



УДК 621.723.1

Поступила 11.05.2017

СТОХАСТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ПРОЕКТИРОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННОГО ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ

THE STOCHASTIC APPROACHES OF PROCESSES' DESIGN IN VACUUM-PLASMA FORMATION OF NANOSTRUCTURED COATINGS

*И. А. ИВАНОВ, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь,
пр. Независимости, 65. E-mail: iivanou@bntu.by,*

*Д. В. ВАЛЕЙСКИЙ, Н. К. КАСИНСКИЙ, ОАО «Оптическое станкостроение и вакуумная техника»,
г. Минск, Беларусь, ул. Филимонова, 25. E-mail: os_vt@mail.belpak.by*

*I. A. IVANOU, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave.
E-mail: iivanou@bntu.by,*

*D. V. VALEYSKY, M. K. KASINSKI, OJSC «Optical Machine-Tool building and vacuum plants», Minsk, Belarus,
25, Filimonov str. E-mail: os_vt@mail.belpak.by*

В работе обсуждаются вопросы применения стохастического метода пробной частицы для разработки численного алгоритма расчета пространственных и энергетических параметров однокомпонентного потока металлической плазмы, двигающейся в среде технологического газа. Предложенный расчетный алгоритм позволяет определять плотность распределения плазменного потока по поверхности изделия и проводить оценку потери энергии ионами потока на упругие столкновения при движении в объеме вакуумной камеры. Исследован состав технологического газа и ионной составляющей потока плазмы. Предложена теоретическая модель формирования адсорбционного слоя на поверхности изделия, учитывающая совместное протекание различных явлений на поверхности конденсации.

The calculations of the spatial and energy parameters of a single-component metal plasma flow which is moved in a process gas environment using a numerical algorithm of test particle stochastic method are discussed. The results of the calculations are used for determining of the plasma flow density distribution on the product surface and for the energy loss in the ion flow within vacuum vessel. The compositions of the process gas and ion plasma flow are investigated. A theoretical model of the adsorption layer formation on the surface of the product with the reliance of the various simultaneous events on the condensation surface is offered.

Ключевые слова. Плазма, энергия, модель, покрытия.

Keywords. Plasma, energy, model, coatings.

Вакуумно-плазменная обработка сталей и сплавов является финишной операцией, направленной на придание поверхности изделия дополнительных эксплуатационных свойств [1]. На сегодняшний день технологические возможности методов вакуумно-плазменной обработки позволяют получать упрочняющие и защитные покрытия различного состава и структуры. Исследования показывают, что применение легирующих элементов в сочетании с использованием ионного ассистирования процесса осаждения позволяет в несколько раз увеличивать твердость, износостойкость, жаростойкость и другие свойства известных покрытий [2, 3].

Эффективность использования данных технологических приемов напрямую зависит от глубины понимания разработчиками физико-химических и радиационных процессов, протекающих на поверхности конденсации. Это требует постоянного анализа и систематизации имеющихся теоретических подходов к описанию таких сложных гетерогенных процессов, которыми, безусловно, являются процессы формирования многокомпонентных покрытий, осаждаемых из высокоионизированной низкотемпературной плазмы в среде технологического газа.

Существующие теоретические модели описывают процессы роста покрытий в вакууме и формирования их структуры без учета особенностей протекания гетерогенных плазмохимических реакций на

поверхности конденсации или нацелены на расчет стехиометрического состава конденсата без учета особенностей взаимодействия ионов и молекул технологического газа с поверхностью твердого тела. Актуальной представляется разработка вероятностной математической модели и численного алгоритма расчета параметров потока с последующим моделированием гетерогенного плазмохимического синтеза соединений на поверхности конденсации в условиях ионной бомбардировки и сорбции молекул технологического газа, что является целью представленной к обсуждению работы.

Направленный поток низкотемпературной плазмы вакуумных электродуговых испарителей формируется в результате эрозионного испарения материала катода в катодных пятнах вакуумной дуги. Степень ионизации потока колеблется от 20 до 100% и зависит от материала катода. Ионная составляющая плазменного потока имеет ярко выраженную осевую направленность и включает ионы зарядов +1, +2, +3. Распределение ионов по заряду сильно зависит от материала и расстояния от поверхности эрозии и слабо от тока дуги, что позволяет проводить сравнение экспериментальных данных (при увеличении тока дуги происходит некоторое уменьшение в потоке доли многозарядных ионов) [4]. Например, спектр титановой плазмы содержит наибольшее количество ионов титана с зарядом +2. Количество ионов потока титана с зарядом +1 и +4 мало по сравнению с количеством ионов Ti^{+2} и Ti^{+3} . При формировании плазмы из более тяжелых металлов существует тенденция смещения среднего заряда в сторону увеличения. Так, в составе вольфрамовой плазмы появляются ионы заряда +6. Наибольшее количество в потоке приходится на ионы с зарядом +4.

