

УДК 538.931

## СВЯЗАННАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЯ НА ПОДЛОЖКЕ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

С. А. Шанин\*, А. Г. Князева\*,\*\*

\* Томский политехнический университет, 634004 Томск

\*\* Институт физики прочности и материаловедения, 634021 Томск

E-mails: shanin\_s@mail.ru, anna-knyazeva@mail.ru

Предложена связанная модель формирования покрытия на поверхности детали цилиндрической формы при осаждении из плазмы, учитывающая явления термодиффузии, диффузионной теплопроводности, переноса массы под действием градиента напряжений и образования химических соединений. Скорость роста покрытия считается заданной функцией скоростей частиц и их концентрации вблизи поверхности растущего покрытия. Задача решается численно. Показано, что в процессе роста перекрестные диффузионные потоки, диффузионная теплопроводность и термодиффузия приводят к уменьшению ширины переходной зоны между подложкой и покрытием. Это влияние становится наиболее существенным в случае, если подложка обладает низкой теплопроводностью. Учет напряжений в системе покрытие — подложка, возникающих в процессе осаждения, приводит к изменению эффективных коэффициентов переноса и оказывает значительное влияние на результат моделирования распределения химических элементов и их соединений в покрытии.

**Ключевые слова:** осаждение покрытия, перекрестные эффекты, химические превращения, связанная модель.

**Введение.** Развитие техники, работающей в условиях высоких температур и механических нагрузок, требует создания новых материалов, обладающих особыми свойствами. Одними из наиболее перспективных для различных технических приложений материалов наряду с тугоплавкими металлами и их сплавами являются тугоплавкие соединения типа карбидов, боридов, нитридов, оксидов вследствие их высокой износостойкости, твердости и коррозионной стойкости. Широкое использование этих материалов часто сдерживается технологическими трудностями изготовления из них деталей машин и механизмов, особенно если у последних сложная форма, а также значительной хрупкостью и невысокой прочностью в условиях динамического нагружения. Поэтому более целесообразно наносить тугоплавкие соединения в виде покрытий на достаточно пластичные и прочные подложки. В настоящее время для нанесения покрытий из тугоплавких материалов широко используются магнетронный и вакуумно-дуговой PVD-методы [1, 2]. Физико-химические процессы, сопровождающие рост покрытий при использовании этих методов, сложны и разнообразны; лимитирующие стадии и необходимость учета различных явлений при моделировании зависят как от условий реализации конкретного технологического процесса, так и от используемых материалов. Экспериментальное изучение процессов, происходящих в растущем покрытии, затруднительно. Математическое моделирование процесса роста покрытия

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 11-08-98027р-Сибирь.а).

© Шанин С. А., Князева А. Г., 2014

с учетом совокупности физико-химических процессов открывает большие возможности для совершенствования технологий и выбора условий, обеспечивающих получение покрытий заданного состава. В теоретических работах исследуются лишь отдельные стадии процесса осаждения пленок и покрытий [3], взаимосвязанные явления моделируются с помощью сугубо термического [4, 5] или диффузионного [6] описания процесса. Изучаются рост отдельных фаз и напряжения в окрестности отдельно взятых зародышей и т. п. Связанные модели роста покрытий в технологических условиях используются редко. Оценка напряжений в диффузионной зоне по данным о распределении температуры и концентрации, полученным в рамках независимых моделей [7], не решает проблему. В моделях механики растущих тел [8] не учитываются физические и химические процессы, являющиеся причиной остаточных напряжений и необратимого деформирования. В силу этого построение связанной модели, учитывающей совместно протекающие процессы массо- и теплопереноса, деформирования и кинетические явления, а также ее последующая численная реализация для различных систем является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является теоретическое исследование роли перекрестных эффектов и взаимовлияния переноса и деформирования в процессе формирования химического состава покрытия, осаждаемого из плазмы на подложку цилиндрической формы.

**Постановка задачи.** Математическую модель процесса формирования химического состава покрытия на подложке представим в виде двух подзадач: 1) теплодиффузионной, которая с учетом явлений термодиффузии и диффузионной теплопроводности описывает процесс нанесения покрытия и формирования химических соединений; 2) механической, которая описывает напряженно-деформированное состояние образца.

В модели, предложенной в [9], в качестве подложки используется полый цилиндрический образец из железа (с внутренним и внешним радиусами  $R_1$  и  $R_2$ ), на поверхности которого за счет осаждения тугоплавких металлов и углерода (или азота) (рис. 1), находящегося в окружающей плазме, растет покрытие. В растущем покрытии и в переходном слое возможны химические реакции. При осаждении титана и азота формируется нитридное покрытие. Если в плазме находятся хром и углерод, образуются карбид хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и карбид железа  $\text{FeC}$ . Другие соединения в модели в первом приближении не учитываются. Температуры плавления основы (Fe) и карбидов в условиях эксперимента [10] не достигаются, поэтому плавление можно не учитывать. Цилиндрический образец вращается

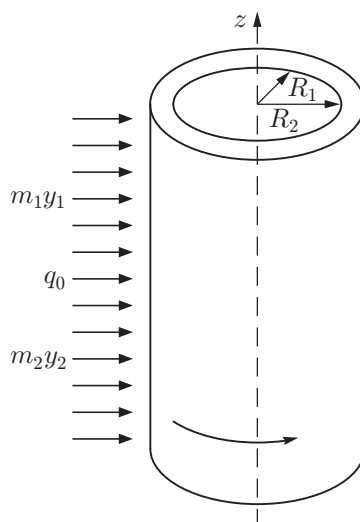


Рис. 1. Схема задачи

вокруг оси. Условия вблизи поверхности покрытия по всей длине цилиндра можно считать одинаковыми. На распределение концентраций элементов и химических соединений могут оказывать влияние теплопроводность, диффузия, внутренние механические напряжения, возникающие вследствие наличия градиента температуры и концентраций, а также термодиффузия и диффузионная теплопроводность, роли которых на различных стадиях процесса осаждения посвящен ряд экспериментальных работ (см., например, [11, 12]).

