Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты). 2018 Том 20 № 1 с. 69–79
ISSN: 1994-6309 (print) / 2541-819X (online)
DOI: 10.17212/1994-6309-2018-20.1-69-79

Обработка металлов
(технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov

# Модель формирования состава многослойного покрытия при осаждении из плазмы

*Сергей Шанин* [a, *], *Егор Ефременков* [b]

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, г. Томск, 634050, Россия

[a] http://orcid.org/0000-0002-9563-2830, shanin_s@mail.ru, [b] http://orcid.org/0000-0001-6617-9152, ephrea@mail.ru

**ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ**

УДК 621.793.1:621.359:533.9:519.876

*История статьи*:
Поступила: 06 декабря 2017
Рецензирование: 23 декабря 2017
Принята к печати: 15 февраля 2018
Доступно онлайн: 15 марта 2018

*Ключевые слова*:
Плазменное напыление
Осаждение покрытия
Перекрестные эффекты
Связанная модель

*Финансирование*:
Работа выполнена в рамках программы повышения конкурентоспособности ТПУ среди ведущих мировых исследовательских центров.

**АННОТАЦИЯ**

Современная техника эксплуатируется, как правило, в условиях высоких механических нагрузок и повышенных температур, что, в свою очередь, приводит к необходимости создания новых материалов, имеющих повышенные физико-механические свойства. Для повышения эксплуатационных свойств деталей машин все большее распространение получают методы магнетронного и вакуумно-дугового нанесения покрытий из тугоплавких материалов. Математическое моделирование является хорошей альтернативой подробных экспериментальных исследований, позволяющих изучить отдельные явления на разных стадиях роста покрытия и дать прогноз относительно изменения состава и макроскопических свойств покрытия при варьировании технологических условий. Это, в свою очередь, позволяет оптимизировать технологический процесс. **Цель работы**: определение степени влияния перекрестных эффектов, а также взаимного влияния процессов переноса на формирование состава многослойного покрытия при осаждении из плазмы на подложку. **В работе исследована** связанная математическая модель формирования состава многослойного покрытия при осаждении из плазмы титана, хрома и азота. В модели учитываются влияние градиента напряжений на потоки тепла и масс, термодиффузия и диффузионная теплопроводность. **Методами исследования** являются вычислительные методы. **Результаты и обсуждение.** Теоретически исследовано влияние перекрестных эффектов, а также взаимного влияния процессов переноса в формировании состава многослойного покрытия, осаждаемого из плазмы. Показано, что состав плазмы влияет на эволюцию состава покрытия. Определено, что учет переноса массы и тепла за счет градиента напряжений оказывает ощутимое влияние на состав покрытия. Обнаружено, что для выбранных систем термодиффузия и диффузионная теплопроводность оказывают влияние на распределение концентраций только на начальной стадии процесса осаждения покрытия.

**Для цитирования:** *Шанин С.А., Ефременков Е.А.* Модель формирования состава многослойного покрытия при осаждении из плазмы // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2018. – Т. 20, № 1. – С. 69–79. – doi: 10.17212/1994-6309-2018-20.1-69-79.

## Введение

Современная техника эксплуатируется, как правило, в условиях высоких механических нагрузок и повышенных температур [1, 2], что приводит к необходимости создания новых материалов, имеющих повышенные физико-механические свойства. Кроме того, новые материалы востребованы в различных передаточных механизмах [3], где кроме увеличения прочности очень важным является вопрос повышения антифрикционных свойств. Наиболее перспективными материалами для нанесения покрытий служат тугоплавкие химические соединения типа нитридов, оксидов, карбидов [4–6]. Повышенная коррозионная стойкость, твердость, износостойкость, делают использование этих соединений в современном материаловедении актуальным. Эксплуатационные характеристики материалов, такие как усталостная прочность, износо- и коррозионная стойкость и другие, зависят от физико-механических свойств поверхностного слоя. Для увеличения ресурса работы изделий достаточно поверхностного модифицирования материала за счет нанесения покрытия

***Адрес для переписки**
*Шанин Сергей Александрович*, к.ф.-м.н., доцент
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
пр. Ленина, 30,
634050, г. Томск, Россия
**Тел.:** 8 (983) 230-20-99, **e-mail:** shanin_s@mail.ru

на основе соединений тугоплавких металлов. Такие покрытия широко применяются в современной технике. Особое место в поверхностной модификации детали занимают многослойные покрытия. Использование многослойных покрытий из антифрикционных и износостойких материалов связано с возможностью получения композитных структур, обладающих высокими антифрикционными свойствами при сохранении на необходимом уровне износостойкости и прочностных свойств [7, 8]. Метод ионно-плазменного напыления является одним из перспективных способов, позволяющих наносить широкий спектр многослойных покрытий. В настоящее время активно ведется работа по изучению структур и свойств покрытий, полученных методом ионно-плазменного осаждения [9–11].

Математическое моделирование является хорошей альтернативой подробных экспериментальных исследований, которые позволяют изучить отдельные явления на разных стадиях роста покрытия и дать прогноз относительно изменения состава и макроскопических свойств покрытия при варьировании технологических условий, что дает возможность оптимизировать технологический процесс.

Теоретические работы в этой области, как правило, описывают отдельные стадии процесса осаждения покрытий [12], сводят связанные явления к термическому [13, 14] или диффузионному [15] описанию процесса, напряжениям в окрестности отдельно взятых зародышей и т. д. Довольно редко встречаются связанные модели роста покрытий. Модели, оценивающие напряжения в диффузионной зоне по распределениям температуры и концентрации, полученных в рамках несвязанных моделей, не решают проблемы. В моделях механики растущих тел [16–17] не берутся во внимание химические и физические процессы, которые являются причиной возникновения остаточных напряжений, а также необратимых деформаций. В этой связи построение связанной модели, учитывающей совместно протекающие процессы деформирования, массопереноса, теплопереноса и кинетических явлений, представляется актуальной задачей.

