

## Разработка блока плазменного напыления установки по нанесению многокомпонентных нанокompозитных покрытий

*А.А. Татарканов, М.С. Михайлов, А.Х. Лампежес, Н.З. Иванов*

*Институт конструкторско-технологической информатики РАН (ИКТИ РАН)*

**Аннотация:** В связи с постоянным развитием сферы производства, появлением новых конструкционных материалов и нарастающими темпами потребления невозобновляемых ресурсов, актуальной является задача разработки средств повышения ресурса техники. Одним из приоритетных направлений в данном ключе становится разработка и внедрение технологий создания покрытий специального назначения, улучшающих функциональные характеристики изделий, в частности, ударную прочность, микротвердость, стойкость перед износом, коррозией и другими факторам внешней среды за счет модификации структурно-фазового состояния поверхностного слоя. Применение данных технологий необходимо в стратегически важных отраслях промышленности, таких, как, станко-инструментальная, ракетно-космическая, авиационная, автомобильная, судостроительная, химическая, энергетическая и т.д. В работе рассматриваются вопросы создания установки по нанесению многокомпонентных нанокompозитных покрытий. Проектирование и отработка подобной техники требует значительных затрат временных и материальных ресурсов. В связи с этим целесообразным представляется применение современных программно-вычислительных комплексов, позволяющих проводить моделирование мультифизических процессов, имеющих место при работе установки. Проведено моделирование катодно-анодного узла, на основе результатов которого показана необходимость учета при проектировании блока плазменного напыления физических процессов в межэлектродной области, поскольку ресурс катодно-электродного узла и производительность процесса напыления напрямую зависят от параметров разряда и образующейся плазменной струи. Так, высокие температура и плотность тока, а также скачкообразный характер перемещения пятна дуги приводят к повышенному износу и выходу из строя медных сопел.

**Ключевые слова:** плазменное напыление, многокомпонентные нанокompозитные покрытия, мультифизические процессы, математическое моделирование.

### Введение

Общая тенденция к увеличению темпов потребления ресурсов, связанная с увеличением численности населения и научно-техническим прогрессом, приводит к необходимости наращивания производственных мощностей, появлению новых высокопрочных жаростойких конструкционных материалов, удовлетворяющих требованиям современных объектов ракетно-космической, авиационной, энергетической, химической и

---

других отраслей промышленности. Это в свою очередь приводит к повышенной нагрузке на существующее технологическое оборудование, увеличению требований к прочности и стойкости обрабатываемого инструмента, экономическим потерям на техническое обслуживание и преждевременному выходу из строя техники [1-3].

Комплекс знаний о процессах деградации и разрушения материалов позволяет определить значимость в этих процессах структурно-фазового состояния поверхностных слоев материалов. Соответственно, одним из наиболее перспективных методов увеличения ресурса техники является модификация их рабочих поверхностей. Современные технологические процессы позволяют создавать специальные покрытия, обладающие целым комплексом функциональных свойств, таких, как: биологическая совместимость для изделий медицинского назначения; антифрикционность, термо- и износостойкость для рабочих поверхностей обрабатываемого инструмента, а также узлов и деталей машиностроения, подвергающихся экстремальным нагрузкам; стойкость к коррозии, химически активным и абразивным средам для трубопроводов, арматуры, наносов, цистерн и другого оборудования химической промышленности и т.д. [4-6].

Таким образом, актуальной является задача разработки методов и технологического оборудования для нанесения подобных покрытий.

### **Технологии нанесения функциональных покрытий**

Среди технологических процессов получения функциональных покрытий выделяют методы химического (CVD), физико-химического (PCVD) и физического (PVD) осаждения [7, 8].

В случае CVD процесс осаждения, как правило, подразумевает применение газа-прекурсора или смеси газов, которые пропускают через

---

камеру, содержащую один или несколько нагретых объектов, на и/или около поверхностей которых происходят химические реакции в результате взаимодействия с газовой фазой с образованием по итогам тонкой пленки, порошка или монокристалла целевого материала. Происходящие реакции сопровождаются образованием побочных продуктов, которые выводятся из камеры вместе с непрореагировавшим газом. Варьируя параметры технологического процесса, а именно: рабочую температуру, используемую смесь газов-прекурсоров, давление на входе и выходе из камеры и т.д., можно создавать покрытия с широким диапазоном физических, трибологических и химических характеристик. Среди преимуществ процессов CVD можно выделить возможность получения низкопористых покрытий одинаковой толщины на подложках различной формы, а также возможность локального или селективного осаждения на структурированных подложках. С помощью данных процессов можно придать поверхностям диэлектрические или наоборот, проводящие свойства, антиадгезионность, антифрикционность, коррозионную стойкость и т.д. [7, 9].