Спектроскопический анализ состава технологического газа (азота) при давлении, равном $1 \cdot 10^{-1}$ Па, показывает высокую насыщенность оптического спектра в диапазоне 250–450 нм. В спектре наблюдаются линии молекул азота как в возбужденном N_2I , так и ионизированном N_2II состояниях [5]. В работе [6] обнаружено образование атомарных ионов NII и ионов молекулярного азота N_2II , относительное количество которых в разрядном объеме приблизительно одинаково. При использовании в качестве технологической среды аргона наблюдается также образование только $ArII$ и ионов $ArIII$. При этом количество $ArII$ больше ионов $ArIII$ приблизительно в 2 раза. Увеличение давления технологического газа ведет к перезарядке ионов газа в сторону ионов с более низким зарядом.

Концентрация ионов вблизи области катодных пятен составляет порядка 10^{23} м^{-3} . Однако в результате расширения плазмы в вакуумную камеру падает до 10^{18} м^{-3} . В связи с тем что движение частиц плазменного потока носит свободномолекулярный характер, для расчета движения плазменных потоков будут справедливы методики, описывающие состояние разреженного газа [7]. Анализ теоретических моделей, описывающих закономерности формирования энергетических характеристик и состава плазменных потоков вакуумных плазменных устройств, и установленных закономерностей показывает, что для описания процессов осаждения ионизированного потока в вакууме наиболее перспективно применение метода статистических испытаний (метод Монте-Карло пробной частицы).

Для анализа процессов массопереноса предложены расчетная модель и численный алгоритм метода пробной частицы, описывающий процесс транспортировки рабочего вещества от испарителя к поверхности конденсации с учетом парных взаимодействий ионов плазменного потока с молекулами технологического газа [8]. Предложенный численный алгоритм реализован на языке Delphi 7, анализ результатов моделирования проводили с помощью Statistica 10.

При энергиях, характерных для процессов ионно-плазменного нанесения покрытий, преимущественно происходят упругие столкновения ионов и молекул газа. Максимальный угол рассеяния ионов титана при столкновении с частицами газа не превышает 30° [9]. Вследствие большого различия в энергии и скорости сталкивающихся частиц в численных экспериментах принято, что отклонение направленного движения ионов происходит на малые углы, лежащие в пределах от 0 до π . На основании стохастического метода пробной частицы разработан численный алгоритм расчета движения ионов плазменного потока и их упругого столкновения с молекулами технологического газа [10].

В результате численного моделирования показано (рис. 1), что в объеме вакуумной камеры потери энергии ионов составляют около 34,6%, около 1% ионов достигают поверхности изделия, не теряя энергии вследствие отсутствия столкновений [10]. Основная доля потерь энергии приходится на ионы, двигающиеся в периферийной области плазменного потока (вдали от оси испарителя). Для условий, когда длина свободного пробега ионов намного меньше расстояния от поверхности катода-мишени до поверхности конденсации потока, расчетные потери плазменного потока на рекомбинацию составляют 88,6% ионов, достигших поверхности изделия, независимо от размеров поверхности осаждения [11].

