



NOWY SYSTEM GENERACJI PLAZMY NA POWIERZCHNIACH CYLINDRYCZNYCH

NEW SYSTEM FOR PLASMA GENERATION ON CYLINDRICAL SURFACE

Marek BETIUK, Zbigniew ŁATAŚ
Instytut Mechaniki Precyzyjnej (IMP)
Institute of Fine Mechanics

Streszczenie: Celem publikacji, opartej na zgłoszeniu patentowym IMP, jest przedstawienie badań nad magnetronem cylindrycznym do modyfikacji powłokami PVD wewnętrznych powierzchni rur i cylindrów. Opisano typy magnetronów cylindrycznych i pierwsze badania w kraju. Wykazano wdrożenia w obszarze wojskowym USA eliminujące technologie chromu galwanicznego. Na przykładzie powłok Cr i Cr/Ta otrzymanych technologią PVD wskazano kierunek nowych kompozycji materiałowych. Wyniki badań własnych [16,18] wskazują zasadę działania i kontroli zbudowanego w IMP laboratoryjnego prototypu magnetronu. Obejmują one optymalizacje konstrukcji magnetronu z uwzględnieniem wielkości i geometrii stosowanego pola magnetycznego, parametry prądowe magnetronowego wyładowania jarzeniowego, skład atmosfery reaktywnej metaliczno-gazowej, w korelacji z rejestrowanym i analizowanym emisyjnym widmem plazmy. Wykazano istnienie ograniczeń geometrycznych średnicy magnetronu. Optymalizacja geometrii i wielkości pola magnetycznego magnetronu pozwoliła uzyskać dodatkowe obszary plazmy na powierzchni rozpylanej katody w mechanizmie dodatniego sprzężenia magnetycznego. Efektywność wykorzystania materiału katody wzrasta do 95 % w wyniku zastosowania oscylacyjnego ruchu pola magnetycznego. Zaproponowany sposób próżniowego napyłania powłok metodą magnetronową znajduje zastosowanie w dużych przestrzeniach zamkniętych i otwartych np. rur do wymienników ciepła, powierzchni wewnętrznych cylindrów silników spalinowych, luf strzeleckich.

Słowa kluczowe: magnetron, plazma, rury, lufy

Abstract: The aim of the paper, that is based on the patent application of the Institute of Fine Mechanics (IFM), is the presentation of research work on cylindrical magnetron for modification of internal surfaces of pipes and cylinders by PVD coatings. The paper includes description of types of cylindrical magnetrons and the first research work results in the country. Some military implementations in the US which eliminate the chromium galvanic plating technologies are shown. Developing trend of new material compositions obtained by PVD technology is shown on the example of Cr and Cr/Ta coatings. The results of own work [16,18] point out the principle of operation and control for the laboratory magnetron prototype built in the IFM. They include the optimisation of magnetron design regarding the intensity and geometry of used magnetic field, electric current characteristics of magnetron fluorescence discharge, composition of reactive metallic-gaseous atmosphere, in correlation with the recorded and analysed spectrum emitted by plasma. The existence of geometrical restrictions of magnetron diameter is presented. The optimisation of the geometry and the magnetron magnetic field has led to formation of additional zones of plasma on the surface of sputtered cathode through the positive magnetic coupling mechanism. The effectiveness of using cathode material increases to 95 % in the result of application of magnetic field oscillating movement. The proposed method of vacuum magnetron sputtering coating is suitable for large closed and open areas e.g. for pipes of heat exchangers, internal surfaces of combustion motor cylinders and barrels of small arms.

Keywords: magnetron, plasma, tube, barrel

1. Wstęp

Technologia magnetronowa pozwala wytwarzać nowoczesne, multifunkcyjne, materiały powłokowe: metaliczne, węglkowe, azotkowe na podłożach metali, ceramiki i tworzyw sztucznych. Środowiskiem technologicznym jest plazma anomalnego wyładowania jarzeniowego, tworzona w silnym polu magnetycznym. Plazma powstaje na katodzie źródła magnetronowego. Istotną zaletą prezentowanych źródeł plazmy jest tworzenie stabilnego strumienia masy substratów o wysokiej reaktywności [3, 5, 18]. W odróżnieniu od technologii łukowych (PVD – Arc) strumienie masy powłokotwórczych pozbawione są frakcji kropłowej. Plazma nierównowagowa składa się ze strumienia wzbudzonych i zjonizowanych cząstek azotowych i metalicznych. Jednorodność fazowa strumienia masy pozwala otrzymywać doskonałe, gładkie struktury powłok.

Publikacja przedstawia wyniki badań IMP nad technologią PVD z wykorzystaniem magnetronu cylindrycznego – liniowego z przemieszczającą się katodą wewnątrz cylindrycznych przewodów. Inspiracją rozpoczęcia badań jest próba rozwiązania problemu zwiększenia trwałości eksploatacyjnej silnie obciążonych elementów instalacji chemicznych, części maszyn i elementów uzbrojenia, zawierającej w swej konstrukcji powierzchnie rurowe i cylindryczne. Powierzchniami modyfikowanymi są ściany wewnętrzne np. przewodów luf. Jak wynika z raportu [3] impuls ciśnienia i temperatury na powierzchni w otworze lufy czołgowej kalibru 120 mm i długości 5,3 m osiągają wartości 700 MPa i 1400 °C i trwa kilka milisekund. Temperatura gazu prochowego czasie przemieszczania pocisku dochodzi do 2500-3500K i spada do 2000K w momencie opuszczenia pocisku z lufy. Lufy ze stali typu ASTM 723 grade 2 (AISI 4335) mają wytrzymałość R_m 930 MPa, R_e 825 MPa. Wielokrotne powtarzanie strzałów, przeciętnie ok. 280 razy, prowadzi do zmęczenia cieplnego w warstwie powierzchniowej stali i w powłoce tradycyjnego galwanicznego chromu. Powłoka pierwotnie zabezpieczająca powierzchnie lufy przed zużyciem tribokoro-

1. Introduction

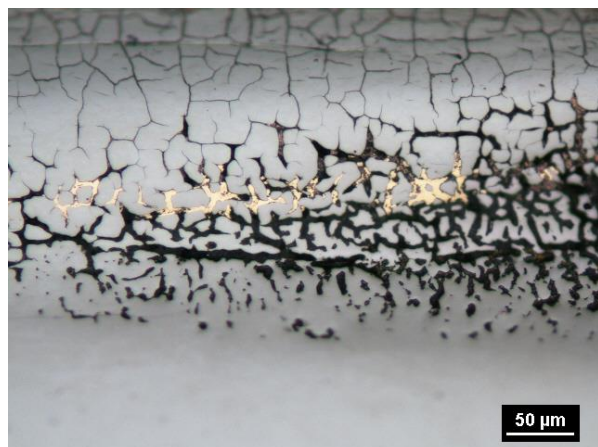
Magnetron technology may be used to provide modern multifunctional types of coating material basing on metal, metal carbides, metal nitrides, ceramics and plastics. The plasma of abnormal fluorescent discharge created within the strong magnetic field is used as the technological environment. The plasma is generated in the cathode of magnetron source. The important advantage of presented sources of plasma is the generation of a stable stream of substrates with high level of reactivity [3, 5, 18].

In opposite to arc technologies (PVD – Arc) the streams of coating stuff are free from a droplet fraction. The plasma with not balanced weight consists of the stream of activated and ionised particles of nitrogen and metal. The phase homogeneity of the stuff stream ensures the coating structures are perfectly fine and smooth.

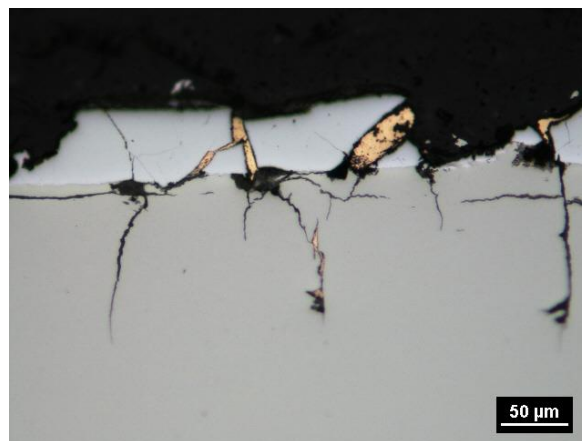
The paper presents the results of tests carried out by IFM on the PVD technology with the use of cylindrical – linear magnetron and the moving cathode inside the cylindrical conducting tubes. The inspiration of the research work was to find out a solution of a question connected with increasing the durability of highly loaded parts of chemical installations, machines and components of weapon systems having the tube and cylindrical surfaces in their designs. The modified surfaces are for example the internal walls of barrel bores. As it results from the report [3] the pulse of pressure and temperature on the surface of the tank main gun barrel of 120 mm calibre and length of 5.3 m reaches the values of 700 MPa and 1400 °C with the time duration of a few msec. The temperature of the powder gases during the move of the projectile in the barrel approaches to 2500-3500 °K and falls to 2000 °K in the moment when the projectile leaves the barrel. The barrels made from the steel ASTM 723 grade 2 (AISI 4335) have the strength R_m 930 MPa, R_e 825 MPa. The repeated firing, up to ca. 280 times on average, leads to thermal fatigue of the steel surface layer and conventional chromium galvanic coating. The plating that firstly has protected the surface of the barrel against

zyjnym ulega silnemu spękaniu i degradacji. Na rys.1 pokazano typowy obraz powierzchni otworu lufowego z powłoką chromu galwanicznego po długotrwałej eksploatacji. W przestrzeniach pogłębianych rys.1a. pojawia się materiał powierzchni pocisku, które- go obecność stwierdza się również w powsta- łych szczelinach i w podłożu, rys.1b.