Полагая, что деформации малы, а химические соединения неподвижны, и учитывая, что время наблюдения велико по сравнению со временем распространения механических возмущений, от уравнений движения перейдем к уравнениям равновесия, а плотность будем считать функцией температуры и концентраций чистых веществ и химических соединений, как и другие свойства материалов. С учетом сделанных допущений получаем теплодиффузионную задачу, включающую уравнения

$$\rho C_\sigma \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_q + \sum_{i=1}^r Q_i^\sigma \varphi_i; \quad (1)$$

$$\rho \frac{\partial C_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k + r_k, \quad k = 1, 2; \quad (2)$$

$$\rho \frac{\partial C_k}{\partial t} = r_k, \quad k = 4, 5,$$

где  $\mathbf{J}_q$  — поток тепла;  $\mathbf{J}_k$  — потоки подвижных компонентов;  $\rho$  — плотность;  $T$  — температура;  $C_k$  — массовые концентрации компонентов ( $C_1$  — металл;  $C_2$  — C;  $C_3$  — Fe;  $C_4$  — тугоплавкий карбид;  $C_5$  — FeC);  $t$  — время;  $r_k$  — источники компонентов в химических реакциях;  $\varphi_i$  — скорости реакций, число которых равно  $r$ ;  $C_\sigma$  — теплоемкость при постоянстве напряжений;  $Q_i^\sigma$  — тепловыделение в реакции  $i$  (также при постоянных напряжениях). Поскольку

$$\sum_{k=1}^5 C_k = 1,$$

из пяти концентраций независимыми являются только четыре. Следовательно,  $C_3 = 1 - C_1 - C_2 - C_4 - C_5$ . Из трех диффузионных потоков независимы только два. В качестве независимых примем потоки углерода и металла, поступающего из плазмы. Тогда

$$\mathbf{J}_3 = -(\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2).$$

В работе [13] в рамках термодинамики необратимых процессов для потоков получены соотношения

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= -\rho D_{11} \nabla C_1 - \rho D_{12} \nabla C_2 - \rho D_1^T \nabla T + B_1 \nabla \sigma_{kk}^e, \\ \mathbf{J}_2 &= -\rho D_{21} \nabla C_1 - \rho D_{22} \nabla C_2 - \rho D_2^T \nabla T + B_2 \nabla \sigma_{kk}^e, \\ \mathbf{J}_q &= -\lambda \nabla T - A_1 \nabla C_1 - A_2 \nabla C_2 + A_q \nabla \sigma_{kk}^e \end{aligned} \quad (3)$$

с 12 коэффициентами переноса ( $\sigma_{kk}^e = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}$  — первый инвариант тензора упругих напряжений). В цилиндрической системе координат имеем

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_q = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r J_{qr} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} J_{q\varphi}, \quad \nabla T = \frac{\partial T}{\partial r} \mathbf{i}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial \varphi} \mathbf{i}_\varphi, \quad \dots$$

В [14] показано, что всегда существует такая скорость вращения манипулятора (или детали), которая обеспечивает однородный прогрев по углу, а следовательно, одинаковую

для всех направлений скорость роста покрытия. Это позволяет перейти к одномерной постановке задачи.

В качестве граничных условий для внутренней поверхности цилиндра примем условия отсутствия потока тепла (условие адиабатичности) и потоков массы:

$$\mathbf{J}_q|_{r=R_1} = 0, \quad \mathbf{J}_1|_{r=R_1} = 0, \quad \mathbf{J}_1|_{r=R_1} = 0.$$

На границе раздела  $r = R_2$  материалов (подложки и растущего покрытия) потоки тепла и температуры материалов равны:

$$\mathbf{J}_q^s = \mathbf{J}_q^c, \quad T^s = T^c,$$

также равны потоки массы и химические потенциалы диффузантов

$$\mathbf{J}_k^s = \mathbf{J}_k^c, \quad g_k^s = g_k^c,$$

где верхний индекс  $S$  соответствует подложке,  $C$  — растущему покрытию.

Условия на растущей поверхности запишем в виде

$$-\mathbf{J}_q = q_0 \frac{d\xi}{dt} - \sigma\varepsilon(T^4 - T_w^4), \quad -\mathbf{J}_k = m_k y_k \frac{d\xi}{dt},$$

где  $y_k$  — молярные концентрации частиц вблизи поверхности, моль/м<sup>3</sup> (получаемые из эксперимента либо из решения внешней задачи);  $q_0$  — источник тепла, образующегося вследствие потери ионами кинетической энергии при соударении с подложкой (или с поверхностью растущего покрытия):

$$q_0 = k \left( \frac{V_1^2}{2} m_1 y_1 + \frac{V_2^2}{2} m_2 y_2 \right);$$

$T_w$  — температура стенок вакуумной камеры;  $V_1, V_2$  — скорости частиц (ионов) вблизи поверхности. Из закона сохранения импульса следует закон роста покрытия

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{y_1 V_1 + y_2 V_2}{y_1 + y_2}.$$

В начальный момент времени температура подложки задана и равна  $T_0$ , покрытие отсутствует.

