

04;11

Экспериментальное исследование условий перехода в сильноточный режим разряда с полым самонакаливаемым катодом из титана в среде азота

© Н.В. Гаврилов, А.И. Меньшаков

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург
E-mail: aim@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 18 июля 2012 г.

Показано, что быстрое формирование нитридного слоя на поверхности самонакаливаемого полого катода из титана в дуговом разряде в среде азота увеличивает термическую устойчивость и повышает эмиссионные свойства катода. Определены режимы тренировки катода, обеспечивающие быстрый фазовый переход $Ti \rightarrow TiN$ по всей толщине катода в его активной зоне, что позволяет увеличить температуру катода свыше 2200 К, а ток разряда до 50 А при использовании катода с внутренним диаметром 8 мм и толщиной стенки 1 мм. Приведены вольт-амперные характеристики разряда и результаты измерений теплового режима катода и его химического состава, определена скорость эрозии катода при работе в среде азота и аргона.

В электродуговых плазменных устройствах, работающих в среде инертных газов, широко используются самонакаливаемые полые катоды (СНПК) на основе Ta или W с диффузной привязкой катодного пятна [1]. В ряде технологических процессов (резка, напыление, наплавка), реализуемых в окислительных и восстановительных средах, эффективно используются катоды, на поверхности которых формируются пленки оксидов, нитридов, карбидов, которые обладают высокими эмиссионными свойствами и термической устойчивостью. Такие термохимические катоды обычно состоят из термоэмиссионной вставки из Zr или Hf, запрессованной в водоохлаждаемый держатель [2].

При использовании для азотирования металлов в плазме электронного пучка СНПК из Nb, работавших в среде азота с током пучка до 20 А, было обнаружено формирование нитридных пленок на поверхности СНПК даже в условиях его интенсивного ионного распыления,

однако это не привело к снижению напряжения горения разряда и увеличению срока службы катода [3]. Относительно небольшой ресурс (~ 200 h) и высокая стоимость высокотемпературного металлического СНПК обусловили необходимость поиска более дешевых катодных материалов и простых технологий формирования катода для систем азотирования. В этой связи внимание авторов привлек нитрид титана с температурой плавления 2950°C и низкой работой выхода при 2000°C ($2.92\text{--}3.75$ eV) [4]. Однако идея формирования нитридного слоя на поверхности СНПК в процессе горения разряда не является очевидной из-за конкурирующего действия ионного распыления, которое при высокой плотности ионного тока приводит к снижению скорости азотирования и даже его прекращению [5]. Кроме того, как известно, коэффициент диффузии азота в TiN очень мал [6]. Таким образом, вероятность быстрого формирования таким образом нитридных слоев с толщиной, сопоставимой с толщиной СНПК, выглядит весьма проблематичной. Поэтому задачей исследования было определение скорости азотирования поверхности СНПК из титана непосредственно в дуговом разряде с диффузной привязкой и определение минимального времени и условий, обеспечивающих фазовый переход $\text{Ti} \rightarrow \text{TiN}$ по всей толщине катода, оценка эмиссионных свойств и ресурса сформированного таким образом полого катода из нитрида титана.

Эксперименты проводились в электродной системе, подробно описанной в [3], по оси которой располагались трубчатый полый катод длиной 70 mm с внешним диаметром 10 mm и толщиной стенки 1 mm и цилиндрический полый анод диаметром и длиной 150 mm. В качестве полого катода использовалась бесшовная холоднодеформированная трубка из титана марки ВТ1-0. С наружной стороны катода был установлен молибденовый экран, по всей длине которого имелась щель шириной 2 mm для измерения температуры поверхности катода оптическим пирометром. Поток рабочего газа (Ar , N_2) через катодную полость поддерживался постоянным (40 cm³/min), давление в анодной части разряда составляло 1 Pa.

