

## ГЕНЕРАТОР ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

*Ю.А. Сысоев, И.В. Сердюк\*, А.В. Долманов\*, Д.В. Ковтеба\**

*Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского  
«Харьковский авиационный институт», Харьков, Украина;*

*\*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
Харьков, Украина*

Предложен метод создания газовых смесей, предназначенных для получения покрытий сложного состава в ионно-плазменных установках. Особенностью метода является предварительная циклическая продувка смесительной камеры для создания в ней атмосферы, состоящей не менее чем на 99,9% из одного компонента смеси. В дальнейшем по заданному процентному соотношению газов в смеси осуществляется последовательная подача газовых компонентов до соответствующих парциальных давлений. На основе метода был разработан промышленно применимый генератор газовых смесей (для случая трех газов). Генератор газовых смесей характеризуют высокие производительность создания газовых смесей и точность соотношения компонентов в смеси (погрешность по каждому компоненту не превышает 0,1%). Применение разработанного генератора газовых смесей в процессах ионно-плазменной обработки обеспечит получение покрытий с высокими эксплуатационными свойствами.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования и опыт эксплуатации покрытий, полученных ионно-плазменными методами, показывают, что наиболее высокими характеристиками обладают покрытия, имеющие сложный состав. Для получения покрытий сложного состава в рабочем объеме установки необходимо наличие как минимум двух реакционных газов (например,  $C_2H_2$  и N) с заданным парциальным давлением каждого из них. Кроме того, на практике в реакционные газовые смеси часто добавляют аргон, улучшающий процесс осаждения покрытий, а также повышающий микротвердость покрытий [1].

Известны публикации [2–5], в которых для получения покрытий и обработки поверхности используют газовые смеси. Их применение позволяет получать покрытия с уникальными свойствами, причем наиболее высокие характеристики покрытий обеспечиваются при определенных пропорциях газов в смеси. Для широкого внедрения процессов получения таких покрытий необходимо наличие устройств – генераторов газовых смесей (ГГС), работающих в составе ионно-плазменных установок. Разработка достаточно простых, промышленно применимых ГГС является актуальной задачей.

Первые разработки оборудования для создания смесей газов с целью их применения в ионно-плазменных процессах относятся к началу 90-х годов прошлого века [6, 7]. Уже тогда наметился различный подход к принципам получения газовых смесей заданного состава. Первый (динамический) метод основывался на способе создания смеси путем поддержания закритического перепада давления на калиброванных соплах [6], второй – на создании смеси в предварительно откачанной смесительной камере путем последовательной подачи в нее порций газов [7]. Обоим методам присущи как достоинства, так и недостатки.

Устройства, работающие на принципе поддержания закритического перепада давлений на калиброванных соплах, когда в узком сечении сопла устанавливается критическая скорость, равная местной скорости звука, не лишены ряда существенных недостатков. К основным их недостаткам относятся: сравнительно низкая точность обеспечения заданного процентного соотношения компонентов в смеси (погрешность на уровне и выше 1%) и использование калиброванных сопел, массовый расход газа через которые зависит от его коэффициента Пуансона. Основным достоинством таких газосмесителей является получение смеси заданного состава в любой момент времени без затрат времени на предварительную подготовку.

В основу смешивания газов путем последовательной подачи их порций в предварительно откачанную смесительную камеру (статический метод) был положен принцип, применяющийся при выращивании эпитаксиальных пленок [8, 9]. Разработанный в [10] метод характеризуется высокой точностью соотношения газов в смеси. Для обеспечения такой точности необходимо равенство давлений исходных газов и равенство объемов подаваемых в смесительную камеру доз. Кроме того, высокая точность газосмешения обеспечивается только при определенной временной последовательности подачи доз составляющих газов. Эти требования были выполнены при разработке ГГС, обеспечивающего точность соотношения газов в смеси с погрешностью менее 0,1% по каждому компоненту. Основными недостатками, сдерживающими промышленное применение такого ГГС, являются его достаточно высокие сложность изготовления и затраты времени на приготовление смеси газов.

