

На правах рукописи



ЛАБУТИН Александр Андреевич

**РАЗРАБОТКА СИНТЕЗА МАЛОГАБАРИТНЫХ ОБОЛОЧЕЧНЫХ
КОНСТРУКЦИЙ ИЗ СЛОИСТОГО КОМПОЗИТА Nb/Mo
С ЗАЩИТНЫМ ПОКРЫТИЕМ НА ОСНОВЕ МЕТОДА
МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

Специальность 2.6.5. «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва, 2023 г.

Работа выполнена на кафедре «Технологии и системы автоматизированного проектирования металлургических процессов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» и в отделении «Металлических композиционных материалов и спецпокрытий» Акционерного Общества «Композит».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Лозован Александр Александрович

Официальные оппоненты: **Калита Василий Иванович**
доктор технических наук, ФГБУН Институт
металлургии и материаловедения им. А.А.
Байкова Российской академии наук,
заведующий лабораторией

Ткаченко Никита Владимирович
кандидат технических наук, ФГБОУ ВО
Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова», Научно-
исследовательский институт ядерной
физики имени Д.В.Скобельцына, младший
научный сотрудник

Ведущее предприятие: ФГБОУ ВО «Московский государственный
технологический университет «СТАНКИН»

Защита диссертации состоится «30» марта 2022 г. в 16.00 на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 (Д212.125.15) в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3, ауд.307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvortsovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте:
https://mai.ru/events/defence/index.php?ELEMENT_ID=170721

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Повышение надежности космических аппаратов (КА), обеспечивающей гарантийный срок их активного существования на орбите, является стратегическим направлением развития современного производства космической техники. Для решения этой задачи необходимо обеспечить повышение технических характеристик различных узлов и систем современных КА, что в свою очередь требует создания новых материалов с повышенными свойствами, а также методов переработки их в готовые изделия.

В различных системах и узлах КА используются оболочечные конструкции, несущие значительную тепловую нагрузку – например камеры сгорания (КС) специальных двигателей малой тяги. Их эффективная разработка связана с решением весьма сложных проблем изготовления неохлаждаемых малогабаритных КС с диаметром критической части до значений менее 1 мм, представляющих собой оболочечные конструкции с переменным радиусом кривизны по длине изделия. Среди этих проблем важной является задача нанесения качественного защитного жаростойкого покрытия на внутреннюю стенку малогабаритной оболочки. В связи с существенным развитием в настоящее время исследований в области создания КА многократного использования разработка эффективных методов получения и других оболочечных конструкций с повышенными характеристиками весьма актуальна. В настоящее время жаропрочные металлы и сплавы исчерпали свой ресурс, поэтому создание различных теплонагруженных конструкций невозможно без применения высококачественных жаропрочных композиционных материалов (КМ).

Наиболее подходящими для создания оболочечных конструкций КА являются слоистые металлокомпозиты (СМК), широко применяемые в аэрокосмических и других отраслях промышленности, для чего разработано большое количество технологий изготовления слоистых материалов. Толщина слоев СМК варьируется от одного до 100 микрон, и ее величина может хорошо контролироваться. Эти методы дают возможность СМК с широким спектром характеристик.

Эффективными методами формирования тонких слоев являются различные вакуумные методы нанесения покрытий. Они позволяют напылять как слои металлов, так и различные химические соединения – оксиды, нитриды, карбиды и другие. К настоящему времени методом вакуумно-дугового напыления были изготовлены тонкостенные жаропрочные КМ. Однако, низкая производительность метода и некоторые негативные свойства СМК показали необходимость продолжения работ.

Исходя из вышеизложенного следует, что исследования и разработка более эффективного метода изготовления различных неохлаждаемых малогабаритных

оболочечных конструкций, в том числе КС малой тяги, из жаропрочного СМК с жаростойким покрытием на ее внутренней стенке весьма актуальны.

Объект исследования – тонкостенные оболочечные конструкции из жаропрочного СМК с жаростойким покрытием на их внутренней стенке.

Предмет исследования – методики формирования тонкостенных оболочечных конструкций из СМК с жаростойким покрытием на их внутренней стенке, а также изучение структуры и химического и фазового состава полученных МКМ.

Цель работы заключается в разработке метода синтеза тонкостенных оболочечных конструкций с постоянным и переменным радиусом кривизны по длине изделия из жаропрочных СМК на основе напыления слоев магнетронными распылительными системами с жаростойким покрытием на внутренней стенке.

Для достижения указанной цели решали следующие задачи:

1. Разработка методики синтеза на основе магнетронного напыления тонкостенных жаропрочных оболочечных конструкций с постоянным и переменным радиусом кривизны из СМК с защитным покрытием.
2. Обоснование и выбор состава СМК и защитного покрытия на внутренней стенке оболочки, а также материала подложки.
3. Обоснование и выбор типа и схемы магнетронной распылительной системы и создание на основе этого установки магнетронного напыления.
4. Проведение экспериментов по напылению монослойных покрытий.
5. Проведение экспериментов по формированию СМК.
6. Исследование химического и структурно-фазового состава и свойств опытных образцов.
7. Разработка опытной технологии изготовления образцов макетов корпусов КС с диаметром критического сечения порядка 2,5 мм методом магнетронного напыления и с жаростойким покрытием.

Методология и методы исследований. Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых в области создания СМК. Для решения поставленных задач в работе применялись современные экспериментальные и расчетные методы исследования и оборудования: оптическая и электронная микроскопия, локальный рентгеноспектральный анализ, рентгенофазовый анализ, бесконтактная профилометрия и холодные испытания.

Научная новизна работы:

1. Впервые разработана методика синтеза на основе напыления системой инвертированных магнетронов тонкостенных жаропрочных оболочечных конструкций с постоянным и переменным по длине изделия радиусом кривизны из слоистых металлокомпозитов.
2. Установлено, что в молибденовых покрытиях с ОЦК решеткой, напыленных инвертированными магнетронами на медную цилиндрическую

подложку, с увеличением напряжения смещения на подложке ($U_{\text{п}}$) усиливается текстура (111), а уровень остаточных сжимающих напряжений увеличивается до 1600 МПа при $U_{\text{п}}=200$ В и затем снижается из-за нарушения адгезии с подложкой.

3. Установлено, что при формировании оболочечных конструкций из слоистых металлокомпозитов Mo/Nb оптимальные значения напряжения смещения на подложке, обеспечивающие образование плотной структуры покрытия при удовлетворительной адгезии покрытия к подложке, составляют $U_{\text{п}} = -60$ В при напылении слоев молибдена и $U_{\text{п}} = -200$ В при напылении слоев ниобия.

4. Предложен и исследован механизм формирования остаточных напряжений в многослойных покрытиях Mo/Nb, основанный на взаимной компенсации термических напряжений, когда сжимающие напряжения, возникающие при нанесении ниобиевого слоя на молибденовую подложку с меньшим ТКЛР, уравниваются растягивающими напряжениями при нанесении следующего молибденового слоя на ниобиевую подложку с большей величиной ТКЛР, что обеспечивает при любом числе слоев многослойного покрытия сопоставимый с двухслойным покрытием уровень остаточных напряжений.

