



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(национальный исследовательский университет)»

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО КОСМИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ
«РОСКОСМОС»

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «КОМПОЗИТ»

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

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор

Лозован Александр Александрович

Москва, 2022 г.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ ОБОЛОЧЕЧНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ.....	9
1.1. Тугоплавкие металлы для жаропрочных металлокомпозитов.....	9
1.2. Слоистые жаропрочные композиционные материалы.....	12
1.3. Формирование слоистых композиционных материалов методами вакуумного напыления.....	13
1.3.1. Создание оболочечных конструкций из жаропрочных слоистых металлокомпозитов вакуумно-дуговым напылением.....	17
1.4. Выводы по главе 1. Постановка цели и задач работы.....	25
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	28
2.1. Выбор материалов многослойной оболочечной конструкции и технологической оправки.....	28
2.2. Установка напыления многослойных композитов системой инвертированных магнетронов.....	30
2.2.1. Обоснование и выбор схемы и основных параметров системы инвертированных магнетронов.....	31
2.2.2. Основные технические характеристики установки магнетронного напыления.....	37
2.3. Методики формирования слоистых композиций.....	45
2.3.1. Методика формирования монослойных Мо покрытий	46
2.3.2. Методика формирования монослойных Nb покрытий.....	49
2.3.3. Методика формирования многослойных композиций.....	51
2.4. Методы исследования химического и структурно-фазового состава композита.....	55

2.5. Методика испытания тонкостенной оболочечной конструкции.....	57
2.6. Выводы по главе 2.....	57
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ Мо И Nb ПОКРЫТИЙ, НАПЫЛЕННЫХ ИНВЕРТИРОВАННЫМИ МАГНЕТРОНАМИ.....	58
3.1. Исследования текстуры и остаточных напряжений Мо покрытий на трубной оправке.....	58
3.2. Микроструктура, морфология и свойства монослойных Мо покрытий.....	65
3.3. Исследования текстуры и остаточных напряжений Nb покрытий на трубной оправке.....	68
3.4. Микроструктура, морфология и свойства монослойных Nb покрытий.....	75
3.5. Выводы по главе 3.....	79
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СЛОИСТОЙ ОБОЛОЧЕЧНОЙ КОНСТРУКЦИИ ИЗ Nb/Мо.....	80
4.1. Исследование структуры и текстуры слоистого металлокомпозита Nb/Мо.....	80
4.2. Определение остаточных напряжений слоистого металлокомпозита Nb/Мо.....	84
4.3. Опытная гибридная технология получения оболочечной конструкции из слоистого металлокомпозита Nb/Мо с жаростойким покрытием.....	88
4.4. Проведение предварительных испытаний опытных образцов макетов корпусов КС, изготовленных магнетронным напылением.....	95
4.5. Перспективы дополнительных технологических применений полученных результатов исследований.....	97
4.6. Выводы по главе 4.....	99
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	100
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	102
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	114

ВВЕДЕНИЕ

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 многоразового использования разработка эффективных методов получения и других оболочечных конструкций с повышенными характеристиками весьма актуально. 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 (СКМ), широко применяемые в аэрокосмической и других отраслях промышленности, для чего разработано большое количество технологий изготовления слоистых материалов. Толщина слоев СКМ варьируется от одного до 100 микрон, и ее величина может хорошо

контролироваться. Эти методы дают возможность СКМ 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 СКМ 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 СКМ с жаростойким покрытием на ее внутренней стенке весьма **актуальны**.

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

Предмет исследования – методики формирования тонкостенных оболочечных конструкций из СКМ 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 СКМ 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 СКМ с защитным покрытием.

2. Обоснование и выбор состава СКМ 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 СКМ. 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_p) усиливается текстура (111), а уровень остаточных сжимающих напряжений увеличивается до 1600 МПа при $U_p=200$ 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 $U_p = -60$ В при напылении слоев молибдена и $U_p = -200$ 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 молибденовый подслой с меньшим ТКЛР, уравниваются растягивающими напряжениями при нанесении следующего молибденового слоя на ниобиевый подслой 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 СМК системой инвертированных магнетронов.

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

4. Технология изготовления макетов КС малогабаритных двигателей КА из СМК системы Nb-Mo с защитным жаростойким покрытием $(Nb,Mo)Si_2$, 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.

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

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.

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 и 13 таблиц.

ГЛАВА 1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ ОБОЛОЧЕЧНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ

Для эксплуатации КА необходимы двигатели, обеспечивающие проведение в космическом пространстве переход КА с одной орбиты на другую, ориентацию и стабилизацию КА и коррекцию его скорости. Эти задачи возлагаются на специальные малые двигатели космических аппаратов, предназначенные для управления движением КА на траектории полета, требования к которым значительно отличаются от требований, предъявляемых к жидкостным ракетным двигателям (ЖРД) носителей. Эти двигатели работают в импульсном режиме с большим числом пусков в космосе и длительным сроком эксплуатации.

В отечественных и зарубежных (США) конструкциях малогабаритных двигателей применяют радиационное охлаждение, что требует применения высокотемпературных материалов и покрытий для теплозащиты. Важной характеристикой является максимальное число импульсных включений двигателей, которое и лимитируется в конечном счете большой тепловой нагрузкой. Поэтому за полвека работ в этом направлении было использовано и исследовано большинство тугоплавких металлов, а также их соединений. Среди них молибден, ниобий, тантал, гафний, рений и другие [10-12].

Однако, как указывалось выше 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 композиционных материалов.

Далее представлены основные свойства тугоплавких металлов, перспективных для решения задач работы.

1.1. Тугоплавкие металлы для жаропрочных металлокомпозитов

В теплонагруженных узлах применяются тугоплавкие (Zr, Cr, Hf, Pt, Ti и др.)

и сверхтугоплавкие металлы (Ir, Nb, Mo, Ta, W и др.) [13-14]. За температурную границу между ними принято значение $T_{пл}=2450^{\circ}\text{C}$. Основной проблемой в широком применении этих металлов является их низкая жаростойкость.

Большинство этих металлов уже при $500-600^{\circ}\text{C}$ окисляются различными окислителями, например кислородом, а молибден начинает окисляться на воздухе (цвета побежалости) уже при температуре 400°C . Задачу повышения жаростойкости тугоплавких и сверхтугоплавких металлов решают путем легирования их другими металлами, стойкими к окислителям или нанесением жаростойких покрытий.

В качестве жаростойких покрытий хорошо себя зарекомендовали различные химические соединения, в первую очередь оксиды (например, успешно используется ZrO_2 , стабилизированный 7-8% Y_2O_3) и силициды тугоплавких металлов (например MoSi_2 , NbSi_2). В настоящее время основные усилия исследователей направлены на создание из тугоплавких и сверхтугоплавких металлов и химических соединений на их основе жаростойких и жаропрочных композиционных материалов. В таблице 1 представлены некоторые свойства перспективных для создания композиционных материалов и защитных покрытий металлов и химических соединений, таких как оксиды, нитриды, силициды и др., актуальные с точки зрения решаемых в работе задач.

Последние имеют высокую температуру плавления, но в настоящее время они нашли применение в основном в качестве защитных покрытий.

Химические соединения на основе тугоплавких и сверхтугоплавких металлов также имеют высокую температуру плавления. Например, широкое распространение для создания изделий с особыми свойствами получили дисилициды сверхтугоплавких металлов, в частности молибдена [15-16]. Технология получения силицидов сверхтугоплавких металлов, применяемых в основном в качестве защитных покрытий, в настоящее время хорошо отработана. Значительный интерес представляют силициды ниобия и молибдена [17-18].

Дисилицид ниобия является одним из наиболее жаростойких силицидов, но при температуре 1200°C происходит разрушение силицированного слоя с

образованием низшего силицида ниобия $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ на границе раздела между дисилицидом и ниобием. В связи недостаточной жаростойкостью дисилицида ниобия большее распространение в качестве покрытия получил дисилицид молибдена. MoSi_2 является работоспособным покрытием в окислительной среде до температуры порядка 1300°C [13].