Вторая часть модели — это задача о механическом равновесии полого цилиндра, свободного от действия внешних сил. Постановка и метод решения данной задачи типичны для задач теории термоупругости [15], однако в отличие от них напряжения в зоне обработки возникают вследствие не только неоднородного по толщине прогрева и различия механических свойств и коэффициентов теплового расширения подложки и покрытия, но и вследствие изменения состава в результате необратимых процессов: диффузии и химических реакций. В рассматриваемых условиях, пренебрегая влиянием торцов, можно считать, что сечения цилиндра, перпендикулярные его оси, остаются плоскими и находятся в одинаковых условиях, поэтому радиальные перемещения  $u$  зависят только от радиуса, перемещения в направлении  $\varphi$  отсутствуют. Следовательно, с учетом симметрии задачи в цилиндрической системе координат для компонент тензора деформаций имеем

$$\varepsilon_{rr} = \frac{du}{dr}, \quad \varepsilon_{\varphi\varphi} = \frac{u}{r}, \quad \varepsilon_{r\varphi} = \varepsilon_{rz} = \varepsilon_{\varphi z} = 0.$$

Относительное удлинение в направлении  $z$  не известно, однако согласно гипотезе плоских сечений можно считать, что  $\varepsilon_{zz} = \text{const}$ . Эта величина в явном виде присутствует во всех формулах и требует определения на основе дополнительного условия.

Из соотношений Дюамеля — Неймана находим

$$\begin{aligned}\sigma_{rr} &= \frac{(1-\nu)E}{(1-2\nu)(1+\nu)} \frac{du}{dr} + \frac{\nu E}{(1-2\nu)(1+\nu)} \left( \frac{u}{r} + \varepsilon_{zz} \right) - \frac{E}{3(1-2\nu)} \omega, \\ \sigma_{\varphi\varphi} &= \frac{(1-\nu)E}{(1-2\nu)(1+\nu)} \frac{u}{r} + \frac{\nu E}{(1-2\nu)(1+\nu)} \left( \frac{du}{dr} + \varepsilon_{zz} \right) - \frac{E}{3(1-2\nu)} \omega, \\ \sigma_{zz} &= \frac{(1-\nu)E}{(1-2\nu)(1+\nu)} \varepsilon_{zz} + \frac{\nu E}{(1-2\nu)(1+\nu)} \left( \frac{u}{r} + \frac{du}{dr} \right) - \frac{E}{3(1-2\nu)} \omega,\end{aligned}\quad (4)$$

где

$$\omega = 3 \left( \alpha_T (T - T_0) + \sum_{k=1}^7 \alpha_k (C_k - C_{k0}) \right),$$

$\alpha_T$  — коэффициент теплового расширения;  $\alpha_k$  — коэффициент концентрационного расширения; индекс 0 соответствует ненапряженному недеформированному состоянию. При решении задачи о равновесии распределения температуры и концентраций считаются известными. Другие компоненты тензора напряжений равны нулю.

Эффективные свойства ( $E, \nu, \alpha_T, \alpha_k$ ) будем считать постоянными в пределах слоев. Тогда задачу о равновесии можно решить аналитически.

В рассматриваемом случае остается одно уравнение равновесия

$$\frac{d\sigma_{rr}}{dr} + \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\varphi\varphi}}{r} = 0.$$

Все приведенные выше соотношения справедливы как для покрытия, так и для подложки.

В качестве граничных условий задачи примем равенство нулю радиальных напряжений на внутренней и внешней поверхностях цилиндра (на поверхности растущего покрытия):

$$r = R_1: \quad \sigma_{rr} = 0, \quad r = R_2 + \xi(t): \quad \sigma_{rr} = 0,$$

а также условия равенства на границе раздела подложки и покрытия радиальных напряжений и перемещений:

$$r = R_2: \quad u_s = u_c, \quad \sigma_{rr}^s = \sigma_{rr}^c.$$

Дополнительное условие, необходимое для нахождения осевой деформации, имеет вид [16]

$$\int_{R_1}^{R_2+\xi(t)} \sigma_{zz}(r) r dr = 0.$$

С помощью соотношений (4) уравнения равновесия для слоев представим в перемещениях:

$$\frac{d}{dr} \left( \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r u_k) \right) = \frac{1}{3} \frac{1 + \nu_k}{1 - \nu_k} \frac{d\omega_k}{dr}.$$

Здесь в случае подложки индексу  $k$  соответствует буква  $s$ , в случае растущего покрытия — буква  $c$ . Следовательно,

$$u_k = \frac{1}{3} \frac{1 + \nu_k}{1 - \nu_k} \frac{1}{r} \int_{R_k}^r \omega_k(r) r dr + \frac{A_k}{2} r + \frac{B_k}{r}.$$

Пяти указанных выше условий достаточно для нахождения постоянных интегрирования и параметра  $\varepsilon_{zz}$ .

Используя решение задачи о равновесии, которое в данной работе не приводится, выражения для потоков тепла и массы (3) представим в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= -D_{11}^* \nabla C_1 - D_{12}^* \nabla C_2 - D_1^{T*} \nabla T - \\ &\quad - \frac{(1 + \nu_i) E_i (\alpha_4 - \alpha_3) B_1}{(1 - \nu_i) \rho} \nabla C_4 - \frac{(1 + \nu_i) E_i (\alpha_5 - \alpha_3) B_1}{(1 - \nu_i) \rho} \nabla C_5, \\ \mathbf{J}_2 &= -D_{21}^* \nabla C_1 - D_{22}^* \nabla C_2 - D_2^{T*} \nabla T - \\ &\quad - \frac{(1 + \nu_i) E_i (\alpha_4 - \alpha_3) B_2}{(1 - \nu_i) \rho} \nabla C_4 - \frac{(1 + \nu_i) E_i (\alpha_5 - \alpha_3) B_2}{(1 - \nu_i) \rho} \nabla C_5, \\ \mathbf{J}_q &= -A_T^* \nabla T - A_1^* \nabla C_1 - A_2^* \nabla C_2 - \\ &\quad - \frac{(1 + \nu_i) E_i (\alpha_4 - \alpha_3) A_q}{(1 - \nu_i) \rho} \nabla C_4 - \frac{(1 + \nu_i) E_i (\alpha_5 - \alpha_3) A_q}{(1 - \nu_i) \rho} \nabla C_5, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} D_{11}^* &= D_{11} + \frac{(1 + \nu_i) E_i (\alpha_1 - \alpha_3) B_1}{(1 - \nu_i) \rho}, & D_{12}^* &= D_{12} + \frac{(1 + \nu_i) E_i (\alpha_2 - \alpha_3) B_1}{(1 - \nu_i) \rho}, \\ D_{21}^* &= D_{21} + \frac{(1 + \nu_i) E_i (\alpha_1 - \alpha_3) B_2}{(1 - \nu_i) \rho}, & D_{22}^* &= D_{22} + \frac{(1 + \nu_i) E_i (\alpha_2 - \alpha_3) B_2}{(1 - \nu_i) \rho}, \\ D_1^{T*} &= D_1^T + \frac{(1 + \nu_i) E_i \alpha_T B_1}{(1 - \nu_i) \rho}, & D_2^{T*} &= D_2^T + \frac{(1 + \nu_i) E_i \alpha_T B_2}{(1 - \nu_i) \rho}, \\ A_T^* &= \lambda + \frac{(1 + \nu_i) E_i \alpha_T A_q}{(1 - \nu_i) \rho}, & A_1^* &= A_1 + \frac{(1 + \nu_i) E_i \alpha_1 A_q}{(1 - \nu_i) \rho}, & A_2^* &= A_2 + \frac{(1 + \nu_i) E_i \alpha_2 A_q}{(1 - \nu_i) \rho}, \end{aligned}$$