Практическая значимость работы

1. Разработана опытная технология изготовления тонкостенной оболочечной конструкции с постоянным и переменным по длине изделия радиусом кривизны из СКМ Nb/Mo на базе напыления слоев системой инвертированных магнетронов.

2. Предложена опытная гибридная технология изготовления макетов КС малогабаритных двигателей КА с жаростойким покрытием на внутренней стенке, полученного силицированием, и изготовлены опытные макеты КС.

3. Разработано оборудование для изготовления системой инвертированных магнетронов многослойных тонкостенных оболочечных конструкций из СКМ без капельной фазы в напыленных слоях.

4. Полученные в работе результаты используются в учебном процессе при подготовке технологов по направлению «Металлургия».

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности влияния параметров напыления на текстуру, фазовый состав, морфологию и остаточные напряжения в монослойных покрытиях, полученных инвертированными магнетронами.

2. Методика формирования тонкостенных оболочечных конструкций из СКМ системой инвертированных магнетронов.

3. Результаты экспериментальных исследований структуры, фазового состава и морфологии тонкостенных оболочечных конструкций из СКМ Nb/Mo.

4. Технология изготовления макетов КС малогабаритных двигателей КА из СМК системы Nb-Mo с защитным жаростойким покрытием $(\text{Nb},\text{Mo})\text{Si}_2$, работающих при температурах 1200°C и выше.

Достоверность полученных результатов обеспечивается необходимым объемом экспериментальных исследований, применением комплекса современных методов исследования, использованием сертифицированного оборудования, воспроизводимостью результатов измерений.

Личный вклад автора. Все вошедшие в диссертационную работу результаты получены лично автором либо при его непосредственном участии. Интерпретация основных научных результатов осуществлялась с соавторами публикаций.

Апробация результатов работы.

Основные результаты диссертации докладывались на 7-ми Международных и Всероссийских конференциях: V-ой, VI-ой Международной конференции с элементами науч. школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль, 2014г., 2016г.); V-ой Ежегодной конференции аспирантов ФТА «Инновационные аспекты социально-экономического развития региона» (г. Королев, 2014г.); III-ей Всероссийской научно-технической конференции «Роль фундаментальных исследований при реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» (г. Москва, 2016г.); XLIV-ой Международной молодёжной научной конференции «Гагаринские чтения – 2018» (г. Москва, 2018г.); XVII-ой Международной научно-технической конференции «БЫСТРОЗАКАЛЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ» (г. Москва, 2020г.); 19-ой Международной научно-практической конференции «Управление качеством» (г. Москва, 2020г.).

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 12 печатных изданиях, из которых 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 110 наименований и приложений. Работа содержит 113 страницы машинописного текста, 47 рисунков, 13 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи работы, определены объект и предмет исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы, описана структура диссертации.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы по современному состоянию исследований в области создания жаропрочных материалов и защитных покрытий ряда теплонагруженных узлов и деталей КА, в том числе в виде оболочечных конструкций, например – КС малогабаритных двигателей. Однако, тугоплавкие металлы и сплавы исчерпали свой ресурс

применения в узлах КА, работающих в экстремальных условиях. Поэтому в этой работе тугоплавкие металлы рассматриваются в аспекте их применения в качестве компонентов в составе СМК. Проведенный анализ результатов исследований показал, что к настоящему времени не создано технологий, обеспечивающих получение готового изделия в виде оболочечной конструкции из СМК с равномерным защитным покрытием на внутренней стенке. Однако исследования российских ученых показали перспективность применения вакуумных методов физического осаждения покрытий для создания оболочечных конструкций из жаропрочных СМК, таких как электронно-лучевой, вакуумно-дуговой и магнетронный методы.

Далее рассмотрен единственный реализованный к моменту начала этой работы вакуумно-дуговой метод формирования оболочечных конструкций из СМК. Несмотря на получение готовой оболочечной конструкции метод обладал рядом серьезных недостатков, в первую очередь крайне низкую производительность, низкий коэффициент использования катодов испарителей, значительные остаточные напряжения в оболочке и капли в напыленных слоях. Поэтому в работе для изготовления оболочечных конструкций предложен метод магнетронного распыления. При этом указывается, что для создания оболочечной конструкции из СМК с защитным покрытием эффективно использование гибридных технологий, сочетающих различные методы формирования слоев. В соответствии с изложенным были сформулированы цель и задачи работы, представленные выше.

Во второй главе выбраны материалы слоев СМК, оправки и покрытия, представлена методика изготовления СМК с защитным покрытием, представлены обоснование и выбор типа и схемы магнетронной распылительной системы, установка для напыления слоев, методы исследования химического и структурно-фазового состава СМК, а также методика испытания тонкостенной оболочечной конструкции.

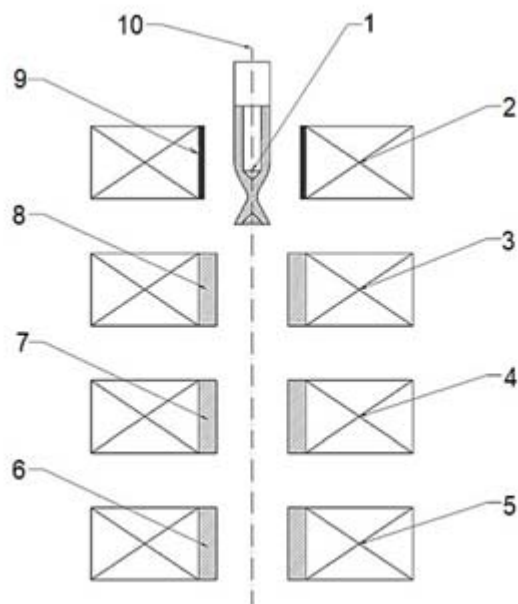
Для формирования композита системы металл-металл выбран металлокомпозит из пластичных слоев ниобия и более жаропрочных слоев молибдена – Nb/Mo. Главным условием при выборе этой пары компонентов композита является отсутствие образования интерметаллидных фаз, поскольку в системе Nb-Mo существует неограниченная взаимная растворимость компонентов. Защитное покрытие было решено формировать одним из методов ХТО - силицированием. Дисилицид молибдена в настоящее время стал одним из ведущих интерметаллидов для использования при повышенных температурах.

Материал оправки выбирался исходя из условий отсутствия взаимодействия материалов оправки и покрытия и наличия реагента для вытравливания оправки. Для оправки выбрали медь М1 (трубка диаметром 10 мм, длиной 40 мм с толщиной стенки 1 мм). Вытравливание оправки проводили

водным раствором смеси из 1-ой доли медного купороса CuSO_4 и 2-х долей соли NaCl .

В работе представлена новая базовая методика синтеза тонкостенных жаропрочных оболочечных конструкций из СМК, изготавливаемая послойным напылением слоев чередующимися инвертированными магнетронами. Методика заключается в послойном формировании композита на оправке, имеющей форму поверхности, обратную по отношению к необходимой форме внутренней стенки оболочки. После напыления слоев оправка удаляется методом селективного химического травления.