Таблица 1. Жаропрочные и жаростойкие материалы

Материалы	$T_{\text{пл}},$ $^\circ\text{C}$	Плотность, г/см^3	Теплопроводность, $\text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	Температурный коэффициент линейного расширения	Применение
Nb (5ВМЦ)	2468	8,57	51,4	$7,9 \cdot 10^{-6}$	Аэрокосмическая промышленность, радиотехника, электроника, атомная энергетика
Mo (МЧ)	2620	10,2	146,65	$(5,8-6,2) \cdot 10^{-6}$	Экраны и нагреватели высокотемпературных вакуумных <u>печей сопротивления</u>
MoSi_2	2050	6,24	-	-	Высокотемпературные припои, жаростойкие покрытия
Mo_5Si_3	2190	8,19	-	-	Подслой между покрытием и подложкой
NbSi_2	1930	5,7	-	-	Жаростойкие покрытия

Механизмы разрушения покрытий $NbSi_2$ и $MoSi_2$ похожи. При повышении температуры начинает расти подслоя Mo_5Si_3 между молибденом и покрытием $MoSi_2$, который приводит к быстрому окислению подслоя и разрушению покрытия.

Окончательный выбор материалов для создания композита в виде готового изделия необходимо делать после определения технологий, обеспечивающих его получение.

1.2. Слоистые жаропрочные композиционные материалы

К настоящему времени широкое применение получили металлургические методы изготовления СМК, такие как прокатка, непрерывное литье, прессование, пайка, нанесение порошковых покрытий и др. [19-23].

Однако они имеют существенные недостатки для решения задач работы, такие как невозможность изготовления оболочки сложной формы и нанесения жаростойкого покрытия внутри труб малого диаметра, ограничение по пластичности металлов и др.

Проведенный нами анализ современного состояния исследований в области технологий получения готовых изделий из композитов на металлической основе показал отсутствие готовых разработок в ведущих по данному направлению зарубежных странах.

Тем не менее исследования по этому направлению проводятся, а основные результаты получены в области разработки составов металлокомпозитов. Для их создания применяют различные методы, например методы порошковой металлургии и плазменного напыления, используя в том числе тугоплавкие металлы, указанные выше.

Эти материалы имеют повышенные физико-механические свойства, сохраняемые до высоких температур. В то же время существуют серьезные препятствия для получения из них готовых изделий, особенно низкая технологичность.

Поэтому на сегодня, главной задачей, является разработка методов и оборудования, реализующих технологии одновременного производства металлокомпозитов и изделий из них в едином цикле. Однако подобных технологических и конструкционных решений в данной области из обзора зарубежной литературы не найдено.

1.3. Формирование слоистых композиционных материалов методами вакуумного напыления

Как показали исследования российских ученых [5-9] перспективы применения вакуумных методов физического осаждения покрытий (за рубежом PVD - Physical Vapor Deposition) для создания оболочечных конструкций из жаропрочных слоистых композиционных материалов (СКМ) весьма значительны.

Методы PVD эффективны для формирования широкого спектра слоистых композиций [24-27]. и среди них интересными для решения задач работы являются:

- метод конденсации покрытий из пароплазменной фазы в вакууме с ионной бомбардировкой поверхности подложки (КИБ) [28-31];
- метод электронно-лучевого осаждения покрытий в вакууме (ЭЛО) [32];
- магнетронное распыление (МР) [33-35].

Физические методы нанесения покрытий в вакууме обладают широкими возможностями, такими как:

- атомизация практически любых материалов;
- возможность ионизации атомов осаждаемого потока;
- возможность широкого варьирования температурой в зонах осаждения покрытий;
- реакционное напыление для нанесения нитридов, карбидов, карбонитридов, боридов и оксидов тугоплавких металлов;
- нанесение широкой гаммы монослойных, многослойных и композиционных покрытий;

- совместное осаждение из нескольких источников.

Основные различия этих методов заключаются в способе генерации атомных частиц металла и в зарядовом состоянии частиц. В методе ЭЛО металл испаряется электронным лучом, в методе МР металл распыляется бомбардировкой положительными ионами высокой энергии в плазме газового разряда (чаще всего Ar), при этом для увеличения эффективности процесса используют магнитное поле, в методе КИБ эмиссию ионов и атомов осуществляют с помощью дугового разряда в процессе эрозии материала катода. При этом PVD процессами можно эффективно управлять, особенно при осаждении ионов или нейтралов с ионным ассистированием.

Метод электронно-лучевого напыления обладает высокой скоростью напыления и позволяет осаждать большинство материалов. Однако недостатком метода является осаждение испаренных нейтралов (без применения спецсредств) с низкой энергией порядка 0,3 эВ, что снижает влияние на формирование слоя, и требует строго определенного расположения подложки относительно источника частиц.

В последние десятилетия получили широкое применение различные варианты магнетронных распылительных систем (или как их кратко называют магнетронов), причем одновременно с применением происходило их постоянное совершенствование, дающее новые возможности в формировании различных поверхностных структур.

В магнетронах существенно (в разы) выросла, по сравнению с распылением обычным тлеющим разрядом, скорость распыления катода за счет применения магнитного поля, что привело к значительному росту эффективности ионизации атомов рабочего газа попавшими в ловушку электронами и, соответственно, к росту числа распыленных ионами атомов и их осаждения на подложке.

Существуют три основные типа магнетронов:

- планарные магнетроны с дисковыми [36-41] или прямоугольными [42] распыляемыми мишенями (катодами);