Для проведения тренировки катода первоначально зажигался тлеющий разряд между холодным полым катодом и анодом, сочетание тока и напряжения в котором (4 A, 500 V) обеспечивало повышение в течение нескольких минут температуры полого катода до значений $\sim 1600^\circ\text{C}$, близких к температуре плавления титана ($1668 \pm 4^\circ\text{C}$). При таких температурах разряд переходил в низковольтный дуговой режим с

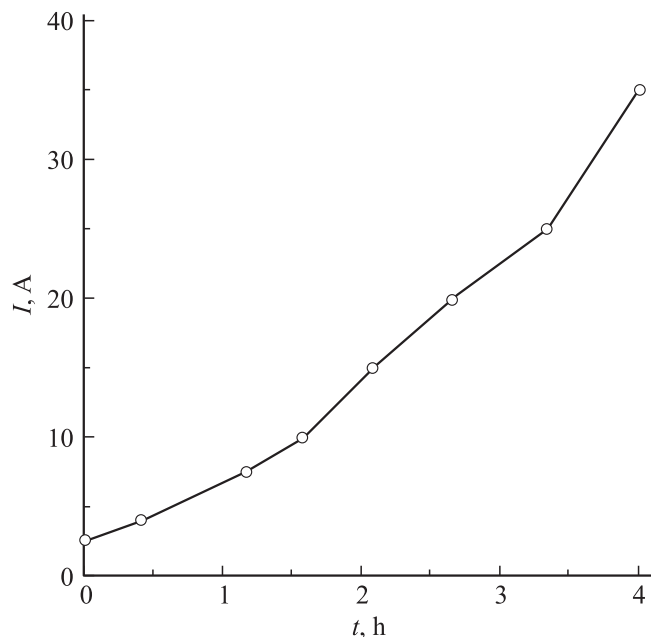


Рис. 1. Изменение тока разряда со временем на этапе тренировки полого катода. Поток азота $40 \text{ cm}^3/\text{min}$.

термоэмиссионным катодом, для которого характерна падающая ВАХ. Затем производилась тренировка катода в дуговом режиме при температурах, обеспечивающих интенсивную диффузию азота в титан и быстрый рост на поверхности полого катода слоя нитрида титана, обладающего высокой температурой плавления (2950°C). Во избежание оплавления внутренней поверхности катода ток разряда увеличивался постепенно (рис. 1). В процессе тренировки предельная мощность, рассеиваемая в разряде, возрастала с 400 до 1000 W.

После завершения тренировки был подготовлен поперечный срез катода в области активной зоны и измерено радиальное распределение микротвердости с использованием прибора ПМТ-3. Повышение микротвердости до значений 17–19 GPa, характерных для TiN, наблюдалось по всей толщине стенки катода. Измерения, проведенные на катодах,

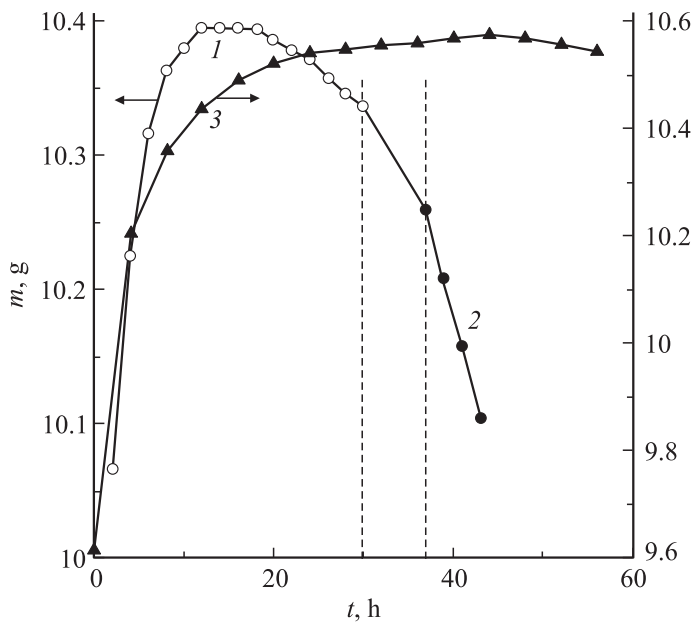


Рис. 2. Изменение массы катода в ходе испытаний. Давление газа 1 Па. Ток разряда 15 А (1, 2) и 10 А (3). Рабочий газ: 1, 3 — азот, 2 — аргон.