В процессах физического осаждения покрытий происходит испарение твердо- или жидкофазного материала, частицы которого переносятся через вакуум или газовую среду низкого давления и конденсируются на рабочей поверхности обрабатываемого изделия. К данному классу относятся процессы термического напыления, магнетронного распыления, вакуумно-дугового осаждения, импульсного лазерного напыления и т.д., которые используются как для осаждения пленок из одноэлементных и составных материалов, сплавов, а также некоторых полимеров, так и для создания многослойных и градиентных покрытий. При этом, толщина покрытий может варьироваться от нескольких ангстрем до тысяч ангстрем, скорость напыления - от 10 до 100 А/с, а размеры обрабатываемой поверхности могут

---

составлять до нескольких квадратных метров [8]. Процессы PVD, как правило, достаточно экологичны, позволяют варьировать толщину и фазово-структурный состав покрытия, подходят для широкого класса изделий, но, при этом, создание и эксплуатация необходимого оборудования более дорогостоящие и сложные по сравнению с методами CVD. Также некоторое затруднение вызывает получение покрытий одинаковой толщины по всей поверхности на изделиях с комплексной геометрией [10].

Гибридное физико-химическое осаждение – это метод осаждения, сочетающий в себе процессы как физического, так и химического осаждения. Например, в случае выращивания тонкой пленки диборида магния ( $MgB_2$ ) в качестве источника бора используется газ-прекурсор диборан ( $B_2H_6$ ), но в отличие от CVD, в котором используются только газофазные источники, в процессе PCVD в качестве источника магния используются нагретые гранулы металла (чистотой 99,95 %). Поскольку процесс включает как химическое разложение газа-прекурсора, так и физическое испарение объема металла, он и получил название гибридного физико-химического осаждения [11].

Широкое распространение в промышленности получила технология плазменного напыления, являющаяся разновидностью процессов PVD. Суть метода заключается в генерации электрического разряда и создании потока высокоионизированной плазмы, содержащей частицы легирующего материала, которые при контакте с подложкой формируют покрытие требуемой толщины. При этом материал покрытия зависит от подаваемой порошковой смеси и состава материала катода, а толщина покрытия регулируется плотностью ионного потока и временем выдержки. Перемещение плазмы контролируется при помощи магнитных полей, а энергию осаждаемых ионов можно регулировать, прикладывая

---

отрицательный потенциал к подложке. Также дополнительно возможна подача реакционного газа в процессе напыления, что приводит к образованию на подложке нитридов при подаче азота, оксидов в случае кислорода и карбидов, соответственно при наличии углеродсодержащего газа в рабочей зоне. Регулируя подачу газа и скорость плазменной струи, можно в некоторой степени варьировать пористость покрытия, что является существенным фактором для ряда прикладных задач, в частности, при создании теплозащитных покрытий. За счет комплекса регулируемых параметров возможно в широких пределах варьировать функциональные характеристики покрытия [12-14]. Помимо этого, данный метод позволяет производить предварительную очистку поверхности подложки. Для этого поверхность подложки, к которой приложено высокое отрицательное напряжение для ускорения заряженных частиц, подвергают ионной бомбардировке. При этом поверхностный слой подложки за счет высокой энергии ионов распыляется вместе с загрязнениями. При такой предварительной обработке поверхность не только очищается, но и становится активированной, а получаемое в результате напыления покрытие обладает высокой степенью сцепления с основой, что немаловажно, поскольку даже для не воспринимающих силовую нагрузку покрытий, работоспособность и срок эксплуатации во многом определяются прочностью их сцепления с материалом подложки [15].

Таким образом, нанесение на функциональные покрытия плазменного напыления является одним из наиболее эффективных методов и обладает рядом весомых преимуществ: возможностью получения многослойных многокомпонентных нанокompозитных покрытий из тугоплавких материалов, высокой скоростью осаждения при малой инерционности процесса, высокой степенью сцепления материала покрытия с основой и т.д.

---

Поскольку катодно-анодный узел представляет собой один из ключевых элементов блока плазменного напыления, то моделирование его работы является значимым этапом проектирования установки.

### **Математическое моделирование катодно-анодного узла плазмотрона**

Задача моделирования работы блока плазменного напыления является многодисциплинарной ввиду одновременного протекания при работе установки большого числа теплофизических, электрофизических, газодинамических и т.д. процессов с характерными временами и масштабами, которые отличаются на несколько порядков. Это приводит к необходимости рассмотрения достаточно медленно развивающихся микроскопических процессов с характерным временем от тысячных до десятых долей от длительности разряда, что в свою очередь требует высоких затрат вычислительных ресурсов. Принимается тот факт, что в ходе самосогласованного взаимодействия с магнитным полем, а также изменения макроскопических параметров, плазма переходит от одного квазиравномерного состояния к другому. Эволюция равновесия высокоэнтальпийной плазмы в общем виде описывается комплексом из уравнений Максвелла, баланса сил и кинетических уравнений для каждого типа образующихся частиц. Данная система уравнений на практике упрощается с учетом особенностей конкретной задачи и решается с использованием численных методов на современных ЭВМ с последующей верификацией модели на основе экспериментальных данных.