Для очистки поверхности оправки был выбран цилиндрический пост-катодный магнетрон (анод – цилиндрическая полость, катод – расположен по оси), а для напыления – цилиндрические инвертированные (т.е., с обратной полярностью электродов) магнетроны. Для реализации формирования СМК разработана система из 3-х



инвертированных и одного пост-катодного магнетронов представлена на рисунке 1. На основе схемы была разработана и

Рисунок 1. Схема системы цилиндрических магнетронов: 1 – оправка, 2,3,4,5 – магниты, 6,7,8,9 – катоды, 9 – анод, 10 – подложкодержатель.

создана экспериментальная установка МРМ1, общий вид которой представлен на рисунке 2. Общий вид магнетронной системы представлен на рисунке 3.

Разработанный инвертированный магнетрон в общем имеет обычную конструкцию, однако имеются существенные отличия, которые заключаются в следующем (см. рисунок 4): (1) магнитные диски 7 не выступают внутрь к оси дальше внутреннего диаметра катода 2, (2) для ограничения плазмы разряда и исключения пробоя на анод 1 использован экран 6, находящийся под плавающим потенциалом. Анод и экран магнетрона изготовлены из титана. Внутренний диаметр катода 37 мм, высота – 24 мм. Анод находился под потенциалом земли. Магнитная система магнетронов состоит из 8 магнитов NdFeB .

Магнетроны установлены в вакуумной камере из нержавеющей стали объемом 500 л на расстоянии 6 см (между анодами магнетронов). Оправка устанавливается в рабочей камере на специальный шток вертикального перемещения (рисунок 3) Linmot E14x0 Rev. E (Швейцария). Скорость перемещения штока с оправкой при напылении 1мм/с. Установка имеет

стандартную для такого типа оборудования вакуумную систему с безмасляным спиральным насосом EDWARDS model: nXDS10i и турбомолекулярным насосом KYKY molecularpumpmodel: FF-160/700. Возможен ручной или автоматический режим работы установки.



Рисунок 2. Общий вид установки магнетронного напыления МРМ-1.

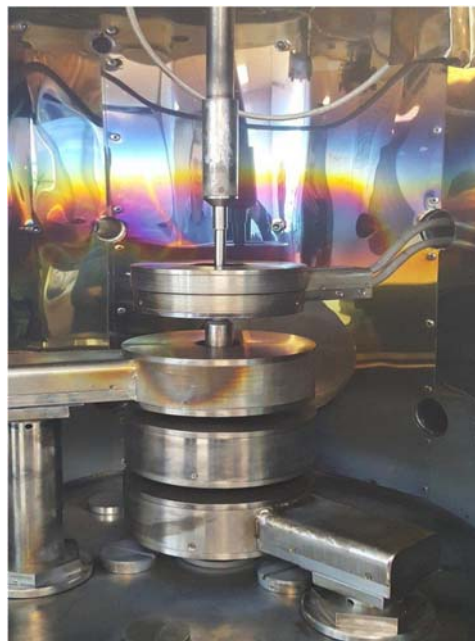


Рисунок 3. Общий вид магнетронной системы.

Особенности формирования структуры покрытий, полученных с использованием инвертированных магнетронов изучены пока недостаточно. Поэтому для определения оптимальных параметров нанесения покрытий из Nb и Mo, а также многослойных Nb/Mo покрытий применительно к разработке технологии получения тонкостенных жаростойких композитов, проводили предварительные исследования по напылению. Перед напылением трубку полировали до 10 класса шероховатости поверхности и обезжировали в ультразвуковой мойке в ацетоне и спирте. Затем, после сушки устанавливали ее на шток вертикального перемещения подложки в рабочей камере, и производили вакуумирование камеры установки до остаточного давления $1 \cdot 10^{-3}$ Па. Перед напылением проводили в течение 15 минут обработку поверхности подложки в плазме

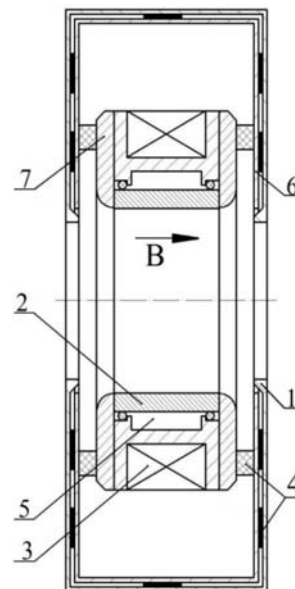


Рисунок 4. Схема инвертированного магнетрона: 1 – анод, 2 – катод, 3 – магнит, 4 – изоляторы, 5 – охлаждение, 6 – экран, 7 – магнитные диски.

тлеющего разряда при давлении аргона 5 Па и напряжении на подложке 1100 В. Во всех экспериментах по напылению на держателе оправки крепился образец-свидетель в виде медной пластины 10×10 мм толщиной 1 мм.

Напыление Мо на наружную поверхность трубок проводили по трем режимам при различном отрицательном напряжении смещения на подложке $U_{п}(0; -100 \text{ В}; -200 \text{ В})$ с большим шагом его величины и токе магнетронного разряда $I_{м} = 0,5 \text{ А}$. Далее при исследовании покрытий установили, что при нулевом значении $U_{п}$ образуются крупные кристаллы от 10 до 30 мкм и межкристаллические поры, а при повышении $U_{п}$ до -100 В, кристаллы уменьшаются (от 1 до 10 мкм). Однако при этом покрытие отслоилось от оправки вероятно за счет высоких значений остаточных (суммы термических и внутренних) напряжений в покрытии Мо. Поэтому необходимо производить распыление Мо с минимально возможным $U_{п}$. Однако шаг в 100 В между значениями $U_{п}$ на подложке слишком велик для оптимизации $U_{п}$. Поэтому далее эксперименты проводили с шагом величины $U_{п} = -25 \text{ В}$ и токе разряда 1 А для увеличения производительности процесса по режимам таблицы 1.

Таблица 1. Режимы напыления молибдена на подложку из меди

Обр. №	$U_{м}, \text{ В}$	$I_{м3}, \text{ А}$	$U_{п}, \text{ В}$	$I_{п}, \text{ А}$	$P_{\text{Ар}}, \text{ Па}$	$T, \text{ }^{\circ}\text{C}$
1	290	1	-	-	0,2	330
2	290	1	25	0,02	0,2	350
3	280	1	50	0,06	0,2	372
4	280	1	75	0,1	0,2	390
5	275	1	100	0,12	0,2	425
6	275	1	125	0,12	0,2	450
7	270	1	150	0,16	0,2	468
8	270	1	175	0,14	0,2	506
9	275	1	200	0,15	0,2	533
10	270	1	225	0,12	0,2	560
11	280	1	250	0,12	0,2	562
12	270	1	275	0,15	0,2	582
13	275	1	300	0,16	0,2	624

Аналогичные эксперименты с шагом $U_{п}$ в -100 В проводили с напылением Nb. При нулевом значении напряжения смещения при напылении Nb также видна столбчатая структура с наличием пор между отдельными столбами. При повышении $U_{п}$ до -100 В в процессе напыления покрытие становится более плотным. При последующем повышении $U_{п}$ до -200 В, столбчатая структура становится мелкозернистой и плотноупакованной при этом отсутствуют дефекты в виде пор и отслоений. Исходя из анализа проведенных экспериментов

и микроструктурных исследований следует, что для Nb наиболее оптимальным значением отрицательного $U_{п}$ является -200 В.