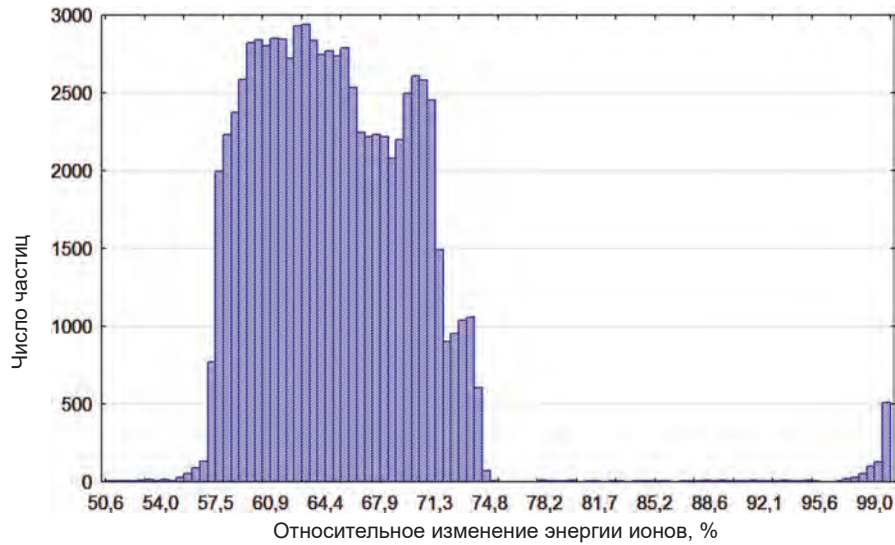


Рис. 1. Распределение значений энергии ионов, достигших изделия (расстояние катод-изделие – 500 мм)

Таким образом, вероятностный подход позволяет получить численные значения пространственных и энергетических параметров однокомпонентного потока металлической плазмы, двигающейся в среде технологического газа.

На основе анализа состава технологического газа и ионной составляющей направленного потока низкотемпературной плазмы, а также моделей роста вакуумных конденсатов процесс роста и фазообразования покрытий следует рассматривать также с вероятностных позиций.

Полнота протекания реакции образования в покрытии соединений металл-газ определяется количеством адсорбированного на поверхности основы атомов (молекул) технологического газа, которое зависит от его давления в технологическом объеме вакуумной камеры. Например, при формировании нитрида титана поток молекул азота на поверхности основы прямо пропорционален парциальному давлению азота и составляет [12]:

$$J_{\text{азот}} = 3,5 \cdot 10^{22} p \sqrt{M_0 T},$$

где M_0 – молекулярная масса азота: $M_0 = 28$ е.м.; T – температура поверхности основы: $T = 500$ К.

Как следует из уравнения, поток молекул азота на поверхность при $p = 13,32 \cdot 10^{-2}$ Па составляет $2,95 \cdot 10^{21}$ атомов на единицу площади поверхности, при $p = 13,322 \cdot 10^{-1}$ Па поток равен $2,95 \cdot 10^{22}$. Однако не весь поток участвует в образовании химических соединений.

С учетом десорбции атомов металла и молекул газа, процессов встраивания атомов металла в структуру растущих кристаллов покрытия и диссоциации молекул газа на поверхности конденсации уравнения баланса массы на поверхности растущего покрытия для металла и газа запишутся в виде:

$$\frac{dn_M}{dt} = J_{MA} - J_{M1} - J_{M2},$$

$$\frac{dn_G}{dt} = J_{GA} - J_{G1} - J_{G2},$$

где J_{MA} , J_{M1} , J_{M2} – поток атомов металла: соответственно общий, десорбированных с поверхности, захваченных активным центром роста; J_{GA} , J_{G1} , J_{G2} – поток молекул технологического газа: соответственно общий, десорбирующихся с поверхности, мигрирующих по поверхности конденсации.

Данные потоки можно выразить через константы скоростей реакций k_i и концентраций частиц, участвующих в процессе фазообразования. Тогда для потока атомов металла: $J_{M1} = k_1 n_M$, $J_{M2} = k_2 n_M$ и для потока молекул технологического газа: $J_{G1} = k_3 n_G$, $J_{G2} = k_4 n_G$.

Учитывая десорбцию и конкурирующие процессы (конденсация – распыление), ионы и молекулы технологического газа вблизи поверхности формируют псевдосжиженный слой толщиной не более радиуса Дебая. Свойства этого слоя могут быть описаны, как для жидких пленок. Тогда его взаимодействие с основой будет определяться соотношением между тремя термодинамическими макропараметрами: силами поверхностного натяжения на единицу поверхности раздела слой – вакуум γ_0 , слой – основа γ_i , основа – вакуум γ_s . Условие реализации известных механизмов: $\gamma_0 + \gamma_i < \gamma_s$ (или $\gamma_0 \ll \gamma_s$) – формирова-

