

ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД СОЗДАНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

С.И. Планковский, О.В. Шипуль, С.А. Заклинский, О.В. Трифонов
Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского
«Харьковский авиационный институт»,

Харьков, Украина

E-mail: serg.plank@gmail.com; o.shipul@gmail.com

Рассмотрен вопрос создания многокомпонентных газовых смесей, предназначенных для использования в плазменных установках. Предложен динамический метод получения смесей газов, основанный на сверхкритическом истечении газов из емкостей через калиброванные отверстия. Показано, что при соответствующем выборе объема емкостей и площадей критических отверстий может быть обеспечена высокая точность заданного состава смеси. В случае необходимости генерации газовой смеси из компонент, имеющих различные показатели адиабаты, предложено производить коррекцию начального давления газов в емкостях. Это также позволит компенсировать погрешности, связанные с изготовлением конструктивных элементов генератора смеси. Приведен пример расчета генератора смеси на основе предложенного метода, который подтверждает возможность обеспечения ее компонентного состава с погрешностью порядка 0,01%.

ВВЕДЕНИЕ

Газовые смеси различного состава широко применяются в плазменных процессах нанесения покрытий: физическом, химическом и ассистированном плазмой химическом осаждении. Так, например, для создания покрытий сложного состава могут использоваться смеси: N_2+CH_4 [1]; $N_2+C_2H_2$ [2]; N_2+Ar [3]. Влияние компонентного состава применяемой газовой смеси на свойства получаемых покрытий исследовалось многими авторами. В частности, в работе [4] исследовано влияние компонентного состава смеси $Ar-CH_4$ на структурные, оптические и механические свойства алмазоподобных покрытий в CVD-процессе; в работе [5] – влияние компонентного состава смеси $Ar-He$ на микроструктуру покрытий в процессе PS-PVD.

Методы приготовления газовых смесей можно условно разделить на две основные группы: статические и динамические. В работе [6] описан генератор смеси газов для ионно-плазменных технологий на основе статического манометрического метода. При этом методе производится предварительная циклическая продувка смесительной камеры одним из газов с последующей подачей компонент до заданных парциальных давлений. Недостатком такого метода генерации газовой смеси является повышенный расход газа, используемого для продувки. Кроме того, при использовании статических методов трудно добиться гомогенности смеси в емкости-смесителе при хранении, а генерация смесей реагирующих газов вызывает серьезные трудности.

Этих недостатков лишены динамические методы генерации газовых смесей, основные из которых описаны в серии стандартов ISO 6145. Вместе с тем точность обеспечения компонентного состава при использовании таких методов на сегодня не превосходит 0,5%. Такая точность недостаточна для многих практически важных случаев, поэтому задача ее повышения является актуальной.

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Из известных динамических методов генерации газовых смесей [7] в качестве базового метода для повышения точности дозирования компонент в настоящей работе выбран метод критических отверстий. Такой выбор обусловлен следующими соображениями. Идея данного метода заключается в том, что при истечении газа через калиброванное отверстие при достижении критического перепада давления объемный расход через отверстие стабилизируется, а истечение происходит при скорости, равной местной скорости звука. Это позволяет получать требуемое соотношение газов в смеси, выбирая соответствующим образом диаметр критических отверстий [8].

При динамической генерации газовой смеси в вакуумных камерах плазменных установок условие критического перепада давления между газовыми магистралями и рабочей камерой установки обеспечивается автоматически. Поэтому при реализации любого из известных методов в некоторых сечениях магистралей будут выполняться условия критического истечения. Метод критических отверстий является одним из наиболее точных среди динамических методов генерации смесей. В базовом варианте метода обеспечивается точность дозирования компонент на уровне 0,5%. Поэтому выбор данного метода генерации газовой смесей для плазменных технологий является достаточно очевидным решением, и попытки реализации такого подхода предпринимались еще в 90-х годах прошлого века [9].

В базовом варианте метода постоянство соотношения компонент обеспечивается за счет поддержания равенства давлений и температур перед критическими отверстиями. Обеспечить выполнение этих условий проблематично. Поясним это на примере типичной схемы устройства для получения смеси методом критических отверстий (рис. 1), приведенной в стандарте ISO 6145-6 [7].