Для получения более детальных данных по зависимости свойств покрытий Nb от напряжения смещения $U_{п}$ эксперименты по напылению, как и для Mo, проводили с шагом 25 В при токе разряда 1 А (таблица 2).

Выбор оптимальных параметров процесса формирования СМК магнетронным распылением, таких как давление, мощность разряда постоянного тока или температура подложки направлены на получение минимальных остаточных напряжений, шероховатости поверхности и концентрации примесей, а также контролируемой текстуры. Параметры процесса были выбраны с учетом закономерностей, установленных в экспериментах на соответствующих монослойных покрытиях.

Таблица 2. Режимы напыления ниобия на подложку из меди

Обр №	$U_{м}$, В	$I_{м}$, А	$U_{п}$, В	$I_{п}$, А	P_{Ar} , Па	T , °С
1	254	1	-	-	0,2	295
2	260	1	25	0,02	0,2	300
3	260	1	50	0,04	0,2	315
4	260	1	75	0,04	0,2	360
5	260	1	100	0,08	0,2	370
6	250	1	125	0,12	0,2	385
7	245	1	150	0,2	0,2	400
8	245	1	175	0,2	0,2	450
9	245	1	200	0,2	0,2	502
10	240	1	225	0,18	0,2	538
11	245	1	250	0,17	0,2	565
12	250	1	275	0,16	0,2	590
13	260	1	300	0,14	0,2	630

Во избежание перегрева подложки при увеличении $I_{м}$ до 2 А напряжение смещения $U_{п}$ при напылении слоев Mo снизили до 60 В. Напряжение смещения при напылении слоев Nb составило -200 В, как и в предварительных экспериментах.

Таблица 3. Параметры этапа магнетронного напыления

Материал слоя	$U_{м}$, В	$I_{м}$, А	$T_{п}$, °С	$U_{п}$, В	$I_{п}$, А	P_{Ar} , Па	Время этапа t , мин
Nb	380-260	2	550	-200	1	0,3	30
Mo	370-250	2	550	-60	1	0,3	10

Напыление также проводили на такую же оправку из меди М1 и с аналогичной подготовкой поверхности подложки, как и ранее. Процесс формирования образца металлокомпозита состоял из 120 этапов и длился 40 часов (по 60 этапов напыления поочередно Nb и Mo). После завершения напыления и вытравливания медной оправки получали слоистый Mo-Nb металлокомпозит в виде цилиндрической оболочки.

Далее представлены используемые в работе методы исследования химического и структурно-фазового состава композита. Электронно-микроскопические исследования состава, структуры и морфологии проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6610 LV с энергодисперсионным анализатором Advanced AZtec. Количественное определение текстуры и остаточных макронапряжений проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 в фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ -излучениях с длинами волны $\lambda_{\text{K}\alpha\text{cp}}=1,54178\text{\AA}$. Величины остаточных напряжений оценивали рентгеновским методом « $\sin^2\psi$ ». Толщину монослойных покрытий Nb и Mo определяли на основании ослабления интенсивности рефлексов подложки в соответствии с известным соотношением:

$$T = \ln(I_0/I_T) \sin\Theta / 2\mu \quad (4)$$

где: I_0 и I_T – интенсивности рефлексов подложки без покрытия и с покрытием; μ – коэффициент поглощения рентгеновского излучения в Nb или Mo. Толщину покрытий также измеряли интерферометрическим методом по уступу, сформированному на образце-свидетеле, с помощью бесконтактного профилометра MicroHAM-100 3D (США).

Все пленки, сделанные в ходе исследования, прошли испытание на скотч. Микротвердость HV определяли на микротвердомере Micromet 5101 фирмы «Buehler» (США) по ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 при нагрузке 0,49 Н. Методика испытания оболочечных конструкций состоит из проверки их рентгеновских снимков на наличие микротрещин и пор, а также проверки сплошности материала испытанием на герметичность гелиевым течеискателем ПТИ-10.

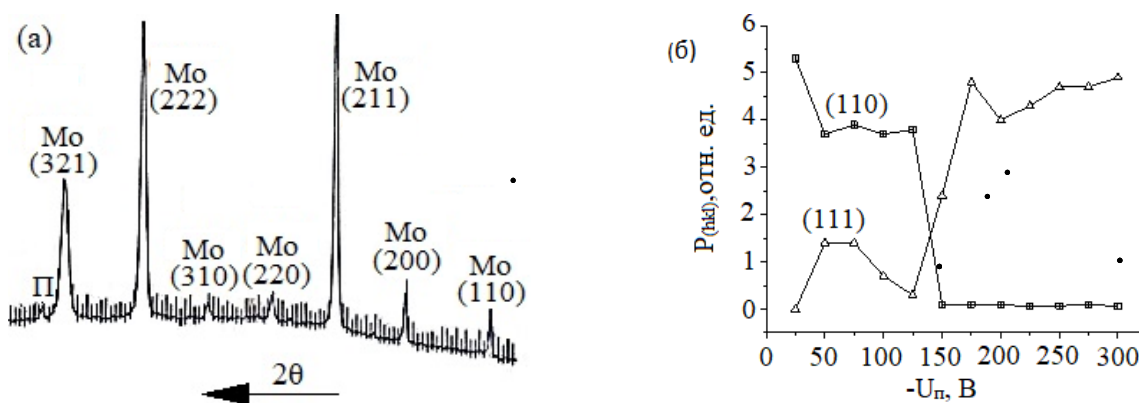


Рисунок 5. Рентгенограмма Mo покрытия (а) и зависимость полюсной плотности от напряжения для ориентаций (110) и (111) (б).

В 3-ей главе представлены исследования влияния напряжения смещения U_n на подложке на структуру, текстуру, остаточные напряжения, морфологию и толщину монослойных покрытий Mo и Nb на трубной оправке из М1. Напыление Mo проводили по режимам, указанным в таблице 1 и по методике, представленной выше. Далее проводили исследования влияния U_n на текстуру и остаточные макронапряжения. На рентгенограмме Mo покрытия (рис. 5а) присутствуют только рефлексы от ОЦК решетки Mo и медной подложки. На рисунке 5б приведены зависимости полюсной плотности (110) и (111) рефлексов от U_n . При $U_n = -150$ В происходит резкое изменение текстуры покрытий от (110) к (111), что обычно свидетельствует о смене механизма формирования покрытия. С увеличением U_n происходит немонотонный рост остаточных сжимающих напряжений. Если сопоставить изменения текстуры и остаточных напряжений в нашем случае, можно отметить, что между ними существует некоторая связь. Так увеличение интенсивности компонента текстуры (111) при повышении напряжения на подложке от -25 до -50 В сопровождается увеличением остаточных напряжений от -500 до -814 МПа, а снижение интенсивности (111) текстуры при -125 В приводит к

снижению остаточных напряжений до -724 МПа. Увеличение полюсной плотности (111) при -150 В от 0,3 до 2,37 приводит к увеличению остаточных напряжений до -897 МПа, при этом дальнейшее повышение полюсной плотности (111) до 4,76 (рисунок 5б) приводит к увеличению остаточных напряжений до -1200 МПа (рисунок 6). Резкое снижение значений остаточных напряжений при повышении U_n до -275 В обусловлено тем, что при $U_n = -(250-275)$ В нарушается адгезионная связь покрытия с подложкой.