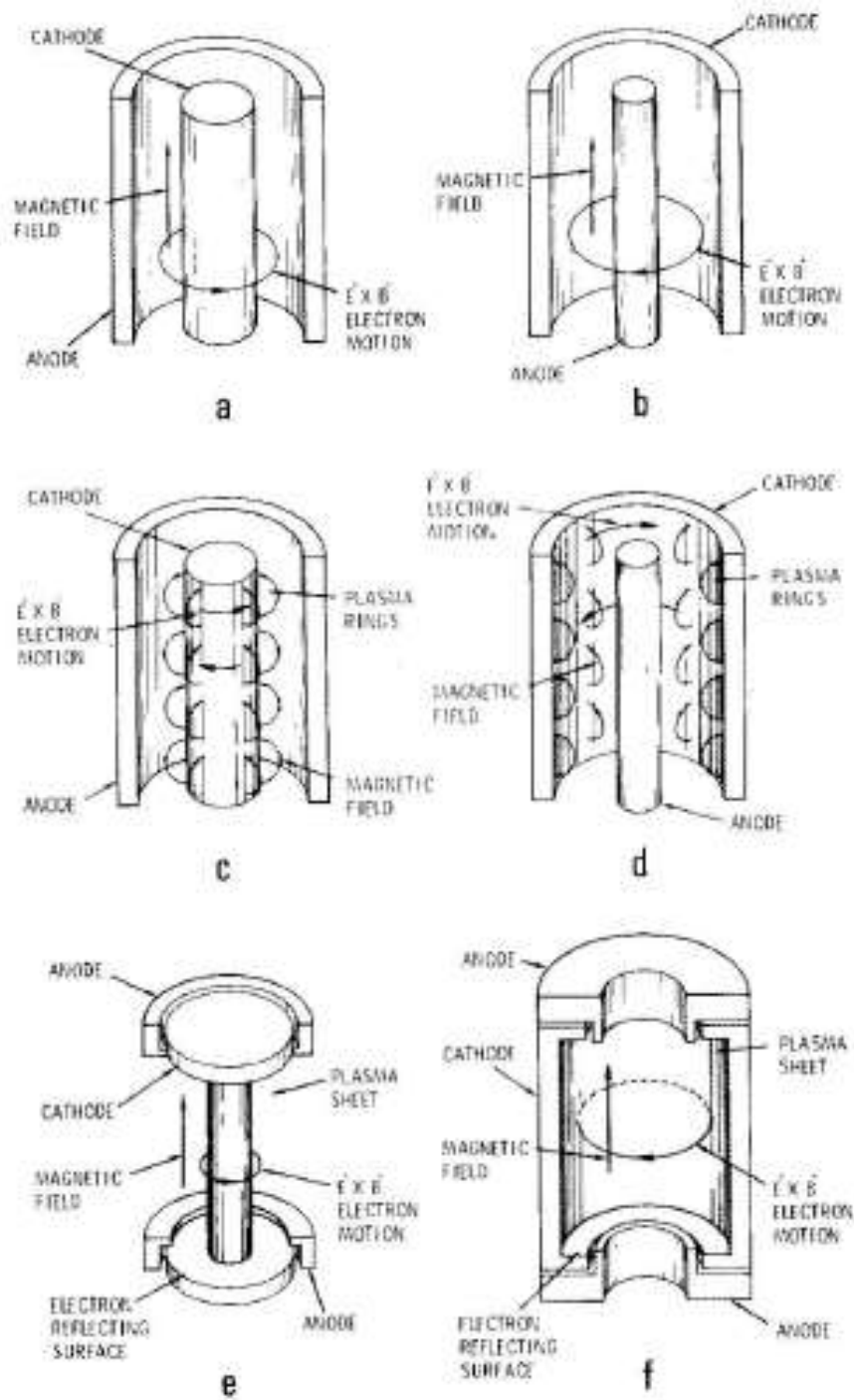


Рисунок 1. Конфигурация различных цилиндрических источников магнетронного распыления. (a) и (b) имеют общие конфигурации магнетронов, но не работают в режиме магнетронов из-за конечных потерь. (b), (d) и (f) часто называют инвертированными магнетронами и иногда полыми катодами. (e) упоминается здесь как цилиндрический столбчатый магнетрон, а f - как цилиндрический полый магнетрон. [43]

- цилиндрические посткатодные (post-cathode, т.е. прямой) магнетроны, представляющие собой коаксиальную разрядную систему, у которой центральный электрод – катод, а внешний – анод (рисунок 1e, f) [43];

- цилиндрические инвертированные (inverted, т.е. обратный или полукатодный - рисунок 1b, d, f) [43, 44].

Для этих типов магнетронов разработан широкий спектр различных конструкций, что позволяет решать различные задачи в области нанесения защитных покрытий для разных условий эксплуатации.

Таким образом можно заключить, что вакуумные методы нанесения покрытий являются универсальными для формирования значительного числа покрытий и структур, в том числе равнотолщинных, а также способны синтезировать химические соединения на поверхности подложки с высокой адгезией покрытия к подложке.

Все три метода (КИБ, МР и ЭЛО) реализуют (при достаточно высоком вакууме) баллистическое напыление, что требует специального перемещения подложки. МР, как и ЭЛО, генерирует при распылении нейтральные атомы и требуются специальные магнетроны для формирования ионной компоненты осаждаемого потока.

Метод КИБ позволяет доводить ионную долю в потоке до 100% и эффективно управлять формированием слоя на поверхности подложки. Метод КИБ давно получил широкое распространение в промышленности и позволяет получать спектр покрытий различного назначения - износостойкие, жаростойкие, жаропрочные, коррозионностойкие и другие покрытия.

Поэтому для формирования оболочечных конструкций из жаропрочных слоистых композиционных материалов в работах [5-9, 45] был выбран метод вакуумно-дугового напыления – метод КИБ.

1.3.1. Создание оболочечных конструкций из жаропрочных слоистых металлокомпозитов вакуумно-дуговым напылением

В работе [40] изложена основная идея нового, запатентованного метода создания оболочечных конструкций различного назначения из СКМ методом послойного напыления технологической оправки, размеры и форма которой совпадают с внутренними размерами и формой создаваемой оболочки и которую, после завершения формирования оболочки, удаляют химическим травлением. В результате получается готовое изделие.

На основе этого метода [45] формирования тонкостенных оболочек из СКМ разработаны 3 методики их изготовления, которые различаются по способу нанесения на них защитного покрытия, а именно: вакуумно-дуговым напылением, комплексным вакуумным напылением, а также гибридными методами (вакуумное напыление + газотермическое напыление или ХТО, например, силицирование).

Указанные методики были использованы для получения тонкостенных оболочек из СКМ с следующими защитными покрытиями: 12X18H10T-TiN/((ZrO₂+8%CaO)+X20H80), 12X18H10T-TiN/ХН70Ю, Nb-Mo/(Nb,Mo)Si₂.

Непосредственно несущий каркас оболочки также формировался методом вакуумно-дугового напыления. Напыление проводили на установке ННВ-6.6-И1, общий вид и основные характеристики которой приведены на рисунке 2 и в таблице 2, соответственно.

При напылении нержавеющей стали 12X18H10T и никелевого сплава ХН70Ю на оправку из стали Ст20 видно большое количество капель на поверхности, что связано с большим количеством легирующих элементов, которые по-разному испаряются с поверхности катода. Если же использовать экраны или сепараторы для отражения капель, то скорость напыления резко снижается [45].

Наиболее перспективные результаты в работе [41] были получены для оболочки, изготовленной из СКМ на основе системы металл-металл (Nb-Mo), для

которых подбирали оптимальные параметры напыления. Важное значение имел обоснованный выбор материала оправки.

Таблица 2. Основные характеристики установки ННВ-6.6-И1

Номинальная мощность, кВт	55
Размер рабочего пространства, мм	600 × 600
Размер обрабатываемой детали, мм, max	400 × 250
Скорость нанесения покрытия, мкм/час	3 - 4
Габаритные размеры, мм	2470 × 1968 × 2037
Масса, тонн	3,48

В результате напыления Мо на оправку из Ст20 по режиму с высоким значением напряжения смещения и $I_{\text{фок}} = 0,2$ А произошло распыление технологической оправки примерно на 30 микрон за час. При изменении режимов скорость напыления довели до 1-2 мкм/ч, что оказалось малоэффективным [45].

Поэтому для системы Nb-Мо подобрали материал оправки из более пластичного материала - медь сплава М1 (рисунок 2), с учетом его меньшего распыления. При температуре напыления медь не взаимодействует с материалами металлокомпозиата. При напылении Мо на оправку из меди М1 не обнаружено растравливания поверхности, а расчётная скорость напыления составила примерно 5 мкм/ч [45].

При напылении Nb на оправку из меди М1 проблем не обнаружено. Оптимальные режимы вакуум-дугового напыления Nb и Мо на медную оправку приведены в таблицах 3 и 4, соответственно.

Таблица 3. Оптимальный режим напыления Nb

№ реж.	$I_{\text{дуги}}$ А	$U_{\text{подлож.}}$ В	$I_{\text{фок.}}$ А	$t_{\text{нап.}}$ ч.	Скорость вращения	Толщина слоя, мкм.
1	100	100	0	1	0,6	8



Рисунок 2. Общий вид установки ННВ-6.6-И1



Рисунок 3. Технологическая оправка

Таблица 4. Режим напыления Мо на медную оправку

№ реж.	I _{дуги} А	U _{подлож.} В	I _{фок.} А	t _{нап.} ч.	Скорость вращения	Толщина слоя, мкм.
1	140	60	0	1	0,6	5

Затем проводили напыление СКМ Nb-Mo на полированные технологические оправки из меди М1, представленные на рисунках 3 и 4, вакуумно-дуговым методом по выбранным оптимальным режимам и получали образцы оболочек из металлокомпозиата Nb-Mo (рисунок 5) [45].

В результате был получен слоистый металлокомпозит Nb-Mo, микроструктура которого представлена на рисунке 6 и которая состоит из слоев молибдена с толщиной слоя примерно 1 мкм и слоев Nb с толщиной слоя 3-4 мкм.

После силицирования МКМ системы Nb-Mo образовано защитное покрытие из силицида (Nb, Mo)Si₂ с образованием твердых растворов между слоями ниобия и молибдена. На границе раздела между слоистым МКМ и защитным покрытием (Nb, Mo)Si₂ образовался связующий слой из низшего силицида (Nb, Mo)₅Si₃. Трещин и расслоений в металлокомпозиате Nb-Mo не обнаружено. Общая толщина МКМ составила примерно 1 мм, что обеспечило достаточно высокую прочность всей конструкции [45].