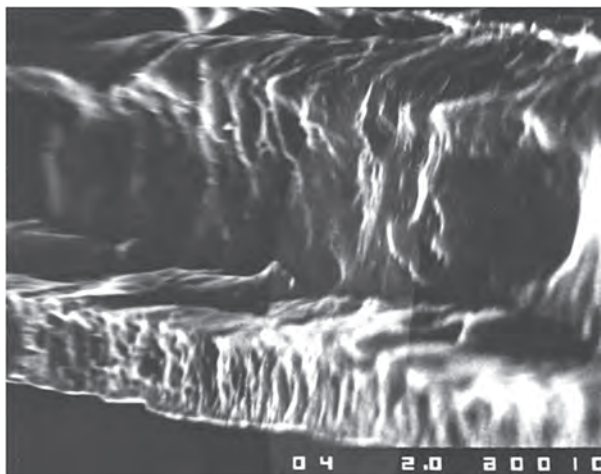


Рис. 2. Пример структуры вакуумных конденсатов (излом двухслойного покрытия: верхний – титан-кремний-азот; нижний – титан)

ние непрерывной пленки; $\gamma_0 > \gamma_s$ – формирование островковой структуры (отсутствие роста сплошной пленки); $\gamma_0 + \gamma_i > \gamma_s$ – прерывание послойного роста с переходом к островковой структуре.

Последующий рост толщины покрытий связан с явлением рекристаллизации и ростом зерен за счет встраивания атомов в кристаллическую решетку растущего покрытия. Этот процесс определяется температурой поверхности и энергией ионов потока. Наиболее характерным для вакуумных конденсатов является формирование конусообразной и столбчатой структуры (рис. 2).

Для формирования многокомпонентных покрытий, когда между компонентами возможно протекание химических реакций и один из компонентов выступает в роли примеси, процесс роста зерен покрытия сопровождается вытеснением растворенной примеси на границу фронта кристаллизации. Это способствует росту

концентрации примеси на поверхности покрытия с ростом толщины покрытия. Химически активная примесь, накапливаясь на поверхности растущего кристалла, приводит к изменению сил поверхностного натяжения $d\gamma$ на границе роста кристаллов. Этот рост содержания растворенного газа сопровождается плавным увеличением твердости покрытий [1].

Связь между свободной энергией и концентрацией конденсирующихся частиц имеет вид:

$$\gamma_s = \gamma_{s0} - \ln C n^k,$$

где C – константа интегрирования; k – показатель степени, учитывающий влияние давления и температуры, т. е. рост n на поверхности растущего кристалла приводит к уменьшению γ_s [13]. Следствием является изменение термодинамических условий роста покрытия на ($\gamma_0 + \gamma_i > \gamma_s$) и увеличение подвижности адсорбированных атомов его поверхности, что приводит к выделению фазы, обогащенной одним из компонентов в виде прослойки и сформированной «послойной» структуры. При этом скорость изменения γ_s зависит от давления газа p . При низких давлениях газа образования послойной структуры может не наблюдаться.

Таким образом, стохастический метод пробной частицы может быть с успехом применен для разработки численного алгоритма расчета пространственных и энергетических параметров однокомпонентного потока металлической плазмы,двигающейся в среде технологического газа. Разработан численный алгоритм расчета, который использован для определения плотности распределения плазменного потока по поверхности изделия и оценки потери энергии ионами потока на упругие столкновения при движении в объеме вакуумной камеры.

Предложена теоретическая модель образования адсорбционного слоя на поверхности изделия, учитывающая совместное протекание различных явлений на поверхности конденсации. Модель может быть использована для объяснения процесса формирования структуры многокомпонентных покрытий, когда один из компонентов выступает в роли растворенной примеси.

Литература

1. Мрочек Ж. А. Плазменно-вакуумные покрытия / Ж. А. Мрочек, А. К. Вершина, С. А. Иващенко, И. А. Иванов и др. Мн.: УП «Технопринт», 2004. 369 с.
2. Иванов И. А., Слущкий А. Г., Шейнерт В. А. Методы изготовления многокомпонентных катодов-мишеней // Материалы 13-й Междунар. науч.-техн. конф. «Наука – образованию, производству, экономике». В 4-х т. Т. 1. Минск: БНТУ, 2015. С. 313.
3. Томаль В. С., Касинский Н. К., Иванов И. А. Низкоэнергетический источник ионного ассистирования // Материалы. Технологии. Инструменты. 2013. Т. 18. № 1. С. 67–69.
4. Иванов И. А. Формирование параметров низкотемпературной плазмы при дуговом разряде в вакууме // Сб. науч. тр. 9-й Междунар. науч.-техн. конф. «Современные проблемы техносферы и подготовки инженерных кадров», 01–09 октября 2016 г. Сухуми–Донецк: ДонНТУ, 2016. С. 81–84.
5. Иванов И. А. Формирование состава технологического газа в процессе нанесения вакуумно-плазменных покрытий // Сб. науч. тр. «Современные методы и технологии создания и обработки материалов». В 3-х кн. Кн. 2. Технологии и оборудование механической и физико-технической обработки. Минск: ГНУ ФТИ НАН Беларуси, 2015. С. 147–150.