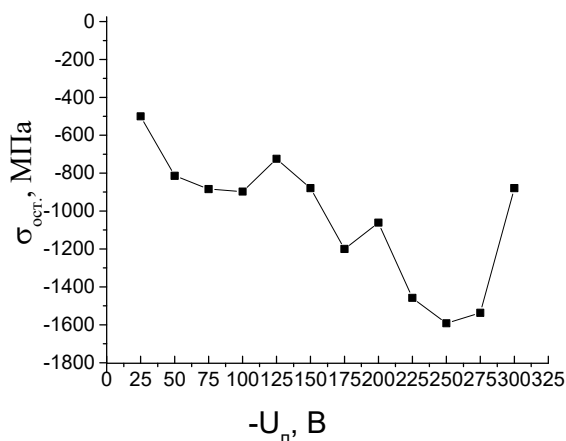


Рисунок 6. Зависимость величины остаточных напряжений в Mo покрытии от напряжения на Cu подложке.

На рисунке 7 приведены зависимости от U_n полуширин дифракционных линий (222) и (321). Видно, что с увеличением напряжения на подложке увеличивается ширина дифракционных линий, которая определяется искажениями кристаллической решетки и измельчением субзеренной структуры в диапазоне 10-100 нм. Наиболее вероятной причиной уширения линий является увеличение искаженности решетки молибдена, т.е. повышение плотности дислокаций. Об этом свидетельствует также и значительная величина остаточных напряжений, которая достигает -1,6 ГПа при максимальной U_n

(рисунок 6). Природа этих напряжений термическая и обусловлена разницей в ТКЛР Mo и Cu.

На цилиндрической подложке с покрытиями формируются три вида остаточных напряжений: кольцевые, радиальные и осевые. Величину кольцевых термических напряжений можно оценить из простого соотношения:

$$\sigma_T = E\Delta T(\alpha_{\text{покр.}} - \alpha_{\text{подл.}}) = 320\Delta T(5,1 - 17,2)10^{-6} \text{ ГПа/град} = -3,87 \Delta T \text{ МПа/град},$$

что дает оценку напряжения для разницы температур в 100 град

$$\sigma_T = -3,87 \times 100 \text{ МПа} \approx -387 \text{ МПа}$$

Исходя из этой оценки максимальная величина кольцевых остаточных напряжений (-1600 МПа) соответствует температуре процесса ~ 400 °С, что является близкой величиной к реальной температуре подложки во время процесса напыления. Определение радиальных остаточных термомеханических напряжений, которое проводили с помощью известной аналитической модели, основанной на существующих опубликованных приложениях теории «толстого цилиндра», показало, что они являются сжимающими.

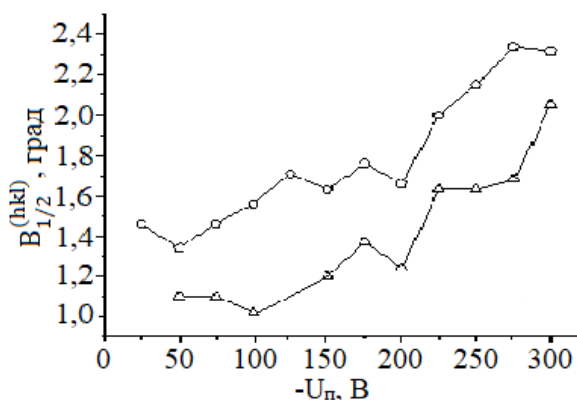
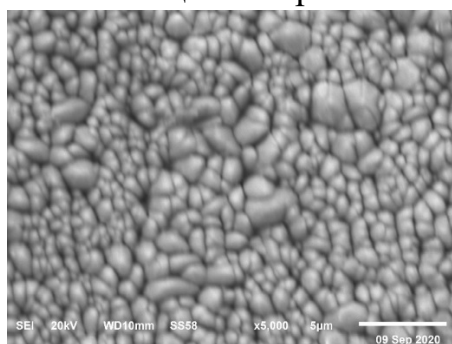


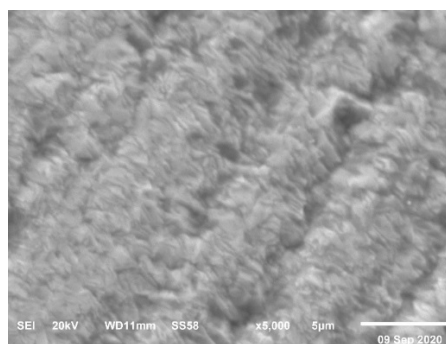
Рисунок 7. Зависимость полуширин дифракционных линий (321) и (222) от напряжения на подложке при напылении Mo.

Далее методами электронной микроскопии исследовали влияние $U_{п}$ на микроструктуру и морфологию поверхности пленок Mo. На ранней стадии роста и при низком $U_{п}$ (- 50 В) наблюдалось развитие столбчатых структур с куполообразными вершинами (рисунок 8, образец № 3). Столбчатая структура пленок является классическим примером структуры зоны 1 в известной модели структурных зон (SZM) Торнтон. С ростом напряжения смещения эти структуры претерпевают существенную эволюцию. Увеличение $U_{п}$ приводит к росту компактности пленки. Это изменение морфологии объясняется эффектами более интенсивной бомбардировки растущего слоя атомарными частицами (ионами и нейтралами), которая вызывает увеличение кинетической энергии частиц Mo, падающих на этот слой, что приводит к устранению пористой структуры за счет имплантации атомов и заполнения пустот. Этот процесс

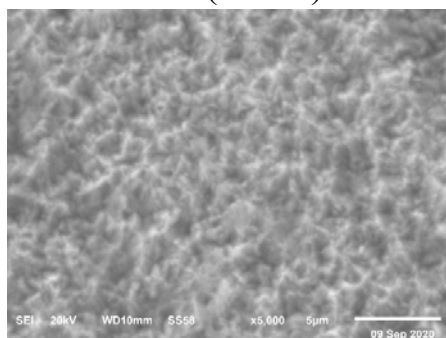
приводит к образованию гораздо более плотной структуры, подверженной внутренним сжимающим напряжениям.



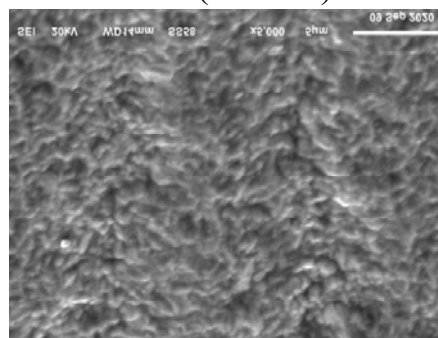
№ 3 (- 50 В)



№ 5 (- 100 В)



№ 10 (- 225 В)



№ 13 (- 300 В)

Рисунок 8. Морфология поверхности Мо покрытия при разных напряжениях смещения на подложке.