Наряду с оригинальностью метода формирования оболочечных конструкций из слоистых композиционных материалов и созданием конкретной рабочей жаропрочной оболочки из СКМ на металлической основе (Nb-Mo), свидетельствующих о высоко качестве работы, следует отметить следующие недостатки метода:

- крайне низкая производительность метода – формирование оболочки из Nb-Mo композита производили при односменной работе установки напыления за срок более 2-х месяцев, при этом использовали 3 сменных Nb электрода: первую смену электрода испарителя проводили после напыления пар слоев Nb-

Мо на толщину порядка 302 микрон, затем напылили слой в 230 микрон, снова заменили катод из ниобия на новый и напылили слой примерно равный 365 микронам, несмотря на то, что капель в МКМ обнаружено немного и они запылялись при нанесении последующих слоев (рисунок 7), осаждение капель при напылении первых (т.е. внутренних) слоев оболочки будет приводить к увеличению шероховатости поверхности, что для некоторых изделий (например, камер сгорания малых двигателей КА) недопустимо;

- низкий коэффициент использования катодов испарителей, что негативно сказывается на экономических показателях метода;

- значительные остаточные напряжения в сформированных оболочках.

Последний показатель весьма важен поскольку во многом определяет рабочую температуру и долговечность изделий с покрытиями. Были предложены различные формы аналитических решений для оценки распределения напряжений в многослойных системах. Самая ранняя аналитическая модель для упругих термических напряжений в многослойной системе была получена S. Timoshenko [46] на основе классической теории изгиба. Подход Тимошенко был широко использован другими авторами для анализа теплового остаточного напряжения в ТВС [47-49]. В этих теоретических работах основное внимание уделяется влиянию свойств материала (главным образом, модуля упругости связующего слоя), толщины покрытия, коэффициентов теплопроводности, асферичности границы раздела и градиента температуры на распределение остаточных напряжений в ТВС во время осаждения или термоциклирования.

Однако задача снижения остаточных напряжений усложняется тем, что покрытия обычно осаждаются на подложки с различной геометрической формой и многие детали имеют поверхности различной кривизны. Поэтому давно признано, что отказ в многослойных системах возникает и распространяется в основном на кривых подложках, причем преимущественно при выпуклой кривизне.



Рисунок 4. Полированные технологические оправки из меди М1, установленные в рабочей камере установки ННВ-6.6-И1.



Рисунок 5. Образцы оболочек из металлокомпозита Nb-Mo.

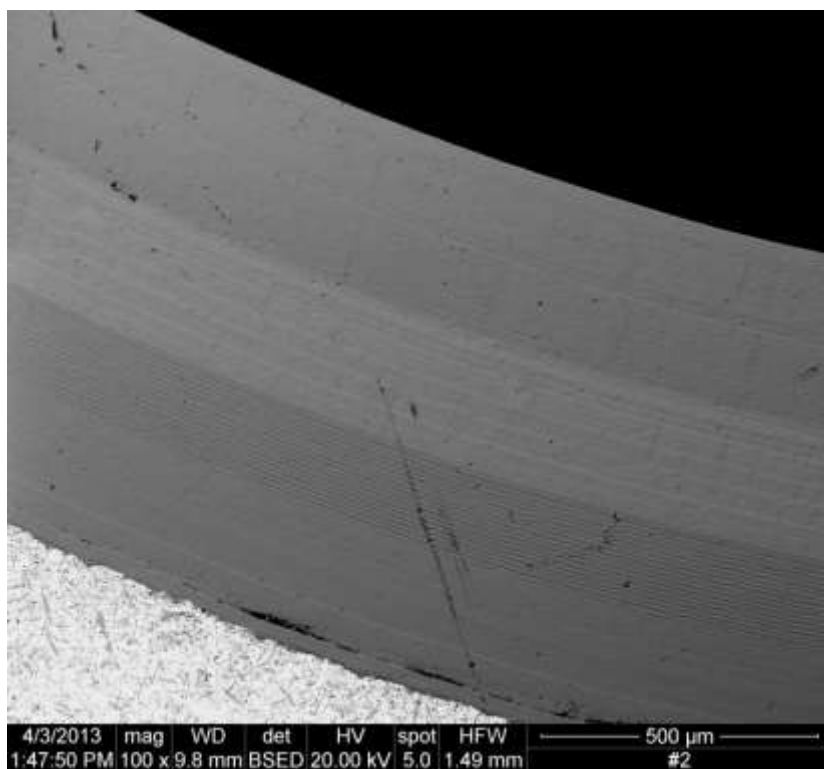


Рисунок 6. Микроструктура СМК Nb-Mo

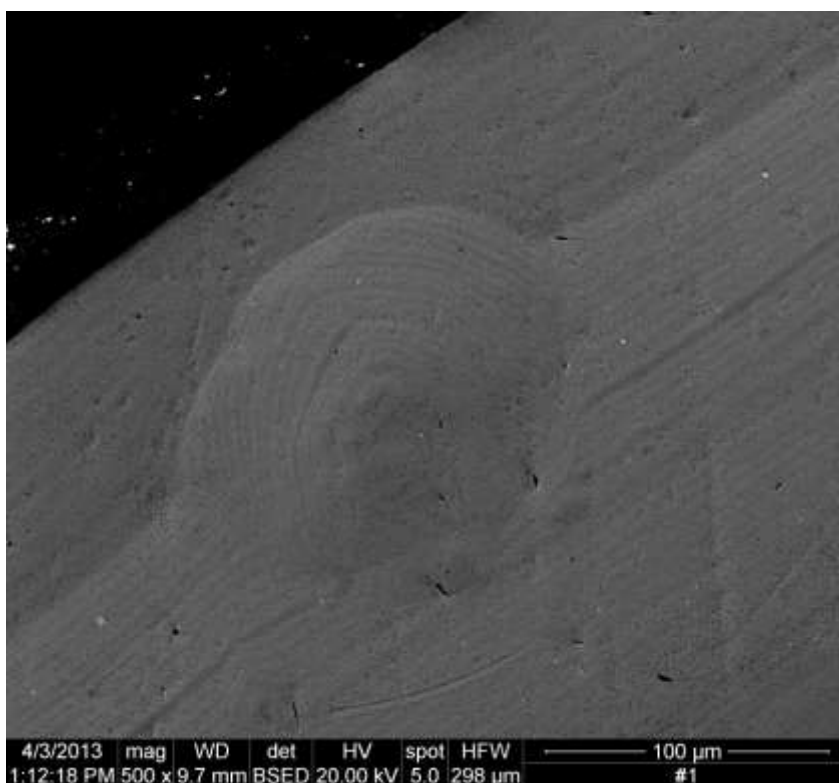


Рисунок 7. Изображение запыленной капли в СМК Nb-Mo

J.W. Hutchinson [49] рассматривал тонкие эластичные пленки, прикрепленные к цилиндрическим подложкам, и пленки, подверженные равнодвухосным предварительным напряжениям сжатия. Было обнаружено, что разрушение тонкой пленки из-за коробления или прогиба зависит от степени кривизны подложки. Аналитически было установлено, что распространение «прямолинейных пузырей» по окружности подавляется, когда кривизна отрицательна, но благоприятствует, когда кривизна положительная. Однако условия благоприятны для распространения этих пузырей в осевом направлении на подложках с отрицательной кривизной. Кроме того, кривизна подложки сильно влияет на скорость выделения энергии, связанную с отслаиванием поверхности раздела и распространением трещин во время откола [49,50].

Мао и др. [51] аналитически рассчитали остаточное напряжение в многослойных ТБП с использованием полых цилиндрических моделей. Основное внимание уделяется влиянию радиуса кривизны подложки, температуры осаждения и толщины покрытия на распределение остаточных напряжений в процессе осаждения. Результаты показывают, что радиус кривизны подложки значительно влияет на распределение радиальных и кольцевых остаточных напряжений, что хорошо согласуется с экспериментальными измерениями методом пьезоспектроскопии с фотостимулированной люминесценцией [52]. Было обнаружено, что радиальное напряжение на границе раздела ТВС / TGO увеличивается на 68%, когда кривизна подложки изменяется с $0,1 \text{ мм}^{-1}$ до $0,5 \text{ мм}^{-1}$.

Важнейший вклад в формирование остаточных напряжений и их величину при магнетронном напылении вносит напряжение смещения на подложке. В данной работе, рассматривая покрытия на цилиндрической подложке, необходимо рассмотреть влияние радиуса кривизны подложки, температуры осаждения, напряжения смещения и толщины покрытия на распределение и величину остаточных напряжений.