В таком варианте метода выравнивание давлений в сетях подачи газов осуществляется двумя редукторами (3 и 15) и двумя регуляторами давления (6 и 18). Контроль давления непосредственно перед критическими отверстиями осуществляется двумя манометрами (7 и 20). Все эти устройства могут иметь различные погрешности, срабатывание регуляторов неизбежно имеет некоторое (и различное) запаздывание. К тому же гидравлическое сопротивление линии 5–6–7–8 отличается от сопротивления линии 17–18–19–20 хотя бы в силу того, что в них содержатся разные устройства (запорный клапан 8 и вентиляционный клапан 19). Различие свойств газов неизбежно приведет к разности их температур после прохождения регуляторов давления, что непосредственно влияет на величину местной скорости звука.

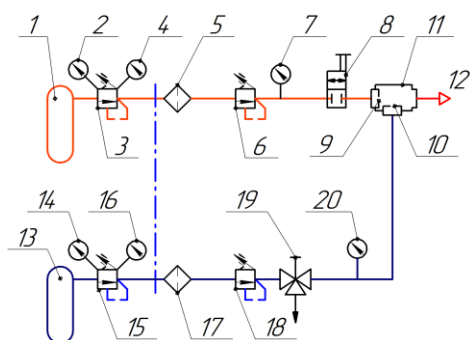


Рис. 1. Схема устройства для приготовления бинарных смесей методом критических отверстий: 1, 13 – баллоны с газом; 2, 14 – манометры (входное давление); 3, 15 – редукторы; 4, 16 – манометры (давление подачи); 5, 17 – фильтры; 6, 18 – регуляторы давления; 7, 20 – манометры давления; 8 – запорный клапан; 9 – отверстие (комплементарный газ); 10 – отверстие (калибровочный компонент); 11 – смеситель; 12 – выход для смеси калибровочного газа; 19 – вентиляционный клапан

Традиционным путем повышения точности метода является калибровка манометров и критических отверстий, повышение точности регуляторов, применение дополнительных стабилизаторов температуры газов [10]. В работе [11] показано, что в случае, если отказаться от требования точности дозирования количества смеси и ограничиться требованием обеспечения точности соотношения компонент, применение калибровки критических отверстий может повысить точность метода до 0,1%. Однако резервы дальнейшего повышения точности при помощи таких подходов практически исчерпаны. Очевидно, что для дальнейшего совершенствования метода критических отверстий необходимо применение новых технических решений. Именно это является целью настоящей работы.

ОПИСАНИЕ ПРЕДЛАГАЕМОГО МЕТОДА ГЕНЕРАЦИИ СМЕСИ ГАЗОВ

Предлагаемое решение относится к случаю, когда требуется периодически наполнять рабочую камеру смесью с заданным соотношением компонент. В этом случае можно отказаться от требования обеспечения постоянных значений давления и температуры перед критическими отверстиями. Вместо

этого достаточно обеспечить значения этих параметров, которые бы обеспечивали заданное соотношение массовых концентраций компонент. Наиболее просто это достигается введением в линии подачи газов промежуточных емкостей различного объема (рис. 2).

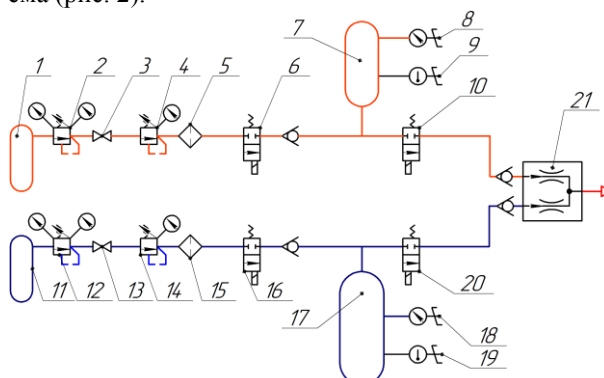


Рис. 2. Схема устройства для приготовления бинарных смесей усовершенствованным методом критических отверстий: 1, 11 – баллоны с газом; 2, 4, 12, 14 – редукторы; 3, 13 – вентили; 5, 15 – фильтры; 6, 10, 16, 20 – электромагнитные клапаны; 7, 17 – промежуточные емкости; 8, 18 – датчики давления; 9, 19 – датчики температуры; 21 – критические отверстия