На рисунке 9 приведена зависимость толщины покрытий от U_n , которая показывает, что толщина покрытия $\sim 13-15$ мкм при $U_n < -100$ В и снижается до ~ 1 мкм при увеличении U_n до -300 В, вероятно, из-за увеличения ионной бомбардировки растущей пленки. Для покрытий толщиной более 12 мкм рентгеновский метод не позволяет определить толщину покрытия, поскольку для данных условий (CuK_{α} -излучение, медная подложка и Мо-покрытие) информационная глубина составляет ~ 12 мкм. Поэтому для покрытий №1-5 рефлексов подложки не наблюдали и их толщину оценивали на поперечных шлифах. Важно отметить, что текстурный переход (рисунок 5б) соответствует напряжению смещения, при котором усиливается эффект распыления атомов Мо и снижается толщина покрытия (рисунок 9). Твердость Мо покрытия, измеренная на образце-

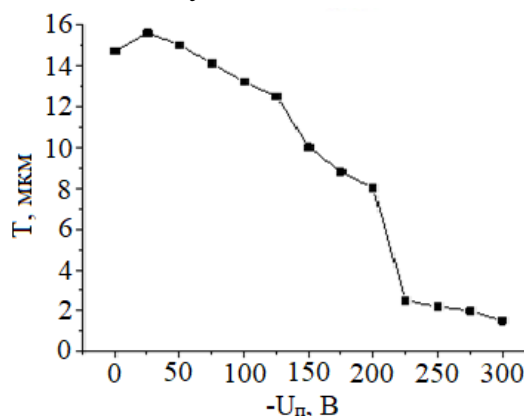


Рисунок 9. Зависимость толщины Мо покрытий от напряжения на подложке.

свидетеле, составила 1200 HV_{0,49}. Адгезия Mo покрытия, измеренная методом липкой ленты, удовлетворительная.

По результатам исследований монослойных Mo покрытий для напыления слоев Mo в металлокомпозите Mo/Nb принято значение напряжения смещения подложки $U_{\text{п}} = -60$ В.

Далее аналогичные исследования по влиянию $U_{\text{п}}$ на текстуру, остаточные напряжения, микроструктуру и морфологию проводили для покрытий Nb. На рентгенограммах Nb-покрытий (рисунок 10а, б), в отличие от Mo-покрытий (рисунок 5а), при высоком значении $U_{\text{п}}$ кроме рефлексов от ОЦК решетки Nb присутствуют рефлексы от нитрида Nb₂N с гексагональной решеткой (рисунок 10б). Во многих работах установлено, что свойства и структура покрытий тугоплавких металлов в значительной степени определяются газовым примесным фоном, присутствующим в рабочей камере во время их осаждения путем испарения или распыления, что особенно существенно для ниобия как эффективного геттера.

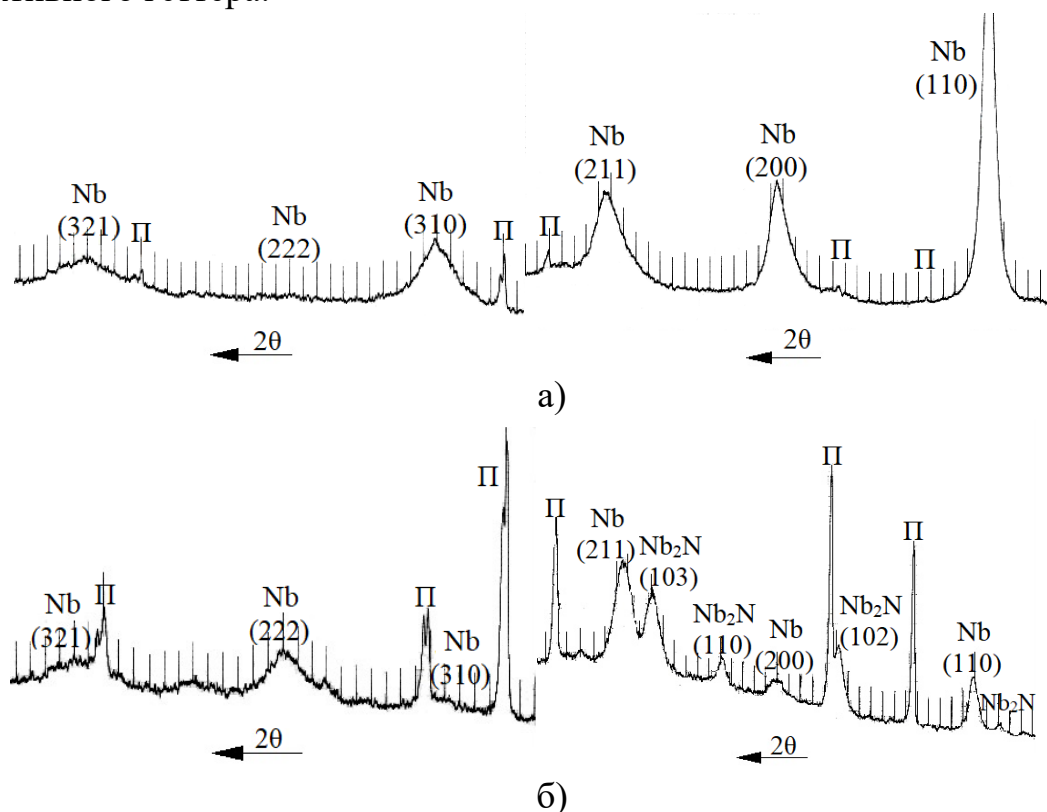


Рисунок 10. Рентгенограммы покрытий Nb на Cu подложку при различных значениях напряжения смещения ($U_{\text{п}}$): (а) $U_{\text{п}} = -50$ В; (б) $U_{\text{п}} = -225$ В.

С повышением $U_{\text{п}}$ увеличивается количество нитрида, изменяются периоды решетки твердого раствора, что может быть связано как с образованием твердого раствора внедрения азота в Nb, так и в результате формирования остаточных напряжений. Проведенный анализ вариаций периодов решетки свидетельствует о наличии сжимающих напряжений, величина которых явно превышает 1000 МПа. В целом можно отметить, что для большинства образцов

покрытий характерна текстура (111) и что для самых высоких значений напряжения смещения ($U_{\text{п}} = -250, -275$ и -300 В) текстура Nb покрытий является слабо выраженной. Для снижения влияния азота на покрытие перед напылением делали «промывку» камеры аргоном.

Исследования влияния напряжения смещения на подложке на микроструктуру и морфологию покрытий Nb показали, что также, как и Mo, при нулевом и низком напряжении смещения они имели столбчатую структуру с куполообразными вершинами столбов. Морфология их состояла из зерен с открытой зернограничной структурой кристаллитов и с повышением $U_{\text{п}}$ трансформировалась в плотно упакованную микроструктуру зерен с закрытыми границами.