Проведенный анализ методов нанесения многослойных композиционных покрытий показал, что образцы, изготовленные методом магнетронного напыления, наиболее отвечают требованиям создания качественных слоистых

композитов, т.е. отсутствия капельной фазы, расслоений и трещин. Следовательно, данный метод рекомендуется для получения жаропрочных слоистых композиционных материалов типа оболочечных конструкций [53, 54].

1.4. Выводы по главе 1. Постановка цели и задач работы

По результатам проведенного в настоящей главе анализа литературных источников можно сделать следующие основные выводы, связанные с исследованием и разработкой эффективного метода синтеза тонкостенных жаропрочных оболочечных конструкций различного назначения из СМК с жаростойким покрытием на внутренней стенке, для создания, в том числе, малогабаритных камер сгорания КА:

1. Создание современных композитных трубчатых изделий, в том числе малогабаритных камер сгорания для двигателей КА, обеспечивающих ориентацию, стабилизацию и маневрирование аппарата, является весьма важным для космического двигателестроения. Следовательно, исследования и разработка метода создания тонкостенных жаропрочных слоистых оболочечных конструкций на основе эффективного метода вакуумного напыления с жаростойким покрытием на внутренней стенке являются актуальными.

2. В результате анализа литературных данных установлено, что в настоящее время для повышения служебных характеристик оболочечных конструкций, включая КС КА необходимо широко использовать тугоплавкие и сверхтугоплавкие металлы в составе жаропрочных СМК.

3. Рассмотрен оригинальный отечественный метод изготовления слоистых оболочечных конструкций из композиционных материалов на основе вакуумно-дугового напыления. Установлена перспективность вакуумных методов получения тонкостенных оболочек, однако необходимо существенно повысить скорость напыления слоев композита.

4. Вышеуказанный метод изготовления слоистых оболочечных конструкций из композиционных материалов вполне может служить прототипом

новых, высокоэффективных технологий, включая гибридные методы, например вакуумное напыление и ХТО.

5. Важным является поддержание допустимой величины остаточных напряжений сформированных оболочечных конструкций, превышение которых приводит к их разрушению.

6. Для снижения шероховатости покрытий на внутренней стенке оболочек необходимо применять меры по ограничению капельной фазы в осаждаемом потоке.

7. Для защитных покрытий внутренней стенки оболочки, работающих при высоких температурах, применяются химические соединения, такие как силициды, нитриды и оксиды. В последние годы для формирования поверхностных слоев стали применяться гибридные методы, отличающиеся тем, что отдельные слои формируются разными по принципу действия методами, что позволяет получать новые свойства композиции. Поэтому применение гибридных технологий для создания композиций типа СМК-покрытие представляет значительный интерес.

В соответствии с вышесказанным **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.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Выбор материалов многослойной оболочечной конструкции и технологической оправки

Для формирования композита системы металл-металл выбран металлокомпозит Nb-Mo. Молибден и ниобий являются весьма перспективными компонентами для создания высокотемпературных оболочечных конструкций. Следует подчеркнуть, что ниобий уже в настоящее время используется для изготовления камер сгорания с диаметром критического сечения более 7 мм. Достоинства и недостатки ниобия и молибдена представлены в главе 1. С их учетом, для повышения жаропрочности слоистой конструкции в работе предлагается использовать композиционный материал, состоящий из пластичных слоев ниобия и более жаропрочных слоев молибдена. Главным условием при выборе этой пары компонентов композита является отсутствие взаимодействия компонентов.

Из диаграммы состояния представленной на рисунке 8 видно, что в системе Nb-Mo существует неограниченная растворимость компонентов друг в друге в жидком и твердом состоянии [55]. Молибден и ниобий образуют непрерывный ряд твердых растворов, имеющих объемно-центрированную кубическую решетку.

Покрытия на высокотемпературных материалах обеспечивают защиту от окисления и высокотемпературной коррозии. Общей их особенностью является то, что защита осуществляется за счет образования тонких медленно растущих оксидных слоев. Обычно это оксиды алюминия, хрома или кремния [22], селективное окисление которых приводит к обеднению по содержанию металла в поверхностном слое и в конечном счете разрушению покрытия.

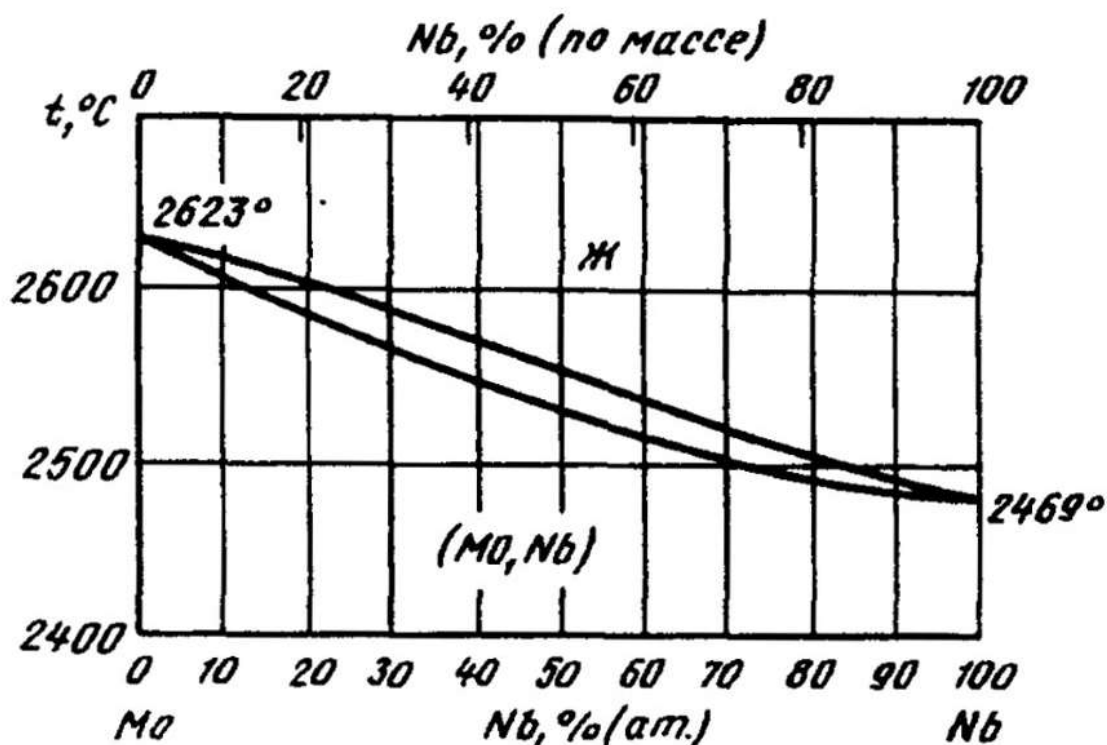


Рисунок 8. Диаграмма состояния Nb-Mo.

Критическим механизмом разрушения защитных покрытий является фазовая нестабильность, которая ограничивает применение оксида алюминия температурами 1000-1100 °С; предельные рабочие температуры теплозащитных покрытий из оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия 1150-1200 °С, а для температур >1200 °С перспективными являются только силицидные покрытия [56].

Дисилицид молибдена в настоящее время стал одним из ведущих интерметаллидов для использования при повышенных температурах [17,18, 57-61]. С целью разработки системы покрытий, стойких к окислению для высокотемпературных применений (до 1600 °С), реализуется программа по синтезу композитов дисилицида молибдена с использованием концепции функционально-дифференцированных материалов (FGM - functionally graded materials).

Положительным свойством слоистого композита Nb-Mo является также то, что образование твердых растворов на границе раздела между ниобием и

молибденом может сказываться положительно, так как образуется связь слоев без объемного изменения системы, что препятствует расслоению слоев.

Защитное покрытие будет образовано силицированием [62-68], что позволяет нанести его на внутренние поверхности оболочек типа камер сгорания малогабаритных двигателей КА, имеющих очень малый внутренний диаметр.