Основной целью настоящей работы является определение степени влияния перекрестных эффектов, а также взаимного влияния процессов переноса на формирование состава многослойного покрытия при осаждении из плазмы на подложку.

## Методика исследований

Математическая модель формирования состава покрытия разделена на две подзадачи. Первая подзадача – теплодиффузионная, которая с учетом перекрестных эффектов, таких как диффузионная теплопроводность и термодиффузия, описывает процесс нанесения покрытия, диффузию осаждаемых химических элементов, формирование химических соединений. Вторая подзадача – механическая, служит для описания в процессе осаждения покрытия напряженно-деформированного состояния образца. Эти подзадачи взаимосвязаны, поскольку учитываются напряжения, зависящие от изменения состава и температуры, а также влияния напряжений на процессы переноса. Модель учитывает также то, что в процессе нанесения многослойных покрытий изменяется состав плазмы в соответствии с условиями эксперимента.

Образец изготовлен из железа и представляет собой цилиндр (с внутренним и внешним радиусами $R_1$ и $R_2$), который в процессе осаждения покрытия вращается с постоянной угловой скоростью вокруг своей оси. На его поверхности растет покрытие за счет осаждения хрома (Cr), азота (N) и титана (Ti), находящихся в окружающей плазме. Многослойность покрытия достигается за счет того, что тугоплавкие металлы поступают в плазму не одновременно, а поочередно (рис. 1).

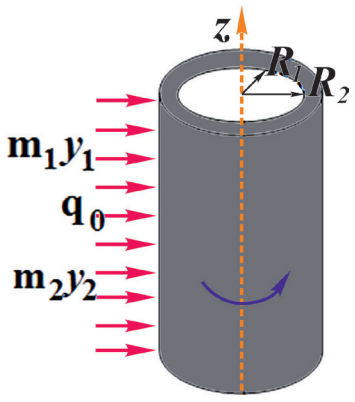



*Рис. 1.* Иллюстрация к постановке задачи

*Fig. 1.* Illustration to the problem statement

В растущем покрытии возможны образования химических соединений: нитридов хрома, железа и титана. Остановимся на трех химических реакциях: $4Fe + N_2 \rightarrow 2Fe_2N$; $Cr + 0.5N_2 \rightarrow CrN$; $Ti + 0.5N_2 \rightarrow TiN$.

Поскольку хром и титан поступают в плазму поочередно, то осаждаться на подложку одновременно могут только три элемента (Me – тугоплавкий металл, N – азот и Fe – основа), которые принимают участие в процессе диффузии, и образовываться два химических соединения, диффузионный перенос которых можно не учитывать. В первом приближении иные химические соединения, которые имеются на диаграммах состояния, не учитываются.

На распределения концентраций осаждаемых элементов и химических соединений в условиях осаждения покрытия оказывают влияние внутренние механические напряжения, возникающие из-за градиентов концентраций и температуры, диффузия и теплопроводность, а также перекрестные эффекты: диффузионная теплопроводность и термодиффузия.

Система уравнений, необходимая для определения состава осаждаемого покрытия, должна включать в себя уравнения теплопроводности, диффузии, неразрывности движения, а также определяющие соотношения (выражения для скоростей реакций, потоков, соотношения, связывающие деформации и напряжения с концентрациями и температурой).

Полагаем, что химические соединения являются неподвижными, а деформации незначительны. Перейдем от уравнений движения к уравнениям равновесия.

Из семи концентраций (четырех чистых веществ и трех химических соединений) независимы только шесть, так как

$$\sum_{k=1}^{7} C_k = 1,$$

где через $C_k$ обозначены массовые концентрации N, Cr, Ti, Fe, $Fe_2N$, CrN, TiN.

С учетом всех допущений получим систему уравнений:

$$\rho C_\sigma \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \mathbf{J}_q + \sum_{i=1}^{3} Q_i^\sigma \varphi_i, \qquad (1)$$

$$\rho \frac{\partial C_k}{\partial t} = -\nabla \mathbf{J}_k + r_k, \; k = 1, 2, 3, \qquad (2)$$

$$\rho \frac{\partial C_k}{\partial t} = r_k, \; k = 5...7, \qquad (3)$$

где $\mathbf{J}_k$ – потоки подвижных компонентов; $\mathbf{J}_q$ – поток тепла; $T$ – температура; $\rho$ – плотность; $Q_i^\sigma$ – тепловыделение в реакции; $r_k$ – источники компонентов в химических реакциях; $t$ – время; $\varphi_i$ – скорости химических реакций; $C_\sigma$ – теплоемкость при постоянстве напряжений.

Соотношения для потоков запишутся в виде

$$\mathbf{J}_1 = -\rho D_{11} \nabla C_1 - \rho D_{12} \nabla C_2 -$$

$$-\rho D_{13} \nabla C_3 - \rho D_1^T \nabla T + B_1 \nabla \sigma_{kk}^e,$$

$$\mathbf{J}_2 = -\rho D_{21} \nabla C_1 - \rho D_{22} \nabla C_2 -$$

$$-\rho D_{23} \nabla C_3 - \rho D_2^T \nabla T + B_2 \nabla \sigma_{kk}^e, \qquad (4)$$

$$\mathbf{J}_3 = -\rho D_{31} \nabla C_1 - \rho D_{32} \nabla C_2 -$$

$$-\rho D_{33} \nabla C_3 - \rho D_3^T \nabla T + B_3 \nabla \sigma_{kk}^e,$$

$$\mathbf{J}_q = -\lambda \nabla T - A_1 \nabla C_1 - A_2 \nabla C_2 - A_3 \nabla C_3 + A_q \nabla \sigma_{kk}^e$$

с двадцатью коэффициентами переноса ($\sigma_{kk}^e = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}$ – первый инвариант тензора упругих напряжений), зависящими от температуры и состава.