в случае подложки индексу  $i$  соответствует буква  $s$ , в случае покрытия — буква  $c$ .

**Параметры модели и кинетические законы.** Модель включает множество параметров, которые заранее не определены, однако часть из них можно найти, выполнив дополнительные вычисления. Так, парциальные коэффициенты диффузии  $D_{ij}$  в (3) находятся по формулам [13]

$$D_{kj} = D_{kk}^0 \left( g_{kj} - g_{kn} + \frac{C_k m_k}{C_n m_n} (g_{nn} - g_{nj}) \right) = D_{kk}^0 f_{kj}, \quad (5)$$

где

$$g_{jk} = \delta_{jk} + \frac{C_j}{C_k} \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial \ln C_k} -$$

термодинамические множители;  $\gamma_j$  — коэффициенты активности, зависимость которых от концентраций определяется выбранным приближением;  $\delta_{jk}$  — символ Кронекера;  $m_k$  — молярные массы;  $n$  — номер компонента, концентрация которого вычисляется из общего баланса массы (в данном случае железа совместно с неподвижными компонентами);  $D_{kk}^0$  — коэффициенты самодиффузии, зависящие от температуры по закону Аррениуса:

$$D_{kk}^0 = D_k^* \exp \left( - \frac{U_k}{RT} \right),$$

$D_k^*$  — предэкспоненциальный множитель;  $U_k$  — энергия активации самодиффузии;  $R$  — универсальная газовая постоянная. В приближении идеального раствора из (5) получаем

$$D_{ij} = D_{ii}^0 \left( \delta_{ij} + \frac{m_i C_i}{m_3 C_3 + m_4 C_4 + m_5 C_5} \right).$$

Коэффициенты термодиффузии вычисляем по формулам

$$D_1^T = D_{11}C_1S_{T1}, \quad D_2^T = D_{22}C_2S_{T2},$$

где  $S_{T1}, S_{T2}$  — коэффициенты Соре.

Среди коэффициентов переноса тепла независимой величиной является лишь коэффициент теплопроводности, так как

$$A_1 = D_{11}Q_1^* + D_{21}Q_2^*, \quad A_2 = D_{12}Q_1^* + D_{22}Q_2^*, \\ A_q = T[D_{11}C_1S_{T1}(\alpha_1 - \alpha_3) + D_{22}C_2S_{T2}(\alpha_2 - \alpha_3)],$$

где  $Q_k^* = \rho RT^2 S_{Tk} f_{kk} m_k^{-1}$  ( $k = 1, 2$ ) — теплота переноса.

Коэффициенты переноса под действием напряжений, вычисляемые по формулам

$$B_k = \frac{D_{kk}^0 m_k C_k}{RT} (\alpha_k - \alpha_3), \quad k = 1, 2,$$

не являются независимыми физическими величинами.

Для коэффициентов концентрационного расширения справедливо соотношение

$$\alpha_k = \frac{1}{3} \omega_k / \sum_{i=1}^5 \omega_i,$$

где  $\omega_i$  — атомные (в случае чистых веществ) или молярные (в случае химических соединений) объемы.

Поскольку в процессе диффузии, которая сопровождается химическими реакциями, состав покрытия и переходной зоны непрерывно меняется, можно говорить только об эффективных теплопроводности, теплоемкости, плотности, модулях упругости. Теорий, дающих соответствующие функциональные зависимости, не существует. В данной работе использованы следующие зависимости:

$$\lambda(C_i) = \sum_{i=1}^n \lambda_i C_i, \quad C_\sigma(C_i) = \sum_{i=1}^n C_{\sigma i} C_i, \quad \rho(C_i) = \sum_{i=1}^n \rho_i C_i,$$

которые можно рассматривать в качестве первого приближения. Будем полагать также, что теплоемкость при постоянных напряжениях эквивалентна теплоемкости при постоянном давлении. Механические свойства принимаем постоянными и равными некоторым средним величинам для данного типа материалов. Учет зависимости механических свойств от состава и температуры приводит к необходимости численного решения задачи о механическом равновесии, что не является целью данной работы.

Таким образом, в простейшем приближении из числа коэффициентов, входящих в выражения для потоков, требуется знать два коэффициента самодиффузии, коэффициенты Соре, теплоемкости, плотности и коэффициенты теплопроводности индивидуальных веществ.

В уравнения (1), (2) входят источники компонентов в химических реакциях и теплоты реакций, вычисляемые следующим образом:

$$r_k = \sum_{i=1}^r \nu_{ki} m_k \varphi_i, \quad Q_i^\sigma = - \sum_{k=1}^n h_k^\sigma \nu_{ki} m_k.$$

Здесь  $\nu_{ki}$  — стехиометрические коэффициенты компонентов  $k$  в реакциях  $i$ ;  $h_k^\sigma$  — парциальные энтальпии компонентов при постоянных напряжениях;  $\varphi_i$  — скорости реакций.