6. Рябчиков А. И., Степанов И. Б., Еремин С. Е. Исследование зарядового состояния газовой и металлической плазмы с использованием плазменно-иммерсионного пролетного спектрометра // Изв. Томского политехн. ун-та. 2010. Т. 316. № 4. С. 90–93.
7. Иванов И. А. Анализ математических подходов к описанию движения сильно разряженных газов // Материалы Междунар. науч.-техн. конф. «Машиностроение и техносфера XXI века». Севастополь, 2009. ДонНТУ, 2009. Т. 1. С. 276–279.
8. Иванов И. А. Применение метода пробной частицы к моделированию процессов нанесения вакуумных оптических покрытий / И. А. Иванов, И. В. Мисник // Контенант. 2013. Т. 12. № 4. С. 68–73.
9. Иванов И. А., Мисник И. В., Кармажи Х. Т. Е. Численное моделирование процессов массопереноса при вакуумно-плазменной обработке сталей // Литье и металлургия. 2014. № 4 (77). С. 70–73.
10. Иванов И. А. Моделирование процессов массопереноса при нанесении PVD-покрытий / И. А. Иванов, Мисник И. В. // Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр. Минск: БНТУ, 2014. Вып. 35. С. 182–191.
11. Иванов И. А. Расчет параметров направленного потока низкотемпературной плазмы в среде технологического газа методом пробной частицы / И. А. Иванов, И. В. Мисник // XV Минский Междунар. форум по тепло- и массообмену, 23–26 мая 2016 г. Т. 3. Минск: Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2016. Т. 3. С. 32–35.
12. Томаль В. С., Касинский Н. К., Иванов И. А., Мисник И. В. Исследование процессов формирования структуры вакуумных конденсатов в среде технологического газа // Контенант. 2013. Т. 12. № 4. С. 16–21.
13. Кармажи Х. Т. Е., Иванов И. А. Формирование структуры вакуумных электродуговых многокомпонентных покрытий в среде технологического газа // Прогресивні технології і системи машинобудування: міжнародний зб. наукових праць. Донецьк: ДонНТУ, 2006. Вип. 31. 356 с.