Метод создания газовых смесей подачей порций газов получил дальнейшее развитие. В модифицированном способе создание парциальных давлений компонентов осуществляется подачей порций газов в смесительную камеру с проверкой перед каждой

подаваемой порцией условия достижения требуемого парциального давления данного газа с заданным допуском. Способ обеспечивает создание смесей с высокой задаваемой точностью соотношения газов в смеси (погрешность 0,1% и менее), однако его реализация на практике достаточно сложна. Так, в состав устройства, работающего на данном принципе, должны входить блок стабилизации входного давления и узел дозирования по каждому газу.

На практике часто применяют способ получения смеси газов, заключающийся в последовательном напуске в рабочий баллон нескольких газов из отдельных баллонов с высоким давлением [11]. Процентное содержание компонента ( $m_A$  либо  $m_B$ ) в смеси из двух газов при приготовлении ее данным методом определяют из выражения

$$m_A = \frac{P_A}{P_A + P_B} 100\%, \quad (1)$$

где  $p_A$  – парциальное давление газа А в баллоне со смесью;  $p_B$  – парциальное давление газа Б в баллоне со смесью газов.

Рассмотренный метод получения газовых смесей широко применяется в лабораторной практике, при этом состав полученной смеси часто контролируется с помощью газовых хроматографов [11]. В производстве данный метод малоприменим вследствие низкой оперативности приготовления смеси газов и сравнительно невысокой точности соотношения компонентов в смеси.

К сожалению, в большинстве известных работ не приводится описание оборудования для получения смесей газов, не для всех технологических процессов даются парциальные давления компонентов в смеси и не говорится о точности их процентного соотношения. Вместе с тем, для широкого применения газовых смесей в ионно-плазменных технологиях получения покрытий сложного состава необходимо наличие ГГС, работающих в составе установок. Такие ГГС должны обеспечивать создание многокомпонентных смесей газов с заданным соотношением компонентов, необходимой производительностью и возможностью достаточно оперативного изменения состава смеси.

Целью настоящей работы являются разработка метода формирования многокомпонентных смесей газов, сочетающего высокие производительность и точность соотношения компонентов в смеси, и создание на его основе достаточно простого, промышленно применимого ГГС.

## 1. МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

Для достижения поставленной цели и упрощения процесса создания газовой смеси был разработан новый метод получения многокомпонентных смесей газов. Предложенный метод реализуется в два этапа. На первом осуществляется предварительная циклическая продувка смесительной камеры одним из газов, входящим в состав смеси. На втором этапе происходит непосредственное создание смеси путем последовательной подачи газов в смеситель-

ную камеру до парциальных давлений, соответствующих заданному процентному содержанию их в смеси. Основными преимуществами данного метода являются: отсутствие необходимости обеспечения равенства входного давления газов и их дозирования порциями равного объема.

Предварительная циклическая продувка смесительной камеры одним из газов, входящих в смесь, создает в ней атмосферу, состоящую из этого газа. Продувка заключается в подаче до определенного давления в смесительную камеру газа, а затем в сбросе содержимого камеры в окружающую атмосферу. Количество циклов продувки и создаваемое при этом давление в камере определяют остаточное процентное содержание газа в ней. Для примера, в табл. 1 показано содержание азота, а в табл. 2 – содержание в смесительной камере газа, не входящего в состав атмосферы, после каждого цикла продувки. Как видно из приведенных данных, даже отсутствие газа в исходной атмосфере уже после 5-го цикла продувки обеспечивает его содержание в смесительной камере на уровне 99,97%.

Таблица 1  
Содержание азота в смесительной камере после очередной ее продувки

Цикл продувки (подача N <sub>2</sub> до 5 атм – сброс давления)	Состав атмосферы в смесительной камере, %		
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Остальные газы
Исходная атмосфера	78,08	20,95	0,97
1	95,62	4,19	0,19
2	99,12	0,84	0,04
3	99,82	0,17	0,01
4	99,965	0,035	0

Таблица 2  
Содержание газа X, не входящего в состав атмосферы, в смесительной камере после очередной ее продувки