the tribotic corrosive wearing is cracked and degraded. Figure 1 presents typical picture of the barrel bore surface covered with the chromium galvanic plating after the long term use. Within the deepening grooves (Figure 1a) the presence of projectile surface material is observed and the same happens in the cracks and the subsurface areas (Figure1b).



a)



b)

**Rys.1. Widok degradacji materiału w otworze lufy z powłoką chromu galwanicznego:
a- powierzchnia powłoki po długotrwałej eksploatacji, widoczne inkluzje miedzi, b- struktura
strefy przypowierzchniowej na zglądzie prostopadłym**

**Figure 1. Degradation of the stuff in the barrel bore plated with the galvanic chromium:
a- the surface of the plating after long term use, inclusions of copper are visible, b- structure of
subsurface zone on the cross-section vertical to the surface.**

Pęknięcia i wyrwania powłoki Cr otwierają drogę do narażeń termicznych (nadtopienia), korozji wysokotemperaturowej (w środowisku gazów prochowych: CO, CO₂, H₂S, H₂O, NH₃ NO_x), w czasie pracy lufy i korozji środowiskowej w czasie długotrwałych przestojów [1-3].

2. Prace badawcze nad zastosowaniami magnetronów cylindrycznych

Jednymi z pierwszych prac badawczych odnoszących się do zasady budowy i działania magnetronów cylindrycznych były prace Thorntona [4]. Magnetrony cylindryczne z rotującą katodą dominują obecnie w produkcji multifunkcyjnych aktywnych taflí szkła architektonicznego i ekranów urządzeń elektronicznych. Pracują w liniach próżniowych potokowych nieprzerwanie w cyklu kilkuset godzin [5-7]. Pierwsze prace badawcze nad magnetronami liniowymi prowadzone były

The cracks and losses of Cr coating open the way for thermal threats (melting), high temperature corrosion (in the environment of powder gases: CO, CO₂, H₂S, H₂O, NH₃ NO_x), in the time of gun barrel operation and the environmental corrosion during the long term pauses [1-3].

2. Research work on application of cylindrical magnetrons

The works of Thornton [4] were the first ones dealing with the design and operation of cylindrical magnetrons. The cylindrical magnetrons with the rotating cathode currently dominate in the manufacture of multifunctional active sheets of architectural glass and screens of electronic equipment. They work continuously in the cycles of a few hundred hours [5-7] on vacuum stream lines. The first research work on the linear magnetrons were carried out in the Institute of Ex-

w Instytucie Technologii Eksploatacji, K. Miernik [8,9].

Oryginalną koncepcję małego magnetronu cylindrycznego do lokalnego pokrywania powłokami Nb o własnościach nadprzewodzących w zamkniętych przestrzeniach, w instalacji badawczych reaktorów jądrowych, przedstawił wraz z dużym międzynarodowym zespołem badawczym J. Langner [11]. Idea tego rozwiązania polegała na przemieszczaniu małego jedno lub dwu segmentowego systemu magnetycznego, w rurze z Nb. Na elektrodzie Nb generowano wyładowanie łukowe i magnetronowe. Współczesne rozwiązania wykorzystują mały autonomiczny magnetron cylindryczny z jedną lub dwiema statycznymi strefami trawienia [11]. Informacje na temat fizyki i eksploatacji magnetronów są w pracach badawczych opisanych w monografiach W. Posadowskiego [12], J. Walkowicza [13], A. Michalskiego [14], oraz publikacjach E. Leja i K. Marszałka [15]. Zastosowanie nowych typów zasilaczy impulsowych stosowanych w magnetronach plazmowych i cylindrycznych, analizowano w zespole badawczym W. Posadowskiego [19].

Prace nad zastosowaniem techniki magnetronowej do modyfikacji powierzchni luf strzeleckich, prowadzone były w Stanach Zjednoczonych w Laboratorium BENET. Projekt ten zakładał opracowanie alternatywnej w stosunku do procesów galwanicznych, technologii modyfikacji powierzchni lufy. Celem prac była eliminacja uciążliwej ekologicznie, technologii galwanicznej powłoki Cr i zastąpienie technologią PVD wraz z nowymi materiałami powłokowymi [3]. Efektem tych prac było kompleksowe opracowanie stanowiska w skali półtechnicznej do modyfikacji powierzchni luf powłokami Ta Cr/Ta. Wybór tantalu, jako powłoki zastępującej Cr dyktowały lepsze parametry materiałowe przeciw narażeniom eksploatacyjnym współczesnych i przyszłych konstrukcji luf. Na rys.2 i 3 zestawiono wybrane właściwości fizyczne materiałów mających lub mogących mieć zastosowanie w produkcji uzbrojenia. Zestawienie określa wartości przewodności cieplnej, współczynniki rozszerzalności metali i ich azotków, które można wytwarzać w postaci powłok metodą magnetronową.

ploitation Technology by K. Miernik [8,9].

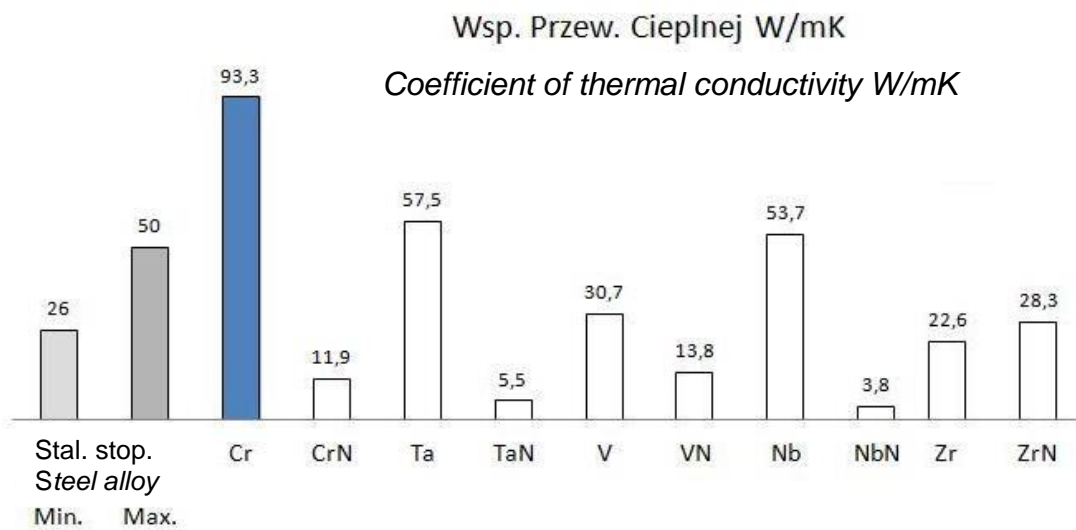
An original concept of a small cylindrical magnetron for local coating by layer of Nb with the superconductive properties in closed areas of testing installations of nuclear reactors was presented by J. Langner [11] together with a big international team of researchers. The idea of this solution is based on the move of a little one or two segmented magnetic system in the tube made from Nb. The arc and magnetron discharge is generated on the Nb electrode. The contemporary solutions use small autonomous cylindrical magnetron with one or two static zones of sputtering [11]. Information on physics and use of magnetrons are included in the research work that is described in the monographic publications of W. Posadowski [12], J. Walkowicz [13], A. Michalski [14] and publications of E. Lej and K. Marszałek [15]. Application of new types of pulsing sources of supply used in plasma and cylindrical magnetrons was analysed by the research team of W. Posadowski [19].

The work on the application of magnetron technology for the modification of surfaces of rifle barrels was carried out in the US in BENET Laboratory. The project has assumed the development of technology that could become an alternative one against the galvanic processes used for modification of barrel surface. The aim of this work was to eliminate the environmentally burdensome galvanic Cr plating and replace it by PVD technology with the new types of material for coating [3]. The result of the work was the development of complete stand in semi-technical scale for modification of the tubes by Ta Cr/Ta coatings. The tantalum was selected to replace Cr as it provided better material wearing characteristics for nowadays and future designs of barrels. Some selected physical properties of materials which could be used to manufacture of the armament are presented in figure 1 and 2. The comparison presents the values of thermal conductivity, coefficients of expansion for metals and their nitrides which may be produced in the form of coatings by magnetron methods.