Для двух реакций

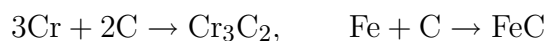


Таблица 1

## Свойства веществ

Вещество	$\lambda$ , Вт/(м·К)	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$C_p$ , Дж/(кг·К)	$m$ , кг/моль
Cr	93,90	$7,19 \cdot 10^3$	20,10	$51,99 \cdot 10^{-3}$
C	2,00	$2,25 \cdot 10^3$	20,80	$12,01 \cdot 10^{-3}$
Fe	80,10	$7,87 \cdot 10^3$	25,14	$55,84 \cdot 10^{-3}$
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	52,10	$6,68 \cdot 10^3$	63,14	$180,00 \cdot 10^{-3}$
FeC	60,10	$7,60 \cdot 10^3$	29,50	$68,00 \cdot 10^{-3}$

Таблица 2

## Коэффициенты переноса веществ

$k$	$D_{kk}^0$	$U_k$	$S_{Tk}$
1	$28 \cdot 10^{-5}$	87 560	$10^{-3}$
2	$62 \cdot 10^{-5}$	95 600	$13 \cdot 10^{-3}$

Таблица 3

## Параметры реакций

$j$	$E_j$	$k_j$	$Q_j^\sigma$
1	$1,7 \cdot 10^5$	$6,3 \cdot 10^{11}$	-79,4
2	$2,0 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^{11}$	25,1

Таблица 4

## Механические свойства материалов

Материал	$E$	$\nu$	$\alpha_T$
Подложка	$195 \cdot 10^7$	0,27	$11 \cdot 10^{-8}$
Покрытие	$300 \cdot 10^7$	0,30	$24 \cdot 10^{-8}$

имеем

$$\varphi_1 = k_1 C_1^3 C_2^2 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad \varphi_2 = k_2 C_2 C_3 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right).$$

Параметры химических реакций вычислялись с использованием методов химической термодинамики [17] и данных [18–21], представленных в табл. 1–4.

Модель включает различные частные варианты, каждый из которых исследовался отдельно: модель, учитывающую только перекрестные диффузионные потоки; модель, учитывающую явления термодиффузии и диффузионной теплопроводности; полностью связанную модель.

Для численного исследования частных вариантов модели с перекрестными эффектами использовался специальный численный алгоритм, позволяющий учитывать физические особенности модели [9].

**Результаты расчетов.** Типичные распределения массовых концентраций химических соединений и элементов в покрытии и в прилегающей части подложки в различные моменты времени показаны на рис. 2. Видно, что диффузия углерода в подложку способствует формированию карбида железа FeC (см. рис. 2, б). В свою очередь, железо диффундирует в напыляемый слой, образуя соединение с углеродом. В результате получаем сложный по составу переходный слой, непрерывно меняющийся со временем. Поскольку подложка и покрытие выполнены из материалов с высокой теплопроводностью, а размер подложки незначителен, температура в системе подложка — покрытие быстро выравнивается и меняется только со временем. Вследствие непрерывного увеличения температуры замедления реакций и диффузии с ростом толщины покрытия в выбранном интервале времени (30 мин) не происходит, однако значительно уменьшается относительная концентрация карбида железа в покрытии ( $r > 2$  см). После того как толщина покрытия превы-