Основные требования к оправке заключаются в следующем:

- отсутствие взаимодействия материала оправки и материала покрытия;
- наличие реагента, обеспечивающего вытравливание оправки из образца после напыления оболочки;
- высокая чистота поверхности оправки;
- высокая скорость напыления на материал оправки, лимитируемая, в том числе, его распылением.

Поэтому, с учетом сведений, изложенных в главе 1, и для предотвращения растрескивания осаждаемого слоя материалом оправки выбрали медь М1.

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

2.2. Установка напыления многослойных композитов системой инвертированных магнетронов

К настоящему времени нанесение покрытий магнетронным распылением получило широкое распространение. Наблюдается тренд постоянного совершенствования магнетронных распылительных систем, приводящего к существенному расширению возможностей по нанесению покрытий различного назначения. Разработаны различные конструкции магнетронов с катодом в виде диска, пластины, полостей или стержней цилиндрической формы [69-71]. Эти типы магнетронных распылительных систем (МРС) отличаются угловым и пространственным распределением потоков атомов, распыляемых с катода. Если покрытие на подложке состоит из одного металла, разные конструкции МРС

различаются только скоростью осаждения покрытия и его поверхностным распределением [72-73].

2.2.1. Обоснование и выбор схемы и основных параметров системы инвертированных магнетронов

Цилиндрические магнетроны подразделяются на пост-катодные (анод – цилиндрическая полость, катод – расположенный по оси стержень) и инвертированные (т.е. с обратной полярностью электродов) или полокатодные магнетроны (рисунок 1). Для нанесения покрытий на протяженные объекты малого диаметра, такие как провода, волокна, прутки и трубки, эффективными оказались цилиндрические инвертированные магнетроны, изобретенные в 1970-х [74-75], которые являются источниками, распыляющими материал внутренних поверхностей цилиндрических мишеней. Однако растущий интерес к функциональным покрытиям на множестве подложек со сложными геометриями делает их особенности привлекательными для широкого спектра покрытий.

Например, системы инвертированных магнетронов использовались для нанесения покрытия на жгут графитового волокна, который непрерывно пропускали через медный катод длиной 61 см [76], а в работе [77] для получения титановой пленки на медных и вольфрамовых проволоках с хорошей однородностью толщины. В работе [78] титан-алюминиевую матрицу нанесли на SiC волокно, а описано, как обрабатывать провода и волокна с использованием двух цилиндрических катодов, работающих в реактивном режиме, с мишенями из TiN, AlN, Al₂O₃ и TiO₂.

На рисунок 9 представлен инвертированный (или полокатодный) магнетрон [79]. Магнитное поле в этом магнетроне, как и в других типах магнетронов, формирует электронную ловушку, ограничивая траектории первичных электронов в окрестности катода, тем самым способствуя эффективности процесса ионизации, а цилиндрическая симметрия позволяет дрейфующим токам электрона $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ замыкаться на себя [79].

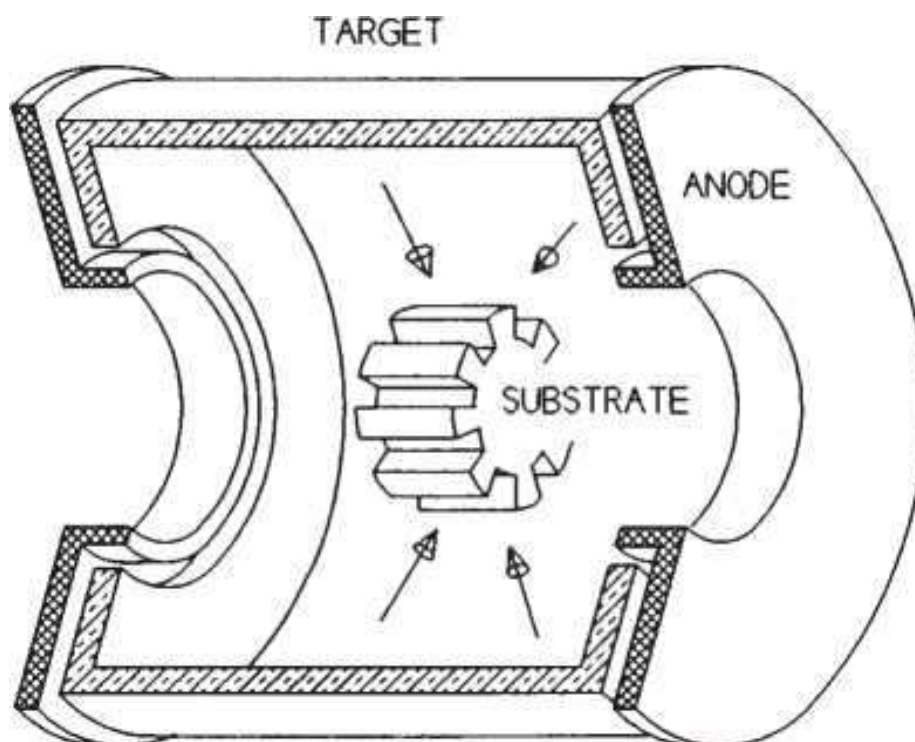


Рисунок 9. Схема полокатодного источника распыления [79]

Однако производительность этих устройств ограничена концевыми потерями, причем более выраженными при низких давлениях из-за большего осевого дрейфа электронов при отсутствии столкновений [71]. Значительное улучшение достигается, когда конечные потери устраняются путем правильного формирования магнитного поля или с помощью надлежащим образом размещенных поверхностей, отражающих электроны, как показано на рисунке 9, который иллюстрирует ключевые конструктивные особенности инвертированных магнетронов [71, 75-80]. Магнитное поле, взаимодействуя с поверхностями катода, захватывает первичные электроны так что они могут мигрировать радиально к аноду только через процессы (столкновения и плазменные колебания), которые вызывают обмен энергией и тем самым способствуют процессу ионизации. Следовательно, процесс ионизации чрезвычайно эффективен, и высокие плотности тока могут быть получены при умеренных и близких к постоянным напряжениям, даже при низких давлениях. [71, 75-80].

Вторичные электроны, испускаемые от поверхности мишени, также ограничиваются в радиальном направлении осевым магнитным полем. Но так как электронная мобильность вдоль линий магнитного поля довольно высока применяют так называемые крылья (wings) – электроды, которые находятся под напряжением мишени и используются для отражения электронов назад в ловушку. Эффективность этой ловушки позволяет цилиндрическим магнетронам работать при диапазоне ниже 10^{-2} Па [75].

Плотность плазмы непосредственно перед крыльями ниже, чем в других местах, и, они накапливают напыленный материал из мишени быстрее, чем они распыляются [75]. Этот факт позволяет простым цилиндрам использоваться для мишеней, в то время как крылья могут быть сделаны из удобного и недорогого материала, такого как нержавеющая сталь.