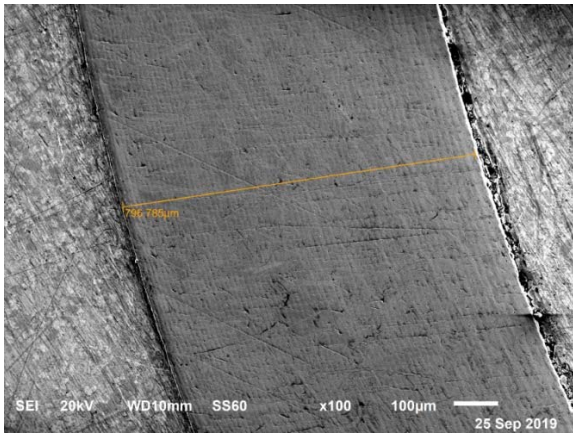
Зависимость толщины покрытий от напряжения смещения, полученная экспериментально профилометром, показывает, что толщина покрытия $\sim 9-10$ мкм при $U_{\text{п}} < -100$ В и снижается до ~ 1 мкм при увеличении $U_{\text{п}}$ до -300 В. Скачок толщины при -250 В связан с отрывом покрытия от подложки из-за высоких остаточных напряжений. Твердость Nb покрытия, измеренная на образце-свидетеле, составила $980 \text{ HV}_{0,49}$. Адгезия Nb покрытия, измеренная методом липкой ленты, удовлетворительная.

По результатам исследований монослойных Nb покрытий для напыления слоев Nb в металлокомпозите Mo/Nb принято значение $U_{\text{п}} = -200$ В.

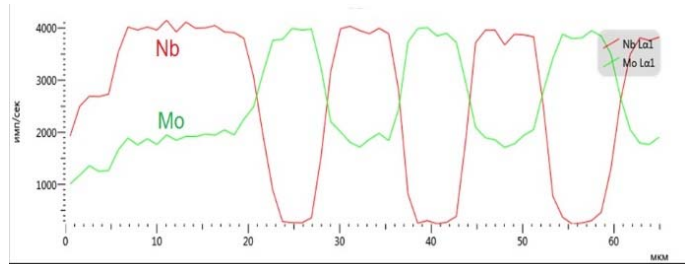
В главе 4 представлены результаты формирования и исследования СМК Nb/Mo. Первым слоем и последним слоем многослойного композита напыляли Nb, адгезия которого к меди выше, чем у Mo. Установлено, что текстура обоих слоев практически не отличается и характеризуется компонентом (111). При нанесении Nb слоев $U_{\text{п}} = -200$ В и при этих условиях текстура монослоев также была (111). При этом Mo слои в многослойном покрытии наносили при $U_{\text{п}} = -60$ В, при котором монослои Mo характеризовались текстурой (110) и текстурой (111) они имели только при $U_{\text{п}} > -150$ В. Объяснить этот эффект можно тем, что первый слой, наносимый на подложку был Nb (рисунок 11б), для которого при -200 В на подложке характерна текстура (111). Следующий Mo слой наследовал ориентацию (111) предшествовавшего Nb слоя. Такое эпитаксиальное зарождение слоев реализовывалось на всех 120 слоях покрытия (рисунок 11а).

Определение химического состава слоев МКМ Nb/Mo показало:

Для слоя Nb:	Wt %	N (8,1)	O (5,4)	Nb (70,4)	Mo (16,1)
	A %	N (26,3)	O (17,6)	Nb (47,4)	Mo (8,7)
Для слоя Mo:	Wt %	N (10,6)	O (5,4)	Nb (2,9)	Mo (81,1)
	A %	N (34,5)	O (17,6)	Nb (1,5)	Mo (46,4)



(a)



(б)

Рисунок 11. Поперечное сечение (а) и распределение элементов по глубине Nb/Mo многослойного покрытия (б).

Результаты оценки взаимной растворимости металлов на основании измерений периодов решетки СМК Nb/Mo свидетельствуют что в результате технологических нагревов (400-500 °С) процесс взаимной диффузии развивается незначительно, в Nb растворяется ~5 ат.% Mo, а Nb в Mo вообще не растворяется. В наружных слоях многослойного покрытия толщиной ~800 мкм остаточные напряжения характеризуются сравнительно невысокими величинами (-213 МПа). Предложен механизм этого эффекта, который заключается в том, что чередование слоев тугоплавких металлов, отличающихся величинами ТКЛР ($\alpha_{Mo}=5,3 \times 10^{-6}$ и $\alpha_{Nb}=7,1 \times 10^{-6}$ К⁻¹), приводит к взаимной компенсации термической составляющей напряжений.



Рисунок 12. Элемент камеры сгорания.



Рисунок 13. Корпуса КС после вытравливания оправки.

В результате проведенных исследований с помощью напыления слоев инвертированными магнетронами был изготовлен слоистый композит Nb/Mo с приемлемым уровнем остаточных напряжений, отсутствием капель в СМК и низкой шероховатостью поверхности. Производительность метода напыления инвертированными магнетронами достигла величины более чем на порядок

выше, чем при использовании вакуумно-дугового напыления. Таким образом можно констатировать, что основные задачи работы выполнены.

Однако эти результаты были получены при напылении на трубку, в результате чего формировалась цилиндрическая оболочечная конструкция, т.е. с постоянным радиусом кривизны по длине оболочки. На практике важной задачей является создание оболочек со сложным профилем поверхности. Поэтому далее провели работу по созданию осесимметричной оболочечной конструкции с переменным радиусом кривизны по длине оболочки в виде элемента камеры сгорания малогабаритного двигателя КА. Напыление композита на медную оправку сложного профиля проводили в том же режиме, что и для формирования СМК Nb/Mo. Общий вид элемента камеры сгорания представлен на рисунке 12. Внешний осмотр и осмотр на оптическом микроскопе не показали наличия трещин. Толщина оболочки в цилиндрической части составила также ~ 800 мкм. Однако подобной толщины недостаточно для обеспечения прочности оболочки, особенно в критической части.

Далее разработали опытную технологию получения макета камеры сгорания малогабаритных двигателей КА из СМК Nb/Mo. Она состоит из следующих этапов:

- изготовление оснастки, и оправки;
- напыление слоев инвертированными магнетронами;
- усиление критической части макета корпуса КС;
- химическое травление оправки;
- нанесение защитного покрытия на КС.

Усиление критической части проводили, дополнительно напыляя слой Nb толщиной 250 мкм с использованием маски, которая закрывала всю оболочку, кроме зоны упрочнения. После снятия маски проводили плакирование оболочки слоем молибдена толщиной 100 мкм. Общая толщина СМК составила примерно 1 мм. Макеты корпуса КС после вытравливания оправки представлены на рисунке 13.