Коэффициенты Соре связаны с коэффициентами термодиффузии соотношениями

$$S_{T1} = \frac{D_{T1}}{D_{11}}, \; S_{T2} = \frac{D_{T2}}{D_{22}}, \; S_{T3} = \frac{D_{T3}}{D_{33}}$$

и

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

$$= D_{kk}^0 f_{kj}, \qquad (5)$$

$$g_{jk} = \delta_{jk} + \frac{C_j}{C_k} \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_k},$$

$D_{kj}$ – парциальные диффузионные коэффициенты.

Для изотропного материала феноменологические коэффициенты в уравнении для потока тепла и коэффициенты переноса массы под

действием напряжений определяются соотношением:

$$\frac{D_{kk}^0 m_k C_k}{RT}\left(\alpha_{ij}^k - \alpha_{ij}^n\right) =$$

$$= \frac{D_{kk}^0 m_k C_k}{RT}(\alpha_k - \alpha_n) = B_k C_k,$$

где

$$B_k = \frac{D_{kk}^0 m_k}{RT}(\alpha_k - \alpha_n),$$

$\alpha_k$ – коэффициенты концентрационного расширения.

Поскольку в результате химических превращений при нагреве свойства изменяются, то теплоемкость, плотность, коэффициенты переноса в общем случае являются функциями температуры и состава. В состав покрытия входят химические элементы (Fe, Ti, N, Cr) и их соединения ($Fe_2N$, CrN, TiN), поэтому теплофизические характеристики являются функциями состава:

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

$$\rho(C_i) = \sum_{i=1}^{n} \rho_i C_i.$$

На внутренней поверхности цилиндра отсутствуют потоки масс. Эту поверхность также считаем теплоизолированной. Тогда

$$\mathbf{J}_1\big|_{r=R_1} = 0, \qquad \mathbf{J}_q\big|_{r=R_1} = 0. \tag{6}$$

На границе подложка – растущее покрытие равны потоки массы и химические потенциалы осаждаемых элементов:

$$\mathbf{J}_k^S = \mathbf{J}_k^C, \qquad g_k^S = g_k^C, \tag{7}$$

а также равны потоки тепла и температуры:

$$\mathbf{J}_q^S = \mathbf{J}_q^C, \qquad T^S = T_C, \tag{8}$$

где верхний индекс $C$ – к растущему покрытию; $S$ – относится к подложке.

Условия на растущем покрытии учитывают нагрев за счет потерь кинетической энергии частицами, потери тепла излучением и поступление массы. Например, для потока тепла и потока азота имеем

$$-\mathbf{J}_q = q_0 \frac{d\xi}{dt} - \sigma\varepsilon\left(T^4 - T_w^4\right),$$
$$-\mathbf{J}_1 = m_1 y_1 \frac{d\xi}{dt}, \tag{9}$$

где $q_0 = k\sum_{i=1}^{3} \frac{V_i^2}{2} m_i y_i$; $V_i$ – скорости ионов; $T_w$ – температура стенок вакуумной камеры; $y_i$ – концентрации осаждаемых элементов.

Покрытие растет по закону сохранения импульса:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{\alpha_1 y_1 V_1 + \alpha_2 y_2 V_2 + y_3 V_3}{y_1 + y_2 + y_3}. \tag{10}$$

В реальном процессе осаждения многослойного покрытия скорости и концентрации осаждаемых химических элементов у поверхности подложки в различные моменты времени могут отличаться от заданных. Это может быть связано с различными факторами: неоднородная структура катода, колебание напряжения на установке, примеси в камере и т. д.

Чтобы учесть вероятность появления таких событий, в граничных условиях введены коэффициенты $\alpha_i$, которые представляют собой случайные числа в диапазоне от $m_1$ до $m_2$, меняющиеся каждые $t_k$ секунды:

$$a_i = \text{rand}\,(m_1 \ldots m_2), \; t = t_k. \tag{11}$$

Температура подложки в начальный момент времени равна $T_0$, толщина покрытия равна нулю.

Механическую часть модели можно представить как задачу о механическом равновесии полого цилиндра, свободного от воздействия внешних сил.

Механическая задача представлена в [18] и решалась явным конечноразностным методом. Термодиффузионная часть модели решалась численно при помощи разработанного алгоритма.

Использованные в расчетах физические параметры представлены в табл. 1, при составлении которой использованы данные [19, 20]

Скорости химических реакций зависят от концентраций в соответствии с законом действующих масс, а от температуры – по закону Аррениуса.

Параметры химических реакций, необходимые для расчетов, были определены методами химической термодинамики [21] и представлены в табл. 2.

Таблица 1
Table 1

**Свойства химических веществ и соединений**
**Properties of chemical substances and compounds**

| Параметры | Cr | N | Fe | Ti | TiN | CrN | $Fe_2N$ | Размерность |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| λ | 93,9 | 0,026 | 80,1 | 21,9 | 36,2 | 69,3 | 67,3 | Вт/(м · К) |
| ρ | 7,19 | 0,8 | 7,87 | 4,54 | 4,93 | 5,9 | 6,68 | $\times 10^3$, кг/м$^3$ |
| $C_p$ | 23,3 | 29,1 | 25,14 | 25,1 | 34,23 | 53,4 | 98,45 | Дж/(мол · К) |
| $m$ | 51,9 | 14 | 55,84 | 47,8 | 59,89 | 66 | 125,6 | $\times 10^{-3}$, кг/мол |
| $E$ | 185 | 0,14 | 190 | 232 | 280 | 250 | 217 | ГПа |
| ν | 0,3 | 0,24 | 0,28 | 0,26 | 0,29 | 0,3 | 0,3 | |
| $\alpha_T$ | 3,6 | 2 | 4 | 2,8 | 3,2 | 3,7 | 3,8 | $\times 10^{-6}$, К$^{-1}$ |

Таблица 2
Table 2

**Кинетические параметры реакций**
**Kinetic parameters of reactions**

| Образующееся химическое соединение | Энергия активации | Пред-экспонент | Теплота реакции, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| $Fe_2N$ | $2 \cdot 10^5$ | $1{,}2 \cdot 10^{11}$ | –51,8 |
| CrN | $1{,}7 \cdot 10^5$ | $2 \cdot 10^4$ | 85,43 |
| TiN | 21406 | $2{,}46 \cdot 10^{14}$ | 11,64 |

## Результаты и их обсуждение

В расчетах определяются распределения концентраций элементов и химических соединений в последовательные моменты времени, рассчитывается температура, а также напряжения и деформации для разных вариантов модели. Условия в плазме варьируются.