References

1. Mrochek Zh. A., Vershina A. K., Ivashhenko S. A., Ivanov I. A. *Plazmenno-vakuumnye pokrytija* [Plasma and vacuum coverings]. Minsk, Tehnoprint Publ., 2004, 369 p.
2. Ivanov I. A., Slutskij A. G., Shejnert V. A. Metody izgotovlenija mnogokomponentnyh katodov-mishenej [Methods of production of multicomponent cathodes targets]. *Materialy 13-j Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konf. «Nauka – obrazovaniju, proizvodstvu, jekonomike»* [Materials of the 13th International Scientific and Technical Conference. «Science – Education, Production, Economics»]. Minsk, BNTU Publ., 2015, vol. 1, 313 p.
3. Tomal' V. S., Kasinski N. K., Ivanov I. A. Nizkojenergeticheskij istochnik ionnogo assištirovanija [Low-energy source of ionic assistance]. *Materialy. Tehnologii. Instrumenty = Materials. Technologies. Tools*, 2013, vol. 18, no. 1, pp. 67–69.
4. Ivanov I. A. Formirovanie parametrov nizkotemperaturnoj plazmy pri dugovom razrjade v vakuume [Formation of parameters of low-temperature plasma at the arc category in vacuum]. *Sbornik nauchnyh trudov 9-j MNTK «Sovremennye problemy tehnosfery i podgotovki inzhenernyh kadrov»*, 01–09 oktjabrja 2016 g., Suhumi [Collection of scientific works of the 9th MNTK «Modern Problems of a Technosphere and Preparation of Engineering Shots», October 01–09, 2016, Sukhumi]. Doneck, DonNTU Publ., 2016, pp. 81–84.
5. Ivanov I. A. Formirovanie sostava tehnologicheskogo gaza v processe nanesenija vakuumno-plazmennyyh pokrytij [Formation of composition of technological gas in the course of drawing vacuum and plasma coverings]. *Sbornik nauchnyh trudov «Sovremennye metody i tehnologii sozdaniya i obrabotki materialov». Kniga 2 «Tehnologii i oborudovanie mehanicheskoy i fiziko-tehnicheskoy obrabotki»* [Collection of scientific works «Modern methods and technologies for the creation and processing of materials.» Book 2. «Technologies and equipment for mechanical and physicochemical processing.». Minsk, GNU FTI NAN Belarusi Publ., 2015, pp. 147–150.
6. Rjabchikov A. I., Stepanov I. B., Erjomin S. E. Issledovanie zarjadovogo sostojanija gazovoj i metallicheskoj plazmy s ispol'zovaniem plazmenno-immersionnogo vremja proletojnogo spektrometra [Research of a charging condition of gas and metal plasma with use of a plasma and immersion flying spectrometer]. *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta = News of the Tomsk polytechnical university*, 2010, vol. 316, no. 4, pp. 90–93.
7. Ivanov I. A. Analiz matematicheskikh podhodov k opisaniju dvizhenija sil'no razrjzhennyh gazov [The analysis of mathematical approaches to the description of the movement of strongly discharged gases]. *Sbornik materialov MNTK «Mashinostroenie i tehnosfera XXI veka»*, Sevastopol', 2009 [The Collection of materials MNTK «Mechanical Engineering and Technosphere of the 21st Century»]. DonNTU Publ., 2009, vol. 1, pp. 276–279.
8. Ivanov I. A., Misnik I. V. Primenenie metoda probnoj chastiцы k modelirovaniju processov nanesenija vakuumnyh opticheskikh pokrytij [Application of a method of a trial particle to modeling of processes of drawing vacuum optical coverings]. *Kontenant = Kontenant*, 2013, vol. 12, no. 4, pp. 68–73.
9. Ivanov I. A., Misnik I. V., Karmazhi H. T. E. Chislennoe modelirovanie processov massopere nosa pri vakuumno-plazmennoj obrabotke stalej [Numerical modeling of processes of mass carry at vacuum and plasma processing steels]. *Lit'e i metallurgija = Foundry production and metallurgy*, 2014, no. 4 (77), pp. 70–73.
10. Ivanov I. A., Misnik I. V. Modelirovanie processov massopere nosa pri nanesenii PVD-pokrytij [Modeling of processes of a mass transfer when drawing PVD coverings]. *Metallurgija: Respublikanskij mezhvedomstvennyj sbornik nauchnyh trudov* [Metallurgy: Republican interdepartmental collection of scientific works]. Minsk, BNTU Publ., 2014, vyp. 35, pp. 182–191.
11. Ivanov I. A., Misnik I. V. Raschet parametrov napravlenno go potoka nizkotemperaturnoj plazmy v srede tehnologicheskogo gaza metodom probnoj chastiцы [Calculation of parameters of the directed stream of low-temperature plasma in the environment of technological gas by method of a trial particle]. *XV Minskij mezhdunarodnyj forum po teplo- i massoobmenu*, 23–26 maja 2016, Minsk [The XV Minsk international forum on warm and to a mass exchange, on May 23–26, 2016 Minsk]. Minsk, Inštut teplo- i massoobmena im. A. V. Lykova NAN Belarusi Publ., 2016, vol. 3, pp. 32–35.
12. Tomal' V. S., Kasinski N. K., Ivanov I. A., Misnik I. V. Issledovanie processov formirovanija struktury vakuumnyh kondensatov v srede tehnologicheskogo gaza [Research of processes of formation of structure of vacuum condensates in the environment of technological gas]. *Kontenant = Kontenant*, 2013, vol. 12, no. 4, pp. 16–21.
13. Karmazhi H. T. E., Ivanov I. A. Formirovanie struktury vakuumnyh jelektrodugovyh mnogokomponentnyh pokrytij v srede tehnologicheskogo gaza [Formation of structure of vacuum arc multicomponent coverings in the environment of technological gas]. *Progresivni tehnologii i sistemi mashinobuduvanija: mizhnarodnij zb. naukovykh prac'.* Doneck, DonNTU Publ., 2006, vyp. 31, 356 p.