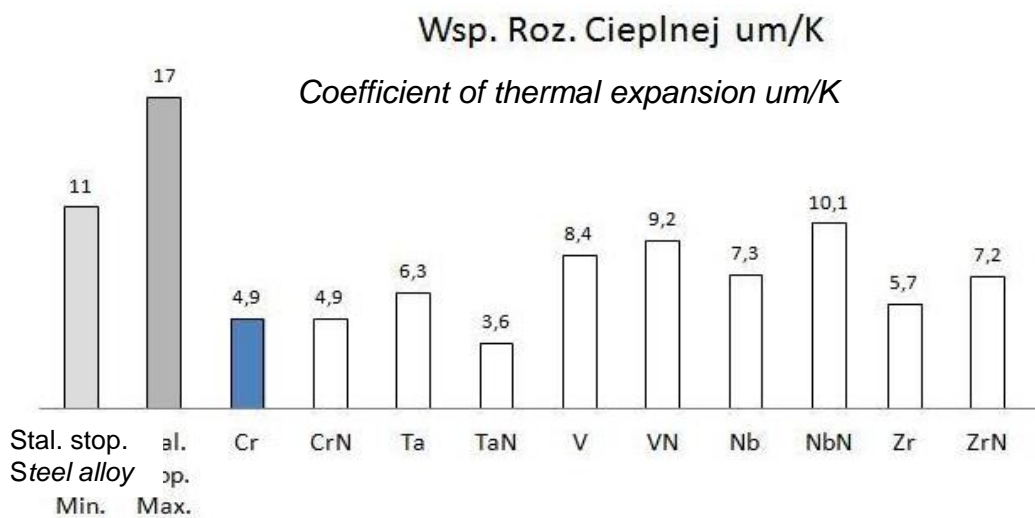
Analysis of data (Figure 2) shows that there are great differences of material con-

Analiza danych (rys. 2) wykazuje silne zróżnicowanie przewodności i rozszerzalności cieplnej materiałów. Dotychczas stosowany Cr nie stanowi bariery ochrony cieplnej w stosunku do stali (dla stali stopowych wynosi 26÷50 W/mK), i ma najwyższy współczynnik przewodności cieplnej 93,3 W/mK. Natomiast powłoka tantalowa [3], która spełnia obecnie swą funkcję, w przyszłości może być zastąpiona nową generacją powłok o współczynnikach przewodności cieplnej o rząd mniejszych, tworzonych na bazie azotków TaN 5,5 W/mK; NbN 3,8 W/mK.

ductivity and thermal expansion. Chromium that was used up to now does not provide sufficient thermal protecting barrier for the steel (for the alloy steel it is 26÷50 W/mK) and has the highest coefficient of thermal conductivity – 93.3 W/mK. At the same time the tantalum coating [3] that is now efficiently used may be replaced in the future by a new generation of coatings having the values of coefficients of thermal conductivity one order lower than the current ones and created on the base of nitrides of TaN - 5.5 W/mK and NbN - 3.8 W/mK.



Rys. 2. Wartości przewodności cieplnej, metalu i jego azotku
Figure 2. Values of thermal conductivity of metals and their nitrides



Rys. 3. Wartości współczynników materiałowych rozszerzalności cieplnej metalu i jego azotku

Figure 3. Values of material coefficients of thermal expansion of metals and their nitrides
 O stabilności mechanicznej, eksploatawa- | The mechanical stability of an aerologic

nego w podwyższonych temperaturach systemu areologicznego [1-3], decyduje łagodzenie gradientu własności powłoki, warstwy, przez wprowadzanie struktur wielowarstwowych. Jak wykazano w pracy [3], system areologiczny Cr/Ta w zastosowaniu do luf czołgowych, w testach laboratoryjnych spełnia oczekiwania eksploatacyjne. W przypadku zmiany warunków eksploatacyjnych, układ ten można optymalizować, co pokazuje zestawienie wartości współczynników na rys. 3. Należy podkreślić, że problem wytwarzania powłok technologią magnetronową [3] jak i łukową [17] wewnątrz długich otworów rurowych jest otwarty i do dziś nie jest rozwiązany, szczególnie dla materiałów ferromagnetycznych.

2.1. Magnetron cylindryczny w przestrzeni rury

Magnetron cylindryczny jest źródłem strumienia plazmy nierównowagowej wytwarzanej na powierzchni katody cylindrycznej i w przestrzeniach bezpośrednio z nią graniczących. Plazma generowana może być na zewnętrznej lub wewnętrznych powierzchni katod. Wyróżnia się dwa podstawowe typy magnetronów cylindrycznych :

- walcowe,
- wnekowe.

Istotnym kryterium podziału konstrukcji magnetronów jest rozkład geometrii pola magnetycznego nad powierzchnią katod. Wartość, geometria i rodzaj pola decydują o charakterystykach fizycznych pracy źródła plazmy. W praktyce stosowane są magnetrony z różnym polem jednorodnym, niejednorodnym, statycznym, dynamicznym, zamkniętym i otwartym. Charakter geometrii i dynamiki zmian pola magnetycznego dostosowywany jest do danego procesu technologicznego. Ze względu na dynamikę systemu magnetycznego, magnetrony przeznaczone do wprowadzenia w ograniczoną przestrzeń rur można podzielić na:

- cylindryczne z rotacyjną pola magnetycznego (rys. 4a),
- cylindryczne z ruchem oscylacyjnym (rys. 4b),
- cylindryczne z ruchem rotacyjno oscylacyjnym (rys.4c).

Istotną wspólną cechą geometriikonstruk-

system used at increased temperatures [1-3] is decided through the softening of gradients of coating or layer properties by introducing the multilayer structures. It has been showed in [3] that the aerologic system Cr/Ta applied for tank gun barrels meet the exploitation requirements in laboratory tests. In case if conditions of the use are changed then the system may be optimised what is illustrated by the comparison of coefficient values in figure 3. It has to be stressed that the problem of producing the coatings both by magnetron [3] and arc [17] technologies inside the long bores of tubes or pipes has not been solved yet especially for ferromagnetic materials.

2.1. Cylindrical magnetron inside the tube space

Cylindrical magnetron is a source of weight-unbalanced plasma stream generated on the surface of cylindrical cathode and in its adjacent zone. The plasma may be generated on the external or internal parts of cathode surface. There are two basic types of cylindrical magnetrons:

- Cylindrical magnetrons
- Cavity magnetrons.

The essential criterion of division of magnetron designs is the character of magnetic field geometry at the cathode surface. The value, geometry and type of the field decide about physical characteristics of plasma source operation. In practice there are used magnetrons with different types of field like homogeneous, inhomogeneous, static, dynamic, closed and opened. The character of the geometry and the dynamics of changes of the magnetic field is adjusted to specific technological process. Following types of dynamics of magnetron magnetic system designated for putting into the limited space of tubes may be distinguished:

- Cylindrical with the rotation of the magnetic field (Figure 4a)
- Cylindrical with the oscillating movement (Figure 4b)
- Cylindrical with the rotating-oscillating movement (Figure 4c).

A significant and common characteristic of

cji jest to, że robocza część katodowa magnetronu wprowadzana jest w przestrzeń długich otworów z zachowaniem niezbędnej technologicznej odległości od ściany otworu (rys. 4) określonej zależnością:

$$d_{mg} \leq d_o - 160$$

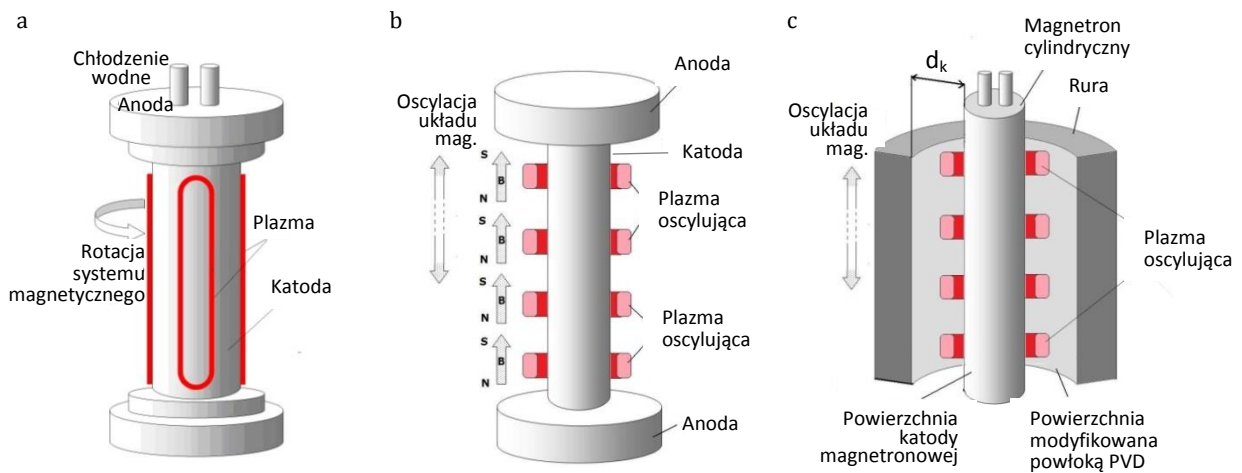
gdzie: d_{mg} - średnica katody magnetronu [mm], d_o - średnica otworu [mm] .