Распределения концентраций в прилегающей части подложки и в покрытии в различные моменты времени показаны на рис. 2, *а–е*. Поскольку покрытие и подложка имеют высокую теплопроводность и размер подложки незначителен (толщина подложки 2 мм), то температура быстро выравнивается и изменяется только со временем.

В начальной стадии процесса осаждения в плазме присутствует хром, вследствие чего в покрытии формируется нитрид хрома ($t$ < 1200 с). По мере проникания железа в покрытие посредством диффузии начинается образование нитрида железа, что приводит к уменьшению скорости образования нитрида хрома. Пока покрытие тонкое, за счет роста температуры ускоряется образование $Fe_2N$. В дальнейшем излучение препятствует росту температуры, кроме того, ионам приходится преодолевать все большее расстояние, и скорость образования $Fe_2N$ замедляется, т. е. непосредственно слой твердого продукта реакции приводит к ее торможению. Во временном интервале $t$ [1200, 2400] состав плазмы меняется, на подложку вместо хрома начинают поступать ионы титана, что приводит к образованию нитрида титана (рис. 2, *б*). Поскольку в этот промежуток времени хром в составе плазмы отсутствует, то его концентрация и, как следствие, концентрация нитрида хрома на этом участке равны нулю (рис. 2 *в*, *г*). Повторная смена плазмы происходит в момент времени ($t$ > 2400 с). Так как азот присутствует в плазме постоянно, то его концентрация все время возрастает.

Распределения напряжений вдоль радиуса при различных концентрациях осаждаемых элементов у поверхности покрытия представлены на рис. 3, *а–в*. Механические напряжения при этом увеличиваются. Поскольку в процессе нанесения покрытия смена осаждаемых тугоплавких металлов осуществлялась два раза, покрытие состоит из трех слоев, отличающихся между собой составом и, как следствие, коэффициентами термического расширения и модулями упругости – угловые и осевые напряжения имеют характерные изгибы (рис. 3, *б*, *в*).

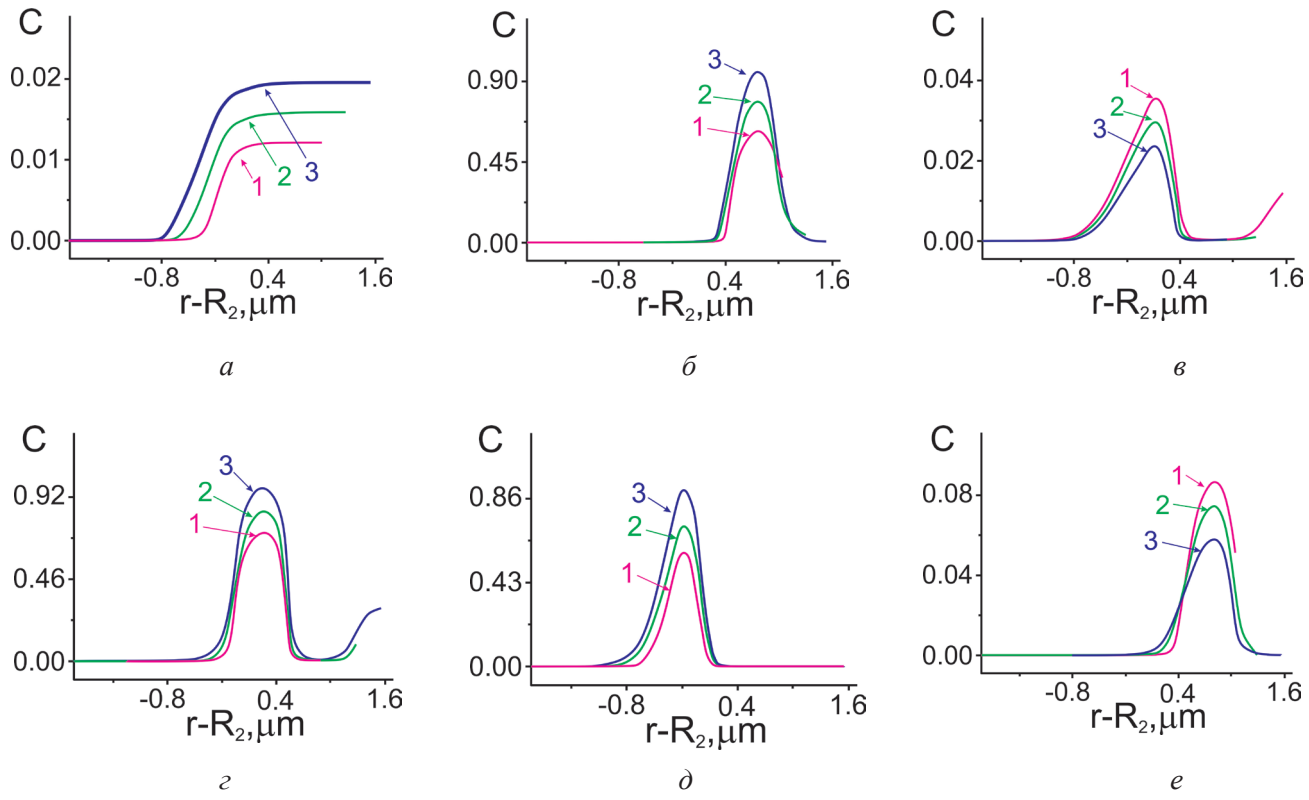



*Рис. 2.* Распределение концентрации: N (*а*), TiN (*б*), Cr(*в*), CrN (*г*), $Fe_2N$ (*д*), Ti (*е*) вдоль радиуса в различные моменты времени:

*1* – $t$ = 1200 с; *2* – $t$ = 2400 с; *3* – $t$ = 2800 с

*Fig. 2.* Distribution of the concentrations of N (*а*), TiN (*б*), Cr(*в*), CrN (*г*), $Fe_2N$(*д*), Ti (*е*) along the radius at different moments of time:

*1* – $t$ = 1200 s; *2* – $t$ = 2400 s; *3* – $t$ = 2800 s

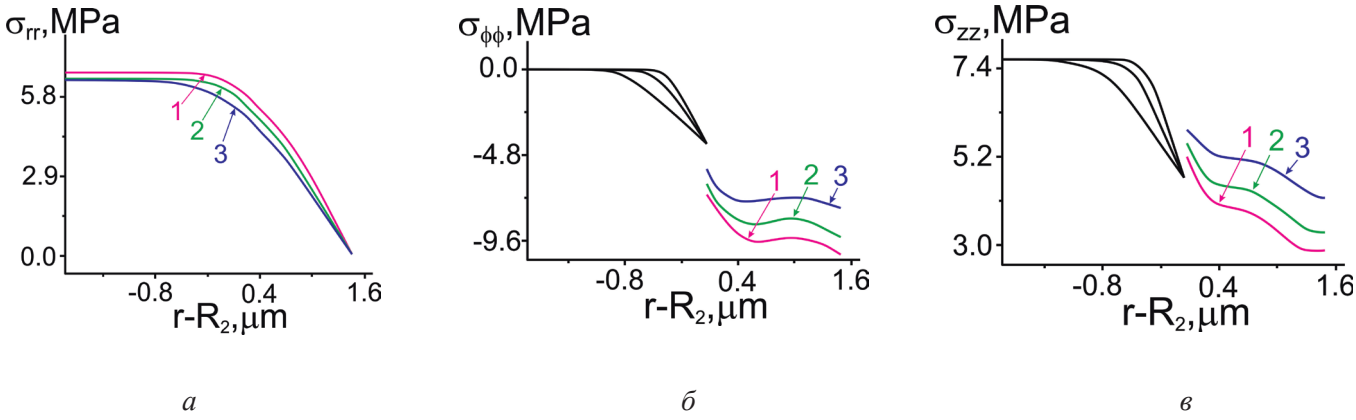



*Рис. 3.* Распределение радиальных (*а*), угловых (*б*), осевых (*в*) напряжений вдоль радиуса в момент времени $t$ = 2800 с при различных составах плазмы:

*1* – $y_1$ = 0,1, $y_2$ = 0,16, $y_3$ = 0,2; *2* – $y_1$ = 0,2, $y_2$ = 0,32, $y_3$ = 0,4; *3* – $y_1$ = 0,3, $y_2$ = 0,48, $y_3$ = 0,6

*Fig. 3.* Distribution of radial (*а*), angular (*б*), axial (*в*) stresses along the radius at the time $t$ = 2800s for different plasma compositions:

*1* – $y_1$ = 0.1, $y_2$ = 0.16, $y_3$ = 0.2; *2* – $y_1$ = 0.2, $y_2$ = 0.32, $y_3$ = 0.4; *3* – $y_1$ = 0.3, $y_2$ = 0.48, $y_3$ = 0.6

Увеличение концентрации ионов хрома и титана приводит к увеличению концентрации химических элементов в покрытии и, как следствие, к увеличению концентрации химических соединений (рис. 4). С неоднородным составом связаны и неоднородные свойства покрытия по его толщине, что на рисунках не показано.

Численное исследование показало, что значения концентраций химических элементов и их соединений, напряжений, а также размеры области образования химических соединений зависят от того, какие явления учитываются. Подробный анализ показал, что учет перекрестных диффузионных потоков приводит к сужению области образования нитрида железа по сравнению с расчетом, где перекрестные потоки не учитываются. Скорость образования нитрида железа уменьшается вследствие того, что проникновению железа в покрытие препятствуют перекрестные диффузионные потоки.

Для выбранных систем градиент температуры незначителен, поскольку основа и покрытие имеют высокую теплопроводность и малые размеры, вследствие чего влияние термодиффузии и диффузионной теплопроводности на температуру и распределение концентраций ощутимо только на начальной стадии процесса осаждения покрытия.

Более значительным будет влияние диффузионной теплопроводности и термодиффузии при осаждении покрытий, в состав которых входят нитриды и карбиды тугоплавких металлов, на полимеры и керамику, поскольку они имеют низкую по сравнению с покрытием теплопроводность.