Схематическое изображение рабочей зоны катодно-анодного узла плазмотрона представлено на рисунке 1. В качестве рабочего газа рассматривался аргон, расход которого составлял 60 л/мин, а сила тока при этом составляла 600 А. Рабочая область разбивалась на конечно-элементную

---

гексагональную сетку. Размер элементов в пристеночной зоне составлял 0,1 мм. В качестве нагрузки задавались поверхностная токовая нагрузка катода, а также поверхностное распределение температуры в виде зависимостей следующего вида:

$$j_c = j_0 \exp(-(r/r_c)^{n_c});$$

$$T_c = 500[K] + 3000[K] \exp(-(r/2r_c)^{n_c}),$$

где  $j_0 = 2,5 \cdot 10^8$  А/м<sup>2</sup>, что соответствует силе тока в 600 А,  $n_c = 4$ ;  $r_c = 0,91224$  мм;  $r$  – расстояние от оси катода.

В свою очередь сходимость решения проверяется по следующему условию:

$$\max \left| \frac{\varphi(M) - \varphi^*(M)}{\varphi(M)} \right| \leq \varepsilon \text{ для любых } M,$$

где  $\varphi^*$  и  $\varphi$  – соответственно значения контролируемой переменной в узле  $M$  объема модели при текущей и предшествующей итерациях решения, а константа  $\varepsilon = 0,005$ .

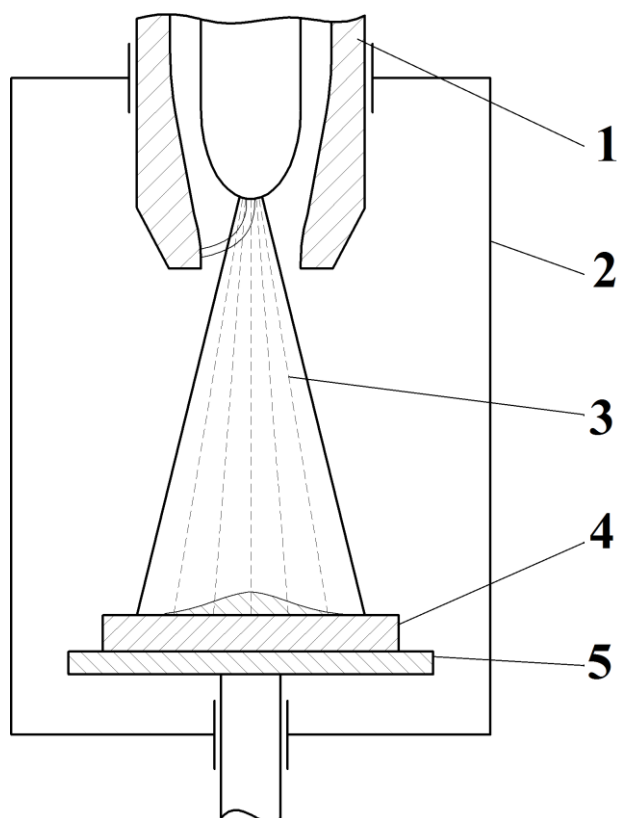


Рис. 1 – Схема процесса напыления: 1 – катодно-анодный узел; 2 – вакуумная камера; 3 – плазменный поток; 4 – подложка; 5 – рабочий стол

По итогам моделирования работы катодно-анодного узла плазмотрона получены картины распределения температуры и плотности тока в рабочей области модели. На рисунках 2-7 показаны результаты для трех моментов времени – 0,014, 0,021 и 0,028 с, на которых наглядно показано отклонение плазменной струи в процессе напыления. Максимальные значения температуры и скорости струи составили 32000 К и 1800 м/с соответственно.