Kryterium geometryczne związane jest z drogą swobodną cząstek i energią jaką nabywają w polach elektrycznych i magnetycznych oraz zjawiskiem termalizacji plazmy [4,9,12], które doprowadza do zmniejszenia jej reaktywności chemicznej i fizycznej.

the geometry of these designs is the fact that the working part of magnetron cathode is put inside the long tubes at securing a necessary technological distance to the wall of the tube (Figure 4) that is determined by dependence:

where: d_{mg} – diameter of magnetron cathode [mm], d_o - diameter of tube [mm].

The geometrical criterion is connected with the free movement distance of the particles, and the energy they accumulate in the electric and magnetic fields, and the phenomenon of plasma thermallisation [4,9,12] which leads to decreasing its chemical and physical reactivity.



Rys. 4. Układy magnetronów cylindrycznych w długich otworach: a - rotujące pole, b - oscylujące pole, c - magnetron w przewodzie rury

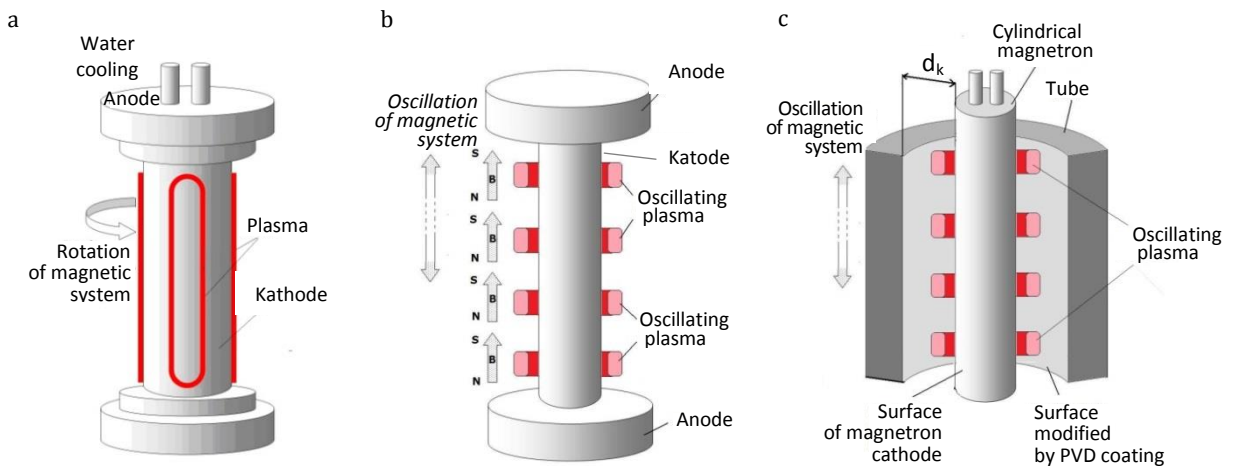


Figure 4. Systems of cylindrical magnetrons inside long openings: a - rotating field, b - oscillating field, c-magnetron inside the tube

Długość i średnicę magnetronu należy dobrać indywidualnie stosownie do modyfikowanej powierzchni. Wytworzenie systemów powłokowych wielowarstwowych wymaga stosowania kilku magnetronów kolejno wprowadzanych w przestrzeń otworu. Warunkiem koniecznym do prawidłowej i długiej pracy magnetronu jest wydajny system chłodzenia cieczą, wewnętrznego systemu magnetycznego i katody, której temperatura na wylocie nie powinna przekroczyć temperatury 50 °C.

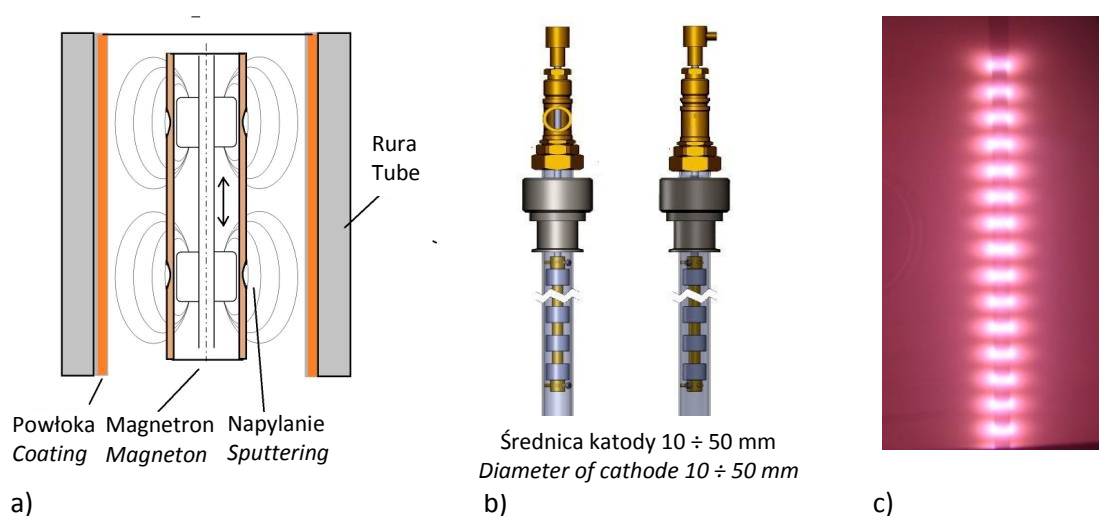
2.2. System generacji plazmy wg metody IMP

Wynikiem prac badawczych nad technologią magnetronową było opracowanie i wykonanie prototypowej konstrukcji długiego magnetronu cylindrycznego. Konstrukcja umożliwiła przeprowadzenie badań podstawowych technologii syntezy materiałów powłokowych na wewnętrznych powierzchniach rur o średnicach od $\varnothing > 50$ mm. Zebrane doświadczenia badawcze związane z inicjacją i stabilizacją magnetronowego wyładowania jarzeniowego, pozwoliły na opracowanie i wykonanie nowej konstrukcji magnetronu cylindrycznego przeznaczonego do pracy w standardowych komorach próżniowych. Schemat koncepcji konstrukcji badanego magnetronu i obraz plazmy na powierzchni magnetronu przedstawiono na rys. 5a,b,c, a komory wraz z zainstalowanymi prototypami magnetronu IMP na rys. 6.

The length and diameter of the magnetron has to be matched individually to the modified surface. The creation of multi-layered coatings requires a few magnetrons which are successively put inside of the tube space. The necessary condition needed for magnetron proper and long time operation is the efficient liquid cooling system of the internal magnetic system and the cathode that has to have the temperature at the output not exceeding 50 °C.

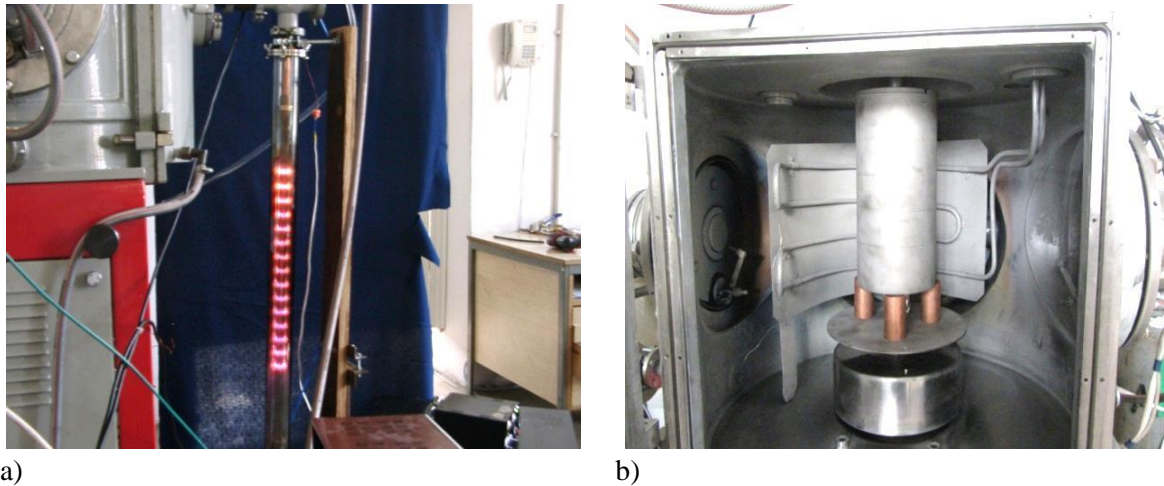
2.2. System of plasma generation according to IFM method

Research work on the magnetron technology resulted in the development and building a prototype design of a long cylindrical magnetron. The design allowed the basic tests over technology for synthesis of coating materials on the internal surfaces of tubes with diameters of $\varnothing > 50$ mm to be carried out. Collected results of experiments connected with the stabilisation of magnetron fluorescence discharge gave the possibilities for developing and building a new design of cylindrical magnetron designated to work within the standard vacuum chambers. The outline of the conception of tested magnetron design and picture of plasma on the magnetron surface is presented in figure 5a,b,c and the view of chambers with installed prototypes of magnetrons from IFM is shown in figure 6.