Цикл продувки (подача газа X до 5 атм – сброс давления)	Состав атмосферы в смесительной камере, %			
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Остальные газы	X
Исходная атмосфера	78,08	20,95	0,97	0
1	15,62	4,19	0,19	80,00
2	3,12	0,84	0,04	96,00
3	0,62	0,17	0,01	99,20
4	0,124	0,034	0	99,842
5	0,03	0	0	99,97

Для процесса продувки следует выбирать газ исходя из процентного содержания его в создаваемой смеси, поскольку его начальное содержание в смесительной камере имеет атмосферное давление. Необходимо отметить, что колебания атмосферного

давления в данном случае не влияют на точность содержания этого газа в смеси, поскольку в дальнейшем его парциальное давление устанавливается на заданном уровне. Выбор газа для продувки следует делать исходя также из его стоимости, поскольку при четырех циклах продувки происходит потеря ~ 2,67%, а при пяти ~ 3,33% начального содержимого стандартного 40-литрового газового баллона высокого давления ( $p_{нач} = 150$  атм).

Непроизводительные потери газа являются недостатком данного метода. Однако его преимущества – отсутствие предварительной откачки смесительной камеры (отпадает необходимость в форвакуумном насосе), связанных с этим затрат электроэнергии и необходимости контроля остаточного давления, компенсируют основной недостаток метода. Достоинством использования продувки является также сокращение общего времени приготовления смеси газов. Это связано с тем, что время одного цикла продувки не превышает 10 с (при объеме камеры, равном 10 л, и нагнетаемом давлении 5 атм), поэтому общее время продувки намного меньше времени откачки камеры объемом 10 л, к тому же в смесительной камере при этом создается атмосферное давление одного из компонентов смеси, что дополнительно повышает производительность метода.

По завершении продувки в предложенном методе идет создание смеси последовательной подачей газов до создания ими в смесительной камере парциальных давлений ( $p_A, p_B, p_C$ ), определяемых заданным процентным составом газовой смеси в соответствии с законом Дальтона:

$$p_A + p_B + \dots + p_N = p_{СК}, \quad (2)$$

где  $p_{СК}$  – давление в смесительной камере после окончания приготовления смеси газов.

Достоинством такого подхода является возможность использования одного датчика давления, а не трех основных (как в [10]), что снимает потребность в калибровке. Сам датчик давления при этом может быть взят высокой точности (с основной погрешностью измерений не более 0,1% от диапазона).

Для точного достижения заданных парциальных давлений газов необходимо в каналах их подачи применять управляемые клапаны, уменьшающие расход газа при приближении к заданному уровню давления. Такое управление можно организовать с помощью ПИД-регулятора. При его настройке особое внимание следует обращать на отсутствие перерегулировки, которая на этапе создания смеси недопустима (в отличие от этапа продувки).

## 2. РАЗРАБОТКА ГГС

Создание газовых смесей из трех газов предложенным методом осуществлялось с помощью разработанного ГГС, блок-схема которого показана на рис. 1. Функционально в ГГС можно выделить механическую и управляющую части, особенности построения и работы которых приведены ниже.

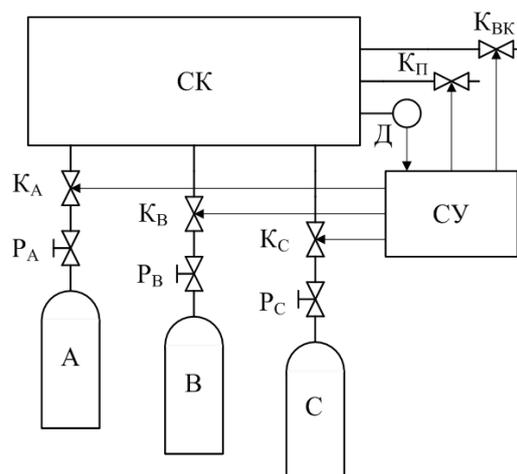


Рис. 1. Блок-схема ГГС: А, В, С – баллоны с газами; СК – смесительная камера; СУ – система управления;  $P_A, P_B, P_C$  – редукторы;  $K_A, K_B, K_C$  – управляемые клапаны;  $K_П$  – клапан продувки;  $K_{ВК}$  – выходной клапан; Д – датчик давления

### 2.1. МЕХАНИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ГГС

Внешний вид механической части ГГС показан на рис. 2.