При таком решении после заполнения емкостей до заданного уровня давления подача газов в них прекращается. Часть газового тракта после клапанов 10 и 20 вакуумируется вместе с рабочей камерой. В дальнейшем генерация смеси происходит после открытия клапанов 10 и 20 в смесителе с критическими отверстиями 21. Газы при этом свободно истекают из емкостей 7 и 17 без применения каких-либо регулирующих устройств. Точность дозирования компонент в смеси обеспечивается соответствующим выбором площадей критических отверстий, объемов емкостей и начальных давлений в них.

Без потери общности процедуру такого выбора рассмотрим для случая формирования двухкомпонентной смеси. Пусть необходимо обеспечить соотношение массовых концентраций компонент смеси равным $\beta = c_1/c_2$. При сверхкритическом перепаде давлений мгновенное значение массового расхода через критическое отверстие определяется выражением [12]:

$$G = \frac{\mu F P}{\sqrt{RT}} \psi, \quad (1)$$

где $\psi = \sqrt{k \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k+1}{k-1}}}$; μ – коэффициент расхода;

F – площадь поперечного сечения отверстия; k – показатель адиабаты газа.

Текущие значения давления и температуры в емкости в (1) определяются как [12]:

$$P = P_0 \left(1 + Bt \right)^{\frac{-2k}{k-1}}, \quad (2)$$

$$T = T_0 \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\frac{k-1}{k}}, \quad (3)$$

где $B = \frac{(k-1)F\sqrt{RT_0}}{2V} \psi$; V – объем промежуточной емкости.

Соотношение площадей критических отверстий установим исходя из условий в начальный момент времени: $G_1/G_2 = \beta$, $P_1 = P_2 = P_0$, $T_1 = T_2 = T_0$. Тогда из (1) получим:

$$F_1 = \beta \cdot F_2 \frac{\mu_2 \sqrt{M_2} \psi_2}{\mu_1 \sqrt{M_1} \psi_1}, \quad (4)$$

где M_1, M_2 – молярные массы газов, образующих смесь.

Будем исходить из того, чтобы в ходе истечения газов из емкостей обеспечить в них равенство температур. Подставляя для обеих компонент выражения (2) и (4) в формулу (3) для текущей температуры, получаем, что соотношение $T_1 = T_2$ соблюдается тождественно при равенстве начальных температур $T_{10} = T_{20} = T_0$ и соотношении объемов емкостей, задаваемым выражением

$$V_1 = \beta \cdot V_2 \frac{\mu_2}{\mu_1} \frac{M_2}{M_1} \frac{k_1 - 1}{k_2 - 1}. \quad (5)$$

В случае, если смесь образуют газы с равными или близкими показателями адиабаты (например, N_2+O_2 , N_2+H_2 , $Ar+He$ и др.), при $P_{10} = P_{20} = P_0$ задание площадей критических отверстий, исходя из выражения (4), а объема промежуточных емкостей – из выражения (5) обеспечивает не только равенство текущих температур, но и практическое равенство текущих давлений. Исходя из выражения (1) при этом автоматически обеспечивается и заданное соотношение массовых расходов без применения каких-либо регулировочных устройств.

В случае необходимости образования смеси из газов с отличающимися показателями адиабаты (CH_4+Ar , Cl_2+N_2 , CH_4+N_2 и др.), при выполнении условий (4) и (5) давления в емкостях газов при истечении будут меняться по-разному. Однако если отказаться от требования обеспечения постоянства соотношения мгновенных массовых расходов компонент, то в этом случае можно добиться точности обеспечения заданной массовой концентрации газов в смеси в результате задания начальных давлений в емкостях, исходя из выражения

$$\frac{\int_0^\tau G_1 dt}{\int_0^\tau G_2 dt} = \beta, \quad (6)$$

где τ – время наполнения камеры смесью.