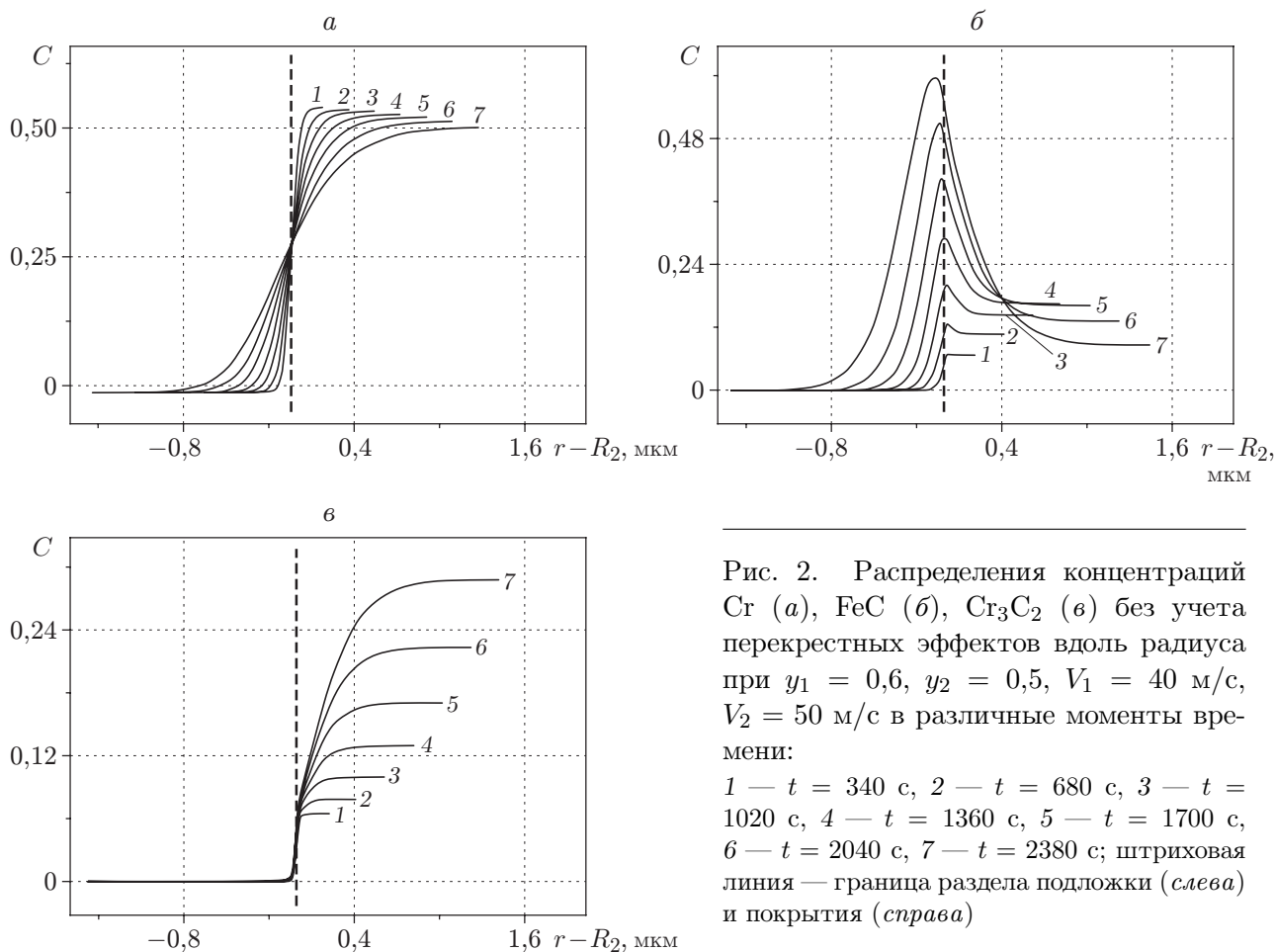


Рис. 2. Распределения концентраций Cr (а), FeC (б), Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (в) без учета перекрестных эффектов вдоль радиуса при  $y_1 = 0,6$ ,  $y_2 = 0,5$ ,  $V_1 = 40$  м/с,  $V_2 = 50$  м/с в различные моменты времени:

1 —  $t = 340$  с, 2 —  $t = 680$  с, 3 —  $t = 1020$  с, 4 —  $t = 1360$  с, 5 —  $t = 1700$  с, 6 —  $t = 2040$  с, 7 —  $t = 2380$  с; штриховая линия — граница раздела подложки (слева) и покрытия (справа)

сит размер эффективной диффузионной зоны между подложкой и покрытием, диффузия к подложке и формирование FeC замедляются.

Экспериментально можно определить средний состав покрытия в конце процесса обработки. Численный эксперимент позволяет получить данные об эволюции состава покрытия, а также проанализировать его средний состав, который будем характеризовать среднеинтегральными концентрациями хрома, углерода, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, FeC по толщине покрытия:

$$\langle C_k \rangle = \frac{1}{\xi} \int_{R_2}^{R_2+\xi} C_k(r, t) dr.$$

Пример расчета  $\langle C_k \rangle$  приведен на рис. 3. При оптимизации технологического процесса область изменения  $\langle C_k \rangle$  выбиралась таким образом, чтобы покрытие в ней имело необходимые свойства. Пример подобного исследования представлен в [10] для несвязанной модели роста покрытия.

Так как концентрации по толщине покрытия распределены неоднородно, а скорость реакций пропорциональна концентрациям, среднеинтегральное содержание элементов и соединений в покрытии и прилегающем к нему слое подложки оказывается немонотонной функцией (см. рис. 3, б, в). Например, на начальной стадии процесса осаждения в покрытии формируется карбид хрома. По мере проникания железа в покрытие начинается образова-

