюджет научного исследования	70
4.2.1. Основная заработная плата	70
4.2.2. Дополнительная заработная плата	71
4.2.3. Отчисления на социальные нужды	71
4.3. Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты	74
5. Социальная ответственность	77
5.1. Описание рабочего места	77
5.2. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды	77
5.2.1. Производственный шум	77
5.2.2. Микроклимат	78
5.2.3. Расчет искусственной освещенности	79
5.3. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды	82

5.3.1.Электробезопасность	82
5.3.2.Пожаровзрывобезопасность	84
5.4.Защита в чрезвычайных ситуациях	86
5.5.Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	87
5.6.Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	88
Заключение.....	90
Список литературы.....	91
Приложение А.....	94
Приложение В.....	104

Введение

Ионно-плазменное распыление материалов (а соответственно и напыление) широко применяется для модификации материалов и улучшения их технических характеристик. Плазма используется как источник ионов, бомбардирующих мишень. В ряде электрофизических установок обработка материалов проводится с помощью плазмы тлеющего разряда, зажигаемого в вакуумной камере при напряжениях от 0,5 до 10 кВ и токе до нескольких ампер. Важно, чтобы распыляемый материал (мишень) находился под отрицательным потенциалом, что дает возможность бомбардировать поверхность ионами. В качестве рабочих газов используется инертные газы (чаще аргон). Ионная обработка обладает хорошими качественными показателями, но имеет особенности, присущие всем газоразрядным системам.

Методика модификации поверхностного слоя материала с помощью пучка заряженных частиц и потока плазмы широко разрабатывались в прежние годы и является одно из ведущих направлений в области науки и техники. Применения методов ионно-лучевых и ионно-плазменных в настоящий период развиваются не только в области научного исследования, но и в сфере практического применения [1, 2].

Среди этих методов модификации поверхностей материалов широко используются способ плазменного осаждения покрытий на основе сплошной вакуумной дуги. Чтобы решить проблему появления ухудшения свойств полученного покрытия из-за влияния микрокапельной фракции в потоке вакуумно-дуговой плазмы, был разработан ряд модификаций плазменного фильтра, обеспечивающего высокоэффективную очистку плазмы от микрочастиц [3, 4].

Технологические изменения развития методов ионно-лучевой его практические применения металлов и сплавов определяются, первым делом,

обработкой структурно простых, высокомошных и с длительным сроком службы источника ионов. Для того чтобы получить пучки ионов металла используют, в большинстве случаев, плазму импульсно-периодического вакуумно-дугового разряда [5].

Известно, что качество плёнок, получаемых при таком методе, определяется различными параметрами: ток дуги, давление в камере, потенциал смещения, температура подложки, и так далее. Наиболее эффективный параметр – потенциал смещения, ускоряющий ионы плазмы до высоких энергий, что приводит к бомбардировке поверхности подложки и повышению ее температуры, что в свою очередь оказывает влияние на механические свойства.

Таким образом, целью настоящей диссертации является исследование влияния импульсного потенциала смещения на свойствах покрытий нитрида титана, полученных вакуумно-дуговым методом с использованием плазменного фильтра.

1. Литературный обзор

1.1. Взаимодействие водорода с циркониевыми сплавами Zr1%Nb

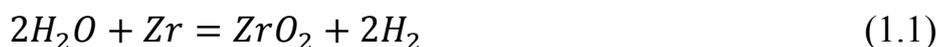
Исследование систем металл-водород имеет ряд специфических особенностей, связанных с характером взаимодействия атомов водорода с металлами. Эти особенности связаны с высокой подвижностью водорода в металлах и его высокой реакционной способностью – возможностью образования сложных комплексов, в которые входят вакансии, примесные атомы, а также собственные междоузельные атомы металла. В процессе механического, термического, радиационного, или электромагнитного воздействия проявляются особенности в изменении содержания водорода, дефектов и примесных атомов [6, 7].

Водород в металлах находится в различных состояниях: в растворенном состоянии, в виде гидридов, также может захватываться дефектами или входить в состав гидроокиси $Me(OH)_n$ или воды, адсорбированной поверхностью. При обычных условиях поверхность металлов покрыта полимолекулярным слоем адсорбированной влаги. Сила сцепления воды с металлом особенно велика в микротрещинах, где вода удерживается за счет вандерваальсовской силы. В образцах с развитой поверхностью концентрация водорода увеличивается на 1-3 порядка в сравнении с компактными образцами, при том, что некоторые металлы (титан, цирконий и др.) практически не образуют соединения $Me(OH)_n$.

Водород в металлах, в том числе и в цирконии, ионизируется и диффундирует в виде протонов. Даже под влиянием сравнительно слабого постоянного электрического поля атомы водорода перемещаются в металле в сторону катода [8]. Так как размеры протонов гораздо меньше размеров атомов, диффузия водорода в металлах осуществляется чрезвычайно быстро. Необходимо отметить, что объемная диффузия играет основную роль в процессах диффузии водорода в металлах.

При попадании водорода вглубь металла, происходит его ионизация под влиянием потенциального поля металла. Ионизация водорода может иметь различный характер: с образованием положительно заряженного иона (протона), либо отрицательно заряженного иона H^- . В первом случае атом водорода ионизируется до протона, который проникает в решетку металла, не нарушая ее структуры, причем тип решетки и металлические свойства конденсированного тела сохраняются [9]. Во втором случае образуется химическое соединение с ионным типом связи, которое обладает отличной от металла решеткой, и при этом, металлические свойства не сохраняются.

При эксплуатации в ядерных реакторах, под действием высокой температуры и давления, происходит облучение, окисление и наводороживание циркониевых сплавов. Водород, может образовываться в результате радиолиза теплоносителя, находиться в растворенном виде в теплоносителе реакторов, работающих под давлением, содержаться в топливных таблетках [10]. Также водород может образовываться при взаимодействии паров воды с цирконием в результате экзотермической реакции:



Водород может выбрасываться в виде газа в атмосферу, либо поглощаться цирконием в атомарном виде ($H_2 = 2H$), вызывая охрупчивание материала.

Водородное охрупчивание циркониевых сплавов является одним из наиболее важных вопросов безопасности эксплуатации легководных ядерных реакторов типа ВВЭР. Охрупчивание материала является главной причиной механической деградации оболочек твэлов. Поведение водорода в процессе окисления оболочек твэлов является важным вопросом, поскольку образовавшийся водород приводит к риску взрыва, в то время как поглощенный водород ухудшает механические свойства циркониевых твэлов. Охрупчивание циркониевых сплавов происходит в результате окисления и сопровождающего поглощения водорода. На поверхности оболочек твэлов

образуется оксидная пленка, которая может разрушаться под действием температуры, механического воздействия частиц теплоносителя, а также продуктов коррозии.

В российских ядерных реакторах используются циркониевые сплавы Э-110 и Э-635, в зарубежных – циркалой (M5, Zircaloy-4 и др.). Преждевременное разрушение оксидной пленки может быть вызвано в результате проникновения водорода в процессе изготовления конструкционных деталей из циркониевых сплавов. На высокотемпературное разрушение оксидной пленки могут также влиять примеси Ca, Mg, Al, Nb и F [11, 12].

1.2. Методы получения тонких пленок

Тонкая пленка – это слой веществ, который обладает целым рядом отличительных свойств представленной атомно-кристаллической структуры, электрических, магнитных и иных физических свойств. Именно поэтому тонкие пленки, а в особенности их наноструктурированные разновидности, играют заметную роль в современной технике. Их значимость в научно-техническом прогрессе уже давно доказана во всем мире. На сегодняшний день рассматриваемые пленки применяются, например, в сверхпроводниковых приборах, в качестве защитных покрытий при преобразовании солнечной энергии в электрическую, в функциональной и интегральной нано- и микроэлектронике, в медицине, компьютерной технике, сельском хозяйстве, фармакологии и т.п. [13].

По-другому можно представить тонкие пленки, как особый вид состояния конденсированных веществ. Последнее во многом связано со спецификой самого процесса их получения. Причем процессы их получения очень разнообразны. Тонкие пленки могут получать конденсацией атомных или молекулярных потоков вещества на поверхности, включением отдельных ионов в тонкий приповерхностный слой, лазерной абляцией, химическим вакуумным осаждением, и др.

К химическим вакуумным методам получения тонких пленок можно отнести: реактивное катодное распыление, газофазную МОС-гидридную и жидкофазную эпитаксию.

Реактивное катодное распыление отличается тем, что весь процесс происходит благодаря тлеющему разряду смеси инертного и активного газов. Благодаря чему частицы распыленного катода способны химически взаимодействовать с активным газом или образовывать с ним твердое соединение, что позволит новому веществу попасть в основу. Основная трудностью такого метода из-за точного дозирования активного газа, который подается в вакуумную камеру.

Газофазной МОС-гидридной эпитаксией с применением металлоорганических соединений (МОСГЭ) называется метод, при котором в эпитаксиальном реакторе создается высокотемпературная среда или зона. В данную среду поступает газовая смесь, которая содержит разлагаемое соединение. Однако высокая токсичность исходных используемых соединений и сложность химических процессов могут привести к появлению слоя GaAs, что в свою очередь может усложнить условия образования тонкой пленки с нужными свойствами.

Процесс жидкофазной эпитаксии проводится в атмосфере азота и водорода или в вакууме. Как правило, данный метод применяют, если хотят получить многослойные полупроводниковые соединения, такие как GaAs, CdSnP₂.

Наряду с этим, следует упомянуть и о химических вневакуумных методах получения тонких пленок. К их числу следует отнести химическую металлизацию и электрохимическое осаждение покрытий.

Последнее во многом осуществляется благодаря электролизу растворов, в состав которых входят ионы необходимых примесей. К примеру, для осаждения меди применяют раствор медного купороса, а для золота или никеля – растворы соответствующих солей.

Основой химической металлизации является другая химическая реакция

- "реакция серебряного зеркала". Процесс сводится к нанесению на поверхность металлируемых изделий, пластмасс, алюминия, пластика, керамики так называемых зеркальных металлических покрытий. Данные покрытия отличаются высокой отражающей способностью. Указанный метод наиболее практичен с экономической точки зрения.

К физическим вакуумным методам можно отнести термовакuumное и ионно-плазменное напыление, ионно-лучевой метод, молекулярно-лучевую эпитаксию и лазерное распыление.

Одним из важнейших этапов термовакuumного метода является нагрев образцов при хорошем вакууме, до его значительного испарения вследствие чего на поверхности подложки образца происходит конденсация испаренных атомов. Достоинства данного метода заключаются в высокой чистоте осаждаемого материала (процесс проводится при сверхвысоком и высоком вакууме), универсальности (наносит пленки соответствующих сплавов, полупроводников, металлов и диэлектриков) и относительной простоте реализации.

Своей универсальностью отличаются ионно-плазменные методы. Благодаря ним можно осуществить большое количество технологических операций:

- формирование тонких пленок на поверхности подложки,
- травление поверхности подложки,
- осуществление очистки поверхности.

Ионно-плазменный метод можно разделить на трехэлектродное, катодное, высокочастотное, магнетронное и реактивное распыление.

Ионно-лучевой метод позволяет наносить пленку на материалы со сложным хим. составом, а благодаря отсутствию электрических полей в области подложки, возникает возможность нанесения диэлектрических плёнок на всю поверхность подложки из проводящих материалов. Для такого метода характерна эффективность при нанесении пленок различных диэлектриков, многокомпонентных материалов, а также магнитных

материалов.

Для молекулярно-лучевой эпитаксии характерно проведение в вакууме благодаря взаимодействию нескольких молекулярных пучков с нагретой монокристаллической подложкой.

А такой уникальный технологический процесс как лазерное напыление позволит нанести тонкую пленку на поверхность деталей со сложным хим. составом с одновременным восстановлением геометрии, повышением коррозионной устойчивости и поверхностной прочности, снижение трения и прочие положительные эффекты.

Но традиционным и общепринятым методом нанесения нитридных покрытий является так называемое дуговое испарение. Данный метод представляет собой вакуумно-дуговое нанесение (катодно-дуговое осаждение) тонких пленок на детали за счет конденсации плазменных потоков материала на подложку изделия. Эти высокоэнергичные потоки возникают на катодном пятне в результате горения дуги сильнооточного низковольтного разряда. Данный разряд развивается исключительно в парах материала электрода [14]. Основным и существенным недостатком при использовании данного метода является наличие капельной фракции, что недопустимо при толщинах пленки менее микрона, и высокая температура.

В свою очередь применение магнетронного распыления практически исключает эти недостатки. В тоже время использование указанного метода не всегда обеспечивает получение кристаллической пленки, так как энергия ионов часто не достаточный для образования устойчивого, стехиометрического покрытия [15].

Вакуумно-дуговой испаритель включает в себе корпус и держатель (электрически изолированных друг от друга) и защитный кожух. Держатель предназначен для водоохлаждаемой токоподводящей трубы, к которой подводится напряжение. Сменный катод, выполненный из материала, наносимого в качестве покрытия, находится в держателе. На фланце имеется смотровое окно. Защитный кожух закрывает катушку и наружную часть.

Разрядный промежуток генератора плазмы образован массивным водоохлаждаемым катодом и полым анодом. Инициирование дугового разряда происходит в результате испарения проводящей пленки на поверхности токоограничивающего элемента, установленного между катодом и поджигающим электродом, при подаче от системы инициирования, импульса напряжения амплитудой до 9 кВ и длительностью 1-2 мкс. Автоматический поджиг дуг испарителей обеспечивается блоком питания и управления испарителем. Когда дуга гаснет, напряжение, подаваемое источником питания на испаритель резко, возрастает. Этот процесс обычно рассматривается в качестве сигнала для формирования и подачи импульса поджига.

Сам процесс его испарения начинается с момента зажигания вакуумной дуги (характеризующейся низким напряжением и высоким током). Вакуумная дуга формирует на поверхности катода (или мишени), как правило, одну или несколько точечных эмиссионных зон с размерами от единиц микрон до десятков микрон. Данные зоны называются «катодными пятнами». В катодных пятнах сконцентрирована вся мощность разряда. Локальная температура подобных пятен очень высока (около 15000 °С), что сопровождается интенсивным испарением и ионизацией в них материала катода, а также образованием высокоскоростных (до 10 км/с) потоков плазмы. Потоки плазмы выходят из катодного пятна в окружающее пространство. Отдельно взятое катодное пятно может просуществовать в течение чрезвычайно короткого периода времени (микросекунды). При этом на поверхности катода остается характерный не видимый невооруженным глазом микрократер. Впоследствии происходит его самопогасание и самоинициация нового катодного пятна, располагаемого в новой области катода, которая близка к предыдущему микрократеру. Визуально данный процесс можно описать как изменение положения дуги на поверхности катода.

Дуга по своей природе является проводником тока, и благодаря,

наложению электромагнитного поля возникает возможность воздействия на процесс осаждения. Такая возможность используется на практике для управления перемещением дуги вдоль поверхности катода, с целью создания равномерной эрозии.

С течением времени образуется высокая плотность мощности в дуге, и вся энергия разряда сосредотачивается на катодной мишени. Благодаря возникновению большой плотности тока, возникает высокий уровень ионизации плазменных потоков (от 30 % до 100 %). Последние состоят из многократно заряженных ионов, кластеров (капель и макрочастиц) и нейтральных частиц. В случае, если в процессе испарения в вакуумную камеру ввести химически активный газ, то при взаимодействии с потоком плазмы может произойти его диссоциация, а также ионизация и возбуждение с последующим протеканием плазмохимических реакций. При этом будут образовываться новые химические соединения и осаждение их в виде покрытия (плёнки).

Важную роль выполняет плазменный фильтр. Массоперенос в вакуумной дуге в основном осуществляется потоками ионов, нейтральными атомами и микрочастицами в виде капель и твердых осколков материала катода. Присутствие в потоке плазмы движущихся с направленной скоростью микрокапель и микрочастиц определяет основной недостаток источников плазмы на основе испарения металлов вакуумной дугой. При осаждении покрытий присутствие в плазме микрочастиц приводит к неоднородной структуре, повышенной пористости и шероховатости поверхности. Микрочастицы снижают адгезионную прочность, коррозионную износостойкость. Если плазму не очищать от микрокапель и микрокапель, поверхность мишени достаточно быстро будет покрыта микрокапельками. Фильтрацию плазмы дуги осуществляет плазменный фильтр.

Схема его использования совместно с аксиально-симметричным вакуумно-дуговым источником показана на рис.1.1.

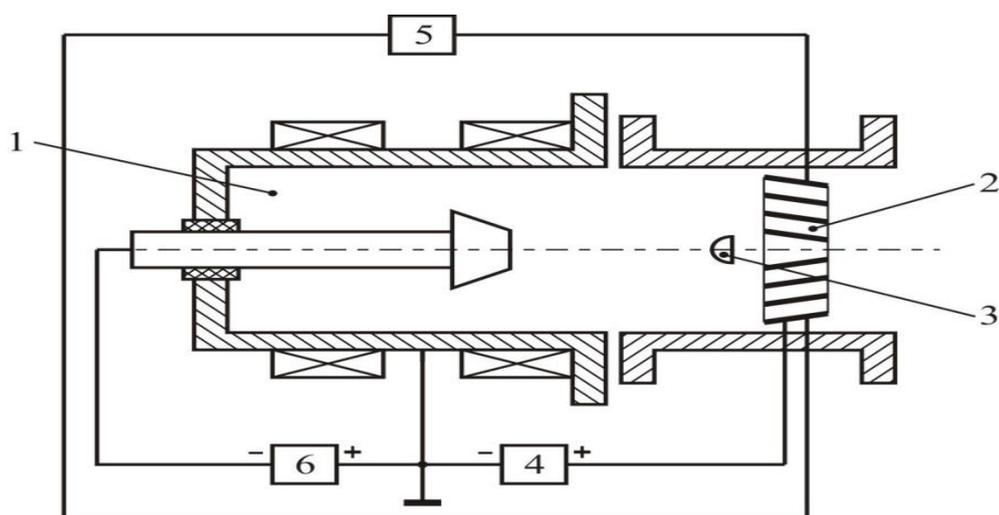


Рисунок 1.1—Схема включения аксиально-симметричного плазменного фильтра совместно с электродуговым испарителем: 1 – электродуговой испаритель; 2 – электроды (жалюзи) плазменного фильтра; 3 – защитный экран; 4 – источник питания для формирования дополнительного смещения на электродах плазменного фильтра; 5 – источник для формирования в межэлектродном пространстве плазменного фильтра магнитного поля; 6 – источник питания электродугового испарителя.

При текущей разработке так называемая серия прямоточных электромагнитных плазменных фильтров с аксиально-симметричным и плоскостными электродами жалюзийного типа, могут обеспечить хорошую чистку дуговой плазмы от образовавшейся капельной фракции и увеличить эффективность прохождения плазменного потока.

Определенной сложностью в процессе вакуумно-дугового испарения будет являться ситуация, в которой катодное пятно останется в непосредственной точке испарения слишком долго. При этом оно будет эмитировать капельную фазу или сравнительно большое количество макрочастиц. Данные макровключения во многом оказывают влияние, в частности, снижая те или иные характеристики получаемых покрытий. Первое на что необходимо обратить внимание – это на их плохое сцепление с подложкой, а также на получаемые размеры, которые могут превосходить толщину самого покрытия (иными словами будет наблюдаться проступание сквозь покрытие). Может быть ситуация еще хуже, когда для материала катода-мишени свойственна низкая температура плавления (например, для алюминия). В подобном случае мишень под катодным пятном может проплывать насквозь. Результатом подобного может стать испарение

материала опорного держателя катода. Или, как вариант, поступление охлаждающей катод воды в вакуумную камеру, что неизбежно приведет к аварийной ситуации.

Для оперативного решения представленной проблемы производится непрерывное изменение положения катодного пятна на поверхности катода. По сравнению с площадью катодного пятна поверхность катода имеет большие линейные размеры. В целом, как нами ранее упоминалось, перемещение катодных пятен осуществляется благодаря использованию магнитного поля. С такой же целью, в случае применения так называемых цилиндрических катодов, в процессе испарения им можно сообщать вращательные движения. При этом, как вариант, нельзя оставлять катодное пятно на одном месте на длительное время. Кроме того, можно использовать катоды из так называемых легкоплавких металлов, уменьшая при этом количество нежелательной капельной фазы.

Катодно-дуговое осаждение, как правило, используется для синтеза на поверхности профессионального режущего инструмента предельно твердых защитных и износостойких покрытий, которые призваны продлевать срок его службы. Помимо всего вышеперечисленного, можно использовать нитрид титана в качестве дополнительного стойкого декоративного покрытия (имитация «под золото»). С помощью указанной технологии может быть синтезирован широкий спектр нанокompозитных и сверхтвердых (сверхпрочных) покрытий, включая TiN, CrN, TiAlN, AlCrTiN, ZrN и TiAlSiN.

Данная технология достаточно широко применяется и при осаждении алмазоподобных углеродных плёнок. В связи с тем, что нанесение покрытий данного типа достаточно чувствительны к инородным (паразитным) макрочастицам, в используемом высокотехнологическом оборудовании для данного процесса обязательно используется, так называемая фильтрация плазменного пучка.

Высокий процент алмазной sp^3 структуры характерен для пленки из

фильтрованных вакуумных дуг. В науке она называется тетрагональным аморфным углеродом. Фильтрованная вакуумная дуга может быть использована как источник металлических ионов плазмы для комбинированной плазменной иммерсионной ионной имплантации с осаждением покрытий или ионной имплантации.

Следует отметить, что на сегодняшний день накоплены большие знания в физике горения вакуумной дуги. Но вместе с тем остаются неясными многие физические явления в данном виде разряда. К примеру можно сказать что для данного проявления дуги характерно мало изученное поведение столба разряда, находящегося под действием магнитного поля. Также в данном контексте необходимо упомянуть и об отсутствии ясного понимания эрозионных и эмиссионных процессов на катоде. В тоже время существует множество эмпирических знаний и представлений о поведении дуги в условиях вакуума. Разработчики технологии научились управлению движением катодного пятна по поверхности катода. К настоящему времени разработаны новые режимы управления за процессами конденсации покрытий, при обработке деталей и отрегулирован состав продуктов эрозии катода. [16].

Как мы видим, на сегодняшний день существует большой выбор методов получения тонких пленок. У каждого из рассмотренных выше способов существуют свои преимущества и недостатки. Оптимальный метод получения тонкой пленки не существует. Все лишь зависит от изначально поставленных задач: тип требуемой пленки, общая совместимость различных протекающих при данном методе процессов.

2. Приборы и методы исследования, использованные в работе

В настоящей работе покрытия TiN получали на установке «Радуга-

спектр» кафедры общей физики НИ ТПУ, позволяющей осуществлять как плазменно-иммерсионную имплантацию из плазмы дугового разряда, так и осаждать сложные покрытия из того же разряда с добавлением в разряд газов (в нашем случае азота).

2.1. Состав и характеристики установки «Радуга-спектр»

Установка Радуга-спектр разработана для изучения ионно-плазменных свойств с поверхностных слоев, включая имплантацию ионов газов, нанесение однослойных и многослойных покрытий широкой номенклатуры способом конденсации вещества с ионным ассистированием на изделия. Технические характеристики установки приведены в таблице 2.1.