После подстановки в (6) выражений (1)–(4) оно преобразуется к виду

$$\frac{P_{01}}{P_{02}} = \frac{\int_0^\tau (1 + B_2 t)^{-\frac{k_2+1}{k_2-1}} dt}{\int_0^\tau (1 + B_1 t)^{-\frac{k_1+1}{k_1-1}} dt}. \quad (7)$$

Процесс генерации смеси продолжается вплоть до достижения заданного значения давления в вакуумной камере. Как отмечается в [12], для вакуумной камеры нельзя использовать уравнения адиабатического или политропического процесса. Для определения закона изменения давления в этом случае необходимо использовать условие равенства энтальпий струй, вытекающих из емкостей и втекающих в вакуумную камеру, что приводит к следующей зависимости изменения давления в вакуумной камере от времени наполнения [12]:

$$P_B = P_{01} \frac{V_1}{V_B} \left[1 - (1 + t \cdot B_1)^{-\frac{2k_1}{k_1-1}} \right] + P_{B0} \frac{V_2}{V_B} \left[1 - (1 + t \cdot B_2)^{-\frac{2k_2}{k_2-1}} \right] + P_{B0}. \quad (8)$$

В выражении (8) первое слагаемое представляет собой парциальное давление первой компоненты смеси, второе – второй, а P_{B0} – остаточное давление в камере после вакуумирования. Тогда, считая для определенности, что коррекция начального давления происходит в емкости первого компонента смеси, для определения величины τ из (8) получаем:

$$\chi_2 \cdot P_P = P_{02} \frac{V_2}{V_B} \left[1 - (1 + \tau \cdot B_2)^{-\frac{2k_2}{k_2-1}} \right] \Rightarrow \tau = \frac{\left(1 - \frac{\chi_2 \cdot P_P}{P_{02}} \frac{V_B}{V_2} \right)^{-\frac{k_2-1}{2k_2}} - 1}{B_2}, \quad (9)$$

где P_P – заданное рабочее давление в камере плазменной установки; χ_2 – заданное значение мольной доли компонента в смеси.

Рассмотрим возможности обеспечения точности дозирования компонентов смеси при использовании предлагаемого метода на примере смеси CH_4+Ar , которая рассматривалась в качестве одного из вариантов в работе [4]. В качестве исходных данных для расчетов приняты следующие значения:

– CH_4 : $\rho = 0,7168$ кг/м³, $M = 16,04 \cdot 10^{-3}$ кг/Моль, $k = 1,32$, $R = 518,37$ Дж/(кг·К);

– Ar : $\rho = 1,7839$ кг/м³, $M = 39,948 \cdot 10^{-3}$ кг/Моль, $k = 1,67$, $R = 208,14$ Дж/(кг·К).

Объем вакуумной камеры плазменной установки был принят равным $500 \cdot 10^{-3}$ м³, рабочее давление в камере – 100 Па. Начальные значения давлений и температуры в емкостях для метана и аргона были приняты равными 0,5 МПа и 293 К. Значения коэффициентов расхода μ принимались равными 1. Диаметр критического отверстия для аргона был выбран равным $d_{Ar} = 0,1$ мм, а объем промежуточной емкости – $V_{Ar} = 5 \cdot 10^{-3}$ м³.

Рассчитанные по зависимостям (2) и (5) значения диаметра критического отверстия и объема промежуточной емкости для метана округлялись с учетом возможностей изготовления и составили $d_{CH_4} = 0,249$ мм, $V_{CH_4} = 21,508 \cdot 10^{-3}$ м³. Дальнейшие расчеты производились для округленных значений.

Для приведенных величин параметров время наполнения вакуумной камеры до заданного уровня давления составило 5,231 с. На рис. 3 приведены графики изменения давления в емкостях метана и аргона при равном начальном давлении. Из-за погрешности, вызванной округлением значений диаметра критического отверстия и объема емкости метана, и давление, и температура в емкостях меняется по-разному. Однако разница температур в емкостях на протяжении наполнения не превосходит 0,001%. Коррекция начального давления в емкости метана при этом позволяет достаточно точно выдержать значение соотношения массовых концентраций компонент (для принятых исходных данных $\beta = c_{CH_4} / c_{Ar} = 3,6163462$).