Rys. 5. Rurowe źródło plazmy z toroidalnym rozkładem pola magnetycznego: a - schemat źródła, b - widok plazmy na powierzchni katody magnetronowej, c – widok obszaru plazmy

Figure 5. Cylindrical source of plasma with toroidal distribution of magnetic field: a - outline of the source, b - view of the plasma on the surface of the magnetron cathode, c - view of plasma region

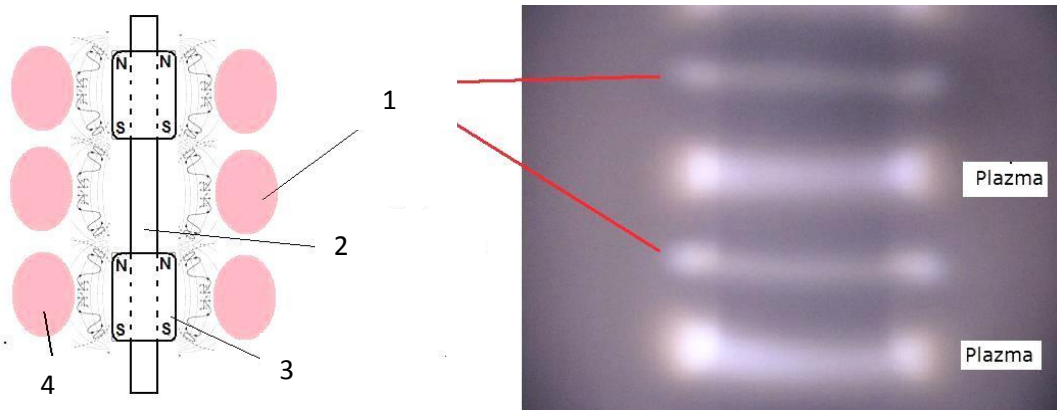


Rys. 6. Komora badawcza PVD WU-1BS z magnetronem cylindrycznym: a - magnetron \varnothing 12 mm w przestrzeni rury ceramicznej \varnothing 50mm, b -magnetron \varnothing 35 mm, h- 400mm we wnętrzu tulei tłokowej silnika spalinowego, o wym. \varnothing 120 mm, h- 290 mm

Figure 6. Testing chamber PVD WU-1BS with the cylindrical magnetron: a- magnetron \varnothing 12 mm in the space of ceramic tube \varnothing 50, b - magnetron \varnothing 35 mm, h- 400mm inside the cylinder barrel of a combustion motor with dimensions \varnothing 120 mm, h- 290 mm

Charakter wyładowania magnetronowego na powierzchni katody źródeł magnetronowych wynika z konfiguracji pola magnetycznego. W badanym przypadku magnetronu, na powierzchni katody formowane są pierścieniowe (toroidalne) obszary plazmy (rys. 5c, 6a i 7).

Character of magnetron discharge on the surface of cathode in magnetron sources results from the configuration of magnetic field. In the considered case of the magnetron on the surface of cathode are formed ringed (toroidal) zones of plasma (Figures 5c, 6a and 7).



Rys.7. Plazma na powierzchni magnetronu cylindrycznego: a- schemat rozkładu pola ze sprzężeniem magnetycznym, b- rzeczywisty obraz plazmy na powierzchni magnetronu: 1 - plazma sprzężenia magnetycznego, 2- układ pozycjonowania i chłodzenia, 3- magnes cylindryczny, 4 - plazma

Figure 7. Plasma on the surface of the cylindrical magnetron: a- outline of the field distribution with the magnetic coupling, b- real image of the plasma on the magnetron surface: 1- magnetic coupling plasma, 2- positioning and cooling system, 3- cylindrical magnet, 4 - plasma

W miejscach tych przy wysokiej gęstości mocy prądu wyładowania dochodzi do zjawiska silnego rozpylania i jonizacji materiału katody. W założeniach konstrukcyjnych magnetronu cylindrycznego, niejednorodność stref trawienia na powierzchni katody (targetu) eliminowana jest konfiguracją i oscylacją pola magnetycznego. Optymalizacja i konfiguracja pola doprowadza do pojawiania się aktywnych dodatkowych obszarów plazmy (torusów plazmowych) w wyniku zjawiska sprzężenia magnetycznego rys.7.

2.3. Krytyczny parametr geometrii magnetronu

W badaniach technologii plazmowej w ograniczonych przestrzeniach uwzględniana jest możliwa najmniejsza odległość między powierzchnią modyfikowaną a źródłem jonów pierwiastków metalicznych i gazowych. Krytycznym parametrem geometrii magnetronu wprowadzanego w ograniczoną przestrzeń przewodu rury jest jego odległość katody (d_k) od powierzchni wewnętrznej rury, cylindra rys. 4c. Parametr ten winien zapewniać niezawodną pracę źródła plazmy, co przekłada się na oczekiwane własności warstw i powłok na wewnętrznych powierzchniach rur i cylindrów. Należy założyć, że poszukiwana odległość powierzchni katody magnetronowej nie powinna być mniejsza niż podwójna szerokość obszaru spadku katodowego anomального wyładowania jarzeniowego w polu magnetycznym. Szerokość spadku katodowego w przybliżeniu odpowiada szerokości strefy ciemni Croockesa.

$$2d_c \leq d_k \leq 80$$

gdzie: d_c - szerokość ciemni Croockesa [mm], d_k odległość powierzchni magnetronu od podłoża pokrywanego powłoką [mm].

W warunkach standartowych wyładowania jarzeniowego (100÷400 Pa), bez udziału zewnętrznego pola magnetycznego, szerokość ciemni d_c zmniejsza się wraz ze wzrostem ciśnienia, gęstości prądu i może być opisana zależnością:

In these places at a high level of discharging current occurs the intensive sputtering and ionisation of the cathode material. Not uniform character of sputtering zones on the cathode surface (target) of the cylindrical magnetron is eliminated in the designing specification by the configuration and oscillation of the field. The optimisation and configuration of the field leads to appearing of additional plasma active areas (plasma torus) in the result of magnetic coupling (Figure 7).

2.3. Critical parameter of magnetron geometry

In studies concerning the technology of plasma in limited spaces there is crucial factor of minimal distance between the modified surface and the source of ions of metallic and gaseous elements. The critical parameter of geometry of magnetron, that is introduced into the limited space of the tube, is the distance between the cathode (d_k) and the internal surface of the tube or cylinder (Figure 4c). This parameter has to provide the reliable operation of the plasma source and it is directly connected with the expected properties of coatings and layers on the internal walls of tubes and cylinders. It is typically assumed that the required distance of the cathode surface has to be greater than the doubled width of decrease within cathode abnormal fluorescence discharge in magnetic field. The width of the cathode decrease is approximately equal to the width of Croockes dark zone.

where: d_c - width of Croockes dark zone [mm], d_k - distance between the surface of magnetron and the wall modified by the coating [mm].

In standard conditions of fluorescence discharge (100 ÷ 400 Pa) without any presence of external magnetic field the width of dark zone d_c decreases with the increased pressure and density of current and may be described by dependence:

$$d_c = \frac{a_1}{\sqrt{i}} + \frac{a_2}{p}$$

gdzie: d_c - szerokość Ciemni Crookesa, a_1 , a_2 - stałe doświadczalne badanego układu, i - gęstość prądu, p - ciśnienie gazów mierzone w komorze wyładowczej.

Zależność ta nie uwzględnia w pełni czynnika pola magnetycznego obecnego w przestrzeni rozpylanej katody. Wpływ pola magnetycznego parametr (d_c) jak wykazano w pracy [16] opisuje zależność

$$d_c = \frac{a_1}{\sqrt{i}} + \frac{a_2}{p \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{e \cdot B}{m_e} \cdot \tau\right)^2}}$$

gdzie: d_c - szerokość ciemni Crookesa, e - ładunek elektronu, B - indukcja pola magnetycznego, m_e - masa elektronu τ - średni czas swobodny ruchu elektronu, a_1 , a_2 - stałe doświadczalne badanego układu, i - gęstość prądu, p - ciśnienie gazów mierzone w komorze wyładowczej.

Praktyczna interpretacja tej zależności wiąże się z parametrami technologicznymi procesu.