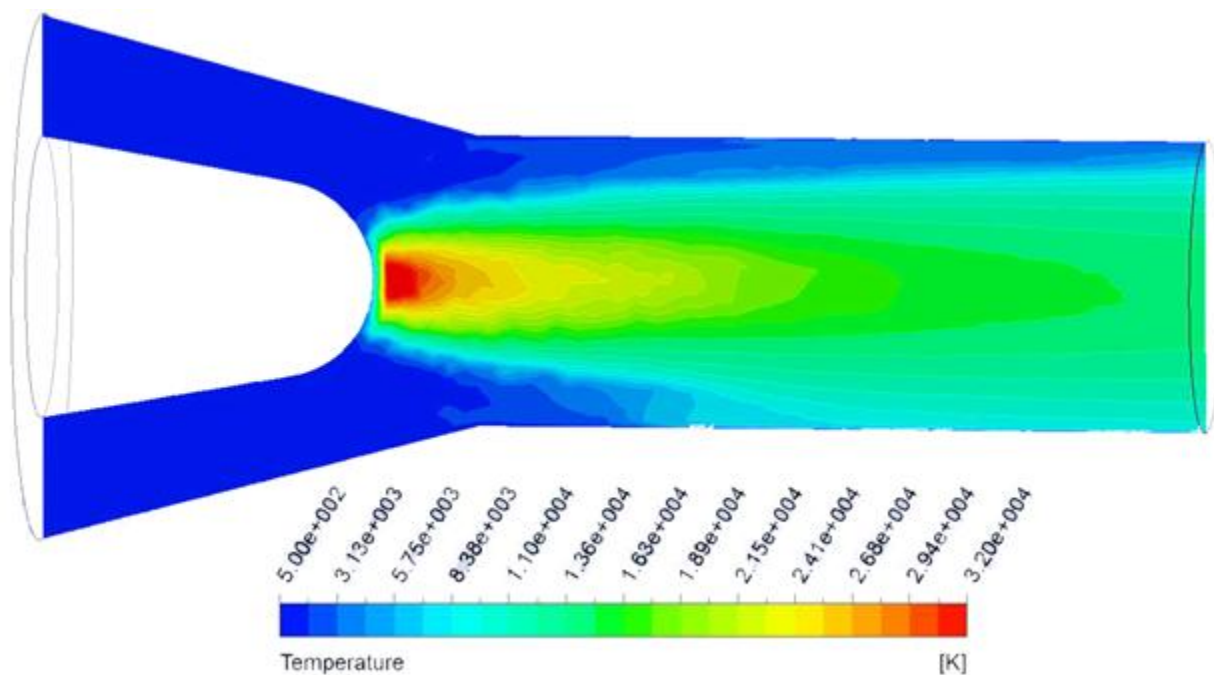


Рис. 2. – Распределение температуры в рабочей зоне в момент времени 0,014 с

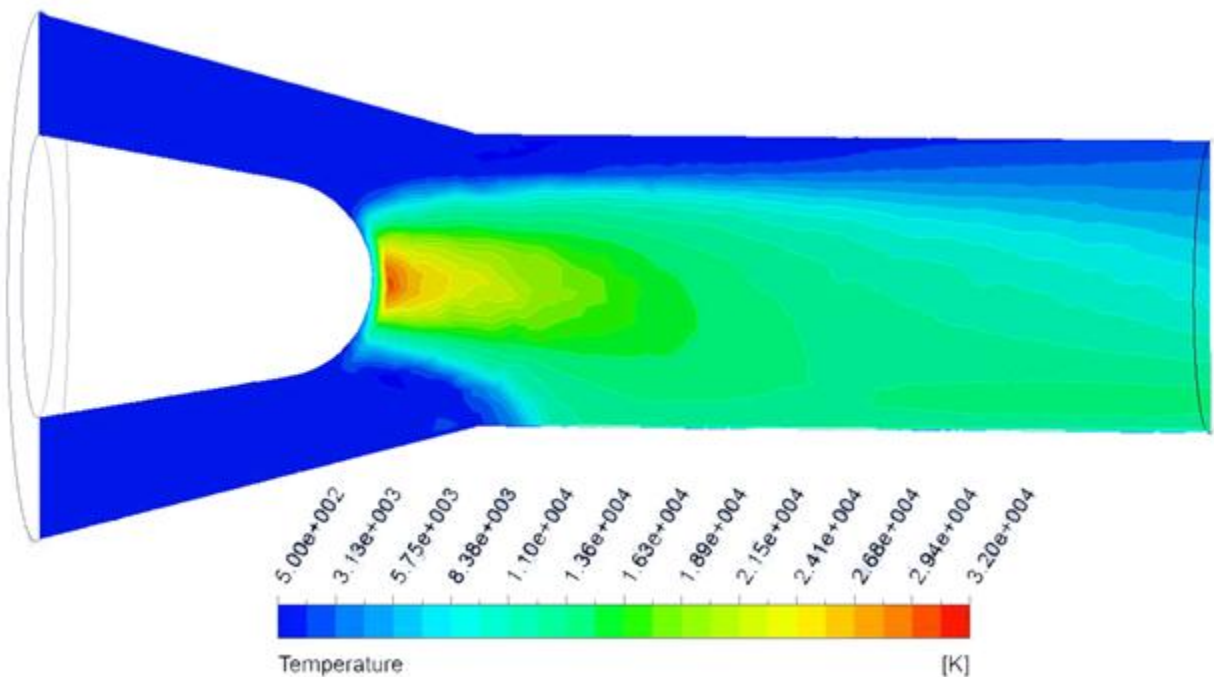


Рис. 3. – Распределение температуры в рабочей зоне в момент времени 0,021 с

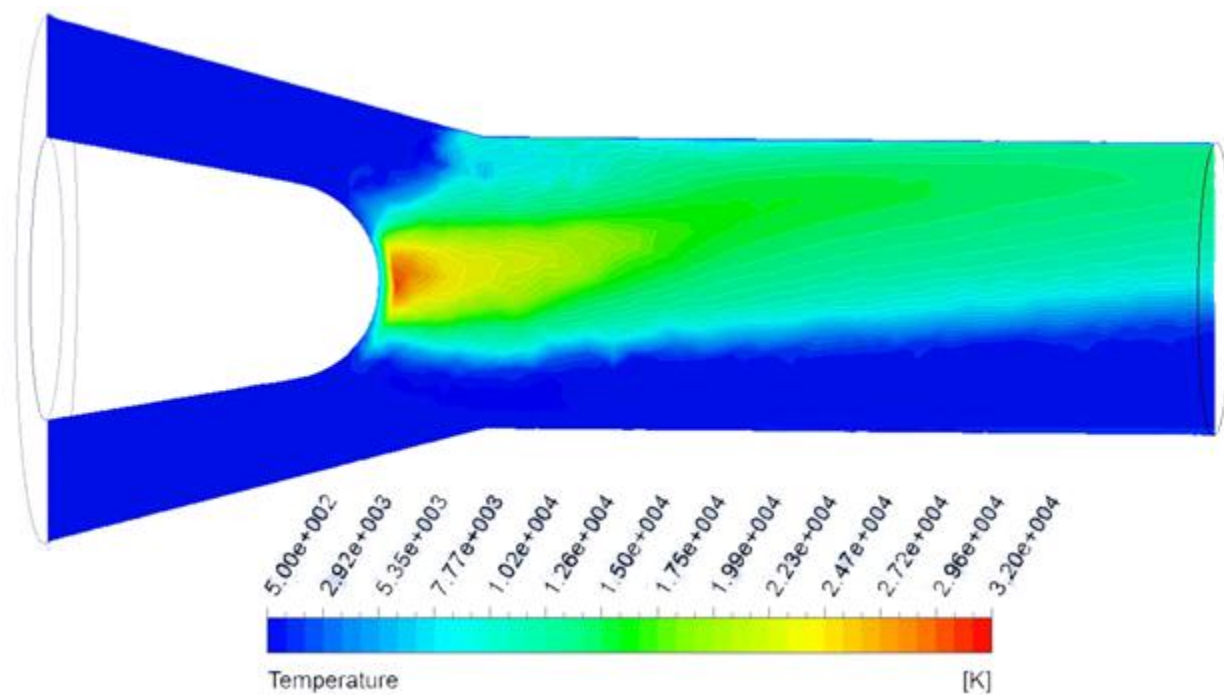


Рис. 4. – Распределение температуры в рабочей зоне в момент времени 0,028 с

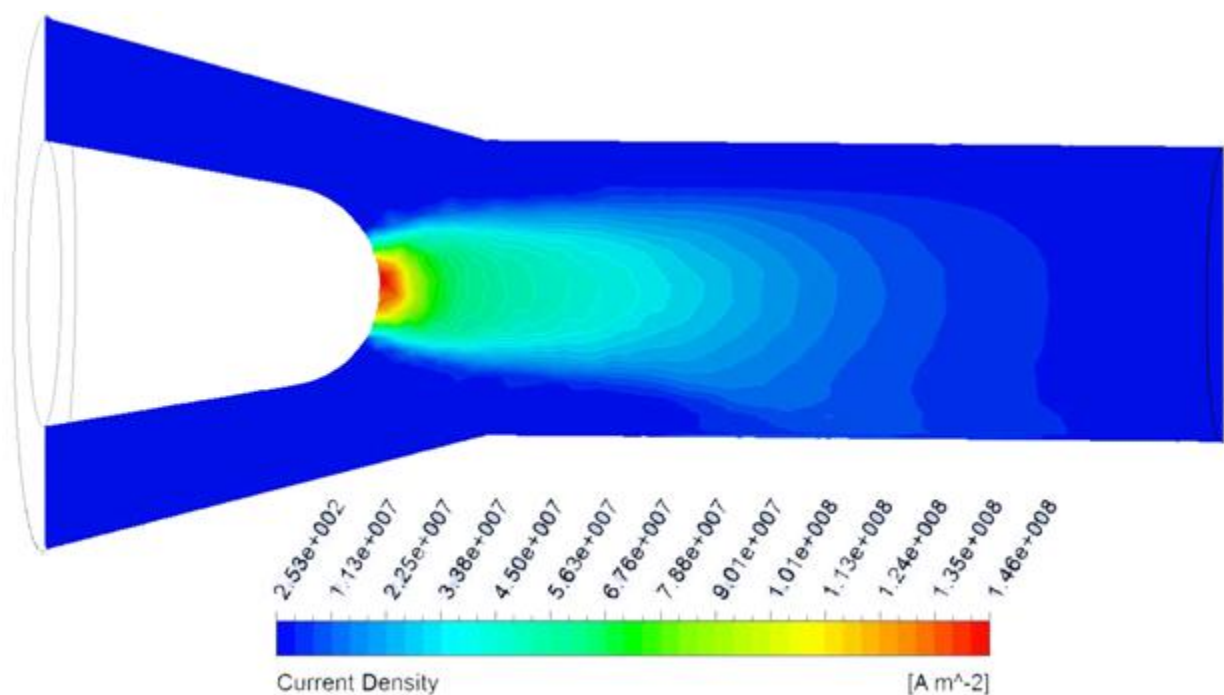


Рис. 5. – Распределение плотности тока в момент времени 0,014 с

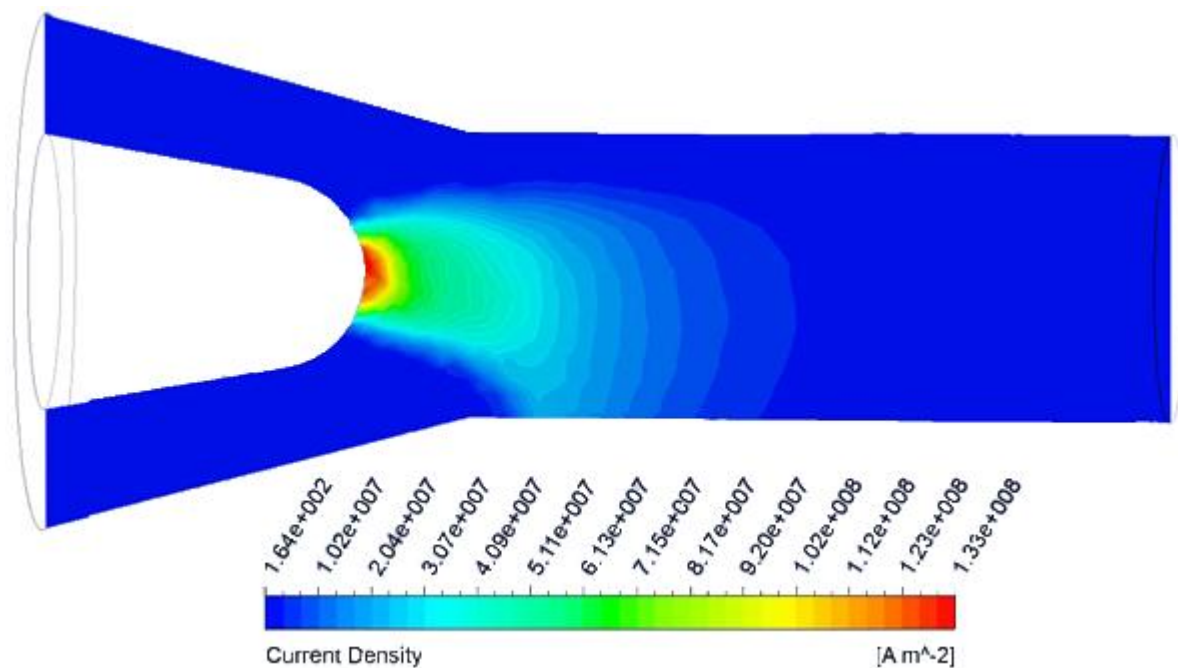


Рис. 6. – Распределение плотности тока в момент времени 0,021 с

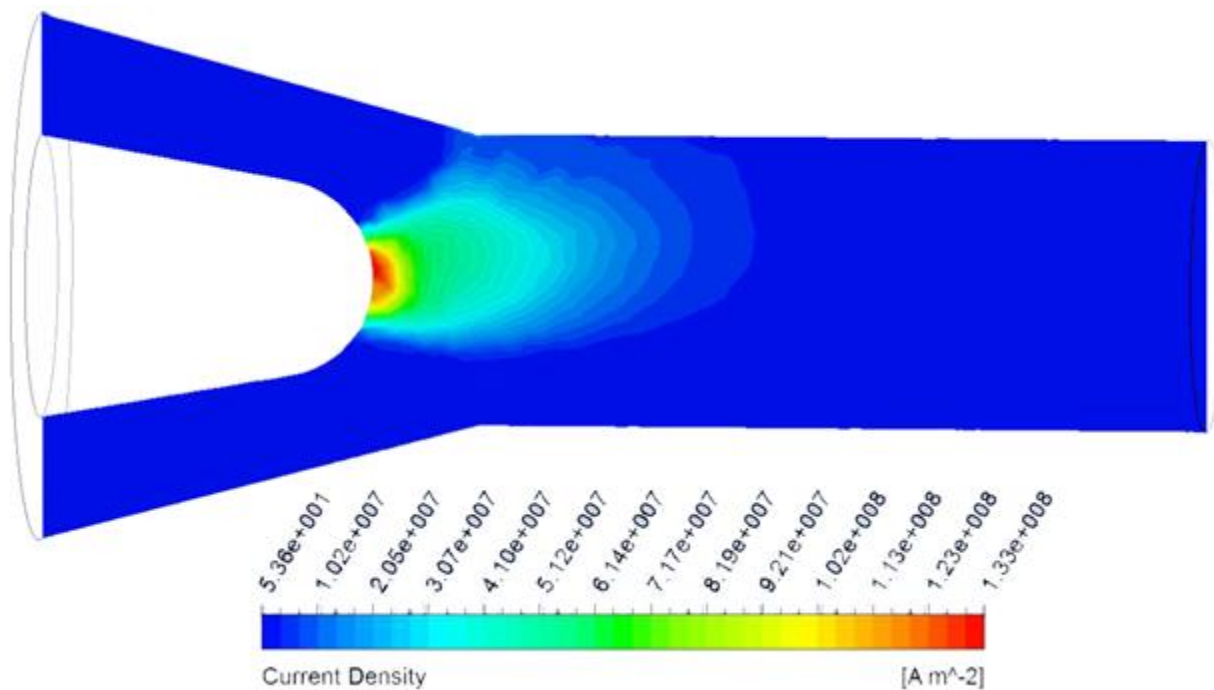


Рис. 7. – Распределение плотности тока в момент времени 0,028 с

## Заключение

Результаты моделирования катодно-анодного узла наглядно демонстрируют важность учета физических процессов, имеющих место в межэлектродной области, которые непосредственно влияют на эффективность и ресурс работы установки