На рис. 4 приведены графики изменения мгновенного соотношения массового расхода $\beta^* = G_{CH_4} / G_{Ar}$ по времени наполнения вакуумной камеры. Из-за погрешностей, связанных с округлением расчетных величин диаметра критического отверстия и объема емкости для метана, начальная зависимость мгновенного соотношения массовых расходов β_H^* меняется во времени. При этом максимальное отклонение мгновенной величины β_H^* от заданного значения β не превышает 0,3%, а осредненного по времени наполнения соотношения массовых концентраций компонент смеси $\bar{\beta}_H^*$ составляет 0,21%.

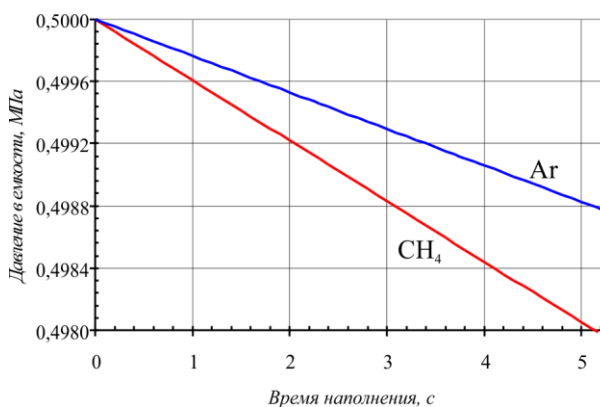


Рис. 3. Зависимости изменения давления в емкостях метана и аргона при наполнении вакуумной камеры

График $\beta_K^*(t)$ на рис. 4 показывает, как меняется соотношение массовых расходов компонент после коррекции значения начального давления в емкости метана с использованием зависимости (7). Заметим, что и в этом случае значение начального давления задавалось с учетом реальных возможностей регулировки по давлению (до 0,01 бар). После

такой коррекции погрешность осредненного по времени наполнения соотношения массовых концентраций компонент смеси $\bar{\beta}_K^*$ от заданного значения составила 0,01%.

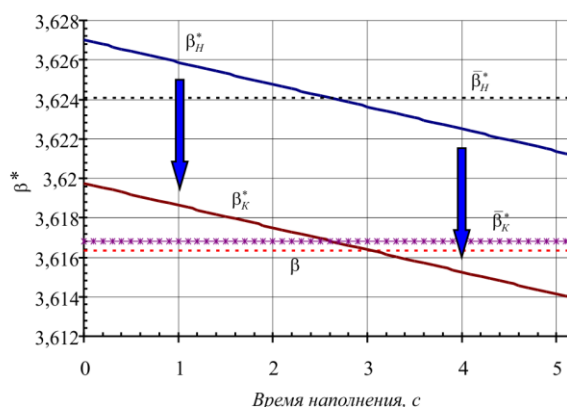


Рис. 4. Зависимости изменения соотношения массовых расходов компонент смеси при наполнении вакуумной камеры

ВЫВОДЫ

1. Приведенный пример подтверждает, что предлагаемый метод потенциально существенно превосходит базовый вариант метода критических отверстий по точности дозирования компонент газовой смеси. Его применение требует высокой точности при изготовлении отдельных деталей и регулировке давления. Однако такие настройки делаются до начала процесса генерации смеси. В ходе наполнения не применяются какие-либо устройства, регулирующие давление или температуру, наличие которых характерно для базового варианта метода. Это исключает погрешности, связанные с измерением параметров и задержками срабатывания исполнительных механизмов.

2. Значения коэффициентов расхода μ , входящие в зависимости (4) и (5) для площадей критических отверстий и объема промежуточных емкостей, задают соотношение между теоретическим и реальным расходами через газовые магистрали и, строго говоря, не известны при начале проектировочных расчетов. Соотношение этих коэффициентов может быть определено, например, в ходе численного моделирования истечения газов через критические отверстия. Еще одной задачей численного моделирования является определение геометрии смесителя, обеспечивающей гомогенность смеси в ходе ее перемешивания.