На последнем этапе на опытных образцах СМК формировали защитное покрытие путем проведения силицирования, так как силициды довольно стойки в окислительной среде. При этом учитывали, что $MoSi_2$ является штатным покрытием при изготовлении неохлаждаемых камер сгорания путем механической обработки и хорошо себя зарекомендовал. Силицирование проводилось в течение 10 часов при температуре порядка 1000-1100 °С. Нужно отметить, что при нагревах до 1100°С при силицировании Nb/Mo многослойного композита толщиной ~1 мм наряду с поверхностными слоями в ~130 мкм в остальном сечении образуются чередующиеся слои ОЦК твердых растворов состава Nb_xMo_{1-x} , где $x = 0,25 - 0,4$.

В целом, на изготовление макетов неохлаждаемых камер сгорания малогабаритных двигателей КА методом напыления системой инвертированных магнетронов с равномерным защитным покрытием ушло 62 часа чистого времени.

Для оценки сплошности обечайки из СМК были проведены испытания на герметичность. Проверку на герметичность начинают с изготовления рентгеновского снимка для оценки микротрещин, которые могли образоваться во время технологического процесса. Рентгеновские снимки макетов камер сгорания представлены на рис. 14. На снимке отчетливо видно отсутствие больших трещин и сквозных пор.



Рисунок 14. Рентгеновские снимки макетов корпусов КС.

Следующим этапом испытаний была проверка на герметичность макетов камер сгорания с помощью обдувания объекта испытаний контрольным газом по ОСТ 92-1527-89. В качестве гелиевого течеискателя использовали ПТИ-10. В данной работе в результате проверки течеискателем в корпусе макета КС сквозных пор и микротрещин не обнаружено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных в данной работе исследований можно сделать следующие основные выводы:

1. По результатам анализа литературных данных выбран Nb и Mo в качестве материала слоев СМК и защитного покрытия на внутренней стенке оболочки, а также Si в качестве материала подложки.
2. Проведены выбор типа, разработка схемы и изготовление установки напыления системой инвертированных магнетронов.
3. Исследовано влияние напряжения смещения на подложке на структуру, текстуру, остаточные напряжения, морфологию и толщину Nb и Mo покрытий. Установлено, что с увеличением напряжения смещения происходит снижение толщины обоих покрытий и увеличиваются плотность столбчатой структуры и ширина дифракционных линий, которая определяется искажениями кристаллической решетки и измельчением субзеренной структуры в диапазоне 10-100 нм.
4. Установлено, что в Mo покрытиях с ОЦК решеткой с увеличением напряжения на подложке (U_n) усиливается текстура (111), уровень остаточных

сжимающих напряжений увеличивается до 1600 МПа при $U_{п} = -200$ В, а затем снижается из-за нарушения адгезии с подложкой.

5. Показано, что в покрытиях из Nb наряду с ОЦК твердым раствором азота в Nb присутствует гексагональный Nb₂N нитрид, количество которого увеличивается с повышением $U_{п}$, при этом усиливается текстура (111) ОЦК твердого раствора и уровень сжимающих остаточных напряжений превышает 1000 МПа.

6. Установлено оптимальное значение напряжения смещения на подложке $U_{п} = -60$ В при напылении слоев Мо и $U_{п} = -200$ В при напылении слоев Nb в процессе формирования Мо/Nb СМК.

7. Разработана методика синтеза на основе напыления системой инвертированных магнетронов тонкостенных жаропрочных оболочечных конструкций с постоянным и переменным радиусом кривизны из СМК с защитным покрытием.

8. Получено многослойное ($n=120$) покрытие Nb/Мо толщиной ~800 мкм, в котором формируются остаточные напряжения, составляющие -576 МПа в подповерхностном Мо слое и -213 МПа в наружном Nb слое, что значительно ниже, чем в монослойных покрытиях толщиной ~10 мкм.

9. Предложен механизм формирования остаточных напряжений, основанный на взаимной компенсации термических напряжений в многослойных покрытиях, когда сжимающие напряжения, возникающие при нанесении Nb слоя на Мо подслою с меньшим ТКЛР, уравниваются растягивающими напряжениями при нанесении следующего Мо слоя на Nb подслою с большей величиной ТКЛР, что обеспечивает при любом числе слоев многослойного покрытия сопоставимый с двухслойным покрытием уровень остаточных напряжений.

10. Разработана опытная гибридная технология на базе магнетронного напыления изготовления сложнопрофильной тонкостенной оболочечной конструкции из СМК Nb/Мо с жаростойким покрытием на внутренней стенке, произведенным силицированием.

11. Изготовлены макеты КС малогабаритных двигателей КА из СМК Nb/Мо с жаростойким покрытием на внутренней стенке.

12. Представлены возможные перспективные дополнительные возможности технологического применения полученных результатов исследований для управления формированием многослойных композиций.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ:

Список публикаций в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК

1. Бецофен С.Я. Исследование формирования текстуры и остаточных напряжений в магнетронных Mo, Nb и Nb/Mo покрытиях / С.Я. Бецофен, А.А. Лозован, А.С. Ленковец, А.А. Лабутин, И.А. [и др.] // *Металлы*. – 2021. – № 4, – С. 1-11.
(Перевод) Betsofen S. Ya. Texture and Residual Stresses in Mo, Nb, and Nb/Mo Magnetron Coatings / S. Ya. Betsofen, A. A. Lozovan, A. S. Lenkovets, A. A. Labutin, I. A. Grushin. // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2021. – No. 7, pp. 883–891.
2. Ленковец А.С., Получение и контроль качества изделий типа малогабаритных конструкций из жаропрочных слоистых композиционных материалов / А.С. Ленковец, А.А. Лабутин // *Конструкции из композиционных материалов*. –2017. – Вып. 3(147). – С. 19–27.
3. Антипова Т.Н. Сравнение вакуумных методов напыления для получения жаропрочных слоистых композиционных материалов типа оболочечных конструкций / Т.Н. Антипова, А.А. Лабутин // *Информационный технологический вестник*, выпуск 2018, № 4(18). – С. 125-137.
4. Антипова Т.Н. Обоснование получения качественного жаропрочного композиционного материала с применением металлов платиновой группы методом магнетронного распыления / Т.Н. Антипова, А.А. Лабутин // *Журнал Информационный технологический вестник*. – 2018. – Вып. 1 (15). – С. 127-136.

Публикации в научных изданиях, индексируемых в международных системах цитирования Scopus

1. Lozovan A. A., Research of the effect of bias voltage on the morphology, structure and lattice spacings of the Nb coatings deposited by inverted magnetron / A. A. Lozovan, S. Ya. Betsofen, A. S. Lenkovets, I. A. Grushin, A. A. Labutin, Yu. S. Pavlov // *Journal of Physics: Conf. Series*. – 2018. –V. 1121. – P. 012019.
2. Lozovan A.A. // Study of the influence of bias voltage on the texture and residual stresses of Mo coatings deposited on a Cu substrate by magnetron sputtering deposition / A.A. Lozovan, S.Ya. Betsofen, A.A. Labutin [et al.] // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2020. – Vol. 1713 – P. 012028.
3. Lozovan A.A. Study of the texture and residual stresses in multilayer Nb/Mo coatings obtained by inverted magnetrons / A.A. Lozovan, S.Ya. Betsofen, A.S. Lenkovets, A.A. Labutin [et. al.] // *Phys.: Conf. Ser.* – 2021. – Vol. 1799. – P. 012020.