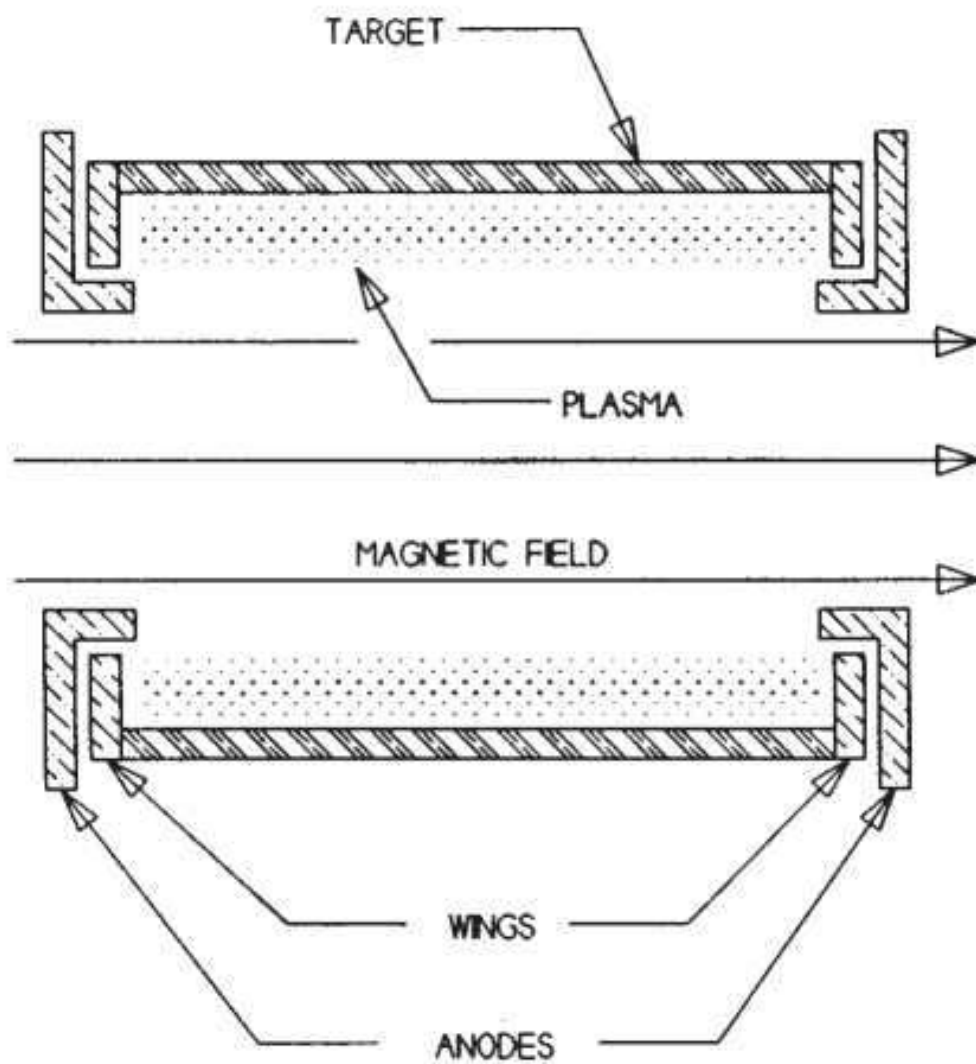


Рисунок 10. Ключевые компоненты полукатодного источника распыления [79]

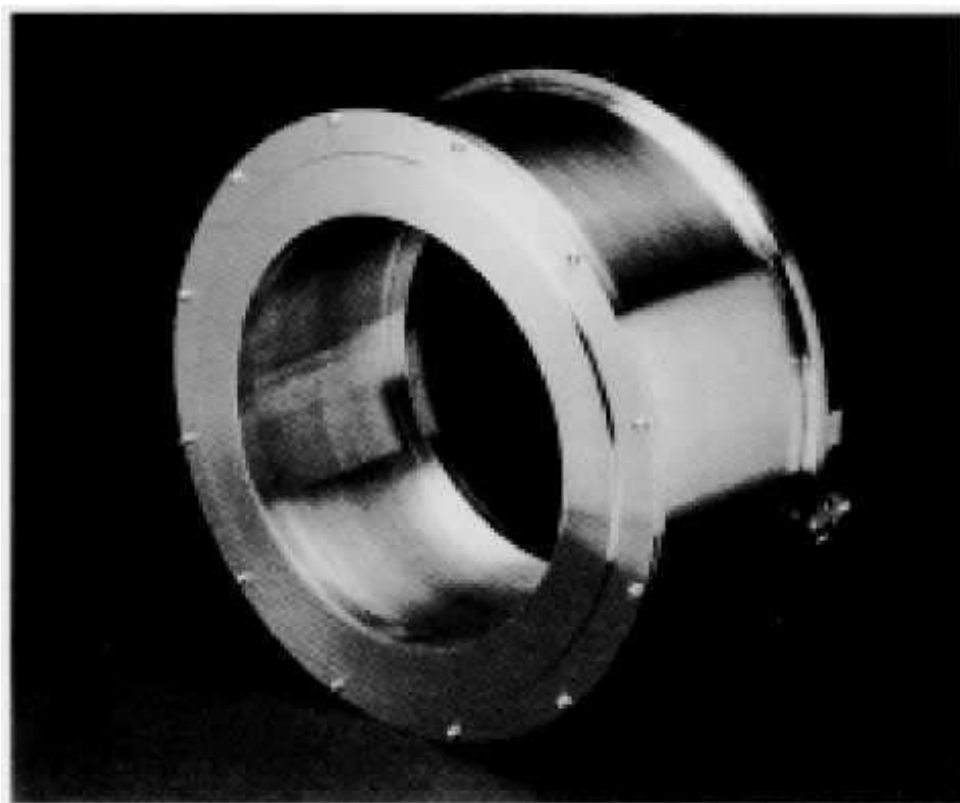


Рисунок 11. Пример катода 34 см диаметром и 17 см длиной [79]

Высокая электронная мобильность вдоль направления магнитного поля позволяет поместить концентрические аноды в концах катода. В сущности, цилиндрический “виртуальный анод” простирается через длину устройства между плазмой и подложкой [71, 75]. Равномерность плазмы, присущая этой конструкции, приводит к превосходному использованию мишени. Во многих случаях более 90% материала мишени потребляется до замены. Этот факт в сочетании с возможностью использования простейших трубок значительно снижает затраты на мишени и время простоя.

В целом основные достоинства цилиндрических инвертированных магнетронов заключаются в следующем:

- высокая скорость нанесения покрытий;
- нанесение покрытий на протяженные объекты малого диаметра, такие как провода, волокна, прутки и трубки;
- нанесение покрытий на изделия сложной формы;
- высокий коэффициент использования мишени КИМ;

- нанесение покрытий с подачей напряжения смещения на подложку, и тот факт, что подложка окружена плазмой в полой катодной трубке, может быть преимуществом для таких применений;

- масштабируемость;

- различные варианты выполнения катодов (рисунок 10, 11), начиная с простых трубок;

- нанесение многокомпонентных и многослойных покрытий, используя систему из нескольких цилиндрических инвертированных магнетронов

- отсутствие капельной фазы в осаждаемом потоке.

Трубчатые полые катоды обладают также интересным свойством, состоящим в том, что для равномерной плотности тока и распыления с распределением косинусов (и пренебрегая конечными эффектами), скорость осаждения на любой поверхности около оси катода равна скорости эрозии мишени, независимо от ориентации подложки. В эксплуатационных условиях это становится [79]:

$$R = 1.04 (Ym/d) J,$$

где R - скорость в $\text{\AA}/\text{s}$, Y , и m - выход распыления и атомная масса материала мишени, соответственно, d - плотность пленки в $\text{г}/\text{см}^3$ и J - плотность тока мишени в mA / cm^2 . Это означает, что для многих материалов все поверхности трехмерной подложки могут быть покрыты одновременно при скорости сотни ангстремов в секунду.

Некоторый недостаток полых катодов заключается в основном в его более сложной геометрии мишени и, следовательно, более высокой стоимости изготовления. Однако более высокий коэффициент использования материала мишени во многом компенсирует этот недостаток.

Исходя из вышеизложенного для решения задач работы выбираем систему из нескольких цилиндрических инвертированных магнетронов.

2.2.2. Основные технические характеристики установки магнетронного напыления

Для формирования оболочечных конструкций была разработана система из трех цилиндрических инвертированных магнетронов (рисунок 12). Для нанесения многослойных покрытий была создана система из 3-х последовательно расположенных инвертированных магнетронов и одного пост-катодного цилиндрического магнетрона (верхний на рисунке 12), применяемого для очистки подложек. Отверстия в анодах по торцам магнетронов и механизм продольного перемещения держателя с подложкой позволяли свободно направлять подложку в нужное место и напылять требуемый состав слоя. Таким образом, чередуя магнетроны получали слоистый композит (изделие или покрытие). Схема инвертированного магнетрона показана на рисунке 13.