в целом. Высокие температура и плотность тока, а также скачкообразный характер перемещения пятна дуги приводят к повышенному износу медных сопел. Помимо этого, существенное влияние на характеристики покрытия оказывает фазовый состав и размер частиц в потоке. Данная работа является частью исследования, посвященного созданию установки по нанесению многокомпонентных нанокompозитных покрытий с применением современных программно-вычислительных комплексов для моделирования комплексных мультифизических процессов, имеющих место при работе установки. Моделирование работы установки позволяет сократить требуемые материальные и временные ресурсы на этапе проектирования и экспериментальной отработки за счет исключения из рассмотрения нерелевантных вариантов конструктивного исполнения узлов установки.

## Информация о финансовой поддержке

*Отдельные результаты настоящей работы получены в рамках работ по Соглашению о предоставлении субсидии от 14 декабря 2020 года № 075-11-2020-032 (идентификатор государственного контракта – 000000S207520RNU0002) по теме: «Разработка и организация высокотехнологичного производства запорной арматуры для нужд специальной и медицинской техники с повышенной надежностью и долговечностью на основе применения многокомпонентных*

*нанокompозитных материалов» с Министерством науки и высшего образования РФ.*

### Литература

1. Семенов Б.И., Семенов А.Б., Муранов А.Н. Переработка и свойства суперсплавов, пригодных для МИМ // Современные жаропрочные деформируемые никелевые и интерметаллидные сплавы, методы их обработки: Сборник материалов конференции, Москва, 13 ноября 2015 года. М.: Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, 2015. С. 10-10.

2. Yuan S. et al. Recent developments in research of double glow plasma surface alloying technology: A brief review // Journal of Materials Research and Technology. 2020. V. 9. №. 3. pp. 6859-6882. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.03.123

3. Alexandrov I.A., Muranov A.N., Mikhailov M.S. The analysis of ways to increase the durability of shut-off valves loaded elements // Journal of Advanced Materials and Technologies. 2021. V. 6. №. 3. pp. 225-235. DOI: 10.17277/jamt.2021.03.pp.225-235

4. Lavrentiev A.A. et al. Resistance of High-Strength Medium-Alloy Steel to Brittle Fracture and Its Connection to the Structural State Parameters // Inorganic Materials: Applied Research. 2020. V. 11. №. 6. pp. 1447-1461. DOI: 10.1134/S2075113320060131

5. Vereschaka A.S. et al. Control of Structure and Properties of Nanostructured Multilayer Composite Coatings Applied to Cutting Tools as a Way to Improve Efficiency of Technological Cutting Operations // Journal of Nano Research. 2016. V. 37. pp. 51-57. DOI: 10.4028/scientific.net/JNanoR.37.51