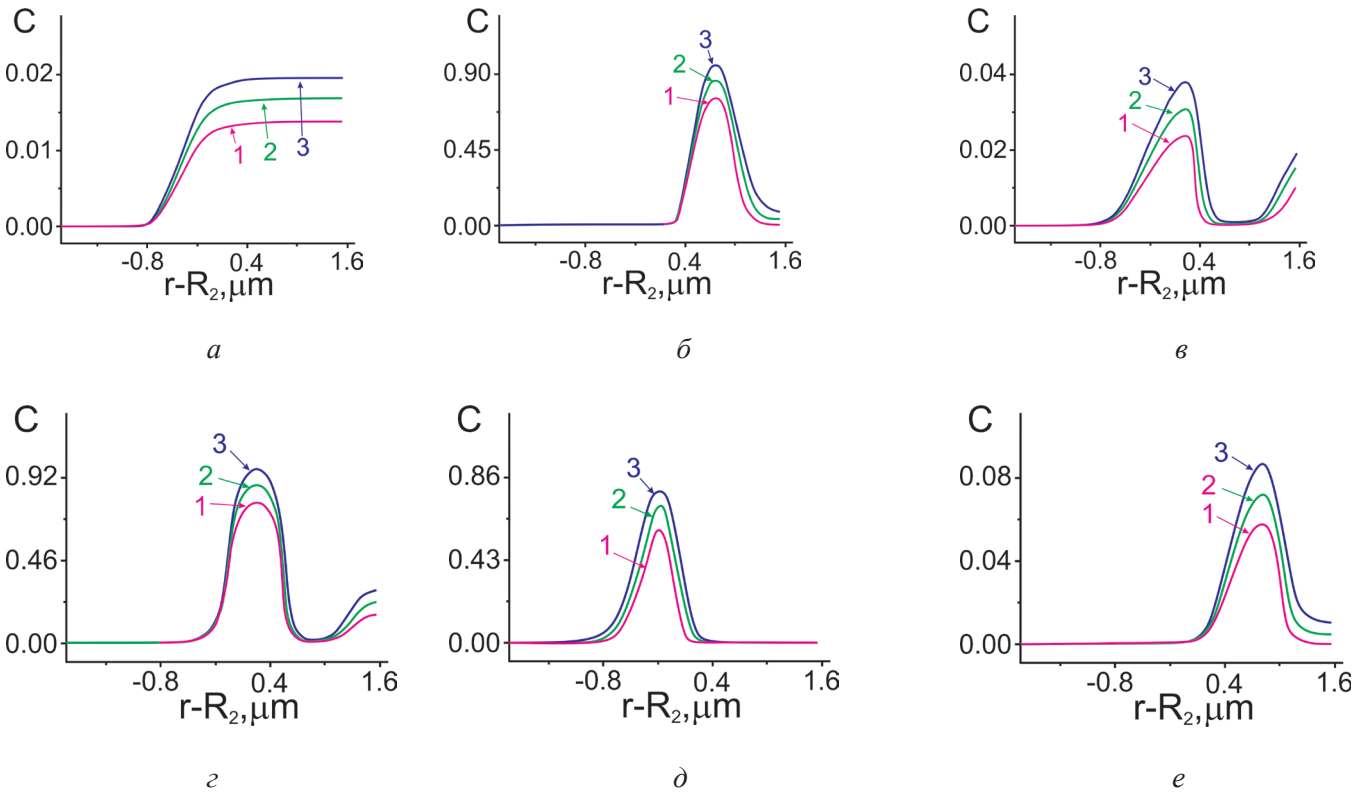



*Рис. 4.* Распределение концентрации: N (*а*), TiN (*б*), Cr(*в*), CrN (*г*), Fe2N (*д*), Ti (*е*) вдоль радиуса в момент времени $t = 2800$ с при различных составах плазмы:

*1* – $y_1 = 0.1, y_2 = 0.16, y_3 = 0.2$; *2* – $y_1 = 0.2, y_2 = 0.32, y_3 = 0.4$; *3* – $y_1 = 0.3, y_2 = 0.48, y_3 = 0.6$

*Fig. 4.* The distribution of the concentrations of N (*a*), TiN (*б*), Cr(*в*), CrN (*г*), Fe2N (*д*), Ti (*е*) along the radius at the moment of time $t = 2800$ s for different plasma compositions:

*1* – $y_1 = 0.1, y_2 = 0.16, y_3 = 0.2$; *2* – $y_1 = 0.2, y_2 = 0.32, y_3 = 0.4$; *3* – $y_1 = 0.3, y_2 = 0.48, y_3 = 0.6$

## Выводы

В работе сформулирована модель роста многослойного покрытия при осаждении из плазмы азота, титана и хрома. Теоретически исследовано влияние перекрестных эффектов, а также взаимного влияния процессов переноса в формировании состава многослойного покрытия, осаждаемого из плазмы. Показано, что состав плазмы влияет на эволюцию состава покрытия. Определено, что учет переноса массы и тепла за счет градиента напряжений оказывает ощутимое влияние на состав покрытия.

Обнаружено, что для выбранных систем термодиффузия и диффузионная теплопроводность оказывают влияние на распределение концентраций только на начальной стадии процесса осаждения покрытия.

Посредством представленной модели можно предварительно определить химический состав покрытия.

Модель может быть модифицирована для более полной реакционной схемы и иных комбинаций материала подложки и осаждаемых элементов.

## Список литературы


1. *Fan W., Bai Y.* Review of suspension and solution precursor plasma sprayed thermal barrier coatings // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42, iss. 13. – P. 14299–14312. – doi: 10.1016/j.ceramint.2016.06.063.

2. *Bobzin K.* High-performance coatings for cutting tools // CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology. – 2017. – Vol. 18. – P. 1–9. – doi: 10.1016/j.cirpj.2016.11.004.

3. *Ephremenkov E.A., Kobza E.E., Efremenkova S.K.* Force analysis of double pitch point cycloid drive with intermediate rolling elements and free retainer // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 756. – P. 29–34. – doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.756.29.

4. Wear resistance investigation of titanium nitride-based coatings / Santecchia E., Hamouda A.M.S., Musharavati F. E. Zalnezhad, M. Cabibbo, S. Spigarelli // Ceramics International. – 2015. – Vol. 41, iss. 9. – P. 10349–10379. – doi: 10.1016/j.ceramint.2015.04.152.

5. Corrosion resistance of CrN and CrCN/CrN coatings deposited using cathodic arc evaporation in Ringer's and Hank's solutions / A. Gilewicz, P. Chmielewska, D. Murzynski, E. Dobruchowska, B. Warcholinski // Surface and Coatings Technology. – 2016. – Vol. 299. – P. 7–14. – doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.04.069.

6. Corrosion protection of steel with multilayer coatings: improving the sealing properties of physical vapor deposition CrN coatings with Al2O3/TiO2 atomic layer deposition nanolaminates / J. Leppäniemi, P. Sippola, M. Broas, J. Aromaa, H. Lipsanen, J. Koskinen // Thin Solid Films. – 2017. – Vol. 627. – P. 59–68. – doi: https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.02.050.