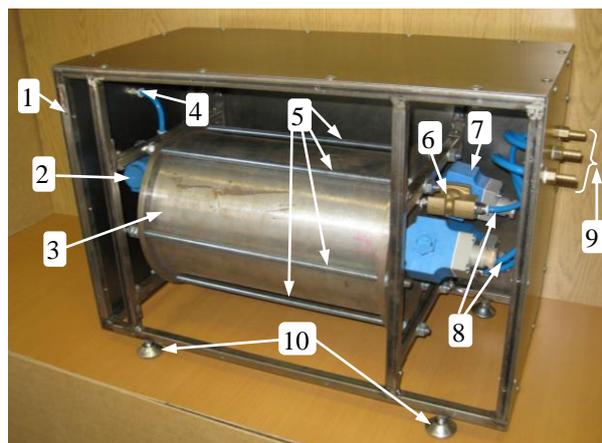


Рис. 2. Механическая часть ГГС: 1 – корпус; 2 – выходной клапан; 3 – смесительная камера; 4 – подключение к выходному штуцеру; 5 – стягивающие шпильки; 6 – пропорциональный клапан EV-260B 6B; 7 – катушка пропорционального клапана ВК024D; 8 – соединительные шланги; 9 – входные штуцеры; 10 – регулируемые ножки

Основные особенности механической части представленного ГГС следующие. Смесительной камерой являлся отрезок бесшовной цельнотянутой трубы, заглушенный через уплотнения с обеих сторон фланцами, объем камеры равнялся 10 л. На одном фланце были смонтированы управляемые клапаны  $K_A, K_B, K_C$  и датчик давления Д, на другом – электрически управляемые клапаны  $K_П$  и  $K_{ВК}$ , имеющие два состояния – «открыт–закрыт». Внутри смесительной камеры был установлен вентилятор (на рис. 1 не показан). В качестве управляемых клапанов  $K_A, K_B, K_C$  использовались пропорциональные электромагнитные клапаны типа EV-260B 6B с ка-

тушкой ВК024D фирмы Danfoss, имеющие расходные характеристики, показанные на рис. 3.

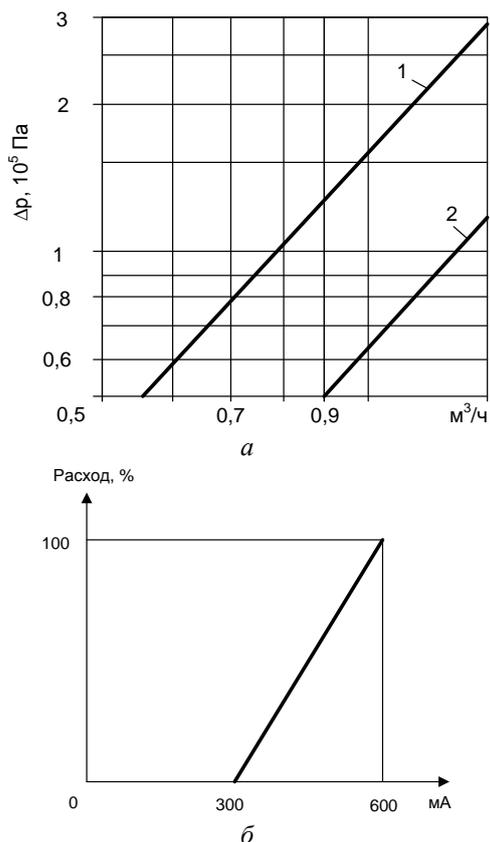


Рис. 3. Зависимость расхода газа через клапан от перепада давлений (а) и тока через катушку управления (б): 1 – клапан EV-260B 6B; 2 – EV-260B 12B

В качестве баллонов со смешиваемыми газами А, В, С использовались стандартные бесшовные цельнотянутые 40-литровые баллоны высокого давления ( $p_{\text{нач}} = 150 \text{ атм}$ ), снабженные газовыми двухступенчатыми редукторами ( $P_A, P_B, P_C$ ), тип которых соответствовал сорту редуцируемого газа.