В состав установки входят: 1) вакуумная камера; 2) источник ионов газов; 3) источник газовой плазмы; 4) вакуумно-дуговой генератор металлической плазмы; 5) источник ускоренных электронов; 6) магнетрон; 7) источника потенциала смещения; 8) система водоохлаждения; 9) вакуумная система; 10) система питания; 11) стойка с системой напуска газов и их смесей; 12) стойка с системой управления и питания; 13) стойка установки.

Таблица 2.1 – Технические характеристики установки

Наименование основных параметров и характеристик		Норма параметров и характеристик
	Размеры рабочей камеры: Диаметр Высота	600 мм 600 мм
	Предельное остаточное давление в камере	$6,6 \cdot 10^{-4}$ Па
	Рабочее давление	$6,5 \cdot 10^{-2}$ – $6,5 \cdot 10^{-1}$ Па
	Источник ионов для очистки поверхности: Сорт ионов: Рабочее давление: Скорость травления: Ускоряющее напряжение: Диаметр ионного пучка:	ионы газов (H ₂ , Ar); не выше $1,5 \cdot 10^{-4}$ торр; 20 нм/мин; 3,5 кВ; 100 мм;
	Магнетронный генератор плазмы: Диаметр мишени: Напряжение разряда: Мощность разряда:	100 мм; 0,8 кВ; 1,25 кВт;
	Генератор газовой плазмы: Сорт ионов газов:	T, D, H ₂ , O, N, Ar; не более $6,5 \cdot 10^{-1}$ Па;

	Рабочее давление: Ток разряда: Напряжение разряда: Диаметр выходной апертуры: Частота генерации разряда: Длительность импульсов разряда: Площадь обрабатываемой поверхности:	до $3,0 \pm 0,1$ А; $(0,4-1,5) \pm 0,1$ кВ; 45 ± 15 мм; не более 40 кГц; $12,5 \pm 0,3$ мкс; не более 50×50 мм ² ;
	Вакуумно-дуговой испаритель с плазменным фильтром Материал катода: Ток разряда Напряжение холостого хода Диаметр плазменного потока Потребляемая мощность	электропроводящие металлы 40-200 А; 70 В; 200 мм; до 4,5 кВт.
	Потребляемая мощность установки, не более	7 кВт

Низкоэнергетичный ионный источник предназначен для очистки поверхности материалов и изделий в вакуумных камерах перед нанесением на них покрытий методом напыления. Очистка поверхности осуществляется путем распыления атомов в результате рассеяния на них ускоренных ионов, создаваемых ионным источником. Ионная очистка производится способом ускоренных ионов газов, предварительно ускоренных в диодной системе прямого действия, энергия ионов лежит в диапазоне (0 – 3,5) кэВ.

В качестве генераторов плазмы в составе установки применены вакуумно-дуговой испаритель и магнетрон.

Магнетрон предназначен для нанесения металлических и оксидных тонкопленочных покрытий на различные материалы и изделия. Принцип действия основан на распылении поверхности мишени плазмой газового разряда, находящейся в скрещенных электрическом и магнитном полях.

На базе установки реализован режим ионной очистки и активации поверхности обрабатываемых изделий на основе использования вакуумно-дугового генератора плазмы непрерывного действия. Нанесение покрытия производится способом конденсации вещества из плазмы на поверхность обрабатываемого изделия в вакууме с плазменно-иммерсионным ионным ассистированием.

Технические характеристики оборудования, входящего в состав установки позволяют реализовать последовательную или совместную работу всего комплекса электрофизического оборудования.

Обрабатываемые изделия размещаются на панели механизма вращения, расположенной в средней части вакуумной камеры. Загрузка изделий в вакуумную камеру производится через дверь камеры. Пониженное давление в рабочей камере установки создается вакуумной системой, размещенной вблизи стойки установки. Для предохранения узлов установки от перегрева используется система водоохлаждения.

2.2. Автоматизированный комплекс «Gas Reaction Controller»

Автоматизированный комплекс GasReactionController предназначен для изучения сорбции и десорбции газов в твердых телах. Газом может быть водород, азот и др. Внешний вид установки представлен на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Внешний вид «Gas Reaction Controller»

Принцип работы данной установки можно понять по схеме, представленной на рисунке 2.2.

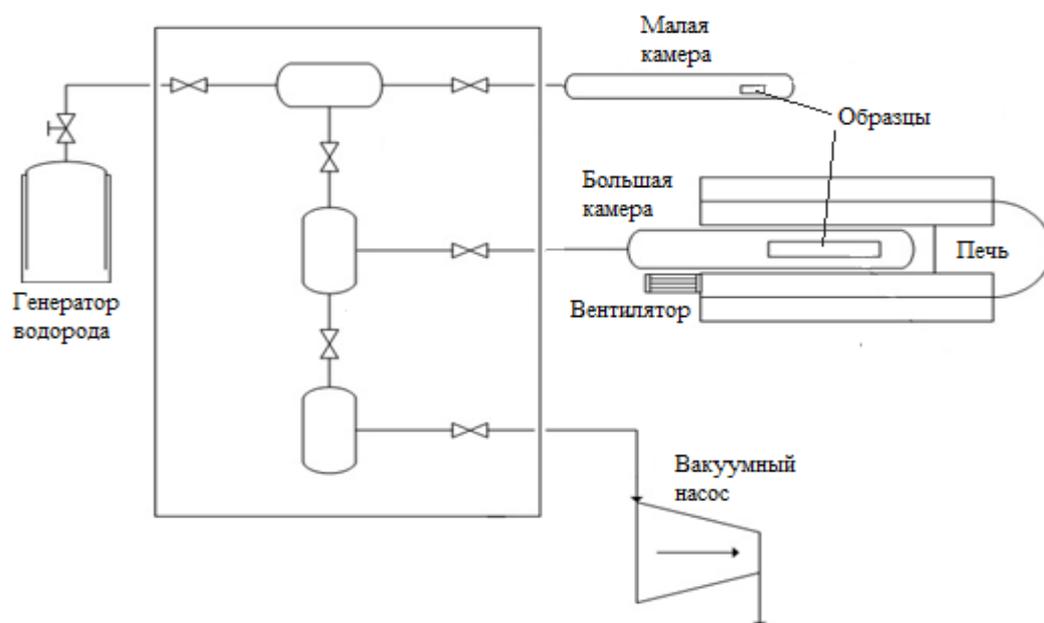


Рисунок 2.2 – Схема автоматизированного комплекса «GasReactionController»

Процесс насыщения водородом осуществляется следующим образом. Первоначально исследуемый образец помещается в камеру для насыщения. Затем происходит вакуумирование камеры с образцом и нагрев до необходимой температуры с заданной скоростью нагрева. Напуск водорода осуществляется открытием соответствующих клапанов между генератором водорода и соответствующей камерой. Образцы выдерживаются необходимое время в среде водорода. Завершив процедуру наводороживания, производится отключение печи, и последовательно открываются клапана от вакуумного насоса для откачки водорода и остывания системы.

В установке предусмотрены два вида реакционных камер: маленькая, объемом 2 см³ и большая, объемом 175 см³. Температура образца может регулироваться в диапазоне от 20 до 900 °С. В каждой из камер установлены термопары, что позволяет отслеживать температуру непосредственно в реакционной камере.

Молярный объем газа, поглощенного образцом N_s можно рассчитать по формуле:

$$N_s = N_0 - N_g. \quad (2.1)$$

Здесь начальное содержание газа в образце равно нулю. Если же в

образце содержится газ, то формула примет следующий вид:

$$N_s = N_{s0} + (N_0 - N_g), \quad (2.2)$$

где N_{s0} – начальное количество газа в образце.

На начальном этапе система задает $N_{s0}=0$, но отслеживает его значение на других этапах, например, при изучении десорбции газа.

Поскольку молярное количество газа определяется по существу законом идеального газа ($N = PV/RT$), то точность расчета молярного количества газа ограничена точностью измерения давления и температуры. При достаточно точном регулировании температуры, ограничивающим точность фактором является измерение давления. Точность измерения давления в процессе сорбции составляет 5,17 торр. Точность измерения количества газа составляет 0,3 ccstp.

Система может выдавать значения концентрации газа как в ccstp, так и в массовых процентах. Абсолютное значение в ccstp связано с N_s по формуле:

$$v = 22413,6 \times N_s. \quad (2.3)$$

Относительное значение концентрации газа в образцах выражается в массовых процентах:

$$ws = \frac{N_s M_G}{m} \times 100, \quad (2.4)$$

где m – масса образца, M_G – молярная масса газа. Для водорода $M_G = 2,0158$ г/моль.

2.3. Прибор для измерения адгезионной прочности покрытий Micro Scratch Tester MST-S-AX-0000

Устройство предназначено для исследования адгезионных свойств и износостойкости тонких пленок и покрытий. Применяется для определения числовых параметров системы пленка-основа, таких как сила трения, адгезионная прочность, изображение акустической эмиссии, а также глубины вдавливания индентора. Внешний вид прибора представлен на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 – Внешний вид Micro Scratch Tester MST-S-AX-0000

Измерения адгезионной прочности покрытия осуществляется благодаря алмазному индентору который контролирует нанесение царапин на образец. Движение индентора по поверхности покрытия осуществляется с постоянной или изменяемой нагрузкой. При определенном значении критической нагрузки покрытие начинает разрушаться. Величина критической нагрузки определяется при помощи датчиков: силы трения, глубины проникновения, акустической эмиссии, оптической микроскопии, и силы нагружения индентора. Во время теста вся информация, поступающая со всех датчиков, обрабатывается компьютером, и отображается на дисплее в режиме реального времени.

Технические характеристики прибора:

Диапазон нагрузки – $(10 - 30 \cdot 10^3)$ мН;

Разрешение по нагрузке – 0,1 мН;

Сила трения – $(10 - 30 \cdot 10^3)$ мН;

Разрешение по силе трения – 0,15 мН;

Глубина проникновения индентора – 1000 мкм;

Разрешение по глубине – 1,5 нм;

Рабочая область стола – 75x75 мм;

Скорость нанесения царапины – (0,1–20) мм/мин;

Объективы микроскопа – 50х, 200х, 1000х.

2.4. Атомно-силовой микроскоп (АСМ), совмещенный с Романовским спектрометром (остановка “Centaur U HR”)

Атомно-силовые микроскопы были разработаны для получения изображений непроводящих поверхностей с атомным разрешением. Принцип работы АСМ следующий. Образец последовательно сканируется в двух направлениях (x , y) с использованием силоизмерительного зонда, состоящего из иглы, присоединенной к кантилеверу, или являющейся его частью. Сканер, управляющий положением по оси z (высотой), компенсирует изменения в высоте образца или возникающие между иглой и образцом силы. Под воздействием сил притяжения и отталкивания между иглой и образцом кантилевер изгибается. Чаще всего для определения степени изгиба кантилевера используется система определения отклонения лазерного луча. Подобная система чувствительна к субнанометровым отклонениям кантилевера. Благодаря высокому пространственному разрешению, АСМ является основным инструментом для изучения рельефа поверхности в нанометровом масштабе.

Однако при использовании этого метода для исследования наноструктурированных поверхностей возникает ряд трудностей. В частности, трудности обусловлены существующими недостатками систем сканирования (неортогональность и нелинейность осей сканирования) наличием различных артефактов в формировании изображений исследуемых объектов и кантилеверов (неизвестность размеров и формы острия). Все возникающие сложности по отдельности вполне разрешимы. В тоже время для их решения требуется большое количество различных тест-объектов. Каждый из тест-объектов призван решать одну задачу. Кроме того, требуется достаточно большое количество времени в целях определения тех или иных параметров АСМ с помощью этих тест-объектов [17].

Однако метод АСМ незаменим для исследования поверхности

наноструктурных пленок, полученных различными методами литографии. В частности, применение АСМ позволило идентифицировать кластерную структуру диэлектрических слоев на основе нанопорошка BaTiO_3 и проводящих слоев на основе нанопорошка Ni/NiO , полученных методом трафаретной печати (рисунок 2.4) [18].

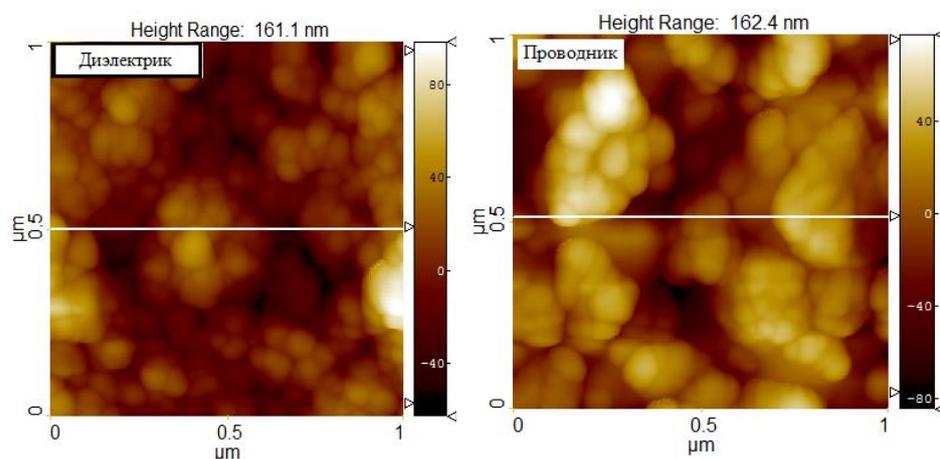


Рисунок 2.4 - Атомно-силовая микроскопия поверхности диэлектрических слоев на основе нанопорошка BaTiO_3 и проводящих слоев на основе нанопорошка Ni/NiO , полученных методом трафаретной печати.

Анализ сложившейся ситуации показывает, что на современном этапе главной трудностью атомно-силовой микроскопии, которая препятствует применению АСМ в нанотехнологии, является отсутствие единого подхода к проблеме адекватности результатов, получаемых на АСМ, и реальной природе исследуемых объектов. Решение указанной нами проблемы можно разделить на две фундаментальные задачи: 1) определение и последующее исследование конкретных геометрических свойств рельефа предлагаемой поверхности, 2) исследование физической природы взаимодействия рельефа поверхности с зондом АСМ.

Для происхождения эксперимента, используем атомно-силовой микроскоп (АСМ), совмещенный с Романовским спектрометром (остановка "Centaur U HR") (рисунок 2.5).



Рисунок 2.5 – CentaurUHR - АСМ/Раман конфокальный лазерный микроскоп спектрометр

Centaur U HR – исследовательский комплекс, который состоит из сканирующего зондового микроскопа, конфокального микроскопа-спектрометра с двойной дисперсией, конфокального лазерного микроскопа и оптического прямого микроскопа. Благодаря исследовательскому комплексу Centaur U HR реализуют комплексные исследования которые направлены на изучения свойств поверхности образцов, методами: спектроскопии, оптической микроскопии, и сканирующей зондовой микроскопии.

Данный комплекс позволяет регистрировать спектры рамановского рассеяния, спектры флюоресценции и позволяет получать конфокальные лазерные и конфокальные спектральные изображения (картирование поверхности), СЗМ изображения.

Конструкция исследовательского комплекса Centaur U HR позволяет производить исследования как по отдельным методикам (например, по методике конфокальной лазерной микроскопии), так и производить объединение методик исследования, с возможностью включения совмещённого поля сканирования.

2.5. Оптический спектрометр высокочастотного тлеющего разряда

2.5.1. Оптическая спектрометрия высокочастотного тлеющего разряда

Определение химического состава изделия и распределения элементов на поверхности и в объеме имеет большое значение для многих приложений. Поверхностный состав определяет много важных параметров: внешний вид, сопротивление коррозии, адгезия, проводимость и т.д., в то время как объемный состав важен для прочности и времени жизни изделия.

Оптическая спектроскопия высокочастотного тлеющего разряда (RF-GD-OES) - метод, основанный на контролируемом распылении атомов с поверхности образца под воздействием ионов аргона, бомбардирующих площадь диаметром несколько миллиметров. Распыленные атомы, возбуждаясь в аргоновой плазме, испускают характеристическое излучение, которое суммируется, собирается и измеряется оптическим эмиссионным спектрометром. Таким образом, обеспечивается получение информации о химическом составе распыляемого образца.

2.5.2. Спектрометр высокочастотного тлеющего разряда Profiler2

GDProfiler 2 представляет собой оптический эмиссионный спектрометр радиочастотного тлеющего разряда (RFGD-OES). В приборе сочетаются – тлеющий разряд (GD), возбуждаемый радиочастотным источником RF и спектрометр оптической эмиссии (OES). Основными элементами спектрометра являются: источник, лампа, дифракционная решетка, полихроматор, монохроматор, детекторы широкого динамического диапазона, компьютер. Конструкция лампы Profiler 2 представлена на рисунке 2.6. Источник RFGD-OES сильно отличается от стеклянных трубок, используемых в учебных лабораториях. Положительный электрод (анод) - это полая металлическая (медная) трубка. Внутренний диаметр трубки - обычно

4 мм, но может меняться от 1 до 8 мм.

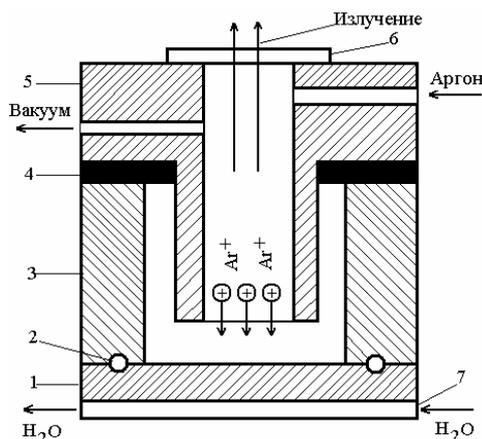


Рисунок 2.6– Разрядная трубка по Гримму: 1 - анализируемый образец; 2 - кольцевая вакуумная прокладка; 3 - катод; 4 - изолятор; 5 - цилиндрический анод; 6 - выходное окно для излучения; 7 - охлаждающий радиатор.

Как видно из рисунка, анализируемый образец 1 электрически соединен с катодом 3. При этом расстояние составляет 0,1-0,5 мм от анода 5 и при помощи кольцевой вакуумной прокладки 2 придает герметичность разрядной ячейке. После откачки воздуха из лампы (то есть создания необходимого вакуума) и заполнения ее любым инертным газом (например, аргоном) при низком давлении (от единиц до десятков гектопаскаль) отрицательное тлеющее свечение возникает внутри полого анодного цилиндра непосредственно над поверхностью катода 3, который подвергается охлаждению посредством присоединяемого радиатора 7 (рисунок 2.6) с депонированной водой.

Положительно заряженные ионы инертного газа, заполняющего трубку, разгоняются в электрическом поле темного прикатанного пространства до энергий - 100 эВ и бомбардируют поверхность катода. В результате происходит выбивание атомов материала катода и появление вторичных электронов.

Вторичные электроны ускоряются от катода и испытывают на своем пути различные столкновения, приводящие к возбуждению и ионизации атомов наполняющего газа, а также распыленных атомов пробы. Возбуждение распыленных атомов возможно также за счет столкновения с атомами и ионами аргона. Атомы испускают фотоны с характерными

длинами волны (например, Fe 371,994 нм или H 121,567 нм).

Система переходной оптики передает свет на вход спектрометра. Система состоит из одной или нескольких линз (MgF₂), которые формируют изображение плазмы на входной щели спектрометра.

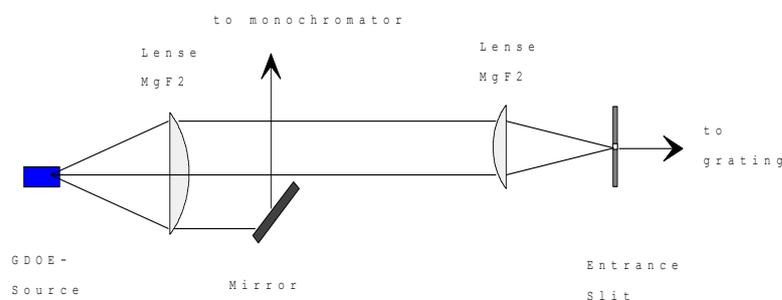


Рисунок 2.7 – Схематическое изображение системы линз

Полихроматор и монохроматор - главные оптические компоненты GD-Profiler 2. Полихроматор предназначен для измерения нескольких элементов одновременно (что является необходимым для анализа поверхности и профиля по глубине). Решетка (2400 штрихов/мм) полихроматора является вогнутой, и это обеспечивает не только дифракцию спектра, но и фокусировку дифрагированных волн. Решетка - самое сердце спектрометра. Она сделана на специальной подложке, нечувствительной к тепловым изменениям и покрытой фоточувствительным слоем, на котором фотогравировано очень большое количество параллельных линий. Спектральный диапазон решетки полихроматора обеспечивает возможность измерений в видимой области, ближнем и дальнем ультрафиолете от 120 до 600 нм.

Монохроматор смонтирован по схеме Черни-Тернера. В такой установке решетка плоская и вращается вокруг своей оси. Два климатронах зеркала обеспечивают передачу света и фокусировку на выходной щели. Для каждого данного положения решетки можно наблюдать одну длину волны. Нулевой порядок соответствует положению, когда решетка действует как зеркало. Он использован в программном обеспечении в качестве начального значения. Монохроматор имеет фокусное расстояние 64 см и может быть

оборудован решеткой с 2400 штр/мм или 3600 штр/мм. Первая обеспечивает более широкий спектральный диапазон, но более низкое разрешение.

Количественное измерение света осуществляется помощью оптических сенсоров, называемых детекторами широкого динамического диапазона HDD (high dynamic detectors). Эти детекторы расположены в три ряда так, чтобы увеличить число доступных каналов. Верхний и нижний ряды имеют отражающие зеркала, на средний ряд свет попадает непосредственно.

3. Экспериментальная часть

Были проведены исследования структура (методом РФА), морфология поверхности (методом АСМ), послойное распределения элементов в модифицированном слое (методом оптической спектроскопии плазмы тлеющего разряда), водородопроницаемости (методом Сивертса) следующих образцов:

- 1) Zr1%Nb после ионно-иммерсионной имплантации титана;
- 2) после нанесения покрытий TiN на Zr1%Nb и;
- 3) после ионно-иммерсионной имплантации титана в Zr1%Nb и затем нанесения (TiN) на имплантированный Zr1%Nb.

Эти эксперименты проделаны для того, чтобы понять какой из процессов (имплантация или нанесение покрытий) в большей мере способствует защите материала (Zr1%Nb) от проникновения водорода.

3.1. Подготовка образцов и методы исследования

Для исследований были подготовлены образцы циркониевого сплава Zr1%Nb. Поверхность образцов была предварительно отшлифована до средней высоты шероховатостей 0,03 мкм (по данным профилометра Waveline 20). Дополнительная очистка поверхности проводилась непосредственно в камере установки перед нанесением покрытия, бомбардировкой ионами аргона, генерируемыми вакуумно-дуговым испарителем, и ускоряемыми за счет подачи высокого напряжения смещения.

Ионно-иммерсионная имплантация титана в сплав Zr-1%Nb и нанесения покрытий TiN на имплантированный титаном сплав Zr-1%Nb производились на установке «Радуга-спектр» Кафедры общей физики Томского Политехнического Университета.

Для реализации исследуемого метода в установке использовался вакуумно-дуговой испаритель с плазменным фильтром. На момент нанесения

покрытия предельное остаточное давление в камере составляло $2,5 \cdot 10^{-3}$ Па, откачка без масляная. В качестве материала для катода был применен титан марки ТПЧ (99,99 %). Частота следования импульсов при подаче смещения на подложку составила 100 Гц. Режим нанесения нитрида титана и ионной очистки представлен в табл.3.1.