7. *Yang Y.H., Wu F.B.* Microstructure evolution and protective properties of TaN multilayer coatings // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 308. – P. 108–114. – doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.05.091.

8. CrVN/TiN nanoscale multilayer coatings deposited by DC unbalanced magnetron sputtering / E. Contreras, Y. Galindez, M.A. Rodas, G. Bejarano, M.A. Gómez // Surface and Coatings Technology. – 2017. – Vol. 332. – P. 214–222. – doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.07.086.

9. *Пузряков А.Ф.* Теоретические основы плазменного напыления. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. – 360 с.

10. Microstructural design and properties of supersonic suspension plasma sprayed thermal barrier coatings / W. Fan, Y. Bai, J.R. Li, Y. Gao, H.Y. Chen, Y.X. Kang, W.J. Shi, B.Q. Li // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 699. – P. 763–774. – doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.356.

11. Enhanced surface properties of aluminum by PVD-TiN coating combined with cathodic cage plasma nitriding / M.I. Bashir, M. Shafiq, M. Naeem, M. Zaka-ul-Islam, J.C. Díaz-Guillén, C.M. Lopez-Badilloe, M. Zakaullaha // Surface and Coatings Technology. – 2017. – Vol. 327. – P. 59–65. – doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.08.015.

12. Simulation of phase transformation kinetics in thin films under a constant nucleation rate / M. Moghadam, E. Pang, T. Philippe, P. Voorhees // Thin Solid Films. – 2016. – Vol. 612. – P. 437–444.

13. Prediction of the properties of PVD/CVD coatings with the use of FEM analysis / A. Śliwa, J. Mikuła, K. Gołombek, T. Tański, M. Bonek // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 388. – P. 281–287.

14. *Bogdanovich V.I., Giorbelidze M.G.* Mathematical modelling of thin-film polymer heating during obtaining of nanostructured ion-plasma coatings // Procedia Engineering. – 2017. – Vol. 201. – P. 630–638. – doi: 10.1016/j.proeng.2017.09.677.

15. Monte Carlo simulation of the PVD transport process for alloys / E. Lugscheider, K. Bobzin, N. Papenfuß-Janzen, D. Parkot // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 913–915.

16. *Ali R., Sebastiani M., Bemporad E.* Influence of Ti–TiN multilayer PVD-coatings design on residual stresses and adhesion // Materials & Design. – 2015. – Vol. 75. – P. 47–56.

17. Experimental and modeling study on the role of Ar addition to the working gas on the development of intrinsic stress in TiN coatings produced by filtered vacuum-arc plasma / V.V. Vasyliev, A.I. Kalinichenko, E.N. Reshetnyak, G. Taghavi Pourian Azar, M. Ürgen, V.E. Strel'nitskij // Thin Solid Films. – 2017. – Vol. 642. – P. 207–213. – doi: 10.1016/j.tsf.2017.08.033.

18. *Knyazeva A.G., Shanin S.A*. Modeling of evolution of growing coating composition // Acta Mechanica. – 2016. – Vol. 227, iss. 1. – P. 75–104. – doi: 10.1007/s0070.

19. Физические величины: справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

20. Термодинамические свойства неорганических веществ: справочник / У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев, В.И. Тарасов, Б.Д. Рогозкин, И.В. Коробов; под общ. ред. А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.

21. *Карапетьянц М.Х.* Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 584 с.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2018 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science. 2018 vol. 20 no. 1 pp. 69–79
ISSN: 1994-6309 (print) / 2541-819X (online)
DOI: 10.17212/1994-6309-2018-20.1-69-79

Obrabotka metallov -
Metal Working and Material Science
Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov

# Model of the Formation of the Multilayer Coating Composition During Plasma-assisted Deposition

*Sergey Shanin* [a, *], *Egor Efremenkov* [b]

National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation

[a] http://orcid.org/0000-0002-9563-2830, shanin_s@mail.ru, [b] http://orcid.org/0000-0001-6617-9152, ephrea@mail.ru

**ARTICLE INFO**

*Article history*:
Received: 06 December 2017
Revised: 23 December 2017
Accepted: 15 February 2018
Available online: 15 March 2018

*Keywords*:
Plasma spraying
Coating deposition
Cross-effects
Related model

*Funding*:
The work is carried out within the framework of the TPU competitive recovery program among the world's leading research centers.

**ABSTRACT**

**Introduction**. A modern technical equipment is working in the conditions of high temperature and stress. The technology development demands to create new material with specific properties. Magnetron and vacuum-arc methods of coatings formation using high-melting-point materials have wide expansion for the improvement of detail performance properties. Mathematical modeling is a good alternative to detailed experimental research, allowing to study individual phenomena at different stages of coating formation and to predict the composition and macroscopic properties of the coating change with varying technological conditions. And this, in turn, allows optimizing the technological process. **The purpose of the work:** to determine the degree of influence of cross effects, as well as the mutual influence of the transfer processes on the formation of the multilayer coating composition when plasma-assisted deposition to the substrate. Mathematical modeling of the coating growth process taking into account combination of physical and chemical stages is conducted. **Methods of research** are computational methods. In the paper, coupled model of formation of multilayer coating on the surface of cylindrical detail by plasma-assisted deposition is presented. The model considers such effects, as thermal diffusion, diffusion thermal conductivity, the mass transfer by action of stress gradient and formation of chemical compounds. **Results and Discussion.** The influence of cross-effects, as well as the mutual influence of the transport processes in the formation of the multilayer coating deposited from the plasma, is theoretically investigated. It is shown that the composition of the plasma affects the evolution of the coating composition. It is determined that taking into account the mass and heat transfer due to the stress gradient has a noticeable effect on the coating composition. It is found that for the selected systems, thermal diffusion and diffusion thermal conductivity affect the distribution of concentrations only at the initial stage of the coating deposition process.