Zwiększając wartość indukcji magnetycznej w magnetronie B (w części składowej pola równoległego do powierzchni magnetronu) oraz gęstość prądu wyładowania i z zachowaniem stałego ciśnienia p , zmniejszamy szerokość ciemni Crookesa. W ten sposób minimalizuje się przestrzeń reakcyjną w przewodzie rury kreślonej odległością między katodą magnetronową a powierzchnią powłoki. Wytwarzanie powłok w ograniczonych przestrzeniach rur luf strzeleckich i cylindrów wymaga stosowania źródeł magnetronowych o silnych polach magnetycznych, których indukcja przekracza wartość 30 mT. W badaniach własnych stosowano magnetron o średnicy 12,5 mm i długości strefy rozpylania 1000 mm, wprowadzając magnetron w przestrzeń rury o średnicy 50 mm. Odległość międzyelektrodowa wynosiła 20 mm. Indukcja pola magnetycznego B o składowej równoległej do katody źródła przekraczała wartość 50 mT.

where: d_c - with of Crookes darkness, a_1 , a_2 - experimental parameters of tested system, i - current density, p - pressure of gases measured in the discharging chamber.

This relation does not take in full degree a factor of the magnetic field that is present in the zone of sputtered cathode. The influence of the magnetic field on parameter (d_c) is discussed in [16] and described by

where: d_c - width of Crookes darkness, e - electron charge, B - induction of magnetic field, m_e - electron mass, τ - average time of electron free move, a_1 , a_2 - experimental parameters of tested system, i - density of electric current, p - pressure of gases measured in the discharging chamber.

The practical interpretation of this relation is connected with the technological parameters of the process.

By increasing the value of magnetic induction B in magnetron (the part of the field component parallel to the surface of magnetron) and density of discharging current i at keeping the same pressure p the width of Crookes darkness decreases. In this way the reactive space in the bore of the tube, determined by the distance between magnetron cathode and the coated surface, is minimised. Production of coatings within the limited volumes of rifle barrels and cylinders requires the use of magnetron sources with the strong magnetic fields and induction levels above 30 mT. In own experiments the magnetron with the diameter of 12.5 mm and the length of sputtering zone equal to 1000mm has been used to put it into the tube with 50 mm diameter. The inter-electrode distance was 20 mm. The induction of magnetic field B component parallel to the cathode of the source exceeded 50 mT.

2.4. Charakterystyka prądowa pracy magnetronu cylindrycznego

Analiza zmian przebiegu charakterystyk prądowo-napięciowych wyładowania jarzeniowego układu katoda - anoda magnetronu, pozwala oceniać jakość zjawisk fizycznych: emisji elektronowej, rozpylania, wzbudzenia i jonizacji oraz zjawisk fizyko-chemicznych tworzenia nowych substratów na powierzchni ciała stałego w przestrzeni plazmy. Charakterystyka prądowo-napięciowa magnetronu pozwala przez to ocenić prawidłowość jego konstrukcji. Dotyczy to prawidłowości konfiguracji wartości indukcji magnetycznej B pola nad katodą źródła plazmy [9,12] i cieplnej trwałości zastosowanych układów magnetycznych, zależnej od doboru materiałów magnetycznych i systemu ich chłodzenia. Dla magnetronów pracujących w średnich zakresach prądów do $1\div 10$ A zależność prądu wyładowania od napięcia opisuje wyrażenie:

$$I = KU^n$$

gdzie: I - prąd wyładowania [A], K - współczynnik, U - napięcie wyładowania [V], n - wykładnik.

Prawidłowo działający magnetron odznacza się wysoką wydajnością tworzenia strumienia materiału rozpylanego z powierzchni źródła plazmy, katody (targetu). Współczynnik n , określany eksperymentalnie, powinien zawierać się w zakresach 5-15. Wyższą wartość współczynnika n wiąże się ze wzrostem efektywności pułapkowania elektronów wtórnych w polu układu magnetycznego magnetronu jak również ze zdolnością do emisji wtórnej elektronów z powierzchni katody.

W przeprowadzonym eksperymencie z długim magnetronem cylindrycznym z ustawieniem biegunów segmentów N-S / N-S współczynnik n magnetronu dla ciśnienia 4 Pa w przypadku atmosfery argonowej - wyniósł 11,5, natomiast w atmosferze azotu tylko 3,0 (rys. 8).

Niską wartość współczynnika n dla azotu tłumaczyć należy zjawiskami zmniejszenia emisji elektronowej z powierzchni katody.

2.4. Cylindrical magnetron operation electric current intensity characteristics

The analysis of current – voltage characteristics of fluorescence discharge of magnetron cathode – anode system is used to assess the character of following physical phenomena: emission of electrons, sputtering, activation and ionisation and physical-chemical, referring to creation of new substrata onto the surface of a solid body in the plasma environment. It means that the current-voltage characteristic of magnetron evaluates the correctness of its design. It refers to the question if the value of magnetic field induction B has proper configuration over the cathode of plasma source [9,12] and to the thermal resistance of applied magnetic systems depending on selection of magnetic stuff and its cooling system. For magnetrons operating at average values of currents between $1\div 10$ A the dependence of current intensity upon the voltage is described by the formula:

where: I - intensity of discharge current [A], K - coefficient, U - voltage of discharge [V], n - the power.

Properly functioning magnetron is characterised by highly efficient process of creating the stream of material sputtered from the surface of plasma source, cathode (target). The coefficient n is determined experimentally and stays between 5-15. The higher value of n coefficient is connected not only with the increase of catching effectiveness of secondary electrons in the magnetic field of the magnetron but with the capacities for emitting secondary electrons from the cathode surface as well.

In the experiment that has been carried out for the long cylindrical magnetron with the setting of segments of magnetic poles N-S / N-S the coefficient n of magnetron for pressure of 4 Pa is 11.5 for the atmosphere of argon and only 3.0 in atmosphere of nitrogen (Figure 8).

The low value of n coefficient for nitrogen may be explained by the phenomena which decrease the emission of electrons from the

Powodem jest proces zatrucia katody [4,9,12] powłoką CrN. W warunkach rzeczywistych w procesach aktywnych, stosowane są mieszaniny gazowe Ar/N₂ i oczekiwany współczynnik n o wartości 7.

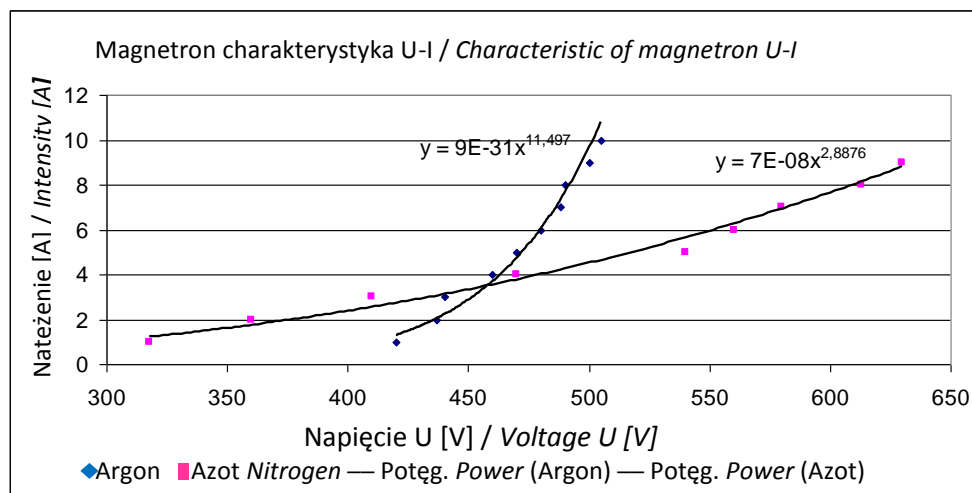
1.5. Analiza widma spektralnego

Spektralna diagnostyka widma plazmy umożliwia ciągły sposób śledzenia procesów zachodzących w środowisku plazmowym. Znajomość wzajemnych relacji inten-

cathode surface. The process of cathode intoxication [4,9,12] by coating CrN is responsible for it. In real conditions in the active processes the gaseous compositions of Ar/ N₂ are used and expected coefficient n is 7.

2.5. Spectral analysis

Analysis of plasma spectrum provides continuous tracking of processes occurring in plasma environment. The knowledge of mutual relations between the intensities and cha-



Rys. 8. Charakterystyka prądowo-napięciowa wyładowania jarzeniowego na powierzchni magnetronu w atmosferze Ar i N₂ z potęgową funkcją aproksymacyjną

Figure 8. Current intensity – voltage characteristic of fluorescence discharge on the surface of magnetron in the atmosphere of Ar and N₂ with the power approximating function

sywności i rodzaju widm spektralnych w funkcji wybranych parametrów procesu i jakości otrzymywanych warstw jest podstawą sterowania procesami fizykochemicznymi, jakie zachodzą na powierzchni katod magnetronowych [9,12,13]. Parametrami tymi w przypadku technologii MS PVD są:

- skład i ciśnienie mieszanki gazowej,
- skład materiału katody,
- parametry prądowe i napięciowe wyładowania,
- wielkość pola magnetycznego.