Таблица 3.1 – Параметры очистки и нанесения покрытий

Ток дуги, А	Давление, Па	Потенциал смещения, В	Ar, %	N ₂ , %	Время, мин
Ионная очистка поверхности					
50	0,15	-1500	100	0	3
Нанесение покрытия					
70	0,3	0~-300	20	80	30

Анализ распределения элементов по толщине покрытия проводился посредством метода оптической эмиссионной спектроскопии плазмы тлеющего разряда на установке GD-Profilер 2. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре ShimadzuXRD-7000 (CuK_α) в режиме асимметричной съемки, угол падения составлял $\theta=2^\circ$. Сорбция водорода проводился методом Сивертса посредством автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller. Установка CentaurHR для проведения АСМ.

3.2. Результаты и их обсуждение

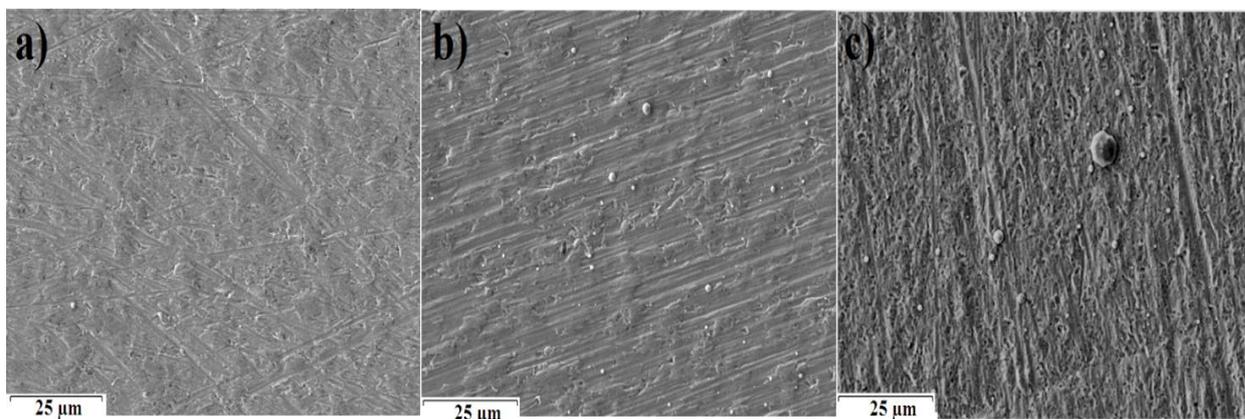
3.2.1. Свойства образцов после ионно-иммерсионной имплантации

Морфология

Исследование морфологии поверхности циркониевого сплава Zr1%Nb после имплантации титана представлено на рис. 3.1 и рис. 3.2. На поверхности видны следы от шлифовки образцов. Наблюдается наличие микрокапельной фракции, что является характерным для вакуумно-дугового

испарения. После имплантации титана в цирконий с увеличением напряжения смещения, подаваемого на образец, количество и размер микрокапель возрастает. Микрокапли имеют сферическую форму. Несмотря на использование плазменного фильтра, микрокапли проходят через систему коаксиальных цилиндров. Это может быть связано с двумя процессами. Во-первых, скорость микрокапель ниже скорости ионов плазмы, в результате многочисленное столкновение ионов с микрокаплями приводят к их ионизации [18]. Это приводит к тому, что положительно заряженные микрокапли отклоняются от положительно заряженного фильтра, проходя его и осаждаются на поверхности подложки. Во-вторых, микрокапли могут захватывать электроны из плазмы и, соответственно, приобретать отрицательный заряд. В этом случае, микрокапли отклоняются магнитным полем катушек плазменного фильтра. В результате одновременного протекания этих двух процессов плотность микрокапельной фракции на поверхности подложки будет зависеть от напряжения смещения и времени имплантации. С увеличением времени имплантации количество микрокапель прошедших плазменный фильтр увеличивается.

Для образцов с временем имплантации 15 и 30 мин количество и размер микрокапель существенно не отличается, что скорее всего связано с ионным распылением микрочастиц ускоренными ионами. На рис.3.1 видно, что при имплантации титана в течение 30 мин на поверхности образуются кратеры, это потому что с увеличением времени имплантации, слишком много ионов бомбардировало подложку.



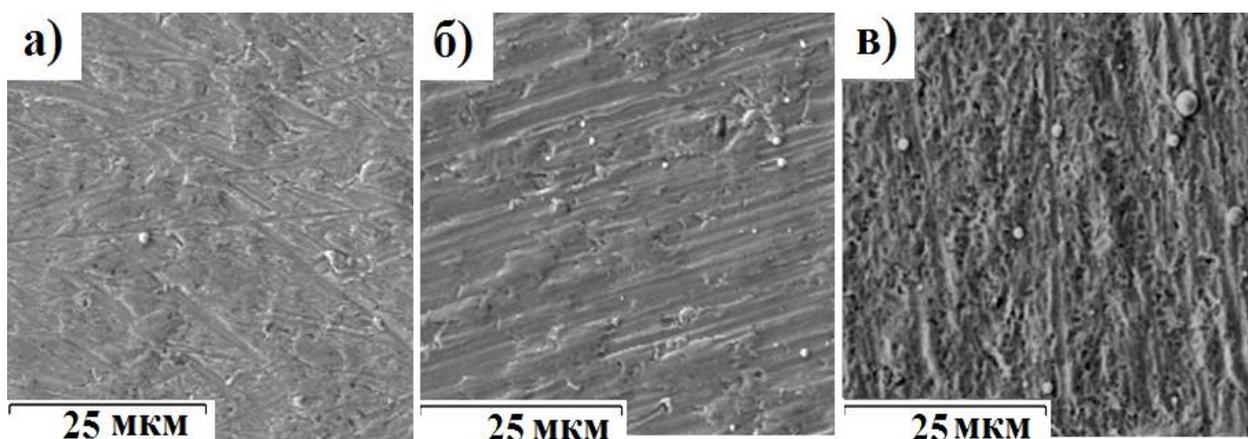


Рисунок 3.1– СЭМ поверхности образцов циркониевого сплава Zr1%Nb после имплантации титана при потенциале смещения, подаваемом на образец, 1500 В: а) 5 мин, б) 15 мин, в) 30 мин

СЭМ изображения образцов с высоким разрешением показывают, что микроструктура поверхности изменяется с увеличением времени имплантации от относительно гладкой (рис. 3.2а) до компактных агрегатов зерен со средним размером 50-100 нм для образца, модифицированного при времени имплантации 15 и 30 мин (рис. 3.2б, с). Под действием бомбардировки осаждаемого покрытия ионами вакуумно-дуговой плазмы в покрытии возникают напряжения сжатия, под действием которых поверхность осаждаемого покрытия приобретает зернистую структуру [21, 22]. Размеры этих зерен зависят, как от химического и фазового состава формируемого покрытия, так и от энергии бомбардирующих частиц, определяющих уровень остаточных напряжений в покрытии [23].

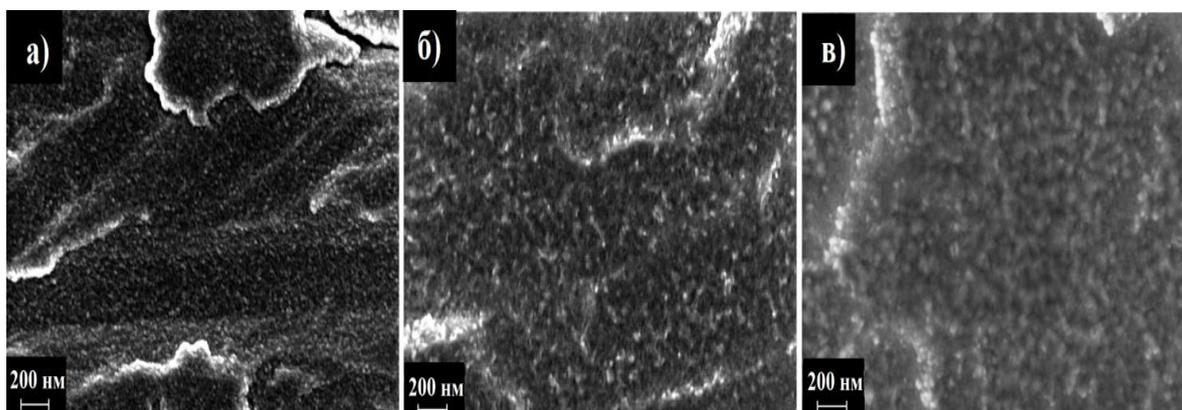


Рисунок 3.2– СЭМ поверхности образцов циркония после имплантации титана при потенциале смещения, подаваемом на образец, 1500 В: а) 5 мин, б) 15 мин, с) 30 мин

На рис. 3.3 показаны изображения фазового контраста образцов Zr1%Nb

до и после ПИИ, полученных с помощью АСМ. Область сканирования составляла 1 мкм^2 . Данные результаты также показывают, что на поверхности образуются структурные агрегаты зерен после имплантации титана. Видно, что интенсивная ионная бомбардировка поверхности и процессы распыления подложки при времени имплантации 15 и 30 мин. приводят к образованию наноразмерных зерен размером 50-100 нм.

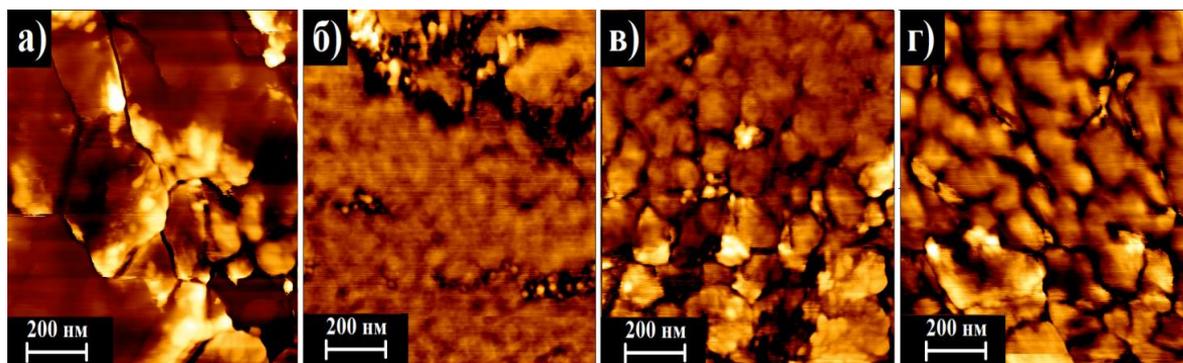


Рисунок 3.3– Изображение фазового контраста поверхности (АСМ) образцов циркония до и после имплантации титана при потенциале смещения, подаваемом на образец, 1500 В: а) исходный, б) 5 мин, в) 15 мин, г) 30мин

Шероховатость

Стандартные значения таких параметров как средняя арифметическая шероховатость (R_a), средняя шероховатость по площади (R_q) и гистограмма распределения шероховатости были рассчитаны в программе JPKSPM Data Processing. Данные результаты представлены в таблице 3.2. Шероховатость образца с временем имплантации 5 мин ниже, чем у исходного, это, возможно, связано с тем, что исходный образец циркония не проходил отчистку в плазме аргона. У образцов 15 и 30 мин наблюдается увеличение шероховатости, которое связано с интенсивной ионной бомбардировкой поверхности, преводящей к распылению поверхности. Соответственно при более длительном времени имплантации распыление (травление) поверхности больше, следовательно, шероховатость выше. В данном случае при 30 мин. значение шероховатости R_q наибольшее и, примерно, в 2 раза выше чем у исходного образца. Образование компактных агрегатов зерен и наличие микрокапельной фракции так же повышают шероховатость образцов

при времени имплантации 15 и 30 мин.

Таблица 3.2 – Средняя арифметическая (R_a) и средняя по площади (R_q) шероховатости

Образец	R_a , нм	R_q , нм
Исходный	60	76
5 мин	57	67
15 мин	73	89
30 мин	98	145

Влияние потенциала смещения на распределение элементов по толщине покрытия

Цирконий быстро окисляется в атмосфере с образованием ZrO_2 . О наличии оксидной пленки на поверхности образцов циркония свидетельствует энерго-дисперсионный рентгеновский анализ (EDX). Результаты представлены в таблице 3.3. Анализ проводили при ускоряющем напряжении 10 кэВ. Из результатов видно, что в приповерхностном слое содержатся O, Ar, Ti и Zr. У образцов после имплантации титана также наблюдается наличие кислорода в приповерхностном слое, несмотря на то, что данные образцы проходили очистку в плазме аргона. В таком случае толщина оксидной пленки в данных образцах должна быть ниже, но при этом массовое содержание кислорода практически равно или выше массового содержания в исходном образце. Это, возможно, связано с образованием оксидов титана и циркония из-за "захвата" кислорода из остаточной вакуумной атмосферы. Наличие TiO_2 и ZrO_2 после ПИИ титана в цирконий было показано в [24]. Цирконий очень быстро окисляется в атмосфере (ZrO_2), при этом скорость окисления зависит от температуры поверхности [25]. Также наблюдается увеличение концентрации титана с увеличением времени имплантации. При этом у образцов с временем имплантации 15 и 30 мин массовое содержание титана отличается менее чем на 2%.

Таблица 3.3 –EDS анализ Zr-1Nb после имплантации титана при потенциале

смещения, подаваемом на образец, 1500 В (ускоряющее напряжение 10 кВ)

Элементы	5 мин, Wt%	15 мин, Wt%	30 мин, Wt%	Исходный, Wt%
O	7.49±0.17	6.34±0.18	8.11±0.27	6.49±0.20
Ar	0.40±0.07	1.31±0.08	1.01±0.01	
Ti	7.56±0.18	33.88±0.30	35.01±0.42	
Zr	83.99±0.41	56.30±0.37	51.72±0.05	93.16±0.21

На рис. 3.4 представлены результаты распределения титана по глубине в зависимости от времени имплантации. Глубина проникновения ионов титана в сплав Zr1%Nb и интенсивность в максимуме профилей увеличивается с увеличением времени имплантации титана и составляет ~130 нм для 5 мин., ~200 нм для 15 мин. и ~300 для 30 мин. Сдвиг и более пологий спад профилей к большим глубинам при 30 мин связан, по-видимому, с ускорением диффузии титана при повышении температуры образца за счёт более длительного нагрева первичными ионами.

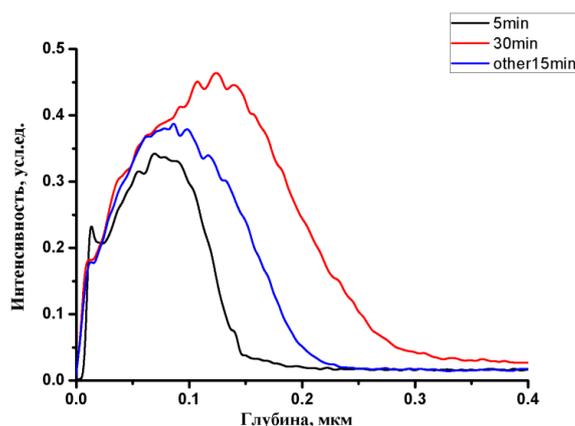


Рисунок 3.4 – GDOES профили распределения элементов в исходном образце (а) и модифицированных при потенциале смещения, подаваемом на образец, 1500 В: а) 5 мин, б) 15 мин, в) 30 мин.

Сорбция водорода

На рис.3.5 представлены зависимости содержания водорода от времени насыщения для образцов циркониевого сплава Zr1%Nb после ПИИИ

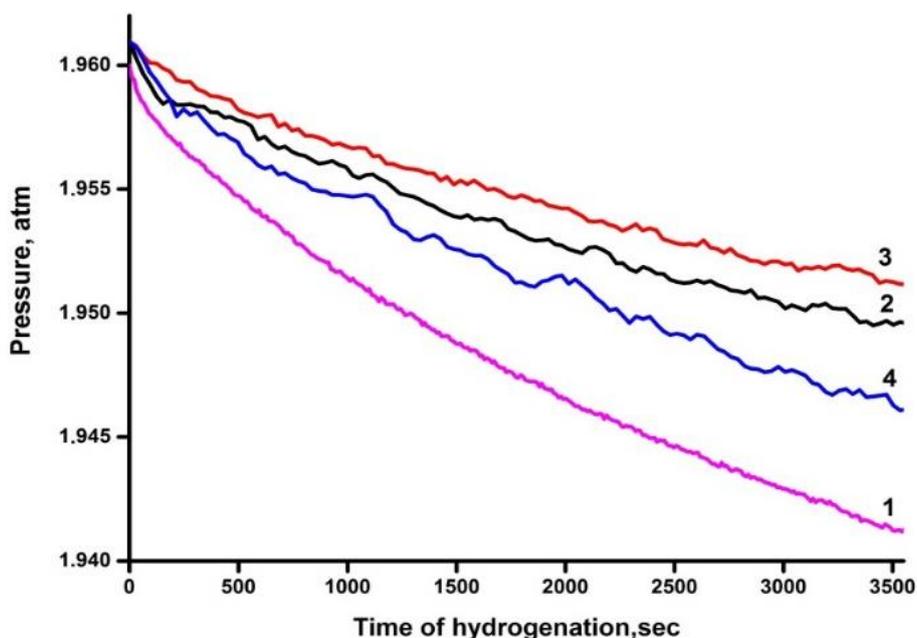


Рисунок 3.5 – Кинетические кривые падения давления в камере при наводороживании: 1) исходный, 2) -500В, 2) -1500В, 3) -1000В.

Графики образцов имеют близкий к линейному характер, что говорит об постоянной скорости поглощения водорода в течение времени наводороживания в одном измерении.

Уменьшение давления водорода в камере свидетельствует о процессе поглощения водорода образцами. Наклон кривых «давление-время» характеризует интенсивность поглощения водорода. Таким образом, можно рассчитать скорость сорбции водорода по следующей формуле:

$$q = \frac{V}{t \cdot S} \ln \left(\frac{P}{P_0} \right), \quad (3.1)$$

где V – объем камеры (175 см^3), t – время наводороживания, S – площадь эффективной поверхности образцов, P и P_0 – конечное и начальное давление соответственно. Скорость сорбции и концентрация водорода образцов представлены на таб. 3.4.

Таблица 3.4. Скорость сорбции и концентрация водорода

Образец	До насыщения водородом		После насыщения водородом
	Концентрация водорода C_H , ppm	Концентрация водорода C_H , ppm	
Zr исходный	30	564	$5,9 \times 10^{-04}$
Zr_Ti 500 V	27	260	35×10^{-04}
Zr_Ti 1000 V	25	215	10×10^{-04}
Zr_Ti 1500 V	18	295	46×10^{-04}

3.2.2. Свойства приповерхностного слоя после нанесения TiN на не имплантированные образцы

Структура

Результаты рентгеноструктурного анализа образцов циркониевого сплава с покрытием TiN представлены на рис. 3.6. При отсутствии потенциала смещения присутствуют рефлексы в направлении плоскости (200), (220) и (222).

Видно, что при увеличении потенциала смещения от -50 В до -300 В,

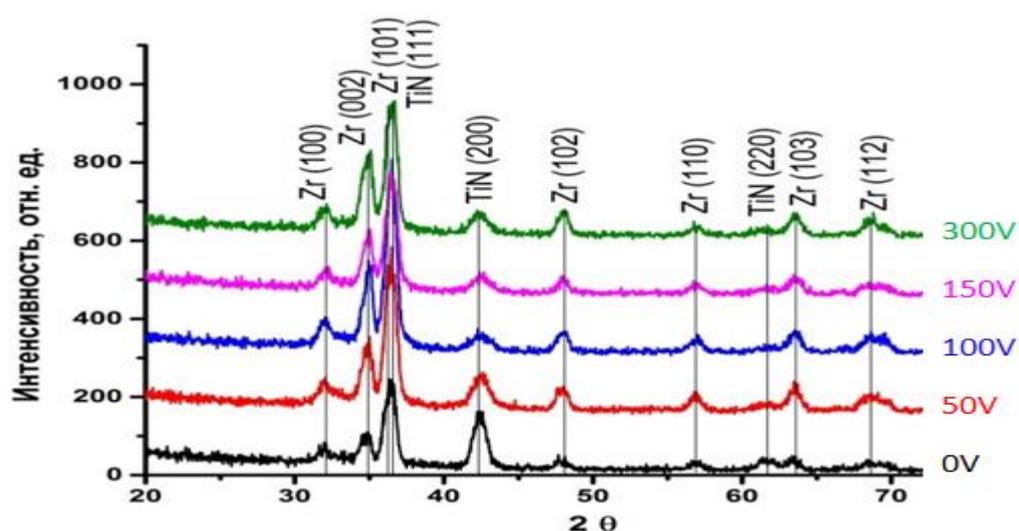


Рисунок 3.6 – Рентгеновские дифрактограммы покрытия TiN на подложке из циркониевого сплава Zr-1%Nb при различных потенциалах смещения

ориентация кристаллитов TiN постепенно перерастет в направлении (111).

Как правило, это изменение текстуры в покрытии TiN объясняется в термодинамическом аспекте. Термодинамическое рассмотрение предложено на основе минимизации полной энергии, которая является суммой поверхностной энергии и энергии деформации. На дифрактометре видно, что покрытие TiN имеет кристаллическую решетку типа NaCl. Ориентация кристаллитов TiN в направлении плоскости (111) является наиболее плотной упакованной и требует больше энергии для формирования, что обеспечивается подачей отрицательного смещения в процессе осаждения покрытия [19,20]. Очевидно, ориентация кристаллитов TiN в направлении плоскости (200) требует более низкую энергию при отсутствии смещения или низком смещении. Аналогичные результаты по изменению ориентации текстуры покрытия также наблюдали в другой работе [21].

Влияние потенциала смещения на распределение элементов по толщине покрытия

На рис.3.7 представлены профили распределения элементов для образцов циркониевого сплава Zr1%Nb, нанесенным вакуумно-дуговым методом при различных импульсного потенциалах смещения.

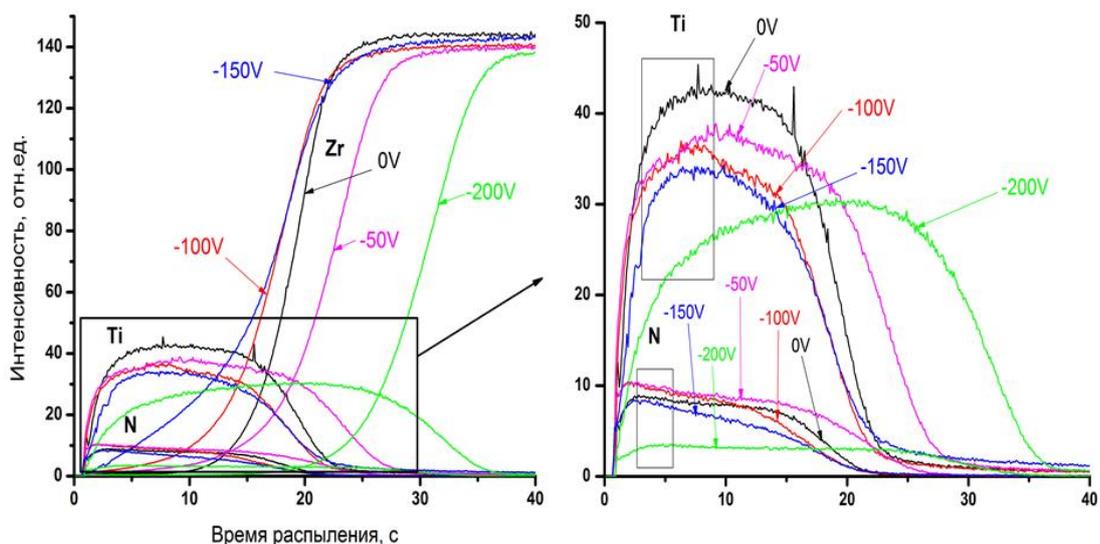


Рисунок 3.7 – GDOES профили распределения титана и азота в покрытии TiN на образцах циркониевого сплава Zr1%Nb при различных импульсных потенциалах смещения.