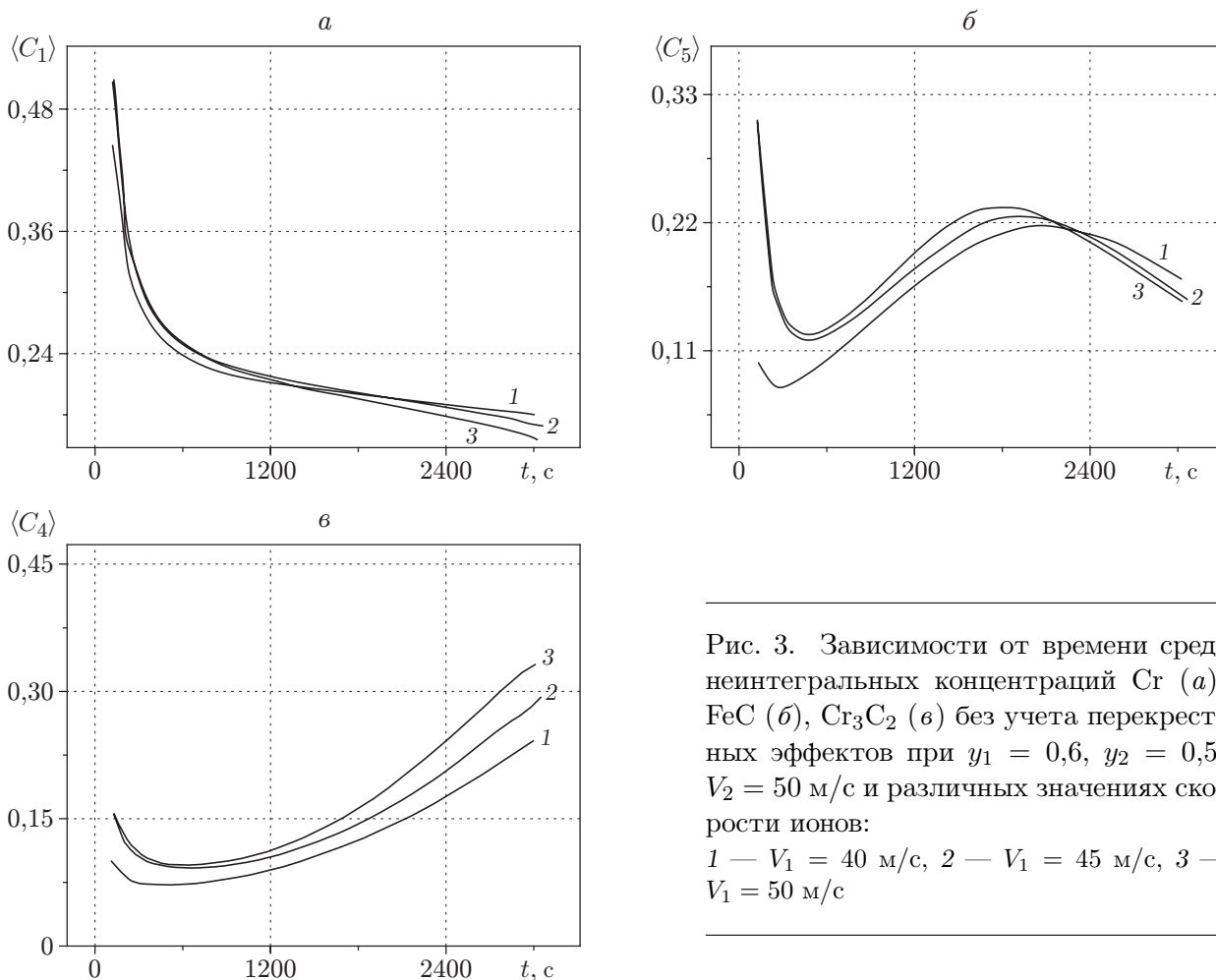


Рис. 3. Зависимости от времени среднеинтегральных концентраций Cr (а), FeC (б), Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (в) без учета перекрестных эффектов при  $y_1 = 0,6$ ,  $y_2 = 0,5$ ,  $V_2 = 50$  м/с и различных значениях скорости ионов:  
 1 —  $V_1 = 40$  м/с, 2 —  $V_1 = 45$  м/с, 3 —  $V_1 = 50$  м/с

ние карбида железа, что приводит к уменьшению концентрации Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. До тех пор пока толщина покрытия мала, в результате роста температуры увеличивается скорость образования FeC. Далее вследствие излучения рост температуры замедляется, кроме того, ионам требуется преодолевать большее расстояние, и скорость образования FeC уменьшается.

Значения концентраций, а также размеры переходной зоны зависят от того, какие явления учитываются. Так, при учете перекрестных диффузионных потоков область образования FeC существенно сужается (ср. кривые 7 на рис. 2 и кривые на рис. 4). Перекрестные диффузионные потоки препятствуют проникновению железа в покрытие, в результате чего среднеинтегральная концентрация FeC уменьшается. В результате в покрытии увеличивается содержание свободных С и Cr. Характер влияния скоростей частиц качественно не меняется.

Как и предполагалось, для выбранной системы градиент температуры незначителен, наличие термодиффузии и диффузионной теплопроводности оказывает влияние в основном на распределения концентраций и величину температуры на начальной стадии процесса. Средние составы покрытия с учетом и без учета перекрестных явлений на разных стадиях процесса и для различных соединений могут различаться. Например, для тех же скоростей ионов, что и на рис. 2, при  $t = 600$  с (табл. 5) толщина покрытия сравнима с толщиной диффузионной зоны. К этому моменту времени в составе покрытия достаточно много свободного железа ( $\langle C_3 \rangle = 1 - \langle C_1 \rangle - \langle C_2 \rangle - \langle C_4 \rangle - \langle C_5 \rangle$ ). Поскольку диффузии

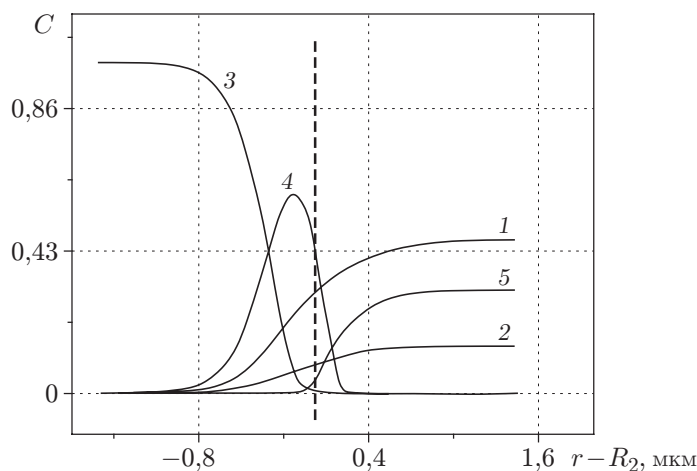


Рис. 4. Распределения концентраций с учетом перекрестных диффузионных потоков при  $t = 2380$  с,  $y_1 = 0,6$ ,  $y_2 = 0,5$ ,  $V_1 = 50$  м/с,  $V_2 = 50$  м/с:  
 1 — Cr, 2 — C, 3 — Fe, 4 — FeC, 5 —  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ; штриховая линия — граница раздела подложки (слева) и покрытия (справа)

Таблица 5

Среднеинтегральные концентрации чистых элементов  
и химических соединений при  $t = 600$  с

Модель	Cr	C	FeC	$\text{Cr}_3\text{C}_2$
Без учета перекрестных потоков	0,24	0,091	0,11	0,075
C учетом перекрестных потоков	0,30	0,153	0,22	0,087
C учетом термодиффузии	0,33	0,154	0,23	0,089

железа препятствует слой продуктов, с ростом покрытия средняя концентрация железа в нем значительно уменьшается. Как показывают расчеты, в любом случае температура изменяется монотонно. Начиная с момента времени  $t = 10 \div 30$  с градиент температуры практически равен нулю.

Более значительное влияние термодиффузии и диффузионной теплопроводности следует ожидать при осаждении карбидных и нитридных покрытий на подложки из полимеров или керамики, обладающих низкой теплопроводностью. Так, при уменьшении на порядок теплопроводности подложки эффективные парциальные диффузионные коэффициенты сравнимы по абсолютной величине, коэффициенты диффузионной теплопроводности увеличиваются на порядок. Так как коэффициенты переноса зависят от состава образца, их значения на разных его участках различны.