W środowisku gazów Ar, N₂ obserwowane są widma atomowe składające się z oddzielnych linii tworzących serie oraz widma cząsteczkowe tworzące zbiory pasm różnej szerokości. Pasma widma cząsteczkowego składa się z serii blisko położo-

character of spectrum in the function of selected parameters of the process and quality of received layers is the basis for controlling physical-chemical processes occurring on the surface of magnetron cathodes [9,12,13]. These parameters in the case of MS PVD technology are following:

- Composition and pressure of gaseous mixture
- Composition of cathode material
- Current and voltage characteristics of discharging
- Value of magnetic field.

In the environment of gases Ar, N₂ there are observed atomic spectra consisting of separated lines creating series and particle spectra creating the sets of bands of different width. The band of particle spectrum consists

nych linii z wyraźnie określoną granicą (głowicą pasma). Pasma cząsteczkowe położone blisko siebie tworzą grupy pasmowe. Plazmę na powierzchni magnetronu bez układu magnetycznego z katodą Cr w atmosferze Ar otrzymano przy ciśnieniu 30 Pa. Jest to ciśnienie, w którym zachodzą intensywne procesy rozpylania materiału katodowego. Przykłady rejestrowanego widma pokazano na rys. 9 a,b.

Analiza widma plazmy Cr+Ar, w zakresie 200 nm do 440 nm, wykazała pojawienie się linii Cr I, wzbudzonego atomu chromu któremu przypisana jest energia wzbudzenia na poziomie 3,4 eV. Zidentyfikowanymi liniami były: Cr I_(357.8 nm) - 3,4 eV, Cr I_(359.3 nm) - 3,4 eV, Cr I_(360.5nm) - 3,4 eV, Cr I_(425.4 nm) - 2,9eV. Wzbudzeń jonizacyjnych chromu Cr II i Cr III o wyższych energiach w obszarze badanych widm nie zaobserwowano.

2.6. Synteza powłoki CrN

Pierwsze próby rozpylania magnetronowej cylindrycznej chromowej katody o średnicy 12,5 mm prowadzono w środowisku reaktywnym N₂ z zachowaniem stałego ciśnienia próżni dynamicznej 4 Pa. Intensywniejsze rozpylanie na krawędziach szczelin obecnych w strukturze chromu doprowadza do ich pogłębiania i poszerzania rys. 10b. Wpływ tego efektu na strukturę materiału wytwarzanej powłoki w przypadku stosowania galwanicznych katod chromowych wymaga dalszych badań.

Strukturę powłoki na powierzchniach płaskiej próbki umieszczonej wewnątrz rury o średnicy 120 mm i długości 300 mm ujawniono na sferycznym zglądzie metalograficznym. Analiza struktury powłoki wykazuje, że jest to materiał jednorodny, nieporowaty, prawdopodobnie jednofazowy o dobrej adhezji do podłoża. Charakter struktury przejścia powłoki CrN w podłoże, jest ciągły bez wykruszeń. Grubość powłoki ujawnionej na zglądzie wynosi 3 μm, twardość na powierzchni 1800 HV0.02, co odpowiada twardości wytworzonej powłoki.

of a series of closely distributed lines with clearly marked border (head of the band). The particle bands positioned close to each other create the groups of bands. The plasma has been produced on the magnetron without any magnetic system with Cr cathode in the atmosphere of Ar and pressure 30 Pa. This value of pressure secures intensive sputtering processes of cathode material. Some examples of recorded spectra are presented in figures 9 a,b.

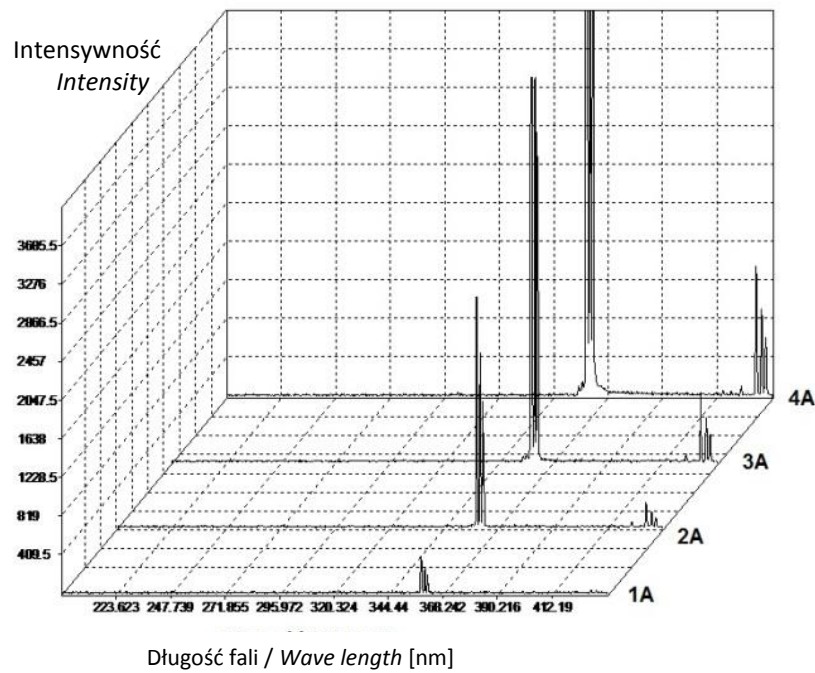
Analysis of Cr+Ar plasma spectrum on the range of 200nm to 440 nm has proved the appearance of the line Cr I of the activated atom of chromium for which the energy of activation is on the level of 3.4 eV. There were identified following lines: Cr I_(357.8 nm) - 3.4 eV, Cr I_(359.3 nm)- 3.4 eV, CrI_(360.5nm) - 3.4 eV, Cr I_(425.4 nm) -2.9eV. Within the range of observed spectrum activations of chromium Cr II and Cr III at higher energies were not recorded.

2.6. Synthesis of coating CrN

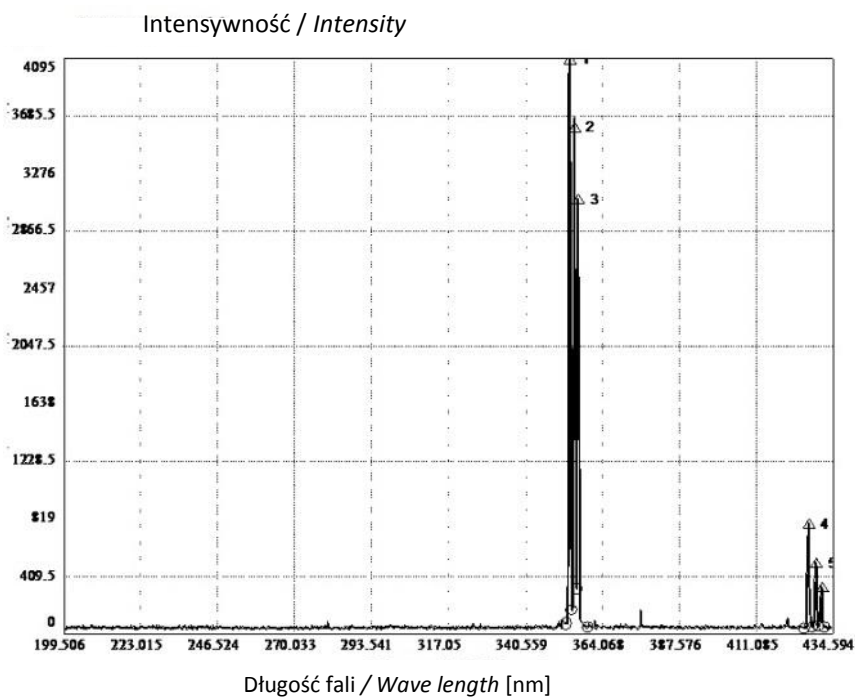
The first trials of sputtering the magnetron cylindrical chromium cathode with diameter of 12.5 mm were carried out in the reactive environment of N₂ and by maintaining constant pressure of dynamic vacuum on the level of 4 Pa. There is a bit more extensive process of sputtering on the edges of cracks existing in the chromium structure that leads to their deepening and widening (Figure 10b). The impact of this effect into the structure of the material in produced coating in case of using galvanic chromium cathodes requires further investigations.