Исходя из рис.3.7 достаточно легко можно проанализировать увеличение интенсивности азота с ростом потенциала смещения и снижение

интенсивности титана. Таким образом, текущее увеличение импульсного потенциала смещения с -50 В до -200 В может сопровождаться характерным уменьшением соотношения Ti/N в покрытии. Такое снижение, как правило, приводит к образованию покрытий с большим содержанием азота. Кроме того, исходя из роста смещения, можно пронаблюдать уменьшение толщины покрытия. Уменьшение толщины во многом объясняется повышенной интенсивностью процесса распыления покрытия посредством высокоэнергетических ионов, ускоряемых за счет отрицательного смещения.

Сорбция водорода

Немаловажную роль в снижении водородопроницаемости нитрида титана играет структура и состав покрытия. Так в процессе напыления нитрида титана методом ПИИИ, изменяя потенциала смещения, приводит к изменению водородопроницаемости покрытия. Ввиду этого, было необходимо установить закономерности изменения потенциала смещения, а также определить скорости сорбции водорода, при которой наблюдаются лучшие защитные свойства покрытия от проникновения водорода. Сорбция водорода проводилась методом Сивертса посредством автоматизированного комплекса GasReactionController. Насыщение образцов проводилось в течении 1 часа при температуре 400°C и давлении водорода в камере 2 атм.

На рис.3.8 представлены зависимости времени насыщения от содержания водорода для образцов циркониевого сплава Zr1%Nb, нанесенным вакуумно-дуговым методом при различных импульсного потенциалах смещения. Видно, что графики имеют линейный характер, причем скорость сорбции водорода для образца, нанесенного в режиме при 100В.

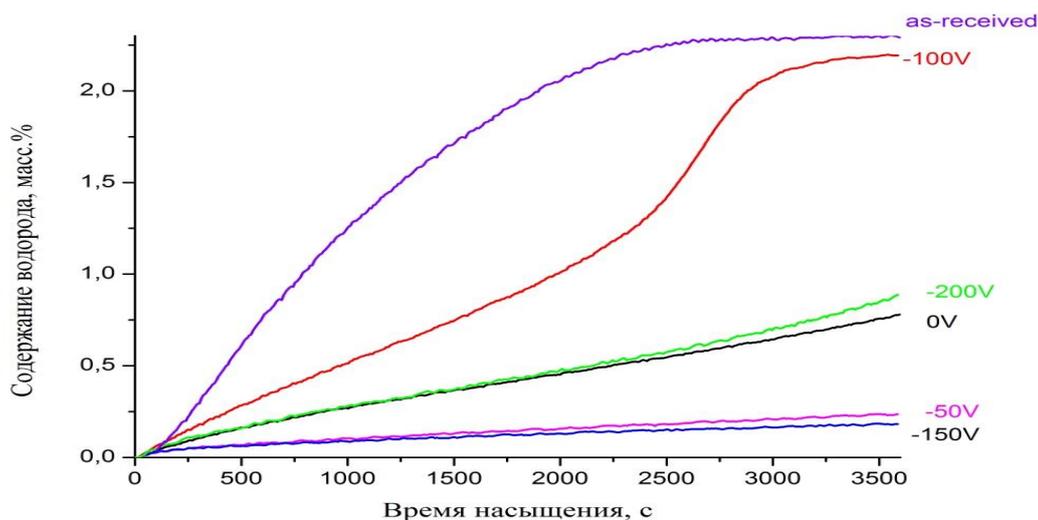


Рисунок 3.8– Зависимость содержания водорода от времени насыщения

Снижение скорости сорбции связано с внутренними напряжениями, а также формированием дефектной структуры покрытий. Свойства покрытий TiN сильно зависят от количества азота в нитриде, следовательно, зависят от толщины покрытия.

Таблица 3.5 – Скорости сорбции при разных потенциалах смещений

Потенциал смещения, В	Скорость сорбции, $H_2/(cm^2 \cdot c)$.
As-received	120×10^{-04}
0В	$1,92 \times 10^{-04}$
-50В	$0,5527 \times 10^{-04}$
-100В	$5,04 \times 10^{-04}$
	$15,34 \times 10^{-04}$
-150В	$0,3612 \times 10^{-04}$
-200В	$0,17 \times 10^{-04}$

Так как при 100В (рис.3,5) видно, что толщина покрытия тоще чем других. Значит концентрация азота маленькая, что приводит к формированию покрытия с дефектной структурой, следовательно, приводит к увеличению вероятности проникновения водорода в покрытия. При дальнейшем увеличении концентрации азота (толщина покрытия), по-видимому,

происходит формирование преимущественно покрытий TiN. Аналогичные результаты также наблюдали на рис 3.14.

Морфология

Морфология поверхности образцов циркониевого сплава Zr1%Nb с покрытием нитрида титана, нанесенным вакуумно-дуговым методом при различных импульсных потенциалах смещения представлена на рис. 3.9.

Белые пятна на снимке подробно обсуждаются в разделе 3.3.

Из рис. 3.9 можно видеть, что на поверхности представленных образцов присутствуют микрокапли, которые представлены достаточно

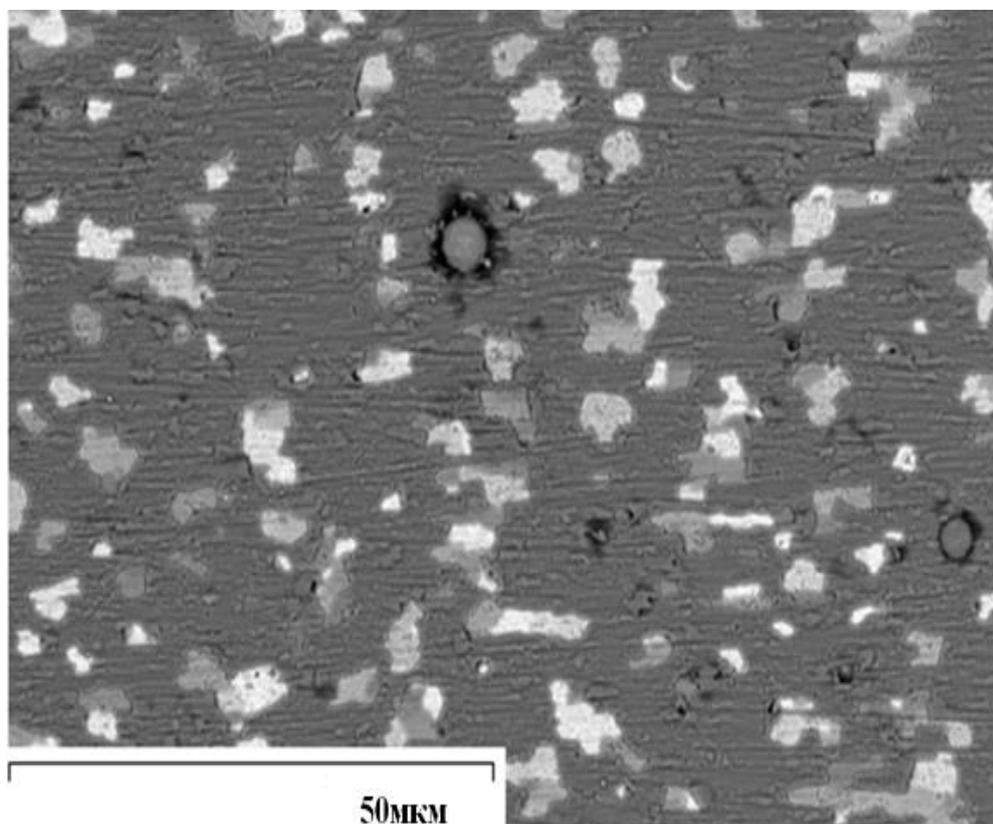


Рисунок 3.9 – СЭМ-изображения поверхности покрытий TiN_x на образцах циркониевого сплава Zr1%Nb

широким диапазоном размеров. Микрокапли образованы посредством испарения материала в катодных пятнах по причине высокой температуры дугового разряда. Известно, что в основу состава микрокапель входит металлический Ti, что негативно сказывается на механических свойствах и шероховатость получаемой поверхности [22].

Образующиеся микрочастицы заряжаются отрицательно при прохождении через плазму, в результате чего они отталкиваются за счет отрицательного смещения, подаваемого на подложку. Чем выше приложенное напряжение смещения, тем сильнее отталкивание микрочастиц. Этим объясняются наблюдаемые результаты.

Конкуренция представленных выше процессов напрямую оказывает влияние на плотность микрочастиц на подложке. При высоких напряжениях смещения (выше 150 В) энергии ионов может вполне хватить для того, чтобы возникающие небольшие микрочастицы в результате соударений испарились до момента достижения подложки. Кроме того, из рис. 3.9 видно, что снижение общего количества микрокапель непосредственно связано с увеличением потенциала смещения. Образующиеся в процессе микрочастицы при движении к подложке могут соударяться с ионами, а это в свою очередь приводит к их последующей ионизации (положительно заряженные микрочастицы) [23]. Сравнение высоты микрокапель (по данным АСМ) и толщины покрытия от потенциала смещения показано на рис. 3.10.

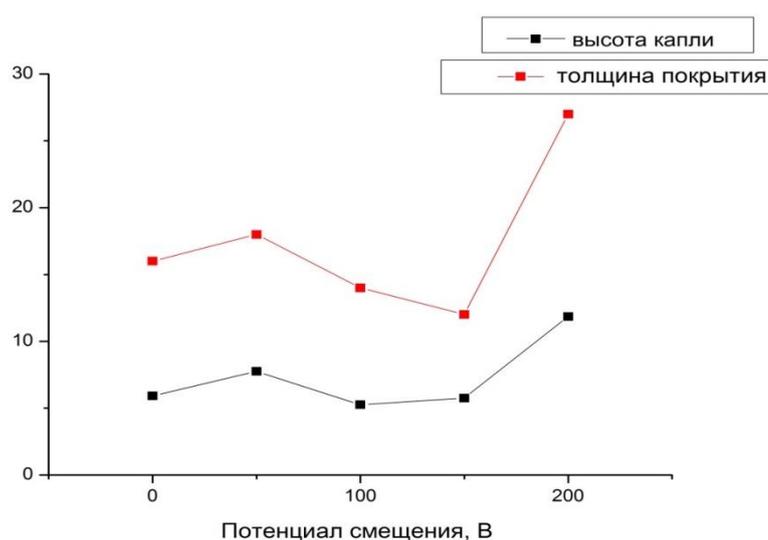


Рисунок 3.10 – Сравнение зависимости потенциала смещения от высоты капли и толщины покрытия поверхности покрытий TiN_x на образцах циркониевого сплава $Zr1\%Nb$ при импульсных потенциалах смещения.

Видно, что зависимость высоты капли и толщины покрытия от потенциала смещения коррелируют друг с другом, но имеют не монотонный характер.

Шероховатость

Потенциал смещения также влияет на шероховатости покрытий, полученных вакуумно-дуговым осаждением. Были анализированы результаты данных. Шероховатости каждого образца представлены в таблице 2. Шероховатости считали по следующей формуле:

- (1) Средняя арифметическое из измерений

$$\tilde{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i ;$$

- (2) Средняя квадратичная погрешность для среднего арифметического

$$\tilde{\sigma}_{\tilde{X}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \tilde{X})^2}{n(n-1)}} ;$$

- (3) Границы доверительного интервала для серии измерений

$$\Delta \tilde{X}_{\text{си}} = t_{\alpha n} \tilde{\sigma}_{\tilde{X}}$$

где $t_{\alpha n}$ – коэффициент Стьюдента

- (4) Границы доверительного интервала для однократного измерения

$$\Delta \tilde{X}_{\text{ои}} = \alpha l$$

где l - параметр равномерного распределения

- (5) Общие границы доверительного интервала

$$\Delta \tilde{X} = \sqrt{\Delta \tilde{X}_{\text{си}}^2 + \Delta \tilde{X}_{\text{ои}}^2}$$

- (6) Ошибка при прямых измерениях

$$\bar{X} = \tilde{X} + \Delta \tilde{X}_{\text{си}}$$

Зависимость шероховатости поверхности покрытий TiN_x на образцах циркониевого сплава Zr1\%Nb от импульсных потенциалов смещения показана на рис. 3.11.

Таблица 3.6 – Шероховатость образца $Zr1\%Nb/TiN_x$

Образцы	Шероховатость, мкм
$Zr1\%Nb/TiN_x$ (0В)	1.29 ± 0.24
$Zr1\%Nb/TiN_x$ (-50В)	0.87 ± 0.18
$Zr1\%Nb/TiN_x$ (-100В)	0.83 ± 0.23
$Zr1\%Nb/TiN_x$ (-150В)	1.08 ± 0.21
$Zr1\%Nb/TiN_x$ (-200В)	0.70 ± 0.17
$Zr1\%Nb/TiN_x$ (-300В)	0.85 ± 0.23

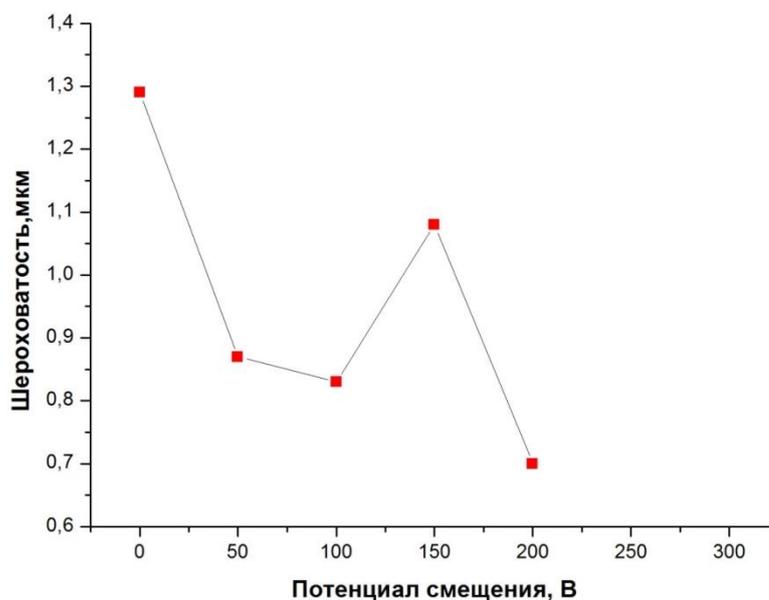


Рисунок 3.11– Зависимость потенциала смещения от шероховатости поверхности покрытий TiN_x на образцах циркониевого сплава $Zr1\%Nb$ при импульсных потенциалах смещения: 0В(а); -150В(б); -200В(в) ; -300В(г).

Можно отметить, что шероховатость поверхности покрытия TiN сильно зависит от потенциала смещения (уменьшается при увеличении потенциала смещения; отклонение от такой зависимости при потенциале 150 В, по-видимому, связана с ошибкой измерения из-за неоднородности распределения микрокапель). Наиболее низкая шероховатость поверхности демонстрируется при смещении -200 В. Тем не менее, высокий отрицательный потенциал

смещения приводит к высокоэнергичной бомбардировке, что будет приводить к появлению большого числа дефектов на поверхности и приданию развитой шероховатости пленки [24].

Адгезия

Адгезия характеризует силу сцепления покрытия с подложкой. Как правило, адгезия характеризуется критической нагрузкой в тесте царапины. На рис. 3.12 показана зависимость адгезионной прочности от потенциала смещения.

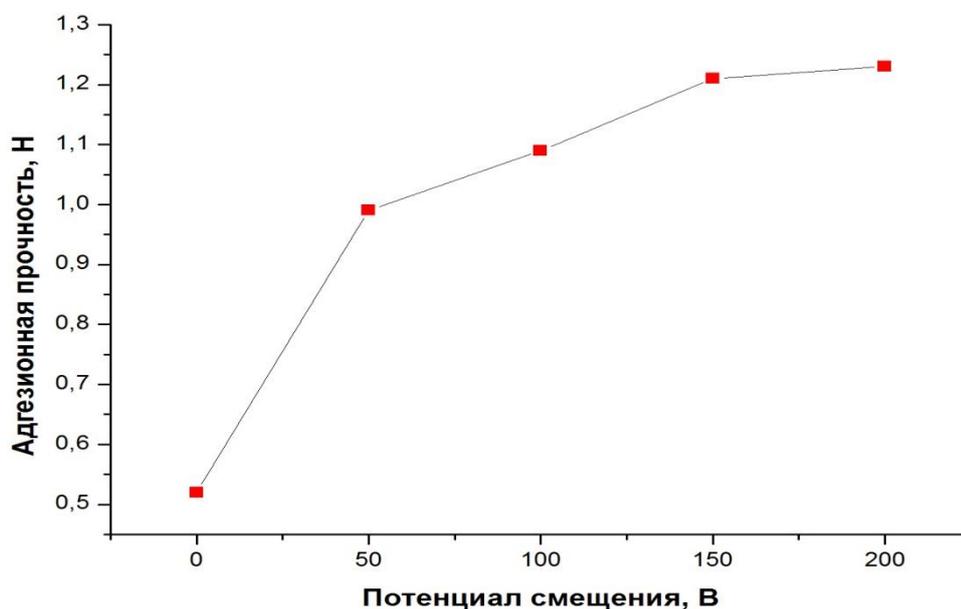


Рисунок 3.12– Зависимость адгезионной прочности от потенциала смещения поверхности покрытий TiN_x на образцах циркониевого сплава $Zr1\%Nb$ при импульсных потенциалах смещения: 0В(а); -150В(б);-200В(в) ;-300В(г).

Видно, что адгезионная прочность возрастает с увеличением смещения. Это может быть объяснено сильной бомбардировкой и повышенной температурой при высоких потенциалах смещения, где может быть образован промежуточный слой [25]. Кроме того, покрытия нитрида титана с преимущественной ориентацией кристаллитов в направлении плоскости (111) обладают большей адгезионной прочностью [26].

3.2.3. Свойства образцов после ионно-иммерсионной имплантации и нанесения покрытий

Влияние потенциала смещения на распределение элементов по толщине покрытия

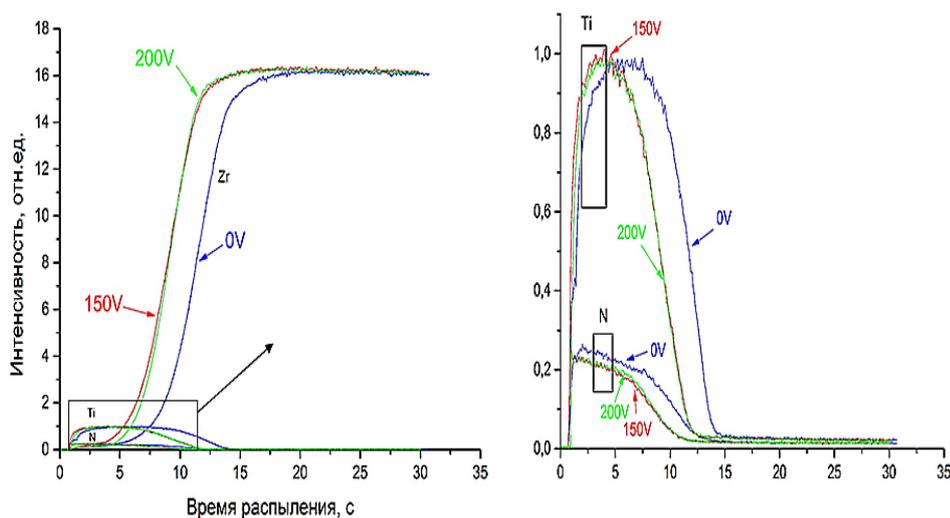


Рисунок 3.13 – GDOES профили распределения титана и азота на циркониевого сплава Zr1%Nb после ионно-иммерсионной имплантации и нанесения покрытий при различных импульсных потенциалах смещения.

Исходя из рис.3.13 проанализировать увеличение интенсивности азота с ростом потенциала смещения и снижение интенсивности титана. Таким образом, текущее увеличение импульсного потенциала смещения с -50В до -200В может сопровождаться характерным уменьшением соотношения Ti/N в покрытии. Аналогичные результаты можно проанализировать из рис. 3.7 с 150В до 200В.

Сорбция водорода

На таб. 3.7 и рис. 3.14 представлены экспериментальные данные по сорбции водорода для образцов циркониевого сплава Zr1%Nb, после ПИИИ и нанесения покрытий при различных импульсных потенциалах смещения. Видно, что при смещении -50 и -200 В, графики имеют линейный характер. Что означает значительно меньшую скорость сорбции, что подтверждают расчеты этой скорости, представленные в табл. 3.7.

Таблица 3.7 – Скорость сорбции водорода образцами Zr1%Nb/Ti+TiN_x при разных потенциалах смещения

Потенциал смещения, В	Скорость сорбции, H ₂ /(см ² ·с).
Исходный	120×10 ⁻⁰⁴
<u>0В</u>	11,14×10 ⁻⁰⁴
<u>50В</u>	0,7898×10 ⁻⁰⁴
<u>200В</u>	1,1636×10 ⁻⁰⁴

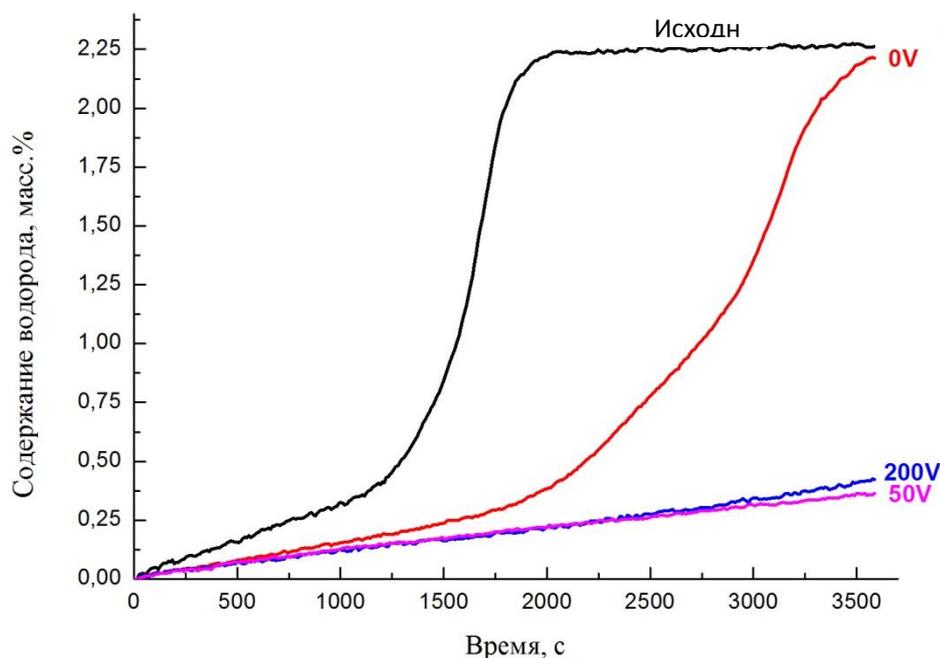


Рисунок 3.14– Зависимость содержания водорода от времени насыщения образцов после ионно-иммерсионной имплантации и нанесения покрытий.