не прошедших полный цикл тренировки, показали, что азотированные слои растут как с внутренней, так и с внешней поверхности катода. Фазовый переход по всей толщине катода подтвержден РФА-измерениями фазового состава порошка, изготовленного из материала активной зоны катода. Результаты анализа свидетельствуют о формировании кубического TiN с периодом $a = 0.4233 \text{ nm}$ и средним размером кристаллитов 140 nm.

Гравиметрические измерения проводились при давлении рабочего газа 1 Па и двух значениях тока разряда в СНПК (рис. 2). При горении разряда в азоте масса катода возрастает в течение 12 ч при $I = 15 \text{ A}$ и в течение 48 ч при $I = 10 \text{ A}$. Затем устанавливался режим с постоянной скоростью потери массы катода, которая оценивалась исходя из площади поверхности активной зоны и величины тока I и составила $\sim 1 \cdot 10^{-7} \text{ g/C}$ независимо от величины I . При работе

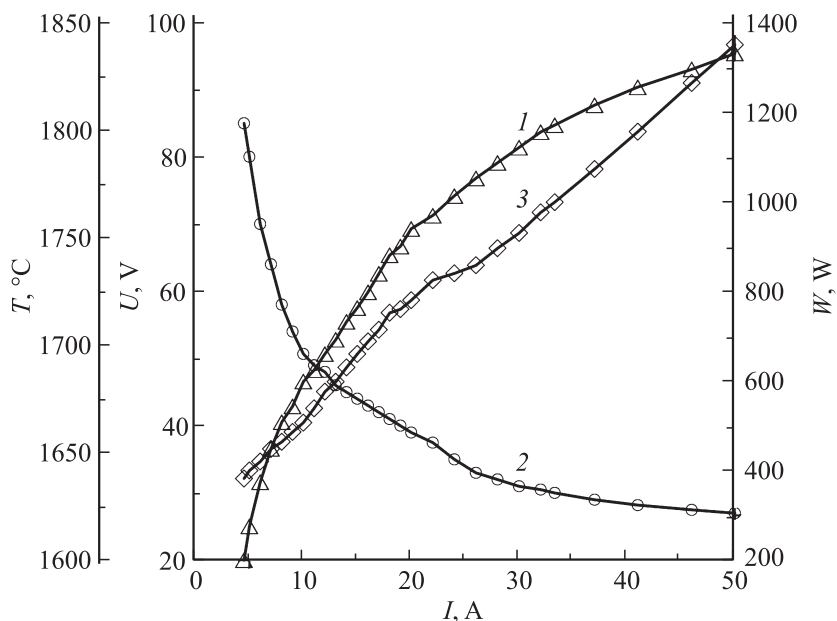


Рис. 3. Зависимости температуры внешней поверхности катода (1), напряжения горения разряда (2) и мощности разряда (3) от тока разряда. Поток азота $40 \text{ cm}^3/\text{min}$.

на Ag скорость потери массы оказалась значительно выше ($5 \cdot 10^{-7} \text{ g/C}$). Расчетный ресурс термохимического СНПК при работе в среде азота с током 10 А составил $\sim 300 \text{ h}$.

Формирование фазы TiN по всей толщине стенки СНПК позволяет менять параметры разряда в широких пределах, ограниченных достижением температуры плавления TiN. Ток разряда со сформированным таким методом СНПК из нитрида титана многократно превышает ток разряда с полым титановым катодом. На рис. 3 приведена зависимость температуры на поверхности СНПК, напряжения и мощности разряда от тока разряда. При $I = 35 \text{ A}$ измеренная температура внешней поверхности катода (1760°C) превосходит температуру плавления Ti. Разница температур внешней и внутренней поверхностей катода ΔT , оцененная из уравнения теплопереноса $W = \lambda(S/l)\Delta T$, где λ — величина коэф-

коэффициента теплопроводности TiN ($\lambda = 4 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ при 1500°K), S, l — площадь поверхности и толщина активной зоны СНПК ($S \sim 450 \text{ mm}^2$, $l = 1 \text{ mm}$) при условии, что на катоде выделяется 30–40% от полной мощности разряда [1], составляет $\sim 150\text{--}200^\circ\text{C}$. Температура внутренней поверхности катода при этих условиях составит $T \sim 2200^\circ\text{K}$.