3. Точность предложенного метода может быть повышена при предварительной калибровке. В ходе ее выполнения должны уточняться значения коэффициентов расхода, входящих в зависимости (4) и (5). Еще одним путем повышения точности является применение законов управления скоростью открытия клапанов 9 и 19 (см. рис. 2), при которых в момент открытия и закрытия обеспечивается соблюдение соотношения площадей их проходных сечений, задаваемых выражением (4).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. И.И. Аксенов, А.А. Андреев, В.А. Белоус, В.Е. Стрельницкий, В.М. Хороших. *Вакуумная дуга: источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование*. Киев: «Наукова думка», 2012, 727 с.
2. В.В. Кунченко, А.А. Андреев. Карбонитриды титана, полученные вакуумно-дуговым осаждением // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2001, №2, с. 116-120.
3. В.А. Белоус, Ю.А. Заднепровский, Н.С. Ломино, 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.
4. M. Samadi, A. Eshaghi, S. R. Bakhshi, A.A. Aghaei. The influence of gas flow rate on the structural, mechanical, optical and wettability of diamond like carbon thin films // *Optical and Quantum Electronics*. 2018, v. 50, issue 4, p. 193.
5. G. Mauer, A. Hospach, R. Vaßen. Process development and coating characteristics of plasma spray-PVD // *Surface & Coatings Technology*. 2013, v. 220, p. 219-224.
6. Ю.А. Сысоев, В.П. Руденко, А.В. Доломанов. Создание смесей газов для ионно-плазменных технологий // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2014, №2(5), с. 15-19.
7. ISO 6145-1:2003. *Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods. Part 1: Methods of calibration*.
8. ISO 6145-6:2003. *Gas analysis. Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods. Part 6: Critical orifices*.
9. 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.
10. В.Л. Бондаренко, Н.П. Лосяков, Ю.М. Симоненко и др. Методы приготовления смесей на основе инертных газов // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия «Машиностроение»*: Электронное научно-техническое издание. 2012, №5, с. 41-53.
11. P.J. Brewer, V.A. Goody, T. Gillam, et al. High-accuracy stable gas flow dilution using an internally calibrated network of critical flow orifices // *Measurement science and technology*. 2010, v. 21, N 1, p. 115902.
12. В.И. Звезгинцев. *Газодинамические установки кратковременного действия. В двух частях. Часть I. Установки для научных исследований*. Новосибирск: «Параллель», 2014, 551 с.

Статья поступила в редакцию 10.07.2018 г.

ДИНАМІЧНИЙ МЕТОД СТВОРЕННЯ ГАЗОВИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ ПЛАЗМОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

С.І. Планковський, О.В. Шипуль, С.О. Заклинський, О.В. Трифонов

Розглянуто питання створення багатоконпонентних газових сумішей, призначених для використання в плазмових установках. Запропоновано динамічний метод отримання сумішей газів, що базується на надкритичному витіканні газів з ємностей через калібровані отвори. Показано, що при відповідному виборі об'єму ємностей і площин критичних отворів може бути забезпечена висока точність заданого складу суміші. У разі необхідності генерації газової суміші із компонент, що мають різні показники адіабати, і для компенсації похибок, пов'язаних з виготовленням конструктивних елементів генератора суміші, запропоновано проводити корекцію початкового тиску газів в ємностях. Наведено приклад розрахунку генератора суміші на основі запропонованого методу, який підтверджує можливість забезпечення її компонентного складу з похибкою близько 0,01%.

THE DYNAMIC METHOD OF GAS MIXTURES GENERATION FOR PLASMA TECHNOLOGIES

S.I. Plankovskyy, O.V. Shipul, S.A. Zaklinskyy, O.V. Trifonov

The issue of creating multicomponent gas mixtures intended for use in plasma technologies is considered. A dynamic method for obtaining mixed gases based on supercritical outflow of gases from tanks through calibrated holes is proposed. It is shown that, with an appropriate choice of the volume of capacities and areas of critical orifices, high accuracy of the specified mixture composition can be ensured. If it is necessary to generate a gas mixture from components having different adiabatic indices and to compensate for the errors associated with the fabrication of the components of the mixture generator, it is suggested to correct the initial pressure of the gases in the tanks. An example of calculation of a mixture generator is given based on the proposed method, which confirms the possibility of providing its component composition with an error of about 0.01%.