Морфология и шероховатость

Морфология поверхности образцов циркониевого сплава Zr1%Nb после ионно-иммерсионной имплантации и нанесения покрытий (снимок поверхности, полученный на сканирующем электронном микроскопе) представлена на рис. 3.15.

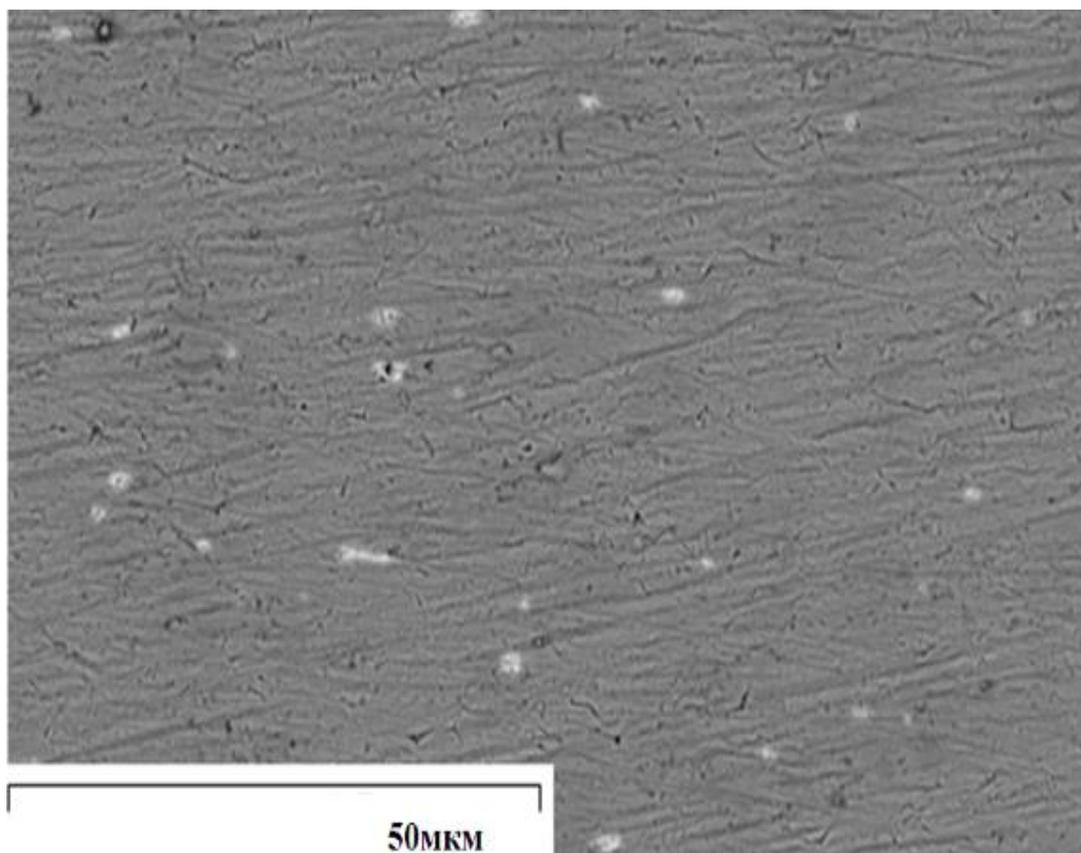


Рисунок 3.15 – СЭМ-изображения образцов циркониевого сплава Zr1%Nb после ионно-иммерсионной имплантации и нанесения покрытий.

Наблюдается наличие микрокапельной фракции, и белые пятна, аналогичные, наблюдаемым на рис. 3.9. Но при сравнении с рис. 3.9, количество и размер микрокапель и чешуек значительно меньше.

Шероховатости образцов циркониевого сплава Zr1%Nb после ионно-иммерсионной имплантации и нанесения покрытий при различных импульсных потенциалах смещения показаны на табл.3.8 и рис. 3.16.

Табл. 3.8 – Шероховатость образца Zr1%Nb/Ti+TiN_x

Образцы	Шероховатость, мкм
Zr1%Nb/Ti+TiN _x (0В)	0.68967±0,18
Zr1%Nb/Ti+TiN _x (-150В)	0.562954±0,17
Zr1%Nb/Ti+TiN _x (-200В)	1.17257 ±0,21

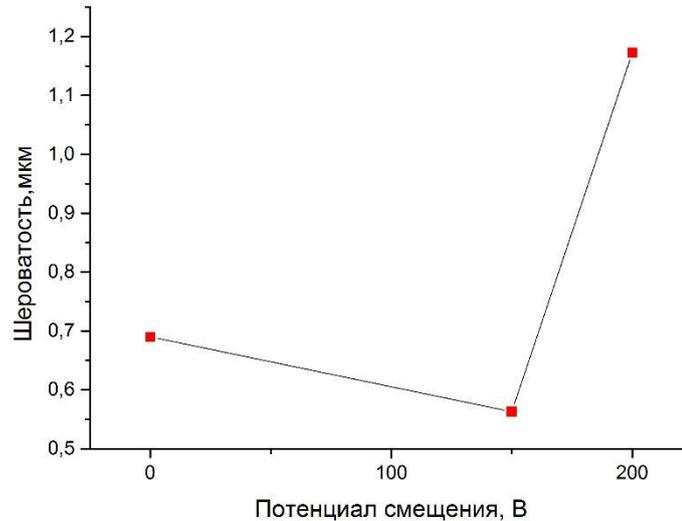


Рисунок 3.16 – Зависимость потенциала смещения от шероховатости поверхности образцов циркониевого сплава Zr1%Nb после ионно-иммерсионной имплантации и нанесения покрытий при импульсных потенциалах смещения: 0В(а); -150В(б);-200В(в).

Увеличением отрицательного потенциала смещения на подложке, а значит увеличение мобильности атомов, приводит к эволюции структуры покрытия от ослабленной структуры к упакованной структуре. Исходя из рис.3.16 отметить, что относительно низкая шероховатость поверхности демонстрируется при смещении -150В. Тем не менее, высокий отрицательный потенциал смещения приводит к высокоэнергичной бомбардировке, что будет приводить к появлению большого числа дефектов на поверхности и приданию развитой шероховатости пленки.

Структура

Результаты Рентгеновские дифрактограммы образцов циркониевого сплава Zr1%Nb после ионно-иммерсионной имплантации и нанесения покрытий представлены на рис.3.17.

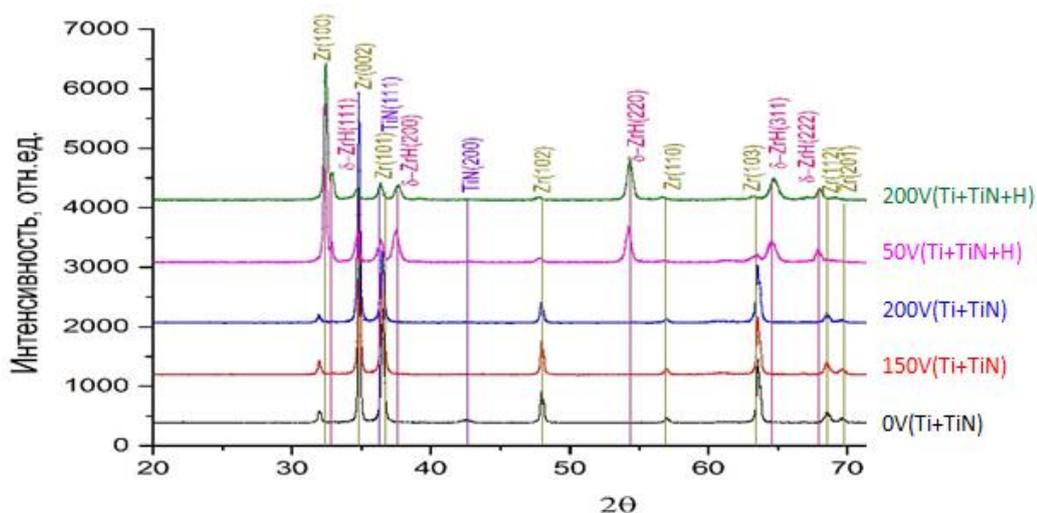


Рисунок 3.17– Рентгеновские дифрактограммы образцов циркониевого сплава Zr1%Nb после ионно-иммерсионной имплантации и нанесения покрытий.

При отсутствии потенциала смещения присутствуют рефлексы в направлении плоскости (200), (311) и (222). Видно, что при увеличении потенциала смещения от -0В до -200 В, ориентация кристаллитов TiN постепенно перерастет в направлении (111). Как правило, это изменение текстуры в покрытии TiN объясняется в термодинамическом аспекте. Термодинамическое рассмотрение предложено на основе минимизации полной энергии, которая является суммой поверхностной энергии и энергии деформации. На дифрактометре видно, что покрытие TiN имеет кристаллическую решетку типа NaCl. Ориентация кристаллитов TiN в направлении плоскости (111) является наиболее плотной упакованной и требует больше энергии для формирования, что обеспечивается подачей отрицательного смещения в процессе осаждения покрытия [27,28]. Очевидно, ориентация кристаллитов TiN в направлении плоскости (200) требует более низкую энергию при отсутствии смещения или низком смещении. Аналогичные результаты по изменению ориентации текстуры покрытия также наблюдали в рис.3.6.

3.3. Основные результаты и выводы

3.3.1. Обобщение результатов, полученных в разделе 3.2.

Для удобства анализа результатов на рис. 3.18–3.21 сведены результаты раздела 3.2 по принципу "на одном рисунки–все результаты одним из методов". На рис. 3.18 приведены СЭМ-изображения, некоторые из которых приведены также и описаны в разд. 3.2 (см. рис. 3.1, 3.9, 3.15). Совместный анализ этих изображений позволяет сделать выводы, изложенные в раз 3.3.2.

Морфология

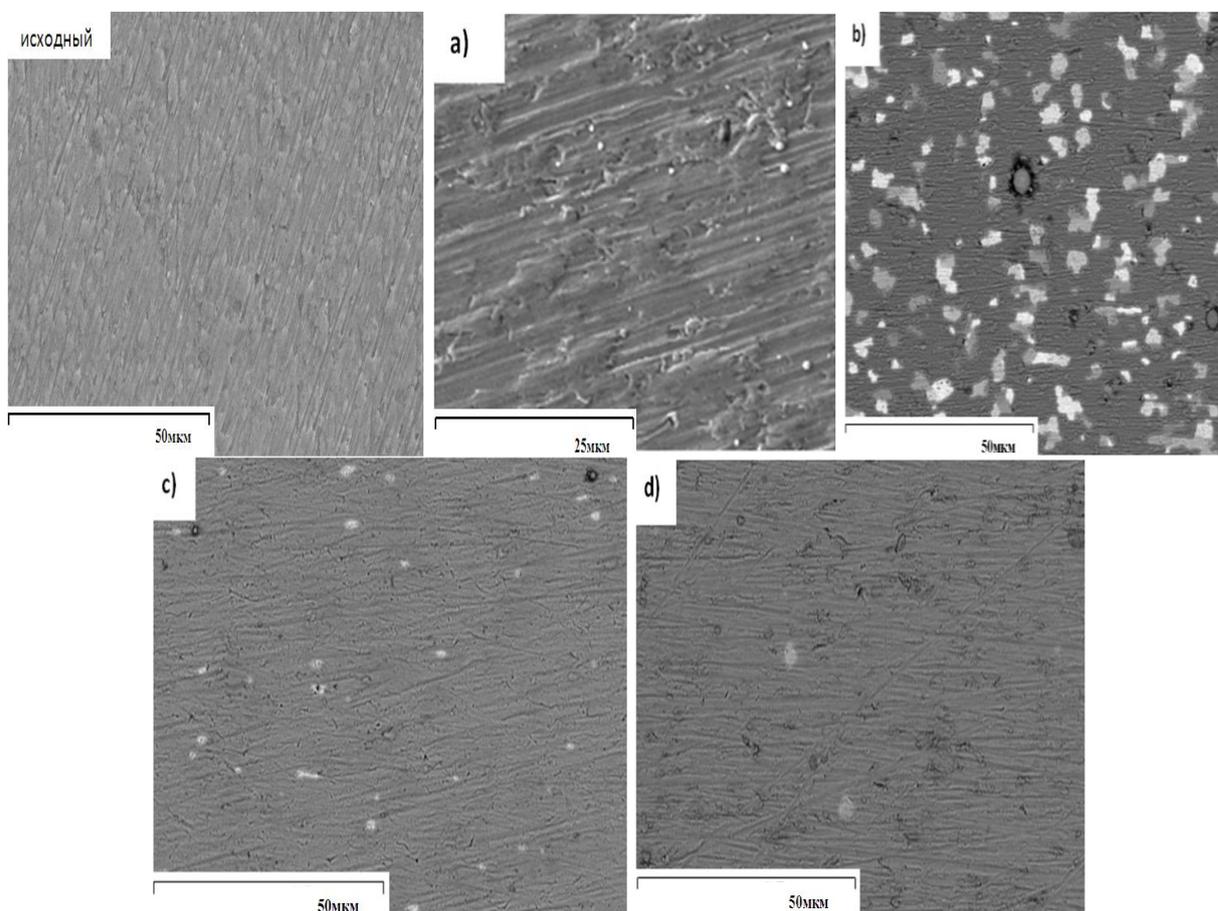


Рисунок 3.18 – СЭМ поверхности образцов циркониевого сплава Zr1%Nb: а) после ПИИИ, б) после нанесения покрытия TiN без ПИИИ (150 V), с) после нанесения покрытия на имплантированный образец (150 V), d) после наводораживания образца с).

Структура

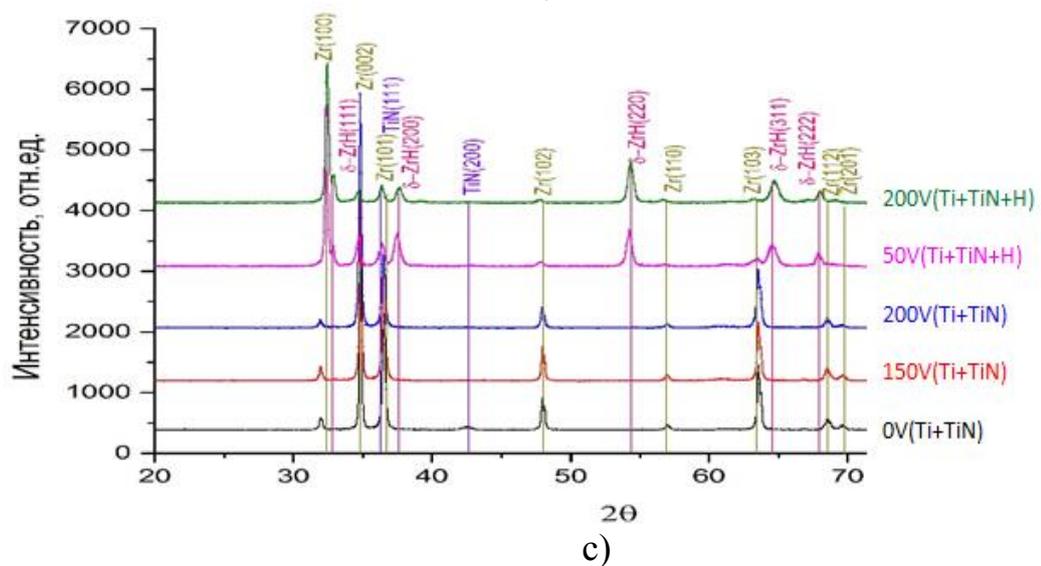
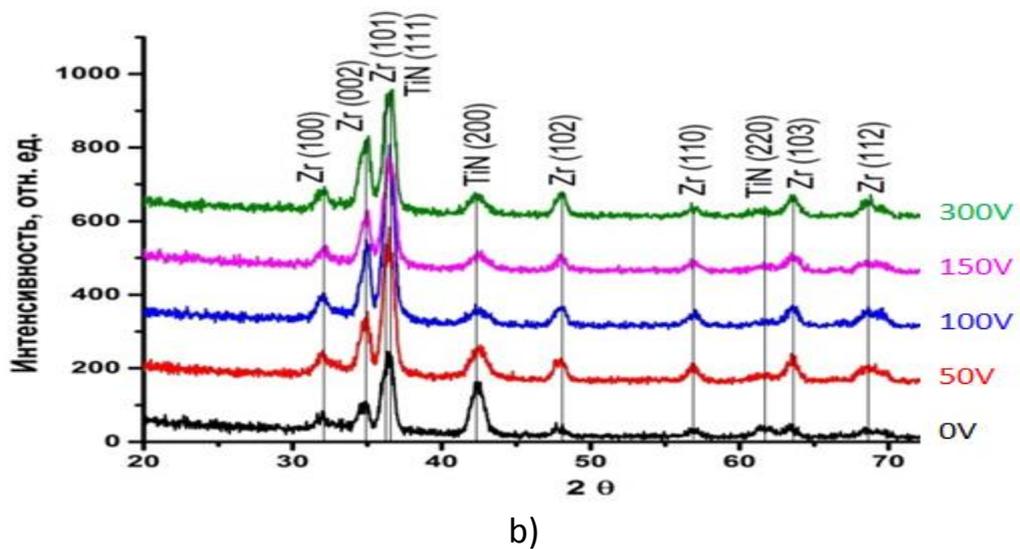
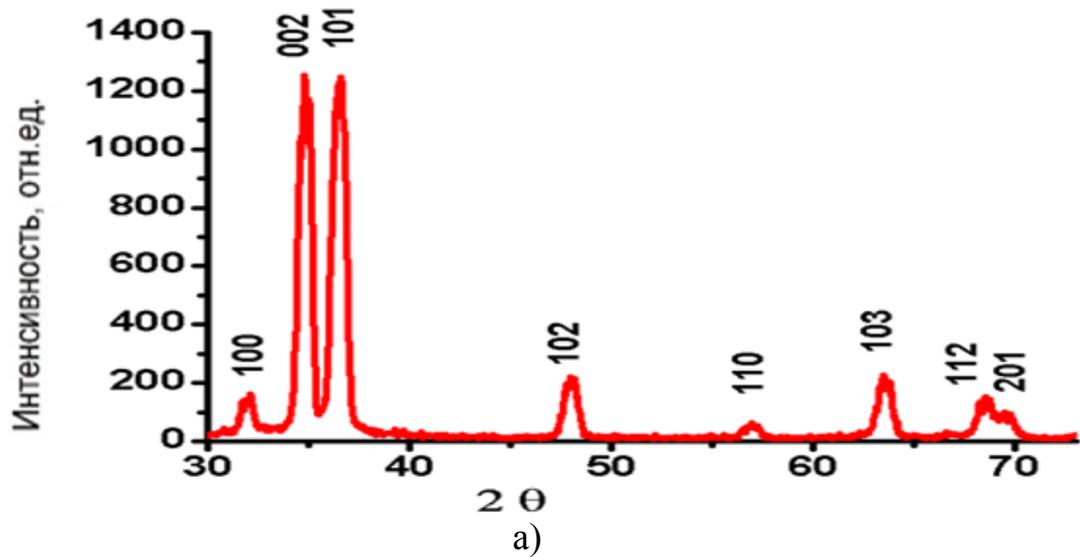
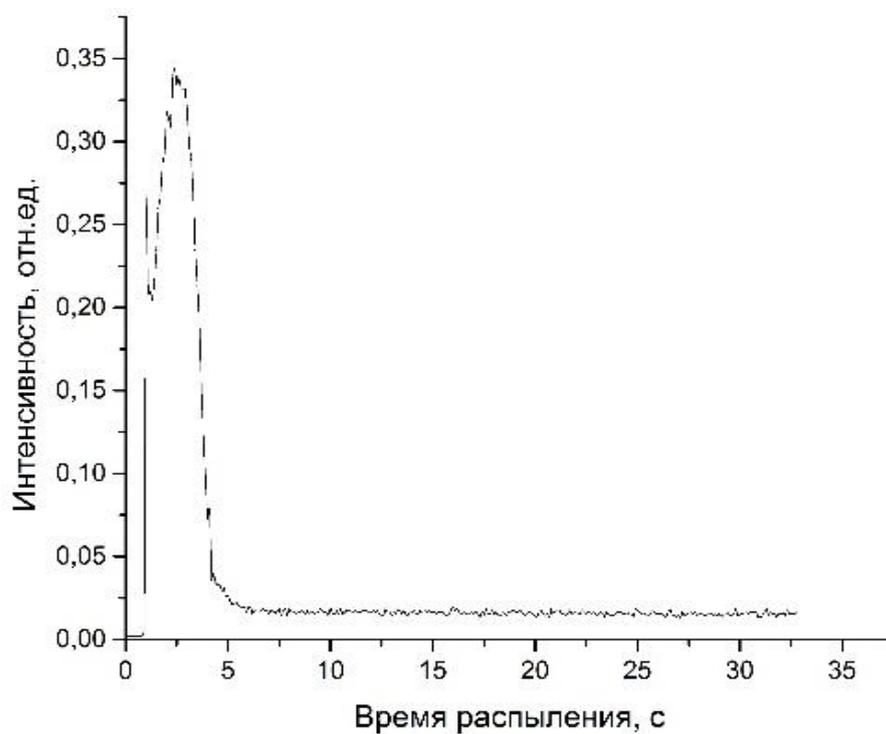
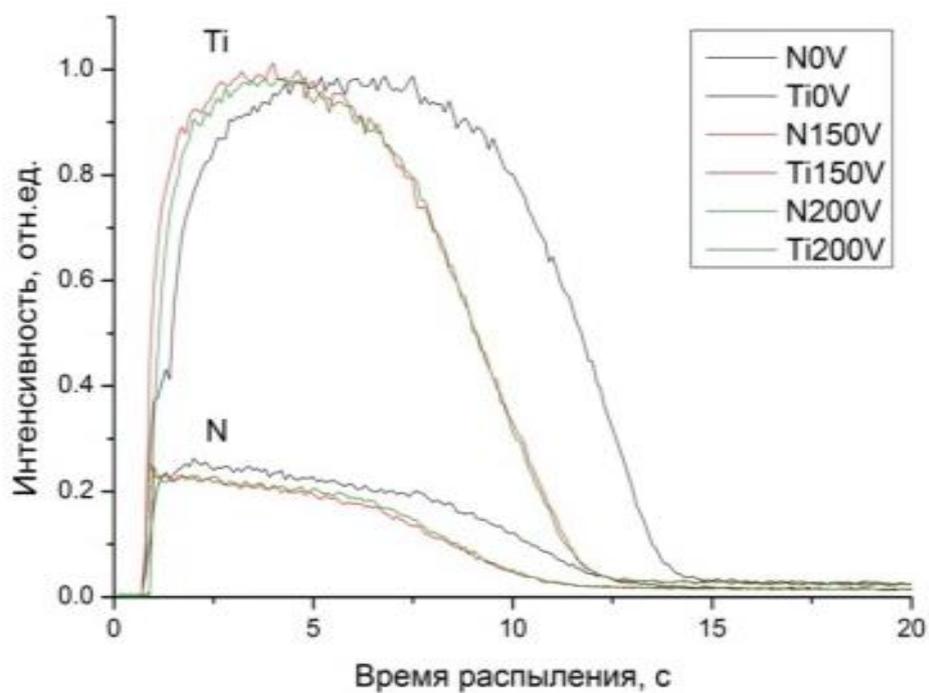


Рисунок 3.19 – Рентгеновские дифрактограммы образцов циркониевого сплава Zr1%Nb: а) после имплантации, б) после нанесения покрытия TiN, в) после ионно-иммерсионной имплантации и нанесения покрытий.