6. Vereschaka A.A. et al. Investigation of the tribological and operational properties of  $(\text{Me}_x, \text{Mo}_y, \text{Al}_{1-(x+y)})\text{N}$  (Me–Ti, Zr or Cr) coatings // Tribology International. – 2022. – V. 165. – P. 107305. DOI: 10.1016/j.triboint.2021.107305
  7. Martin P.M. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology. Third Edition // William Andrew. 2010. 912 p.
  8. Fayomi O.S.I. et al. New Trend in Thin Film Composite Coating Deposition: A Mini Review / 2nd International Conference on Sustainable Materials Processing and Manufacturing (SMPM 2019) // Procedia Manufacturing. 2019. V. 35. pp. 1007-1012. DOI: 10.1016/j.promfg.2019.06.049
  9. Alexandrov S.E. et al. Low-Temperature Atmospheric Pressure Plasma-Enhanced CVD of Nanocomposite Coatings “Molybdenum Disulfide (Filler)–Silicon Oxide (Matrix)” // Advanced Materials Interfaces. 2017. V. 4. №. 18. P. 1700241. DOI: 10.1002/admi.201700241
  10. Mattox D.M. Physical vapor deposition (PVD) processes // Metal Finishing. 2002. V. 100. S. 1 pp. 394-408. DOI: 10.1016/S0026-0576(02)82043-8
  11. Zeng X. et al. In situ epitaxial  $\text{MgB}_2$  thin films for superconducting electronics // Nature materials. 2002. V. 1. №. 1. pp. 35-38. DOI: 10.1038/nmat703
  12. Кравченко И.Н. и др. Оптимизация параметров и режимов плазменного напыления и плазменного оплавления покрытий // Новые огнеупоры. 2021. №. 1. pp. 51-56. DOI: 10.17073/1683-4518-2021-1-51-56
  13. Мальцев С.А. Математическое моделирование процесса плазменного напыления с ускорением потока плазмы импульсами тока плазмотрона // Воронежский научно-технический Вестник. 2017. Т. 1. №. 1(19). С. 103-109.
-

14. Жачкин С.Ю. и др. Моделирование кинематики плазменного напыления на сложнопрофильные поверхности // Труды ГОСНИТИ. 2017. Т. 128. С. 133-139.

15. Люкшин П.А. и др. Потеря устойчивости и отслоение термобарьерного покрытия от подложки при температурном нагружении // Физическая мезомеханика. 2020. Т. 23. №. 5. С. 69-84. DOI: 10.24411/1683-805X-2020-15006

### References

1. Semenov B.I. Semenov A.B. Muranov A.N. Sovremennyye zharoprochnyye deformiruemyye nikel'nyye i intermetallidnyye splavy, metody ix obrabotki: Sbornik materialov konferencii. M.: Vserossiyskiy nauchno-issledovatel'skiy institut aviacionnykh materialov, 2015. pp. 10-10.

2. Yuan S. et al. Journal of Materials Research and Technology. 2020. V. 9. №. 3. pp. 6859-6882. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.03.123

3. Alexandrov I.A., Muranov A.N., Mikhailov M.S. Journal of Advanced Materials and Technologies. 2021. V. 6. №. 3. pp. 225-235. DOI: 10.17277/jamt.2021.03.pp.225-235

4. Lavrentiev A.A. et al. Inorganic Materials: Applied Research. 2020. V. 11. №. 6. pp. 1447-1461. DOI: 10.1134/S2075113320060131

5. Vereschaka A.S. et al. Journal of Nano Research. 2016. V. 37. pp. 51-57. DOI: 10.4028/scientific.net/JNanoR.37.51

6. Vereschaka A.A. et al. Tribology International. – 2022. – V. 165. – P. 107305. DOI: 10.1016/j.triboint.2021.107305

7. Martin P.M. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology. Third Edition. William Andrew. 2010. 912 p.



8. Fayomi O.S.I. et al. 2nd International Conference on Sustainable Materials Processing and Manufacturing (SMPM 2019). Procedia Manufacturing. 2019. V. 35. pp. 1007-1012. DOI: 10.1016/j.promfg.2019.06.049
9. Alexandrov S.E. et al. Advanced Materials Interfaces. 2017. V. 4. №. 18. P. 1700241. DOI: 10.1002/admi.201700241
10. Mattox D.M. Metal Finishing. 2002. V. 100. S. 1 pp. 394-408. DOI: 10.1016/S0026-0576(02)82043-8
11. Zeng X. et al. Nature materials. 2002. V. 1. №. 1. pp. 35-38. DOI: 10.1038/nmat703
12. Kravchenko I.N. et al. Refractories and Industrial Ceramics. 2021. V. 62. №. 1. pp. 51-56. DOI: 10.1007/s11148-021-00557-w
13. Malcev C.A. Voronezhskij nauchno-texnicheskij Vestnik. 2017. V. 1. №. 1(19). pp. 103-109.
14. Zhachkin S.YU. i dr. Trudy` GOSNITI. 2017. V. 128. pp. 133-139.
15. Lyukshin P.A. et al. Physical Mesomechanics. 2021. V. 24. №. 3. pp. 269-281. DOI: 10.1134/S102995992103005X