Для сброса давления в режиме продувки и подачи смеси в технологическую камеру использовались позиционно управляемые электромагнитные клапаны прямого действия типа EV210A фирмы Danfoss (клапаны  $K_{II}$  и  $K_{BK}$  на рис.1). Повышение точности датчика давления Д типа 40РС фирмы Honeywell (основная погрешность по паспорту  $\pm 0,2\%$ ) до класса 0,1 достигалось его предварительной индивидуальной градуировкой на испытательном стенде калибратором давления Метран 517 классом точности 0,01.

## 2.2. СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ГГС

Работа ГГС осуществляется системой управления (рис. 4) с помощью пульта (рис. 5), смонтированного на верхней панели ГГС.



Рис. 4. Основные платы системы управления ГГС



Рис. 5. Пульт системы управления ГГС

Работа системы управления в режиме подготовки газовой смеси выполняется по алгоритму, показанному на рис. 6.

Для реализации алгоритма были разработаны подпрограммы:

- обработки сигналов клавиатуры при задании процентного содержания газов в смеси;
- вычисления парциальных давлений газов;
- вычисления очередности подачи газов в смесительную камеру по содержанию их в смеси от максимального к минимальному и определения газа с максимальным содержанием как продувочного;
- продувки смесительной камеры;
- создания парциальных давлений газов в смесительной камере в установленной очередности.

Процесс создания смеси газов по алгоритму (см. рис. 6) состоит из последовательных этапов, что позволило в схмотехническом решении СУ использовать один ПИД-регулятор (с автоматически изменяемыми коэффициентами на каждом этапе).



Рис. 6. Алгоритм работы системы управления

После завершения приготовления смеси газов ее отбор в технологическую камеру установки происходит через открытый клапан  $K_{BK}$  (см. рис. 1). Регулирование расхода осуществляется системой автоматической подачи газа установки ионно-плазменного напыления. При продолжительном времени между отборами смеси предусмотрено ее перемешивание вентилятором, установленным в смесительной камере.

ГГС, разработанный на основе предложенного метода, позволяет создавать смесь из трех газов с возможностью изменения содержания каждого газа в диапазоне 0...100%, с шагом задания содержания компонента 0,1% и погрешностью не более 0,1% по каждому газу. Его характеризует простота конструкции, меньшая стоимость изготовления (отсутствие форвакуумного насоса) и малое время приготовления смеси газов (не более 3 мин в камере объемом 10 л), что выгодно отличает его от предыдущих модификаций ГГС, работающих на иных принципах создания смесей газов.

В настоящее время созданный ГГС успешно проходит испытания в лаборатории разработки и исследования интенсивных ионно-плазменных технологий ННЦ ХФТИ.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан метод создания газовых смесей с предварительной циклической продувкой смесительной камеры, обеспечивающий высокую точность содержания компонентов в смеси и производительность.

2. На основе предложенного метода разработан ГГС, предназначенный для работы в составе ионно-плазменной установки. Заложенные в конструкцию ГГС технические решения обеспечивают подготовку смесей из трех газов с возможностью изменения содержания каждого газа в диапазоне 0...100%, с шагом задания содержания компонента 0,1% и погрешностью не более 0,1% по каждому газу. От предыдущих модификаций ГГС, работающих на

иных принципах создания смесей, его отличает простота конструкции, меньшая стоимость изготовления (отсутствие форвакуумного насоса) и малое время приготовления смеси газов (не более 3 мин в камере объемом 10 л).

3. Первые результаты эксплуатации разработанного ГГС в лаборатории разработки и исследования интенсивных ионно-плазменных технологий ННЦ ХФТИ подтверждают его технические характеристики.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. В.А. Белоус, Ю.А. Заднепровский, Н.С. Ломин, О.В. Соболев. Роль аргона в газовой смеси с азотом при получении нитридных конденсатов системы Ti-Si-N в вакуумно-дуговых процессах осаждения // *ЖТФ*. 2013, т. 83, в. 7, с. 69-76.

2. L. Suzuki. Tribological performance of a sputtered MoS<sub>2</sub> film in air, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O environments at pressures from 10<sup>-5</sup> Pa to 10<sup>5</sup> Pa // *J. of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers*. 2001, v. 57, N 1, p. 23-29.