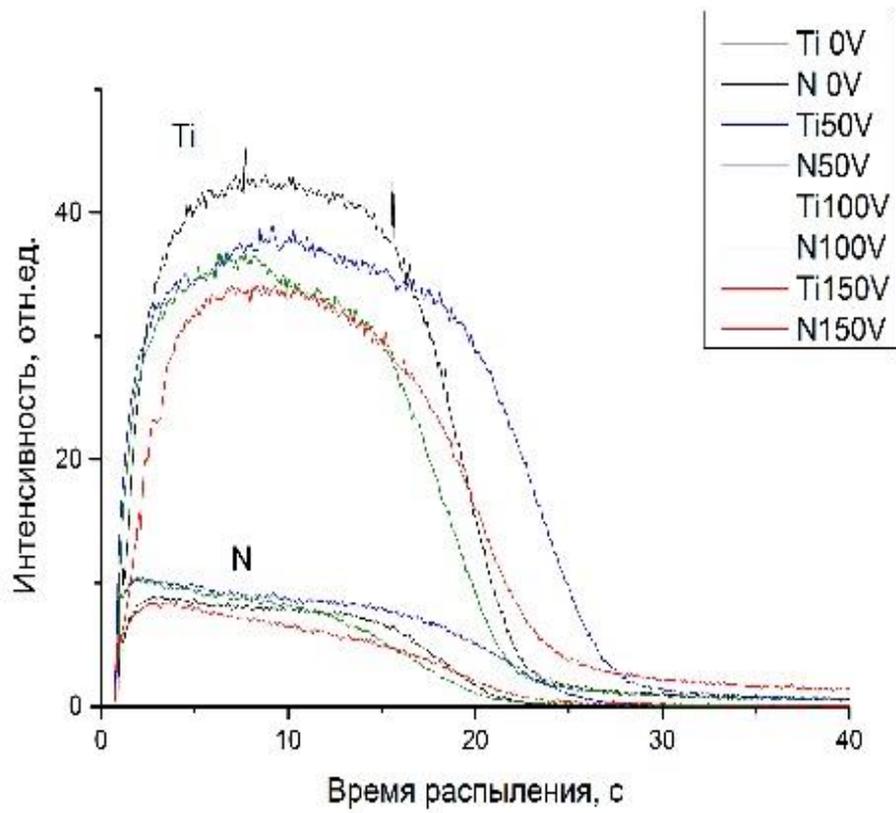
Влияние потенциала смещения на распределение элементов по толщине покрытия



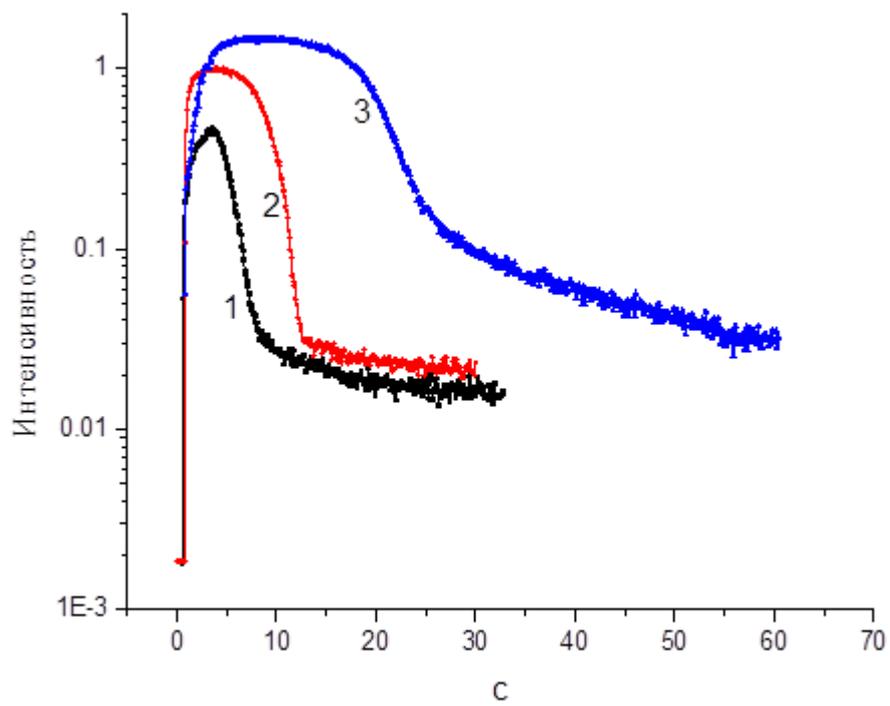
a)



b)



c)



d)

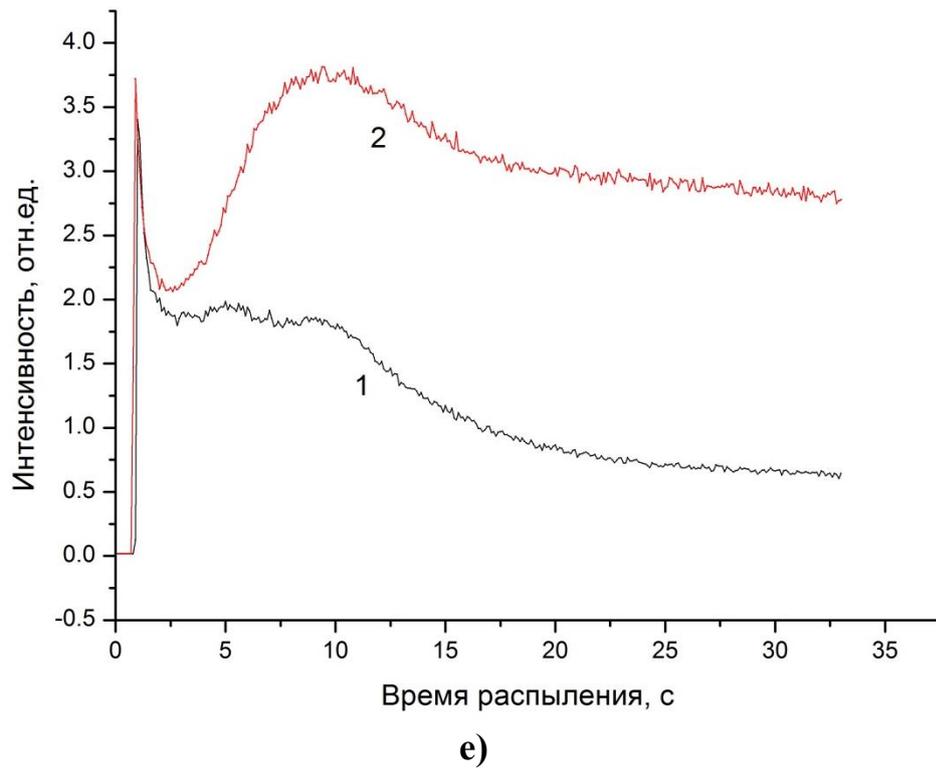
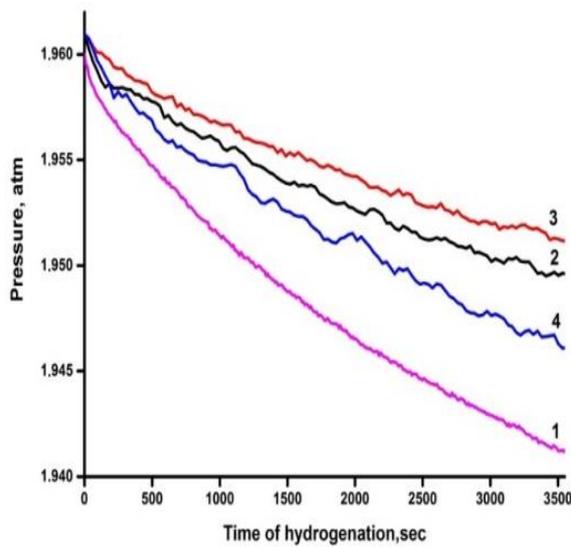
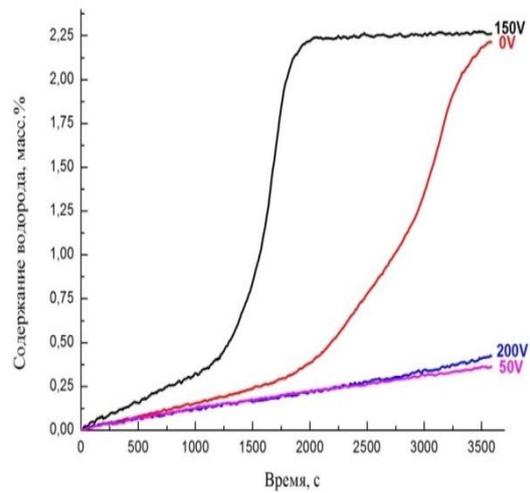


Рисунок 3.20– GDOES профили распределения титана и азота в образцов циркониевого сплава Zr1%Nb: а) после имплантации, б) после нанесения покрытия TiN, в) после ионно-иммерсионной имплантации и нанесения покрытий, д) сравнение интенсивности Ti: 1. после имплантации, 2. после ионно-иммерсионной имплантации и нанесения покрытий, 3. после нанесения покрытия TiN, е) сравнение интенсивности N: 1. после имплантации, 2. после ионно-иммерсионной имплантации и нанесения покрытий

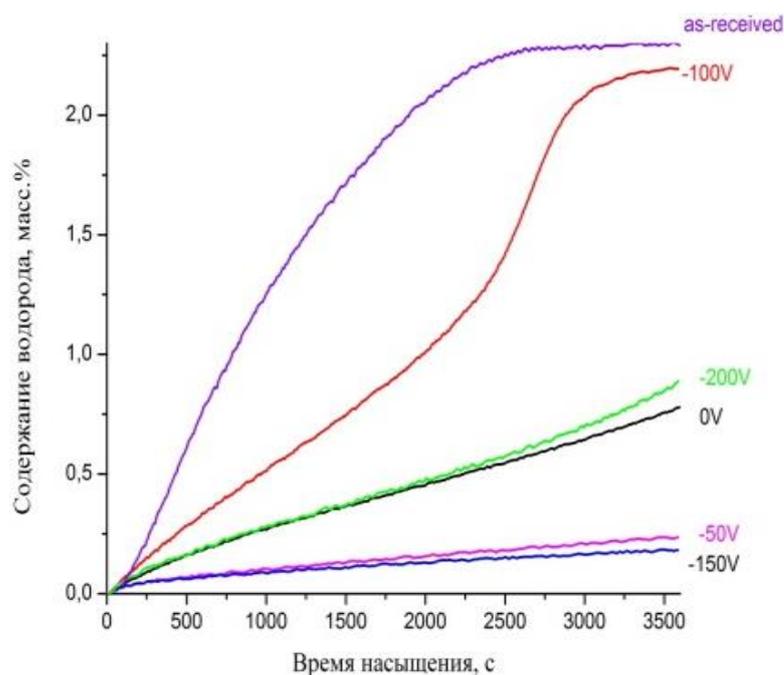
Сорбция водорода



а)



б)



с)

Рисунок 3.21– Зависимость содержания водорода от времени насыщения в образцах циркониевого сплава Zr1%Nb: а) после имплантации: 1) исходный, 2) 500В, 3) 1000В, 4) 1500В; б) после нанесения покрытия TiN, с) после ионно-иммерсионной имплантации и нанесения покрытий.

Таблица.3.9– Сравнение скорости сорбции водорода циркониевым сплавом

Образец	Скорость сорбции водорода, $H_2/(cm^2 \cdot c)$.
Zr1Nb исходный	120×10^{-04}
Zr1Nb_Ti, 1500 V	46×10^{-04}
Zr1Nb_TiN, 200 V	$1,77 \times 10^{-04}$
Zr1Nb_Ti+TiN, 1500V, 200 V	$1,16 \times 10^{-04}$

3.3.2. Описание основных результатов

1. Из анализа рис. 3.18 следует, что в результате ПИИИ изменяется топография поверхности, характеризующееся выделением зерен и наличием микрокапель. Нанесение покрытия TiN на не имплантированную подложку приводит к микрокаплям и, по-видимому, к образованию чешуек (светлые пятна на рис. 3.18 б, которые, вероятнее всего, связаны с локальными межслойными расслаиваниями покрытия [не

от подложки]). Нанесение покрытия TiN на имплантированную подложку (рис. 3.18 с) приводит к практически полному исчезновению названных чешуек и уменьшению количества и размера микрокапель. Это свидетельствует о улучшении адгезии покрытия. Насыщение водородом приводит к появлению темных островков, которые, по-видимому, являются результатом взаимодействия водорода с дефектами поверхности (возможно, теми же вышеупомянутыми отслаиваниями покрытия).

2. Из совместного анализа рис. 3.18–3.19 следует, что ионно-иммерсионная имплантация из плазмы дугового разряда титана в сплав Zr1%Nb приводит к изменению морфологии поверхности. Не приводит к изменению фазового состава, но приводит к изменению параметров кристаллической решётки (к деформации решётки). То есть имплантированный титан находится в Zr1%Nb в растворённом состоянии. При этом скорость сорбции водорода незначительно уменьшается (≈ 2.6 раза) по сравнению с исходным образцом (см. табл. 3.9). Нанесение покрытия на исходный образец уменьшает скорость сорбции водорода в ≈ 68 раз по сравнению с исходным. ПИИИ с последующим нанесением покрытия уменьшает скорость сорбции в ≈ 120.7 раза.
3. Из рис. 3.20 следует, что глубина, на которую распределяется титан, увеличивается в следующей последовательности (рис. 3.20 a–d): наименьшая глубина соответствует ПИИИ, наибольшая – ПИИИ+покрытие, просто покрытие – промежуточное значение между двумя названными. Распределение водорода (рис. 3.20 e) коррелирует с данными табл. 3.9.
4. На рисунке 3.21 показаны результаты исследований скорости сорбции водорода для образцов после ПИИИ (рис. 3.21 а), после нанесения покрытий без ПИИИ (рис. 3.21 б) и после ПИИИ + нанесение покрытия (рис. 3.21 с). По данным этих рисунков рассчитаны значения скорости десорбции, представленные в табл. 3.9.

Выводы

Основными результатами магистерской работы в отношении водородопроницаемости покрытий нитрида титана является, полученных методами плазменно иммерсионной имплантации и вакуумно-дугового осаждения являются следующие .

1. Плазменно-иммерсионная имплантация, в режимах, использованных в настоящей работе приводит к значительным изменениям морфологии поверхности исходного образца, но значительного влияния на водородопроницаемость не оказывает (снижение примерно в 2.6 раза).

2. Нанесение покрытий TiN вакуумно-дуговым осаждением к значительному снижению водородопроницаемости (примерно в 68 раз) циркониевых сплавов. Это связано, по-видимому, с межслойным отслаиванием, верхнего слоя пленки).

3. Нанесение покрытий TiN вакуумно-дуговым осаждением на имплантированный титаном образец приводит к ещё более значительному снижению водородопроницаемости (примерно в 120.7 раза) циркониевых сплавов. Это связано, по-видимому, с улучшением адгезии плёнки к подложке, с отсутствием межслойного отслаивания верхнего слоя пленки.

4. В результате проведенных исследований разработан режим нанесения покрытий TiN, приводящий к снижению водородопроницаемости более, чем на 2 порядка при наводороживании из газовой фазы ($T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=2\text{ атм}$).

Этот режим характеризуется следующими основными параметрами.

– ПИИИ: импульсное напряжение на подложке (потенциал смещения) – 1500 В, ток дуги – 70 А, время имплантации – 5 мин,

– Нанесение покрытия: потенциал смещения 200 В, ток дуги – 70 А, время нанесения покрытия – 30 мин,

4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

В настоящее время перспективность научного исследования определяется не столько масштабом открытия, оценить которое на первых этапах жизненного цикла высокотехнологического и ресурсоэффективного продукта бывает достаточно трудно, сколько коммерческой ценностью разработки. Оценка коммерческой ценности (потенциала) разработки является необходимым условием при поиске источников финансирования для проведения научного исследования и коммерциализации его результатов. Это важно для разработчиков, которые должны представлять состояние и перспективы проводимых научных исследований. Через такую оценку ученый может найти партнера для дальнейшего проведения научного исследования, коммерциализации результатов такого исследования и открытия бизнеса.

Целью данной главы является расчет затрат, необходимых для проведения НИОКР.

4.1. Планирование управления научно-техническим проектом

Группа процессов планирования состоит из процессов, осуществляемых для определения общего содержания работ, уточнения целей и разработки последовательности действий, требуемых для достижения данных целей.

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный график проекта. Для планирования НИОКР была выбрана диаграмма Ганта, которая представляет собой тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

График строится в виде таблицы 4.1 с разбивкой по месяцам за период

времени выполнения научного проекта. При этом работы на графике выделены различной штриховкой в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу.

4.2. Бюджет научного исследования

При планировании бюджета научного исследования учитывается полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения. В процессе формирования бюджета, планируемые затраты группируются по статьям, представленным в таблице 4.2.

4.2.1. Основная заработная плата

Произведены расчёта основной заработной платы работников, непосредственно выполняющих проект, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату. Основная заработная плата рассчитывается по формуле 4.1:

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (4.1)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата;

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по формуле 4.2:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб}, \quad (4.2)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата одного работника;

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

$Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (4.3)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

4.2.2. Дополнительная заработная плата

В данный раздел включена необходимая сумма выплат, предусмотренная законодательством о труде, к примеру: оплата очередных и дополнительных отпусков; оплата рабочего времени, обусловленная выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п. (в среднем – 12 % от суммы основной заработной платы).

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}} \quad (4.4)$$

где $Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

$Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, руб.

4.2.3. Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (4.5)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Таблица 4.1 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

	Вид работ	с	Т _к , кал, дн.	Продолжительность выполнения работ																			
				сен.	окт.	ноябрь	дек.	январь	фев.	март	апр.	май	сен.	окт.	ноябрь	дек.	январь	фев.	март	апр.	май		
	Составление технического задания		7	█																			
	Изучение литературы		75	█	█	█																	
	Подготовка образцов циркониевого сплава Э-110		30			█	█																
	Написание отчета о проделанной работе		30				█	█															
	Покупка катода и мишени		30					█	█														
	Отработка режимов нанесения покрытий		50						█	█	█												
	Анализ полученных покрытий		50							█	█	█											
	Обработка полученных результатов		15									█	█										
	Написание отчета о проделанной работе		21										█	█									
0	Напыление покрытий TiN		45											█	█	█							

- магистр;
- руководитель;
- инженер.

Расчет заработной платы был произведен на примере инженера кафедры общей физики, работавшего по пункту 17. Заработная плата инженера ТПУ составляет 8371,46 рублей в месяц. Количество рабочих дней составило 10.

Основная заработная плата рассчитывалась по формуле 4.2.

$$Z_{\text{осн}} = 279,05 \cdot 10 = 2790,5 \text{ рублей}$$

Дополнительная заработная плата составила 10% от основной з/п – 279,05 рублей.

Отчисления на социальные нужды 30 % от основной з/п – 836,15 рублей.

Накладные расходы 70% от основной з/п и дополнительной з/п – 2539,36 рублей.

Итого плановая себестоимость составила 6445,06 рублей.

4.3. Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты

В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Количество потребных материальных ценностей определяется по нормам расхода.

Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам. В стоимость материальных затрат включают транспортно-заготовительные расходы (3 – 5 % от цены). В эту же статью включаются затраты на оформление документации (канцелярские принадлежности, тиражирование материалов). Результаты по данной статье заносятся в табл. 4.3.

Таблица 4.2 – Группировка затрат по статьям

Вид работ	Статьи									
	Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	Осн. зар. плата	Доп. зар. плата	Отчисления на соц. нужды	Научные и производственные командировки	Оплата работ, выполняемых сторонними организациями	Прочие прямые расходы	Накладные расходы	Итого плановая себестоимость
1.	-	-	3403	340,3	1123	-	-	-	2620,3	7286,6
2.	-	-	6500	-	-	-	-	-	-	6500
3.	-	-	2600	-	-	-	-	-	-	2600
4.	-	-	2600	-	-	-	-	-	-	2600
5.	28455	-	2600	-	-	-	-	-	-	2600
6.	-	-	2166,7	-	-	-	-	-	-	2167,7
7.	-	-	2166,7	-	-	-	-	-	-	2167,7
8.	-	-	1300	-	-	-	-	-	-	1300
9.	-	-	1820	-	-	-	-	-	-	1820
10.	-	-	3900	-	-	-	-	-	-	3900
11.	-	-	3900	-	-	-	-	-	-	3900
12.	-	-	1820	-	-	-	-	-	-	1820
13.	-	-	13000	-	-	-	-	-	-	13000
14.	-	-	606,7	-	-	-	-	-	-	606,7
15.	-	-	3466,7	-	-	-	-	-	-	3466,7
16.	-	-	3466,7	-	-	-	-	-	-	3466,7
17.	-	-	2790,5	279,05	836,15	-	-	-	2539,36	6445,06
18.	-	-	1953,4	195,34	644,6	-	-	-	1367,4	4160,7
19.	-	-	3906,8	390,68	1172,04	-	-	-	2734,8	8204,3
70725,6										

Таблица 4.3 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Марка, размер	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Катод из титана	ТПЧ, 79x45 мм	1	14600	14600
Мишень из титана	ТПЧ, 120x8 мм	1	12500	12500
Всего за материалы				27100
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)				1355
Итого по статье C_m				28455

Таким образом, была произведена калькуляция затрат необходимых для выполнения НИОКР, которые составили 70725,6 руб.

Заключение

В данной главе был проведен расчет затрат на выполнение научно-исследовательской работы. Сумма, затраченная на комплексное исследование, составила 70725,6 руб.

В данной магистерской диссертации разрабатывается технология нанесения устойчивых водородонепроницаемых покрытий Ti+TiN на циркониевых сплавах, используемых в ядерных реакторах. При эксплуатации циркониевых сплавов в ядерных реакторах происходит их наводороживание, вследствие чего, необходима регулярная замена оболочек твэлов, дистанцирующих решеток и др. циркониевых элементов, что является весьма трудоемкой и экономически невыгодной задачей. Существуют различные способы по предотвращению наводороживания циркониевых сплавов, такие как разработка новых сплавов, модифицирование поверхности и др., но достичь необходимых защитных свойств так и не удалось. Нанесение покрытий Ti+TiN методом вакуумно-дугового и магнетронного распыления позволит обеспечить защиту от наводороживания, увеличить срок эксплуатации циркониевых сплавов, и тем самым, решить проблему частой и дорогой замены элементов активной зоны ядерных реакторов.