В максимуме зависимостей на рис. 2 фазовый переход достигается по всей толщине катода, что подтверждается данными XRD и измерениями микротвердости. Это позволяет оценить эффективный коэффициент диффузии азота. Однако, поскольку по мере роста концентрации N в Ti последовательно происходит фазовый переход от твердого раствора N в Ti к образованию нитрида Ti_2N , а затем и TiN, параметры процесса диффузии N в которых существенно различаются, проводимые оценки носят качественный характер.

Толщина слоя h , скорость роста которого контролируется диффузией, определяется величиной коэффициента диффузии D и продолжительностью процесса t как $h = (Dt)^{1/2}$. При $I = 15 \text{ A}$, $t = 12 \text{ h}$, $h = 0.5 \text{ mm}$ расчетное значение D составило $5.8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, что в 2–3 раза выше коэффициента диффузии N в TiN и на два порядка ниже коэффициента диффузии N в β -фазе Ti при соответствующих условиям эксперимента температуре $T \sim 2000 \text{ K}$ [6]. Предполагая, что эффективный коэффициент диффузии в такой системе изменяется в соответствии с законом Аррениуса $D = D_0 \cdot \exp[-E_a/RT]$ и используя значение энергии активации диффузии E_a для N в TiN, равное $E_a \sim 52\,000 \text{ kJ/mol}$ (2.3 eV) [6], можно получить соотношение между T и временем полного фазового перехода. Оценки показывают, что переход $\text{N} \rightarrow \text{TiN}$ при $T \sim 2200 \text{ K}$ происходит в течение 4 h. В эксперименте полный фазовый переход произошел за то же время, но при более низких начальных температурах катода, что обусловлено быстрой диффузией N в Ti на начальной стадии процесса.

Средняя плотность тока эмиссии при общей площади катода 22 cm^2 и токе 35 A составляет 1.6 A/cm^2 . Из соотношения Ричардсона–Дэшмана следует, что при $T_{\text{max}} = 2200 \text{ K}$ для достижения такой плотности тока работа выхода должна составлять $\sim 3.8 \text{ eV}$. С учетом неоднородности распределения T по длине катода плотность тока в максимуме должна быть значительно выше, а работа выхода — существенно меньше.

Таким образом, непосредственно в разряде с самонакаливаемым полым катодом из титана в среде азота последовательным повышением

тока и мощности разряда за короткое время (4 h) сформирован СНПК из нитрида титана, при использовании которого ток разряда может быть увеличен на порядок величины по сравнению с СНПК из титана до величин, сопоставимых с током СНПК из высокотемпературных металлов (Nb, Hf).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 10-08-00085-а) и Программы фундаментальных исследований президиума РАН (проект № 12-П-2-1046).

Список литературы

- [1] *Nerovnyi V.M., Khakhalev A.D.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 035201 (8 p.).
- [2] *Жуков М.Ф., Пустогаров А.В., Дандарон Г.-Н.Б., Тимошевский А.Н.* Термохимические катоды. Новосибирск: Наука, 1985. 128 с.
- [3] *Гаврилов Н.В., Меньшаков А.И.* // ПТЭ. 2011. № 5. С. 140–148.
- [4] *Самсонов Г.В.* Нитриды. Киев: Наук. думка, 1969. 380 с.
- [5] *Moller W., Parascandola S., Telbizova T., Gunzel R., Richter E.* // Surf. and Coatings Technology. 2001. V. 136. P. 73–79.
- [6] *Peterson N.L.* Diffusion in refractory metals. WADD Technical Report 60-793. 1961. P. 123.