The structure of coating on the surface of a flat sample placed inside the tube with diameter of 120 mm and length of 300 mm is disclosed on the spherical metallographic cross section. The analysis of disclosed structure indicates that it is the material that is homogeneous and not porous, probably single-phased and having the good adhesion to the ground. The character of the structure of CrN coating transition zone into the base material is continuous and without breaks. Thickness of the coating disclosed on the section is 3 μm and the hardness of the surface is 1800 HV0.02 what corresponds to the hardness of produced coating.

a)

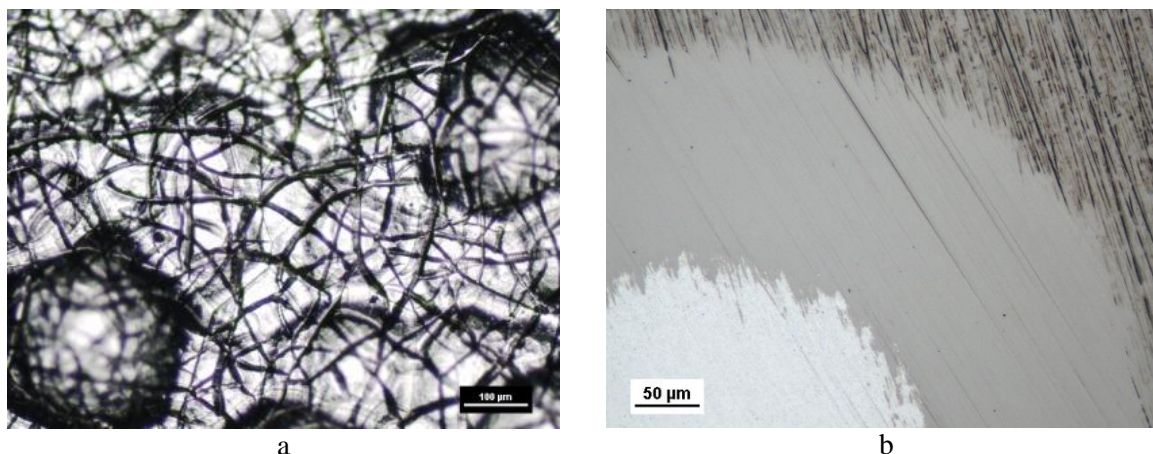


b)



Rys. 9. Zapis spektralnego widma emisyjnego plazmy Cr-Ar, Cr-Ar-N₂, generowanej na powierzchni magnetronu z elektrodą Cr (199 nm-440 nm): a - zmiana widma Cr-Ar w funkcji prądu wyładowania, b- widmo plazmy Cr-Ar, identyfikowane najsilniejsze linie: Cr I: 1- 357,8 nm, 2-359,3 nm, 3-360,5 nm, 4- 425,4 nm

Figure 9. Record of plasma Cr-Ar, Cr-Ar-N₂ emission spectrum generated on the surface of the magnetron with Cr electrode (199 nm-440 nm): a- change of Cr-Ar spectrum in the function of intensity of discharging current, b- spectrum of Cr-Ar plasma with the strongest line identified: Cr I: 1- 357.8 nm, 2-359.3 nm, 3-360.5 nm, 4- 425.4 nm



Rys. 10. Mikrostruktura powierzchni chromu po procesie rozpylania magnetronowego: a – fragment powierzchni elektrody chromowej w strefie trawienia, b - mikrostruktura powłoki CrN na powierzchni zglądu sferycznego. Grubość powłoki 3 μm , czas syntezy 20 min.

Figure 10. Microstructure of chromium surface after the process of magnetron sputtering: a – fragment of chromium electrode surface in the zone of sputtering, b- microstructure of CrN coating on spherical cross section surface. The thickness of coating 3 μm , time of synthesis 20 min.

3. Wnioski

1. Zastosowanie magnetronu cylindrycznego z przemieszczającą się katodą umożliwia wytwarzanie powłok na powierzchniach wewnętrznych przewodów ze stali ferrytycznej.
2. Na podstawie badania charakterystyki prądowo-napięciowej magnetronu stwierdzono jego użyteczną sprawność wyrażoną współczynnikiem efektywności pułapkowania.
3. Uzyskanie równomierności reaktywnego rozpylania katody wymaga optymalizacji geometrii pola magnetycznego.
4. Udoskonalenie konstrukcji magnetronu rurowego wymaga dalszych badań technologicznych związanych z wytwarzaniem materiałów powłokowych np. Cr, CrN, CrC na powierzchniach wewnętrznych przewodów ze stali ferrytycznej nagrzewanej radiacyjnie do temperatury 350 °C.
5. Konstrukcja magnetronu umożliwia budowę modułową do długości 10 - 12 m i średnicy wewnętrznej od 50 mm.

Ponadto:

Zapraszamy do współpracy, wspólnych prac B+R+W, producentów uzbrojenia, wojskowe instytuty naukowo – badawcze, nad zastosowaniem systemu w krajowej produkcji obronnej.

3. Conclusions

1. The application of cylindrical magnetron with moving cathode may be used to produce the coatings on the inside surfaces of bores made from the ferrite steel.
2. Basing on investigations of current-voltage characteristics of the magnetron its technical efficiency was confirmed and expressed by the coefficient of trapping (catching) effectiveness.
3. In order to get the uniform reactive sputtering of the cathode the optimisation of magnetic field geometry is needed.
4. The improvement of the design of cylindrical magnetron requires the further technological tests connected with production of coating materials e.g. Cr, CrN, CrC on the internal surfaces of bores made from the ferrite steel that is heated by radiation to temperature of 350 °C.
5. The design of the magnetron enables the modular construction with the length up to 10 - 12 m and diameter starting from 50 mm.

Moreover:

We invite manufactures of arms and military scientific–research institutes for the cooperation and joined R+D+I projects on application of the system in the country defence industry.

Literatura / Literature

- [1] Łataś Z., Michalski J., Tacikowski J., Betiuk M., Azotowanie regulowane luf broni strzeleckiej, *Inżynieria powierzchni*, Nr. 1, s. 26 -33 , Warszawa, 2013.
- [2] Johnston I. A., *Understanding and Predicting Gun Barrel Erosion Weapons Systems Division Defence Science and Technology Organisation*, Australia, 2005.
- [3] Vigilante G.N, Mulligan Ch.P., Cylindrical magnetron sputtering (CMS) of coatings for wear life extension in large caliber cannons. Technical report ARAEW-TR-06013, 2005.
- [4] Bunshah R.F, & Thornton J.A., *Deposition technologies for films and coatings developments and applications*, New Jersey USA ISBN -0-8155-0906-5.
- [5] Nadel S.J., Greene P., Rietzel J., Perata M., Malaszewski L., Hill R. "Advanced generation of rotatable magnetron technology for high performance reactive sputtering". *Thin solid films*. Volume 502, s. 15-21, 2006.
- [6] <http://www.DRAFT.ugent.be> -Leroy W. P., Mahieu S., Gryse R. De, Depla D. In search for the limits of rotating cylindrical magnetron sputtering. 02.02.2015.
- [7] Loffler F., Siewert C. Homogeneous coatings inside cylinders", *Surf. Coat .Technol.* 177-178, s. 355 , 2004.
- [8] Miernik K., Zastosowanie magnetronu liniowego do osadzania powłok, *Nowoczesne technologie inżynierii powierzchni*, I ogólnopolska konferencja Naukowa, Łódź 94, s. 211-214, Łódź 1994.
- [9] Miernik K., *Działanie i budowa magnetycznych urządzeń rozpylających*, ITE Radom 1997, ISBN 83-86148-38-X
- [10] J. Langner, et al., 5th Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, s. 399-401, Tomsk, Russia, 2000.
- [11] Lanza G., Bermudez J., Frigo A., Padamsee H., Palmieri V., Tonini D. New magnetron configurations for sputtered Nb on to Cu *Physica C: Superconductivity*, Volume 441, Issues 1-2, s 102-107, 2006.
- [12] Posadowski W., *Nowoczesne układy magnetronowe do próżniowego nanoszenia cienkich warstw*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej , Wrocław 2001.
- [13] Walkowicz J.: *Fizykochemiczna struktura plazmy a skład chemiczny i fazowy warstw wytwarzanych technikami plazmowej inżynierii powierzchni*, ITeE- Radom 2003.
- [14] Michalski A., *Fizykochemiczne podstawy otrzymywania powłok z fazy gazowej* , WPW Warszawa 2000.
- [15] Marszałek K., Leja E., VI Konferencja Naukowa, *Badania charakterystyk przemysłowego magnetronu liniowego o mocy 50 kW*, *Technologia Elektronowa* t. 2, s. 384-387, 1997.
- [16] Betiuk M., *Powłoki CrN na wewnętrznych powierzchniach rur i cylindrów*, *Inżynieria materiałowa* nr.6 s.631-634, 2013.
- [17] Nadtoka, VM , Pankow, RV , Stradomski Z. , Deyneko, I. M. , Lytvynenko, O. *Próżniowo-lukowego powłoki chromu dla ochrony lufy*, tom. 80, nr 5, s. 355-361, 2013
- [18] Betiuk M., "Cylindrical Magnetron with Dynamic Magnetic Field", *Solid State Phenomena*, Vol. 237, s. 61-67, 2015.

- [19] Posadowski W., Wiatrowski A., Tadaszak K., Kudzia J.:Magnetronowe rozpylanie: technika i technologia Elektronika: konstrukcje, technologie, zastosowania , Vol. 53, nr 2 37—39, 2012.