5. Социальная ответственность

5.1. Описание рабочего места

Для нанесения тонких пленок и покрытий применяют различные методы, большинство из которых основано на использовании жидких сред и термических процессов при давлении газов порядка атмосферного. Особое место в технологии пленок и покрытий принадлежит вакуумно-дуговым методам.

Магистерская работа по теме формирование устойчивых водородонепроницаемых покрытий на основе нитрида титана на циркониевых сплавах предполагает работу с вакуумным и ионно-плазменным оборудованием. В данной главе рассмотрены правила безопасной работы труда при выполнении основных этапов нанесения покрытий, а также их последующих испытаний. Рассмотрены условия работы с установкой, выделены опасные и вредные производственные факторы, а также существующие средства и методы защиты, описаны организационные и технические мероприятия, проводимые перед началом работы.

5.2. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды

При проведении работ на установке возможно воздействие вредных факторов таких, как:

- 1) Производственный шум.
- 2) Микроклимат.
- 3) Освещенность.

5.2.1. Производственный шум

При работе форвакуумного и турбомолекулярного насосов, а также вентиляции возникает производственный шум. Воздействие шума на организм человека вызывает негативные изменения, прежде всего в органах

слуха, нервной и сердечно-сосудистой системах. В соответствии с ГОСТ 12.1.003-83 допустимый уровень шума при работе, требующей сосредоточенности, работе с необходимыми требованиями к процессам наблюдения и дистанционного управления производственными циклами на рабочих местах в помещениях лабораторий с шумным оборудованием, составляет 75 дБА. Зоны в помещении с уровнем звука рваным более 80-дБА обозначены знаками безопасности по ГОСТ 12.4.026. Рекомендуется использовать следующие средства коллективной защиты: акустические экраны, выгородки, объемные поглотители звука, виброизолирующие опоры; средства индивидуальной защиты: специальные наушники, вкладыши в ушную раковину, противошумные каски.

5.2.2. Микроклимат

При работе компонентов установки, а также охлаждающего оборудования происходит изменение микроклимата в помещении. В соответствии с, параметрами, характеризующими микроклимат, являются:

1. температура воздуха;
2. относительная влажность воздуха;
3. скорость движения воздуха.

Выполняемые работы относятся к Ib категории работ. К данной категории относятся работы с интенсивностью энергозатрат 121-150 ккал/ч (140-174 Вт), производимые сидя, стоя или связанные с ходьбой и сопровождающиеся некоторым физическим напряжением.

Температура наружных поверхностей технологического оборудования, ограждающих устройств, с которыми соприкасается в процессе труда человек, не превышает 45 °С.

Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений

Период года	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
холодный	21-23	20-24	60-40	0,1
теплый	22-24	21-25	60-40	0,1

Для создания оптимальных метеорологических условий в помещениях установлено и находится под постоянным контролем кондиционирование воздуха. Оно работает в автоматическом режиме и независимо от изменения наружных условий и режимов внутри помещения осуществляет поддержание в помещениях заданных оптимальных параметров таких как чистота воздуха и микроклимат. Системы вентиляции служат для циркуляции воздуха. При циркуляции воздуха осуществляется удаление из помещения, загрязненного или нагретого воздуха и подачи в него чистого.

Установленные системы кондиционирования работают в автоматическом режиме и создают в помещении заданные параметры воздушной среды независимо от меняющихся природных условий.

Во время года, когда температура окружающей среды опускается ниже оптимальных значений, поддержание температуры воздуха осуществляется за счет отопления.

5.2.3. Расчет искусственной освещенности

Правильно спроектированная и рационально выполненная установка сети освещения в учебных и производственных помещениях, благоприятно воздействует на работающих, благодаря чему увеличивается эффективность и безопасность труда, уменьшается утомление и травматизм, для работающих сохраняется высокая работоспособность.

Основной задачей для проектирования сети искусственного освещения является проведение расчета по номинальной мощности светильников для создания заданной освещенности.

Для производственных помещений всех назначений применяются

системы общего (равномерного или локализованного)освещения и комбинированного (общего и местного) освещения. При учете особенностей процесса работ с установкой «Радуга-спектр» (не требует освещения для работ высокой точности) допускается применение системы общего равномерного освещения.

Длина помещения, $a=6000\text{мм}$, ширина $b=4200\text{мм}$.

Для освещения помещения используются светильники типа ОД-2-40 (мощность 40 Вт, длина светильника равна 1230 мм, ширина – 266 мм) с двумя люминесцентными лампами типа ЛХБ, световой поток которой равен $\Phi_{\text{ЛД}} = 3100 \text{ Лм}$.

Высота помещения: $H = 3600$.

Расстояние светильников от перекрытия: $h_c = 400\text{мм}$.

Высота светильника над полом, высота подвеса:

$$h_n = H - h_c = 3600 - 400 = 3200\text{мм} \quad (5.1)$$

Высота рабочей поверхности над полом: $h_{\text{пр}} = 1000\text{мм}$.

Расчетная высота, высота светильника над рабочей поверхностью:

$$h = h_n - h_{\text{пр}} = 3200 - 1000 = 2200\text{мм} \quad (5.2)$$

Для двухламповых светильников ОД при одиночной установке или при непрерывных рядах из одиночных светильников в соответствии с требованиями наименьшая допустимая высота подвеса над полом составляет 3,5 м. Рассчитанная величина $h = 2200 \text{ мм}$ не соответствует требованиям.

Оптимальное расстояние между светильниками L должно составлять:

$$L = \lambda \cdot h = 1,1 \cdot 2,2 = 2,42\text{м}$$

Расстояние от крайних светильников до стены является оптимальным, так как рекомендуемая величина равна $\frac{L}{3} = \frac{2,42}{3} = 0,8\text{м}$.

Расчет общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока:

$$\Phi = \frac{E_H \cdot S \cdot K_3 \cdot Z}{N \cdot \eta}$$

где нормируемая минимальная освещенность (по СНиП 23-05-95): $E_H = 300$ Лк (разряд зрительной работы V: малой точности);

Площадь освещаемого освещения: $S = 25,2$ м²;

Коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника, наличие в атмосфере дыма, пыли: $K_3 = 1,8$ (помещение с малым выделением пыли);

Коэффициент неравномерности освещения: $Z=1,1$ (для люминесцентных ламп);

Коэффициент использования светового потока: $\eta = 0,42$.

Тогда число ламп в помещении:

$$N = E_H \cdot K_3 \cdot S \cdot Z / (\Phi_{лд} \cdot \eta) = 300 \times 1,8 \times 25,2 \times 1,1 / (3100 \times 0,42) = 11,50;$$

Расчет искусственного освещения показал, что нужно 12 ламп для освещения, т.е. 6 светильников ОД-2-40.

$$\text{Тогда } \Phi_{расч.} = E_H \cdot K_3 \cdot S \cdot Z / (N \cdot \eta) = 300 \times 1,8 \times 25,2 \times 1,1 / (12 \times 0,42) = 2970 \text{ Лм}$$

Для планирования расположения светильников нужно рассчитать расстояние между светильниками и расстояние от светильника до края помещения.

Расстояние между светильниками по длине помещения L_a определяется по формуле:

$$2 \times L_a + 3 \times 266 + 2 \times L_a / 3 = 6000 \text{ мм.}$$

Получено $L_a = 1950,75$ мм, и $L_a / 3 = 650,25$ мм. Видно, что значение L_a меньше оптимального расстояния между светильниками L . Аналогично расстояние между светильниками по ширине помещения $L_b = 1044$ мм, и $L_b / 3 = 348$ мм.

Результат планирования расположения светильников показан на рисунке

5.1.

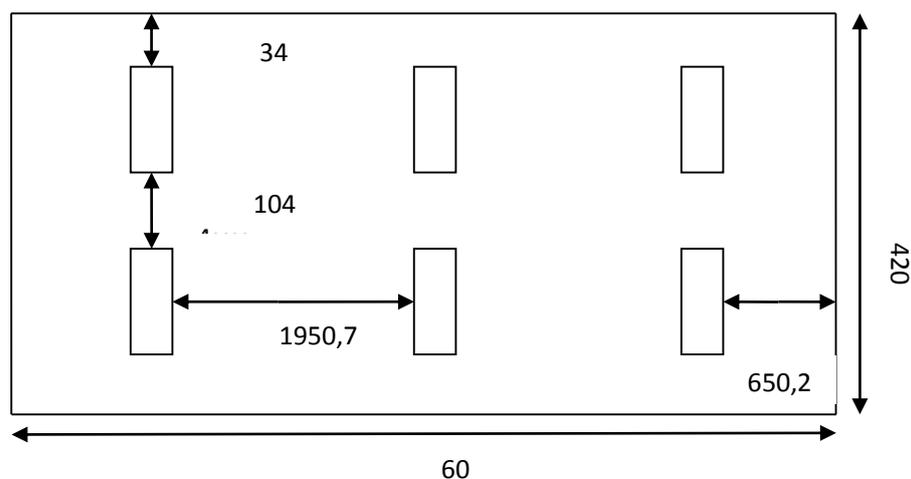


Рисунок 5.1 – Схема размещения светильников в помещении

5.3. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды

При выполнении работы возможно воздействие следующих опасных производственных факторов:

- 1) Электрическое напряжение.
- 2) Пожаровзрывоопасность.

5.3.1. Электробезопасность

Неисправность проводки установки может стать причиной поражения электрическим током. Прохождение тока может вызывать у человека раздражение и повреждение различных органов. Пороговый не отпускающий ток составляет 50 Гц (6-16мА). Защита от воздействия электрического тока осуществляется путем проведения организационных, инженерно-технических и лечебно-профилактических мероприятий.

Согласно [1] электробезопасность должна обеспечиваться конструкцией электроустановок, техническими способами и средствами защиты. Электроустановки и их части выполнены таким образом, чтобы работающие не подвергались опасным и вредным воздействиям электрического тока и

электромагнитных полей, и соответствовать требованиям электробезопасности.

Согласно ПУЭ 7.4 «Правила устройства электроустановок» помещение, в котором находится установка, предназначенная для нанесения покрытия нитрида титана на подложки, относится к помещениям без повышенной опасности. Это обусловлено тем что в помещении отсутствуют условия, создающие опасность человеку. К этим условиям относятся: наличие временной влажности более 75 %, наличие токопроводящей пыли, наличие токопроводящих полов, возникновение сезонной высокой температуры более 35 °С. В лаборатории находятся электрические установки с классами напряжения до 10 кВ, в которых, согласно ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ, предельно допустимые безопасные значения тока, напряжения и сопротивления не должны превышать значений 0,1 мА, 36В и 4 Ом соответственно.

В качестве мероприятий по обеспечению безопасности работы с электрооборудованием могут быть использованы:

1. изоляция токоведущих частей;
2. малое напряжение в электрических цепях;
3. защитное заземление, зануление, защитное отключение;
4. применение разделяющих трансформаторов;
5. использование оболочек и блокировок для предотвращения возможности случайного прикосновения к токоведущим частям и ошибочных действий или операций;
6. защитные средства и предохранительные приспособления.

Кроме того, для обеспечения индивидуальной защиты могут быть использованы: электрические инструменты с электроизолирующими ручками, диэлектрические перчатки, галоши, изолирующие штанги, изолирующие и электроизмерительные клещи, диэлектрические резиновые ковры, указатели напряжения, лестницы.

5.3.2. Пожаровзрывобезопасность

Согласно НПБ 105-03 используемое помещение относится к категории пожароопасной В4, т.е. в которых находятся горючие и трудногорючие жидкости, вещества и материалы (в том числе пыли и волокна), но удельная пожарная нагрузка на участке находится в интервале $1-180 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-2}$.

Согласно[4] в здании, где ведутся работы, предусмотрены инженерно-технические решения, которые обеспечивают в случае пожара эвакуацию людей (аварийные выходы), подачу средств пожаротушения к очагу, есть сигнализация и работает оповещение о пожаре.

Согласно[5,6] работники допускаются к работе только после прохождения инструктажа о мерах пожарной безопасности, во всех помещениях вывешены таблички с указанием номера телефона вызова пожарной охраны и таблички с направлением пути эвакуации и план эвакуации.

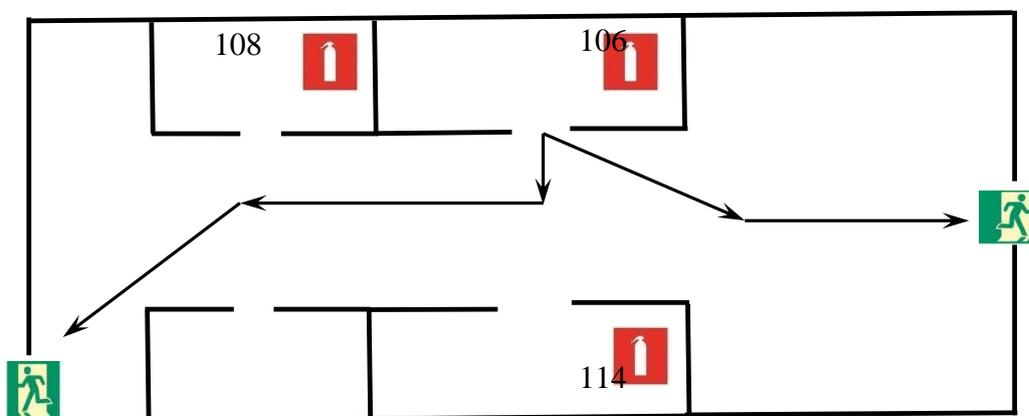


Рисунок 5.2 – План эвакуации рабочих помещений

На рисунке 5.2 представлен план эвакуации 106 аудитории, где находится установка «Радуга-спектр». По плану видно 2 эвакуационных выхода и 3 огнетушителя. В лабораториях расположены огнетушители углекислотные ОУ-2 (предназначен для тушения загораний веществ, горение которых не может происходить без доступа воздуха, загораний электроустановок, находящихся под напряжением не более 10 000 В).

Причинами возникновения пожара могут быть:

1. Нарушение правил эксплуатации электрического оборудования;
2. Курение в неустановленных местах;
3. Перегрузка электрических сетей;
4. Нарушение правил пожарной безопасности;
5. Неправильное хранение возгорающих веществ.

При работе на установке используются баллоны с аргонем и азотом. Эксплуатация баллонов связана с рядом опасных факторов. Наполненный сжатым газом баллон обладает большой энергией, и если в нем образуется отверстие, то газ истекает из него с критической скоростью.

Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, находящихся под высоким давлением описаны. В целях безопасности, выполнены общие правила эксплуатации баллонов:

1. Баллоны установлены вертикально и надежно закреплены в таком положении металлическим хомутом, а также защищены от падения на них сверху каких-либо предметов.

2. Баллоны с газом, устанавливаемые в помещении должны находиться от отопительных приборов на расстоянии не менее 1 метра и от печей и других источников тепла с открытым огнем не менее 5 метров. При невозможности выдержать необходимое расстояние, необходимо применять защитные экраны, предохраняющие баллоны от местного разогрева, располагая баллон не ближе 0.1 м от экрана. Установленные баллоны также необходимо предохранять от действия солнечных лучей.

3. Выпуск газов из баллона производится через редуктор, предназначенный исключительно для данного газа и окрашенный в соответствующий цвет. Камера низкого давления редуктора имеет манометр и пружинный предохранительный клапан, отрегулированный на соответствующее давление в емкости; во всех случаях открывать и закрывать вентиль баллона необходимо медленно.

Охрана окружающей среды

В данной работе отходами являются металлические порошки, полученные вследствие чистки камеры и других компонентов установки.

Утилизация металлических отходов циркониевых сплав состоит из нескольких технологических операций, включающих в себя: переработка и транспортировку отходов на перерабатывающее предприятие. После чего отходы превращаются в готовую сырьевую продукцию или товарный лом металлов, готовый к использованию для выплавки металлов. Всеми этими операциями может заниматься только специализированное предприятие, при наличии квалифицированного персонала и специального оборудования.

Для утилизации отхода водорода: Завершив процедуру наводороживания, производится отключение печи, и последовательно открываются клапана от вакуумного насоса для откачки водорода и остывания системы. После остывания, сохраняем жидкий водород в резервуаре для повторного использования.

5.4. Защита в чрезвычайных ситуациях

Чрезвычайная ситуация – обстановка на определенной территории, сложившаяся в результате аварии, опасного природного явления, катастрофы, стихийного или иного бедствия, которые могут повлечь или повлекли за собой человеческие жертвы, ущерб здоровью людей или окружающей природной среде, значительные материальные потери и нарушение условий жизнедеятельности людей.

Рассмотрим две наиболее типичных чрезвычайных ситуации, которые могут произойти на предприятии.

Первый случай: остановка производства в результате сильных морозов.

1. Меры по предупреждению ЧС: Повышение устойчивости системы электроснабжения. В первую очередь целесообразно произвести замену воздушных линии электропередач на кабельные (подземные) сети, при этом использовать дополнительные сети для запитки потребителей,

предусмотреть автономные со способностью быстрого реагирования источники электропитания (передвижные электрогенераторы).

2. Обеспечение устойчивости теплоснабжения за счет запасных автономных источников теплоснабжения, кольцевания системы, заглубления теплотрасс.

3. Обеспечение устойчивости систем водоснабжения (устройство дублирования водопитания, кольцевание системы, заглубление водопроводов, обустройство резервных емкостей и водохранилищ, очистка воды от вредных веществ и т.п.).

4. Обеспечение устойчивости системы водоотведения. Повышение устойчивости системы канализации достигается созданием резервной сети труб, по которым может отводиться загрязненная вода при аварии основной сети. Должна быть разработана схема аварийного выпуска сточных вод непосредственно в водоемы. Насосы, используемые для перекачки загрязненной воды, комплектуются надежными источниками электропитания.

Второй случай: диверсия.

Для обеспечения безопасности работника, предотвращения хищений и проникновении посторонних лиц на предприятие следует использовать ряд мер безопасности:

1. Организовать контрольно-пропускной пункт.

2. Установить системы видеонаблюдения в производственных цехах, а также на всех входах и выходах из здания.

3. Установить оповещающие системы безопасности при несанкционированном проникновении на предприятие в нерабочее время.

5.5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

К работе на установке «Радуга-спектр» допускаются лица не моложе 18 лет, не имеющие медицинских противопоказаний, прошедшие обучение безопасности труда и инструктаж на рабочем месте. К самостоятельной работе допускаются работники после специального обучения и проверки

знаний, норм и правил работы с электроустановками, приобретенных навыков и безопасных способов выполнения работы на установке, имеющие не менее III группы по электробезопасности.

Повторная проверка знаний норм и правил электробезопасности проводится с работниками не реже 1 раза в 12 месяцев, повторный инструктаж на рабочем месте – не реже 1 раза в 3 месяца. Проведение всех видов инструктажа должно оформляться в журнале регистрации инструктажа установленного образца, с обязательными подписями получившего и проводившего инструктаж, с указанием даты проведения инструктажа, наименования и номеров инструкции на виды работ, по которым проводится инструктаж.

По данной теме рассматриваются следующие законодательные и нормативные документы:

1. Инструкция по охране труда при выполнении работ на ионно-плазменной установке «Радуга-спектр»;
2. Инструкция № 2-14 по охране труда при работе с электрооборудованием напряжением до 1000В;
3. Инструкция № 2-08 по охране труда при работе с ПЭВМ и ВДТ;
4. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организация работы;
5. ГОСТ Р 50948-01. Средства отображения информации индивидуального пользования. Общие эргономические требования и требования безопасности;
6. ГОСТ Р 50949-01. Средства отображения информации индивидуального пользования. Методы измерений и оценки эргономических параметров и параметров безопасности;
7. ГОСТ Р 50923-96. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения.

5.6. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

По данной теме рассматриваются следующие законодательные и нормативные документы:

1. Инструкция по охране труда при выполнении работ на ионно-плазменной установке «Радуга-спектр»;
2. Инструкция № 2-14 по охране труда при работе с электрооборудованием напряжением до 1000 В;
3. Инструкция № 2-08 по охране труда при работе с ПЭВМ и ВДТ;
4. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организация работы;
5. ГОСТ Р 50948-01. Средства отображения информации индивидуального пользования. Общие эргономические требования и требования безопасности;
6. ГОСТ Р 50949-01. Средства отображения информации индивидуального пользования. Методы измерений и оценки эргономических параметров и параметров безопасности;
7. ГОСТ Р 50923-96. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения.

Заключение

В данной магистерской работе была исследована водородопроницаемость покрытий нитрида титана полученных методом плазменно-иммерсионной имплантации и вакуумно-дугового осаждения.

В процессе исследования проводился обзор литературы, нанесение покрытий TiN и Ti+TiN методами плазменно-иммерсионной имплантации и вакуумно-дугового осаждения, измерение элементного состава, структуры, морфологии поверхности, водородопроницаемости. В результате исследования разработан режим нанесения покрытия нитрида титана методом вакуумно-дугового осаждения, приводящий к снижению размера и количества микрокапель. Экспериментально определены зависимости скорости сорбции водорода от времени насыщения. Нанесение покрытий TiN вакуумно-дуговым осаждением на имплантированный титаном образец приводит к значительному снижению водородопроницаемости циркониевого сплава Zr1%Nb (примерно в 120.7 раза).

Таким образом, покрытия нитрида титана, полученные указанными методами, могут быть использованы в качестве защитных покрытий от проникновения водорода.

Список литературы

1. Дороднов А.М., Петросов В.А. О физических принципах и типах вакуумных технологических плазменных устройств // ЖТФ. – 1987. – Т. 51. – С. 504-524.
2. Voxman R.L., Zhitomirsky V.N. Vacuum arc deposition devices // Rev. Sei. Instrum. – 2006. – Vol. 77. – P. 1-15.
3. Барвинок В.А. Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий. – М.: Машиностроение, 1990. – 384 с.
4. Раховский В.И. Физические основы коммутации электрического тока в вакууме. – М.: Наука, 1970. – 536 с.
5. Диденко А.Н., Лигачев А.Е., Куракин И.Б. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 187 с.
6. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Лидер А.М., Тюрин Ю.И., Кренинг М., Баумбах Х. Накопление и удаление водородных дефектов при радиационной и термической обработке титана // Физика и химия обработки материалов. – 2002. – №3. – С. 55-59.
7. Кривелевич С.А., Крылов П.Н., Юсупов И.З. Возможный механизм глубокого проникновения радиационных дефектов // Высокочистые вещества. – 1995. – №2. – С. 11-15.
8. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Лидер А.М., Тюрин Ю.И., Кренинг М., Баумбах Х. Накопление и удаление водородных дефектов при радиационной и термической обработке титана // Физика и химия обработки материалов. – 2002. – №3. – С. 55-59.
9. Ревкевич Г.П., Миткова М.К., Кацнельсон А.А. Подвижность атомов самария в насыщенном водородом сплаве палладий-самарий // Вестник МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. – 1997. – №1. – С. 27-30.
10. Pierron O.N., Koss D.A., Motta A.T., Chan K.S. The influence of hydride blisters on the fracture of Zircaloy-4 // Journal of Nuclear Materials. – 2003. – Vol.

322. – P. 21-35.

11. Birnbaum H.K. Mechanisms of hydrogen-related fracture of metals // Proceeding of the first International Conference «Environmental-Induced Cracking of metal». – USA. – 1988. – P. 21-27.