3. R. Collier, P. Torri, M.A. Baker, R. Gilmore, W. Gissler. The deposition of low-friction TiN-MoS<sub>x</sub> hard coatings by a combined arc evaporation and magnetron sputter process // *Surface and Coatings Technology*. 1999, v. 120-121, p. 453-457.

4. L.A. Dobrzanski, M. Adamiak. Structure and properties of the TiN and Ti(C, N) coatings deposited in the PVD process on the high-speed steels // *J. of Materials Processing Technology*. 2003, v. 133, p. 50-62.

5. M.J. Frenklash. The role of hydrogen in vapor deposition of diamond // *J. Appl. Phys.* 1989, v. 65, N 12, p. 5142-5149.

6. С.М. Бугров, Д.К. Симоновский, П.Г. Биндер, М.Н. Ковалев. Устройство динамического смешения газов // *Современное электротермическое оборудование для поверхностного упрочнения деталей машин и инструментов*: Тез. докл. симп. М.: «Информэлектро», 1990, с. 20-21.

7. Ю.А. Сысоев, А.В. Козаченко, А.А. Севенко. Получение газовых смесей с заданным соотношением компонентов // *Новые технологии в машиностроении*: Матер. Междунар. конференции, Рыбачье 20-23 сентября 1992, с. 59-62.

8. W. van Sark, J. Hogenkamp, J. van Suchtelen, L. Giling. Computer automation of the Pulse Reactor, a pulse operated low-pressure metal organic vapor phase epitaxy machine // *Rev. Sci. Instrum.* 1990, v. 61, N 1, p. 146-157.

9. Patent DK 8 702 096, 1988.

10. Пат. №85625 Україна, МПК B01F3/00. *Спосіб підготовки суміші газів для технологічних установок заданого відсоткового складу і пристрій для його реалізації* / Сисоев Ю.О., Костюк Г.І., Евко Ю.С., Сисоев А.Ю. №а 2007 05543; заявл. 21.05.2007; надрук. 10.02.2009. Бюл. №3.

11. А.К. Вершина. Комбинированная плазменно-вакуумная обработка дереворежущего инструмента // *Электронная обработка материалов*. 2009, №3, с. 86-91.

Статья поступила в редакцию 17.02.2017 г.

## ГЕНЕРАТОР ГАЗОВИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ ІОННО-ПЛАЗМОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

*Ю.О. Сисоєв, І.В. Сердюк, А.В. Долманов, Д.В. Ковтеба*

Запропоновано метод створення газових сумішей, призначених для отримання покриттів багатокомпонентного складу в іонно-плазмових установках. Особливістю методу є попереднє циклічне продування камери змішувача для створення в ній атмосфери, що складається не менше ніж на 99,9% з одного компонента суміші. Надалі за заданим процентним співвідношенням газів у суміші здійснюється послідовна подача газових компонентів до відповідних парціальних тисків. На основі методу був розроблений генератор газових сумішей (для випадку трьох газів), який можна промислово застосовувати. Генератор газових сумішей характеризують високі продуктивність створення газових сумішей і точність співвідношення компонентів у суміші (похибка з кожного компонента не перевищує 0,1%). Застосування розробленого генератора газових сумішей в процесах іонно-плазмової обробки забезпечить отримання покриттів з оптимальними властивостями.

## THE GAS MIXTURES GENERATOR FOR ION-PLASMA TECHNOLOGIES

*Yu.A. Sysoiev, I.V. Serdyuk, A.V. Dolomanov, D.V. Kovteba*

Method of the gas mixes composing intended the producing complex composition coatings for ion-plasma systems is proposed. The method is based on creating certain values of gaseous components partial pressure in the mixing chamber. Preliminary cyclic blowing of the mixing chamber for the atmosphere including not less than 99.9% of one component mixture is the peculiarity of the method. Henceforth according to the percentage of gases in a mixture consistent supply of gas components is provided up to respective partial pressures. For the gas mixtures generator that implements the proposed method hardware and software were developed. Gas mixtures generator is characterized by precision gas mixtures high productivity and accuracy of the components ratio in the mixture (error of each component does not exceed 0.1%).