**For citation:** Shanin S.A., Efremenkov E.A. Model of the formation of the multilayer coating composition during plasma-assisted deposition. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2018, vol. 20, no. 1, pp. 69–79. doi: 10.17212/1994-6309-2018-20.1-69-79. (In Russian).

## References

1. Fan W., Bai Y. Review of suspension and solution precursor plasma sprayed thermal barrier coatings. *Ceramics International*, 2016, vol. 42, iss. 13, pp. 14299–14312. doi: 10.1016/j.ceramint.2016.06.063.

2. Bobzin K. High-performance coatings for cutting tools. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, 2017, vol. 18, pp. 1–9. doi: 10.1016/j.cirpj.2016.11.004.

3. Ephremenkov E.A., Kobza E.E., Efremenkova S.K. Force analysis of double pitch point cycloid drive with intermediate rolling elements and free retainer. *Applied Mechanics and Materials*, 2015, vol. 756, pp. 29–34. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.756.29.

4. Santecchia E., Hamouda A.M.S., Musharavati F., Zalnezhad E., Cabibbo M., Spigarelli S. Wear resistance investigation of titanium nitride-based coatings. Ceramics International, 2015, vol. 41, iss. 9, pp. 10349–10379. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.04.152.

*** Corresponding author**
*Shanin Sergey A.*, Ph.D. (Physics and Mathematics),
National Research Tomsk Polytechnic University,
30 Lenin Avenue,
634050, Tomsk, Russian Federation,
**Tel.:** 8 (983) 230-20-99, **e-mail:** shanin_s@mail.ru

5. Gilewicz A., Chmielewska P., Murzynski D., Dobruchowska E., Warcholinski B. Corrosion resistance of CrN and CrCN/CrN coatings deposited using cathodic arc evaporation in Ringer's and Hank's solutions. *Surface and Coatings Technology*, 2016, vol. 299, pp. 7–14. doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.04.069.

6. Leppaniemi J., Sippola P., Broas M., Aromaa J., Lipsanen H., Koskinen J. Corrosion protection of steel with multilayer coatings: improving the sealing properties of physical vapor deposition CrN coatings with Al2O3/TiO2 atomic layer deposition nanolaminates. *Thin Solid Films*, 2017, vol. 627, pp. 59–68. doi: 10.1016/j.tsf.2017.02.050.

7. Yang Y.H., Wu F.B. Microstructure evolution and protective properties of TaN multilayer coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 308, pp. 108–114. doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.05.091.

8. Contreras E., Galindez Y., Rodas M.A., Bejarano G., Gómez M.A. CrVN/TiN nanoscale multilayer coatings deposited by DC unbalanced magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 332, pp. 214–222. doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.07.086.

9. Puzryakov A.F. *Teoreticheskie osnovy plazmennogo napyleniya* [Theoretical foundations of plasma spraying]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 2008. 360 p. (In Russian).

10. Fan W., Bai Y., Li J.R., Gao Y., Chen H.Y., Kang Y.X., Shi W.J., Li B.Q. Microstructural design and properties of supersonic suspension plasma sprayed thermal barrier coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 699, pp. 763–774. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.356.

11. Bashir M.I., Shafiq M., Naeem M., Zaka-ul-Islam M., Díaz-Guillén J.C., Lopez-Badilloe C.M., Zakaullaha M. Enhanced surface properties of aluminum by PVD-TiN coating combined with cathodic cage plasma nitriding. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol.327, pp. 59–65. doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.08.015.

12. Moghadam M., Pang E., Philippe T., Voorhees P. Simulation of phase transformation kinetics in thin films under a constant nucleation rate. *Thin Solid Films*, 2016, vol. 612, pp. 437–444.

13. Śliwa A., Mikuła J., Gołombek K., Tański T., Bonek M. Prediction of the properties of PVD/CVD coatings with the use of FEM analysis. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 388, pp. 281–287.

14. Bogdanovich V.I., Giorbelidze M.G. Mathematical modelling of thin-film polymer heating during obtaining of nanostructured ion-plasma coatings. *Procedia Engineering*, 2017, vol. 201, pp. 630–638. doi: 10.1016/j.proeng.2017.09.677.

15. Lugscheider E., Bobzin K., Papenfuß-Janzen N., Parkot D. Monte Carlo simulation of the PVD transport process for alloys. *Surface and Coatings Technology*, 2005, vol. 200, pp. 913–915.

16. Ali R., Sebastiani M., Bemporad E. Influence of Ti–TiN multilayer PVD-coatings design on residual stresses and adhesion. *Materials & Design*, 2015, vol. 75, P. 47–56.

17. Vasyliev V.V., Kalinichenko A.I., Reshetnyak E.N., Taghavi Pourian Azar G., Ürgen M., Strel'nitskij V.E. Experimental and modeling study on the role of Ar addition to the working gas on the development of intrinsic stress in TiN coatings produced by filtered vacuum-arc plasma. *Thin Solid Films*, 2017, vol. 642, pp. 207–213. doi: 10.1016/j.tsf.2017.08.033.

18. Knyazeva A.G., Shanin S.A, Modeling of evolution of growing coating composition. *Acta Mechanica*, 2016, vol. 227, iss. 1, pp. 75–104. doi: 10.1007/s0070.

19. Grigor'ev I.S. , Meilikhov E.Z., eds. *Fizicheskie velichiny* [Physical magnitudes]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1991. 1232 p.

20. Veryatin U.D., Mashirev V.P., Ryabtsev N.G., Tarasov V.I., B.D. Rogozkin, Korobov I.V. *Termodinamicheskie svoistva neorganicheskikh veshchestv* [Thermodynamic properties of inorganic substances]. Moscow, Atomizdat Publ., 1965. 460 p.

21. Karapet'yants M.Kh. *Khimicheskaya termodinamika* [Chemical thermodynamics]. Moscow, Khimiya Publ., 1975. 584 p.

## Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2018 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).