12. Gerberich W.W., Marsh P., Hoehn J., Venkataraman S., Tluang H. Hydrogen/plasticity interactions in stress corrosion cracking // Proceeding Conference «Corrosion – Deformation Interaction». – France. – 1991.

13. Петухов В.Ю., Гумаров Г.Г. Ионно-лучевые методы получения тонких пленок: Учебно-методическое пособие для студентов физического факультета. – Казань, 2010. – С. 87.

14. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. – М.: Metallurgy, 1989. – 368 с.

15. Тупикова О.С., Черемных Ю.С. Осаждение TiN с помощью дуальной магнетронной распылительной системы // XVII Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых. – 2011. – С. 81–82.

16. Духопельников Д.В. Вакуумно-дуговые испарители в современной ионно-плазменной технологии // Research and educational center «Ion plasma technologies». – 2012. – С. 32–33.

17. Арутюнов, П.А., Толстихина, А.Л. Атомно-силовая микроскопия в задачах проектирования приборов микро- и нанoeлектроники. Часть 1. – М.: Микроэлектроника, 1999. – С. 405-414.

18. Umerova, S.O., Dulina, I.O., Ragulya, A.V. Formation features of thin bilayer objects «conductor - dielectric» obtained by screen printing method // International conference «Nanomaterials: Application and properties». – 2014. – P. 1.

19. Johansen O.A., Dontje J.H., Zenner R.L.D. Reactive Arc Vapor Ion Deposition of TiN, ZrN and HfN // Thin Solid Films. – 1987. – Vol. 153 (1-3). – P. 75-82.

20. Leoni M., Scardi P., Rossi S., Fedrizzi L., Massiani Y. (Ti, Cr)N and Ti/TiN PVD Coatings on 304 Stainless Steel Substrates: Texture and Residual Stress //

Thin Solid Films. – 1991. – Vol. 345 (2). – P. 263-269.

21. Greene J.E., Sundgren J.E., Hultman L., Petrov I., Bergstrom D.B. // Appl. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 67. – P. 2928-2930.

22. Matthews A., Lefkow A.R. Problems in the physical vapour deposition of titanium nitride // Thin Solid Films. – 1984. – Vol. 126 (3-4). – P. 283-291.

23. Zhang G.P., Gao G.J., Wang X.Q., Lv G.H., Zhou L., Chen H., Pang H., Yang S.Z. // Appl. Surf. Sci. – 2012. – P. 7274.

24. Song –Yong Chun // Journal of the Korean Physical Society. – 2010. – P. 1134.

25. Gong Xiumin, SunWei, Ye WeiPing. Composition of TiN Interlayer by Multi are Iron Plating and Its Influence on Adhesion Of TiN Coating // New Technology and New Process. – 2000. – P. 35-37.

26. SunWei, GongXiumin, YeWeiPing. Factors Affecting Adhesive Strength of Multi Arc Ion Plated TiN Coating // Materials Protection. – 2000. – P. 31-32.

27. Johansen O.A., Dontje J.H., Zenner R.L.D. Reactive Arc Vapor Ion Deposition of TiN, ZrN and HfN // Thin Solid Films. – 1987. – Vol. 153 (1-3). – P. 75-82.

28. Leoni M., Scardi P., Rossi S., Fedrizzi L., Massiani Y. (Ti, Cr)N and Ti/TiN PVD Coatings on 304 Stainless Steel Substrates: Texture and Residual Stress // Thin Solid Films. – 1991. – Vol. 345 (2). – P. 263-269.

Приложение А

The formation of stable hydrogen impermeable TiN-based coatings on
zirconium alloy Zr1%Nb

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ41	Чжан Ле		

Консультант кафедры ИЯФТ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Демьяненко Наталья Владимировна			

The formation of stable hydrogen impermeable TiN-based coatings on zirconium alloy Zr1%Nb

E B Kashkarov¹, N N Nikitenkov¹, Yu I Tyurin¹, M S Syrtanov¹, Zhang Le¹

¹Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Avenue, Tomsk, Russian Federation

E-mail: egor_kashkarov@mail.ru

Abstract. TiN coatings were deposited by DC reactive magnetron sputtering (dcMS) method on Zr1%Nb substrates with different film thickness. The influence of crystalline structure and thickness of the coatings on hydrogen permeation was investigated. The results revealed that the increase in thickness of the film reduced hydrogen permeability. 1.54 μm TiN deposited in N₂/Ar gas mixture with a ratio of 3/1 reduces hydrogen permeation in more than two orders of magnitude at 350 °C. Adhesion strength decreased with increasing film thickness (0.55 to 2.04 μm) from 7.92 to 6.65 N, respectively. The Ti underlayer applied by arc ion plating (AIP) leads to the formation of stable Ti/TiN coatings on Zr1%Nb under thermocycling conditions up to 800 °C. Meanwhile, hydrogen permeation rate of Ti/TiN deposited by combination of AIP and dcMS remains at the same level with TiN deposited by dcMS.

1. Introduction

The problem of protection of structural and functional materials operating in hydrogen-containing ambient in nuclear reactors and fuel cells is very important. In Russian Water-Water Energetic Reactor (WWER) and High Power Channel Reactor (RBMK) the Zr1%Nb alloy is used as a cladding material. Zirconium and its alloys are susceptible to hydrogen corrosion and fretting wear. It is known that the certain concentrations of hydrogen in the bulk of the material leads to embrittlement and subsequent degradation of mechanical properties [1–6]. Titanium nitride (TiN) deposited by vacuum ion-plasma methods is promising in protection zirconium alloys from hydrogen corrosion [7]. Moreover, TiN coatings

have an excellent erosion resistance, which favorably affects the fretting resistance of the coatings [8]. There is no scientific data in information about hydrogen sorption kinetics by TiN coated zirconium alloy by dcMS method. At the same time, such studies are of great practical importance for the development of TiN coating technology, allowing to work in extremal conditions.

One of the most important tasks in the development of coating technology is to ensure good adhesion of the coating under thermal cycling. The differences between temperature expansion coefficient of the coating and substrate materials leads to the coating degradation and various accidents can occur. In this paper the problem of stability of the coatings under thermal cycling was solved by creating a Ti underlayer deposited by AIP between the zirconium alloy Zr1%Nb and magnetron sputtered TiN.

The aim of this work is to create a stable hydrogen-impermeable TiN-based protective coating under thermocycling conditions using the AIP and dcMS methods.

2. Experimental Procedure

The Zr1%Nb alloy is used as the substrate that fixed size is 0.5 mm thickness and 20 mm diameter. The samples were previously polished using sandpaper to a roughness 0.1 μm . The Ti underlayer and TiN coatings were deposited in a hybrid «Arc spectrum» technique which was developed in Tomsk Polytechnic University. Vacuum arc evaporator with coaxial plasma filter (designed by authors [9,10]) was used for AIP method. Firstly, the chamber was evacuated to a base pressure of lower, than 2.5×10^{-3} Pa. Before deposition, samples were subjected to ion bombardment in an argon glow discharge at 1500 V for 5 min.

Process parameters for AIP of Ti underlayer: arc current – 110 A; pulsed substrate bias – (-150 V); pulse repetition frequency – 100 kHz; peak pulse current – 3 A; Ar pressure – 2×10^{-1} Pa.

The TiN coatings were reactively sputtered in mixed N₂/Ar gases with

different ratio (1/1, 2/3, 1/3, 1/4). Pressure in the chamber remained constant 1.54×10^{-1} Pa. Sputtering power and current was 2.6 kW and 4 A, respectively. The deposition time was varied from 10 min to 40 min.

Hydrogenation of the samples was performed by Sievert method (from hydrogen atmosphere) during 60 min at temperature 350 °C (heating rate 6 °C /min) and 2 atm hydrogen pressure. The hydrogenation temperature was chosen due to working temperature of zirconium fuel cladding in the operation process of nuclear reactors.

Hydrogen sorption kinetics was measured by Sievert method with automated complex Gas Reaction Controller. The phase constitutions of the deposited films were identified by X-ray diffraction (Shimadzu XRD-7000) using Cu K α radiation (1.5410 Å wavelength) generated at 40 kV and 30 mA with the fixed angle ($\theta=3^\circ$). The film thickness was measured by simple ball-cratering method performed with Calotest CAT-S-0000. The adhesion strength was measured by scratch method using Micro Scratch Tester MST-S-0000.

3. Results and Discussion

3.1. Crystalline structure and hydrogen permeation of TiN coatings deposited at the different N₂/Ar ratio

Titanium nitride thin films were deposited by reactive dcMS method in mixed N₂/Ar gases with different ratio. The process parameters are shown in Table 1.

Table 1. Process parameters for TiN coatings deposition

Sample	Pressure P, 10 ⁻¹ Pa	DC current I, A	Power W, kW	Deposition time t, min	N ₂ /Ar ratio
1	1.54	4	2.6	30	1/1
2	1.54	4	2.6	30	3/2
3	1.54	4	2.6	30	3/1
4	1.54	4	2.6	30	4/1

Figure 1 shows the XRD patterns of TiN coatings applied on Zr1%Nb substrates as a function of the N₂/Ar ratio. It is seen that the difference of the TiN coatings with increasing N₂/Ar ratio is not significant. In all cases, the crystalline structure of the TiN coatings is cubical (type NaCl) and it is possible to see that the orientation in the plane (200) is the reflection of major intensity and it remains as the most intense from 1/1 to 4/1 N₂/Ar ratio. Similar results in preferred TiN

orientation in plane (200) have also been observed in report [11]. The less intensive (220) and (222) reflections have been observed. The reflections in plane (111) are difficult to resolve due to the merger with substrate (Zr) reflections. Plane (111) and plane (200) have the lowest strain energy and the lowest surface energy in NaCl-type fcc nitrides, respectively. The fact that the preferential direction is (200) can be explained from investigations that Pelleg et al. made [12], which were later confirmed by Oh et al. [13,14].

The more intensive (200) reflection have been observed for the sample which was deposited at 3/1 N₂/Ar ratio compared to other samples. Furthermore, the intensity of TiN in the plane (111) and zirconium reflections decreased. It could be connected with the fact that the crystalline lattice of this sample is more preferentially oriented in the plane (200) or associated with zirconium substrate texture.

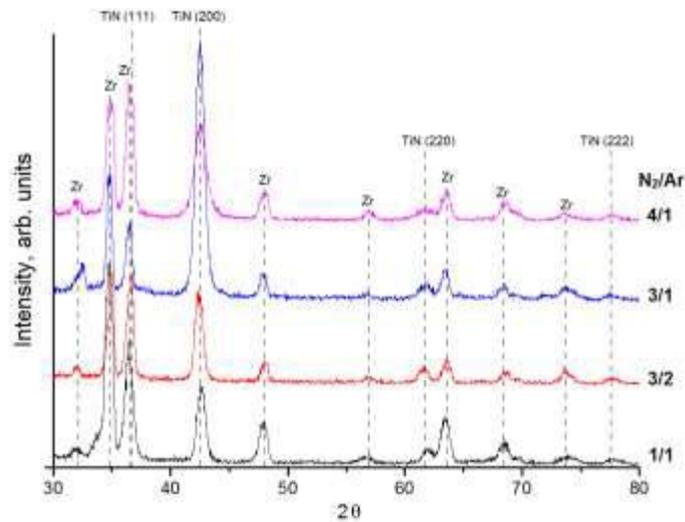


Figure 1. XRD analysis of TiN coatings deposited at different N₂/Ar ratio

Hydrogenation of the samples was performed at temperature 350 °C and hydrogen pressure 2 atm during 60 min. The TiN coatings deposited with 1/1 and 3/2 N₂/Ar ratio were destroyed as a result of hydrogen embrittlement of zirconium alloy. There are no discontinuities for the TiN coatings deposited with 3/1 and 4/1 N₂/Ar ratio have been observed under optical microscope.

The decrease in the hydrogen pressure in the chamber indicates the hydrogen absorption process by the samples. The slope of the «pressure-time» curve

measured in the saturation process of the samples characterizes the intensity of the hydrogen absorption. The hydrogen absorption rate is calculated by the following formula:

$$q = \frac{V}{t \cdot S} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (1)$$

where V – chamber volume (175 cm^3), t – saturation time, S – effective surface area of the sample, P и P_0 – final and initial hydrogen pressure in the chamber, respectively.

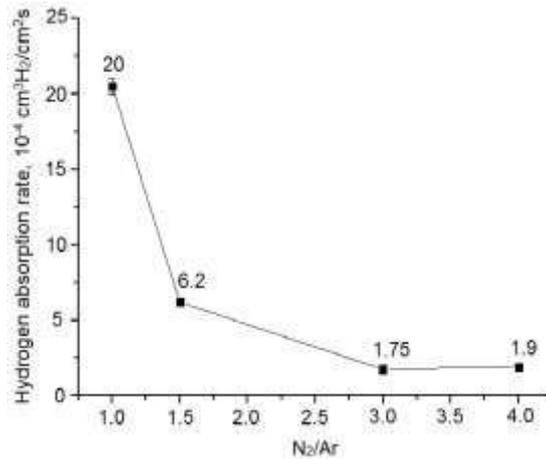


Figure 2. Hydrogen absorption rate by TiN deposited at different N₂/Ar ratio (numbers near the points correspond to exact values)

The hydrogen absorption rate which characterizes hydrogen permeation was calculated by the formula (1). Figure 2 shows that the hydrogen absorption rate decreased with increasing N₂/Ar ratio up to 3/1 and then insignificantly increase in the hydrogen absorption rate was observed. Therefore, TiN coatings deposited on our hybrid technique by reactive dcMS method with 3/1 N₂/Ar ratio have the lowest hydrogen permeability. It appears that the highest hydrogen absorption rate for the samples with TiN deposited at gas mixture N₂/Ar < 3/1 has a high structural defects formed during deposition.

3.2. *The influence of TiN thickness on hydrogen permeability and adhesion strength of the coatings*

To study the effect of TiN coating thickness on the hydrogen permeability hydrogen absorption rate have also been measured. Deposition time was varied from 10 to 40 min to change the film thickness. The N₂/Ar=3/1 ratio was defined in terms of lowest hydrogen permeability of TiN. The thickness of the deposited

coatings was measured by simple ball-cratering method using Calotest CAT-S technique. Figure 3 shows the linear dependence between the thickness of TiN coatings and deposition time. Deposition rate is 3 μm in this magnetron sputtering parameters.

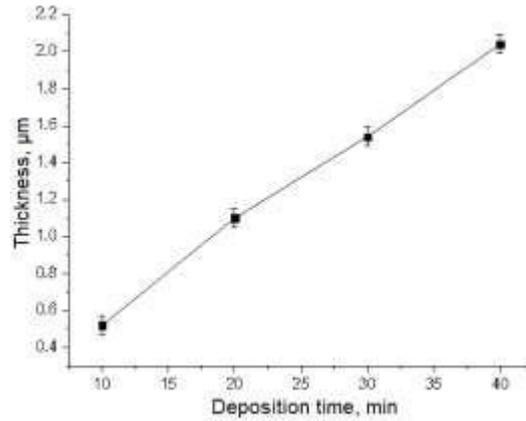


Figure 3. Thickness of the TiN

The hydrogen absorption rate was calculated for the samples with different TiN thickness and is shown in Figure 4. It can be seen that increasing the coating thickness leads to a reduction of the hydrogen absorption rate.

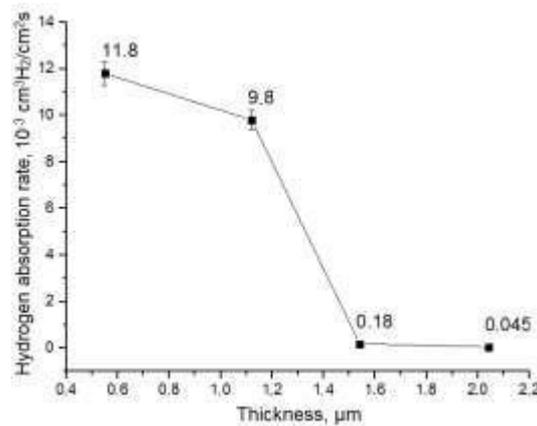


Figure 4. Hydrogen absorption rate by TiN deposited with different thickness (numbers near the points correspond to exact values)

The hydrogen absorption rate is $12 \times 10^{-3} \text{ cm}^3\text{H}_2/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ for the Zr1%Nb alloy without coatings. Thus, the hydrogen differently interacts with the TiN coatings of various thickness. It can be seen that the hydrogen absorption rate insignificantly reduced for the 0.5–1 μm TiN coatings compared to uncoated zirconium alloy. The reduction of hydrogen absorption rate in 50–60 times and

more than two orders of magnitude was observed for 1.54 μm and 2.04 μm TiN, respectively. The hydrogen absorption rate for the TiN coatings has also been evaluated in reports [15], where the reduction of more than 2 orders of magnitude was observed only for 7–9 μm TiN coatings and the hydrogen absorption rate was negligible for 1–2 μm TiN.

The measurement of adhesion strength was performed with MicroScratchTester MST-S-AX-0000 technique by scratch method using a diamond indenter. Scratching parameters: initial load – 0.01 N; ultimate load – 20 N; scratching speed – 9.63 mm/min; scratch length – 10 mm. The measuring results are shown in Table 2.

Table 2. Adhesion strength of TiN

Thickness, μm	0.55	1.12	1.54	2.04
Adhesion strength, N	7.92	7.67	7.51	6.65

Table 2 shows that the adhesion strength of the TiN coatings deposited by dcMS method decreases with increasing coating thickness. The adhesion strength decreased from 7.92 to 6.65 N for the 0.55 to 1.54 μm TiN thickness, respectively.

Low adhesion strength of TiN coatings (<6 N for scratch method) along with the difference in temperature expansion coefficients of titanium nitride and zirconium alloy leads to coating delamination (detachment) during thermal cycling. Thus, a further increase in TiN thickness is impractical from the viewpoint of thermal stability and adhesion strength of the coatings.

3.3. *The formation of stable Ti/TiN deposited by AIP and dcMS methods*

In this paper the problem of low adhesion strength of TiN coatings and the difference between temperature expansion coefficients for TiN and Zr1%Nb was solved by applying a Ti underlayer using AIP technique.

The basis for this approach includes the following general considerations. It is known [17] that AIP of one metal to another metal may lead to the formation of the various intermetallic phases. In this report the phase composition of the surface after AIP has not been investigated. However, the formation of different Ti-Zr

phases at AIP is possible, for example [18]. It seems that it will promote the balancing temperature expansion coefficient between the substrate and the coating and improve the adhesion strength.

The Ti underlayer was deposited using AIP at 110 A arc current and -150 V pulsed (100 kHz) substrate bias. Then, the 1.54 μm TiN coating was deposited by dcMS method with $\text{N}_2/\text{Ar}=3/1$ ratio at the same parameters shown in Table 1.

The adhesion strength and the hydrogen permeability of Ti/TiN were investigated before and after thermocycling.

Thermocycling of the samples was performed with a water cooled vacuum furnace. The residual pressure in the chamber was $(6-7) \times 10^{-3}$ Pa. Heating and cooling rates were 200 and ~ 2000 $^\circ\text{C}/\text{min}$, respectively. Three cycles of heating and cooling the Zr1%Nb samples coated with TiN and Ti/TiN were performed. After cooling, the samples were removed from the vacuum furnace.

The surface of the sample without underlayer contained peeling of the coating and cracks formed during thermal expansion, which was not observed in the sample with a Ti underlayer.

Hydrogen saturation of the samples with Ti/TiN coatings was performed after thermocycling at following conditions: $T = 350$ $^\circ\text{C}$, $P = 2$ atm, $t = 60$ min. The hydrogen absorption rate of Zr1%Nb alloy coated with TiN (before thermal cycling) and Ti/TiN (after thermal cycling) was calculated. The results are shown in the Table 3.

Table 3. Hydrogen absorption rate of TiN and Ti/TiN coatings

Sample	Zr1%Nb+TiN	Zr1%Nb+Ti/ <u>TiN</u>
Hydrogen absorption rate, $\times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ H}_2 / (\text{cm}^2 \text{ s})$	1.75	1.64

After thermocycling the hydrogen absorption rate of Ti/TiN is lower than TiN without underlayer. This is evidence of an minimal reduction in the hydrogen permeability induced by additional Ti underlayer diffusion barrier or changes in the structure of the TiN coating.

Before and after thermocycling three measurements of the adhesion strength

were performed for each samples using the same method as described above. The adhesion strength of the TiN deposited by dcMS after thermal cycling is reduced from 7.75 N to 4.46 N; at the same time for the samples with Ti underlayer the adhesion strength is remained at the same level before and after thermal cycling. This result demonstrates that the TiN coating with Ti underlayer is resistant when exposed to rapidly changing temperatures in the range of 20–800 °C.

4. Conclusion

The study has demonstrated that the vacuum ion-plasma TiN coatings deposited by reactive magnetron sputtering lead to the reduction of hydrogen permeation through zirconium alloys. The decrease in the hydrogen absorption rate in more than two order of magnitude was observed for 2 μm TiN coating deposited at N₂/Ar = 3/1 ratio. The magnetron sputtered TiN has a cubic lattice with the (200) preferred orientation.

The adhesion strength of TiN was improved by applying a Ti underlayer using arc ion plating technique. The combination of AIP and reactive dcMS methods leads to the formation of Ti/TiN coatings which are resistant during thermal cycling in the temperature range of 20–800 °C. The hydrogen permeation rate of Ti/TiN remains at the same level with TiN deposited by dcMS. The investigated coatings are perspective to protect zirconium alloys from the hydrogen embrittlement.

Приложение В

Список публикаций

1. Чжан Ле. Распределение элементов в покрытиях нитрида титана, полученных вакуумно-дуговым осаждением с различным потенциалом смещения [Электронный ресурс] = The element distribution in titanium nitride coatings deposited by filtered cathodic vacuum arc with pulsed bias voltage / Чжан Ле, Е. Б. Кашкаров; науч. рук. Е. Б. Кашкаров // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник научных трудов XII Международной конференция студентов и молодых ученых, г. Томск, 21-24 апреля 2015 г. / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ) ; Национальный исследовательский Томский государственный университет (ТГУ) ; Томский государственный архитектурно-строительный университет (ТГАСУ) ; Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (ТУСУР) ; ред. кол. И. А. Курзина ; Г. А. Воронова ; С. А. Поробова. — Томск: Изд-во ТПУ, 2015. — [С. 302-304].
2. E.V.Kashkarov, N.N. Nikitenkov, Yu.I.Tyurin, M.S.Syrтанov, Zhang Le. The formation of stable hydrogen impermeable TiN-based coatings on zirconium alloy Zr1%Nb//IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 81(2015) 012017 doi:10.1088/1757-899X/81/1/012017.
3. E.V. Kashkarov, N.N. Nikitenkov, M.S. Syrтанov, Yu.I. Tyurin, Zhang Le. Formation of titanium interlayer by vacuum arc deposition to increase the durability of titanium nitride coatings under thermal cycling conditions//Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.V. 9, № 6, p. 1277-1280
4. Е.Б.Кашкаров, Н.Н. Никитенков, Ю.И. Тюрин, М.С. Сыртанов, ЧжанЛе. Влияние потенциала смещения на структуру и распределение элементов в покрытия нитрида титана, полученных методом плазменно-иммерсионной имплантации // Сборник трудов XXII Междунар. Конф. «Взаимод. Ионов с поверхностью 20-24 августа, 2015, Т.3, с.94-97.