Расчеты показывают, что наиболее существенное влияние на состав покрытия оказывает перенос массы вследствие наличия градиента напряжений в диффузионной зоне. Учет связанности приводит к значительному увеличению концентрации углерода в растущем покрытии и, следовательно, к увеличению концентрации карбида хрома. Так как на “диффузию” железа напряжения оказывают противоположное влияние, в переходном слое со стороны покрытия увеличивается концентрация карбида железа. Влияние связанности на состав покрытия показано в табл. 6, где приведены концентрации элементов и соединений в некоторых точках образца.

**Заключение.** Проведено теоретическое исследование взаимовлияния процессов диффузии, теплопроводности и деформирования при ионно-плазменном осаждении покрытия на подложку цилиндрической формы. Показано, что вследствие наличия перекрестных

Таблица 6

Состав покрытия в момент времени  $t = 1200$  с

$r \cdot 10^2, \text{ м}$	Cr		C		Fe		Cr <sub>2</sub> C <sub>3</sub>		FeC	
	ПМ	СМ	ПМ	СМ	ПМ	СМ	ПМ	СМ	ПМ	СМ
2,000 04	0,440	0,44	0,123	0,172	0,002	0	0,28	0,388	0,23	0
2,000 08	0,441	0,49	0,124	0,174	0,001	0	0,31	0,336	0,12	0

Примечание. ПМ — простейшая модель, СМ — связанная модель.

диффузионных потоков, а также термодиффузии уменьшается ширина переходной зоны, что предсказывается на основе простейшей модели. Установлено, что учет напряжений в системе покрытие — подложка, возникающих в процессе осаждения, приводит к изменению эффективных коэффициентов переноса и оказывает существенное влияние на состав покрытия. Влияние технологических параметров на состав покрытия неоднозначно, поэтому он не может быть предсказан только по результатам термодинамических расчетов. Предложенная модель (и ее численная реализация) позволяет прогнозировать химический состав осаждаемого покрытия и переходных слоев. Модель может быть модифицирована для более полной реакционной схемы и иных комбинаций материала подложки и осаждаемых элементов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кононов Д. М., Жданов А. В., Королев А. Н. Изучение свойств наноструктурированных PVD-покрытий на основе углерода // *Соврем. пробл. науки и образования*. 2011. № 6. [Электрон. ресурс]. Режим доступа: [www.science-education.ru/100-r5252](http://www.science-education.ru/100-r5252).
2. Блинков И. В., Аникин В. Н., Кратохвил Р. В. и др. Получение и свойства износостойких комбинированных PVD/CVD-покрытий на твердосплавном инструменте // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функцион. покрытия*. 2010. № 1. С. 37–43.
3. Григорьев Д. А., Кукушкин С. А. Механизмы и кинетика начальных стадий роста пленок, выращиваемых методом химического газофазного осаждения // *Журн. техн. физики*. 1998. Т. 68, № 7. С. 111–117.
4. Головин А. А., Солоненко О. П. Нестационарный сопряженный теплообмен и фазовые превращения при высокоэнергетической обработке поверхности. 1. Вычислительный метод и его реализация // *Теплофизика и аэромеханика*. 2007. Т. 14, № 3. С. 413–428.
5. **Воздействие** концентрированных потоков энергии на материалы: Сб. науч. тр. / Под ред. Н. Н. Рыкалина. М.: Наука, 1985.
6. Трушина Д. Б., Гриценко Ю. В. Моделирование роста тонкопленочных покрытий на подложках с исходным рельефом // *Фундам. пробл. радиоэлектрон. приборостроения*. 2010. Т. 10, № 1/2. С. 222–225.
7. Барвинок В. А. Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий. М.: Машиностроение, 1990.
8. Манжиров А. В., Лычев С. А. Математическая теория растущих тел при конечных деформациях // *Докл. АН*. 2012. Т. 443, № 4. С. 438–441.
9. Шанин С. А. Моделирование формирования состава покрытия при осаждении из плазмы: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск, 2012.

10. Шанин С. А., Князева А. Г., Поболь И. Л., Дениженко А. Г. Численное и экспериментальное исследование влияния технологических параметров на фазовый и химический состав карбидного покрытия, растущего в импульсной электродуговой плазме // Хим. физика и мезоскопия. 2012. Т. 14, № 4. С. 525–535.
11. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками. М.: Машиностроение, 1987.
12. Белый А. В. Ионно-лучевая обработка металлов, сплавов и керамических материалов / А. В. Белый, В. А. Кукареко, О. В. Лободаева. Минск: Физ.-техн. ин-т НАН Беларуси, 1998.
13. Князева А. Г., Демидов В. Н. Коэффициенты переноса для трехкомпонентного деформируемого сплава // Вестн. Перм. нац. исслед. политехн. ун-та. Механика. 2011. № 3. С. 84–99.
14. Князева А. Г., Шанин С. А. Модель роста покрытия в условиях магнетронного напыления // Изв. вузов. Физика. 2010. № 1. С. 86–81.
15. Коваленко А. Д. Основы термоупругости. Киев: Наук. думка, 1970.
16. Кудинов В. А. Аналитические решения задач теплопереноса и термоупругости для многослойных конструкций / В. А. Кудинов, Э. М. Карташов, В. В. Калашников. М.: Высш. шк., 2005.
17. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975.
18. Справочник физических величин / Под ред. Г. А. Рябина. СПб.: Союз, 2001.
19. Верятин У. Д. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справ. / У. Д. Верятин, В. П. Маширев и др.; Под ред. А. П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965.
20. Бабичев А. П. Физические величины: Справ. / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др. Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.
21. Springer Materials the Landolt — Bornstein Database. [Электрон. ресурс]. Режим доступа: <http://www.springermaterials.com>.

*Поступила в редакцию 28/II 2013 г.,  
в окончательном варианте — 16/V 2013 г.*

---