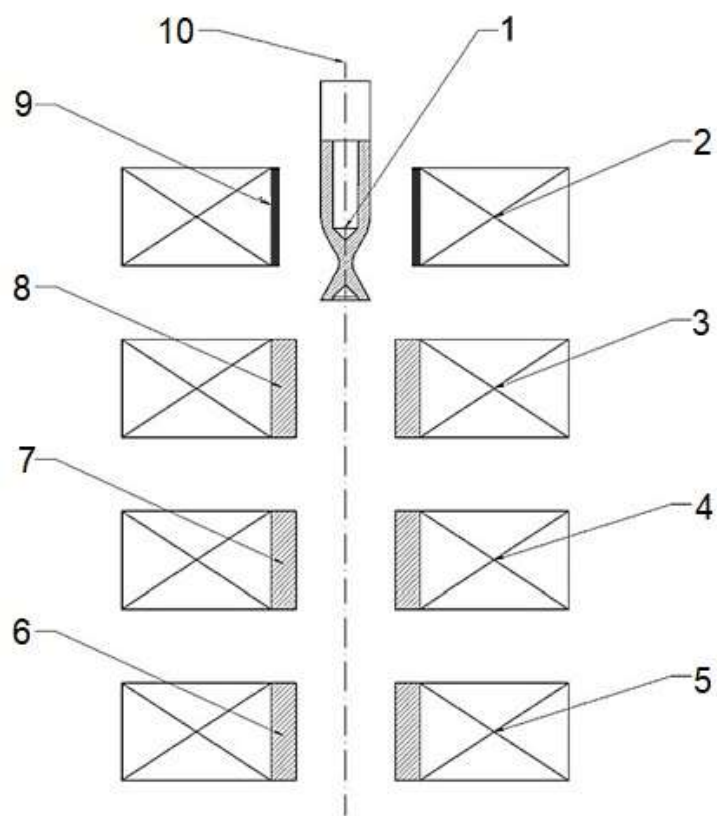


Рисунок 12. Схема системы из одного пост-катодного и трех инвертированных цилиндрических магнетронов: 1 – оправка, 2,3,4,5 – магниты, 6,7,8,9 – катоды, 9 – анод, 10 – подложкодержатель

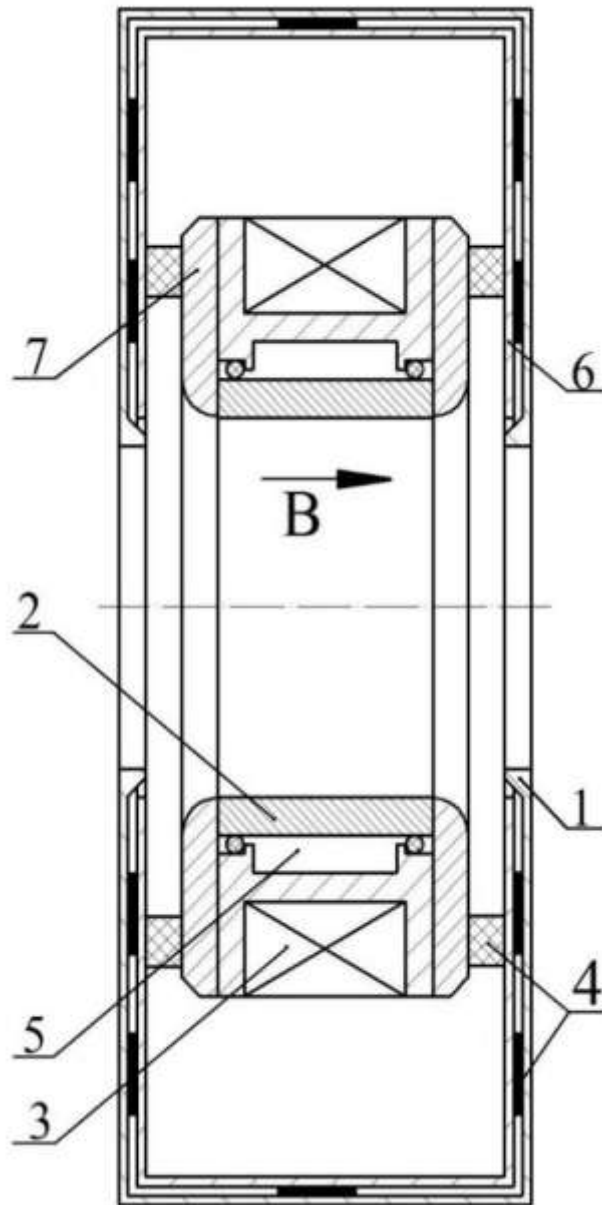


Рисунок 13. Схема инвертированного магнетрона: 1 – анод, 2 – катод, 3 – магнит, 4 – изоляторы, 5 – охлаждение, 6 – экран, 7 – магнитные диски.



Рисунок 14. Общий вид специализированной установки магнетронного напыления МРМ-1



Рисунок 15. Общий вид магнетронной системы

С данной магнетронной системой была создана экспериментальная установка MPM1 [2-27], общий вид которой представлен на рисунке 14.

Общий вид магнетронной системы представлен на рисунке 15.

По конструкции разработанный инвертированный магнетрон похож на представленный в статье Glocker D.A. [79]. Однако имеются существенные отличия, которые заключаются в следующем (рисунок 13):

- магнитные диски 7 не выступают внутрь к оси дальше внутреннего диаметра катода,

- для ограничения плазмы разряда [81] и исключения пробоя на анод в конструкции использован экран, который находится 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 между анодами магнетронов 6 см. Оправка устанавливается в рабочей камере на специальный шток вертикального перемещения (рисунок 15) (Servo driver) Linmot E14x0 Rev. E (Швейцария).

Скорость перемещения штока с оправкой при напылении 1м/с.

Скорость перемещения штока с оправкой при завершении этапа напыления 1м/с.

Установка имеет стандартную для такого типа оборудования вакуумную систему. Предварительная откачка камеры до давления $1,5 \times 10^1$ Па производится безмасляным спиральным насосом EDWARDS model: nXDS10i с номинальной скоростью откачки $10 \text{ м}^3/\text{сек}$. Высоковакуумная откачка камеры установки до рабочего давления 10^{-3} Па производится турбомолекулярным насосом KYKY molecular pump model: FF-160/700.

Тип охлаждения элементов установки активный, при помощи постоянной циркуляции потока воды.



Рисунок 16. Источники питания магнетронов установки МРМ-1



Рисунок 17. Устройство для определения температуры Impac-140.

Подача рабочего или реакционного газа осуществляется через многоканальный натекаТЕЛЬ. Прибор имеет два режима работы: сохранение пропорции различных газов, при поддержке постоянного давления в рабочей камере; контроль предписанного интерфейсом расхода газов по нескольким каналам. Погрешность при работе натекателя для заданной пропорции газов составляет около 3 %.

На установке имеется 4 источника питания магнетронов (рисунок 16). Эти устройства с высокой точностью позволяют подавать напряжение и ток на катоды, при этом происходит их стабилизация по заданным значениям. Рабочий диапазон напряжения в интервале 1 – 1500 В, а тока 0,1 – 7 А.

Температура подложки при осаждении покрытия измеряется при помощи термопары в штоке и специального устройства Имрас-140 (рисунок 17).

Возможен ручной или автоматический режим работы установки. Управление процессом магнетронного напыления осуществляется при помощи специализированной компьютерной программы. В окне программы возможно управление такими значениями как: регулировка высоты и скорость перемещения штока, напряжение, ток, мощность на подложке и катоде, давление газов, время протекания процесса.

Проверку работы установки в режиме напыления проводили с катодами из ряда тугоплавких материалов.

Сравнение скоростей осаждения магнетронами для разных материалов катода проводили при следующем режиме напыления (таблица 5):

$$I_{\text{катода}} - 1 \text{ А}$$

$$U_{\text{катода}} - \text{Ta (300 В); W (345 В); Nb (240 В); Ir (350В)}$$

$$U_{\text{подложки}} - 0 \text{ В}$$

$$P_{\text{Ar}} - 0,2 \text{ Па}$$

$$t - 60 \text{ мин}$$

Таблица 5. Скорости осаждения металлов

Металл	Скорость напыления, мкм/час
Тантал	24
Вольфрам	30
Ниобий	12
Молибден	24
Иридий	30

2.3. Методики формирования слоистых композиций

В работах [82-85] отмечено, что одним из важных механизмов разрушения защитных покрытий является его отслаивание под воздействием сжимающих напряжений от металлической подложки в результате прогиба (buckling) или заклинивания (wedging) покрытия. В настоящее время использование инвертированных магнетронов позволило повысить скорость до ~20-30 мкм/час и выше для разных материалов. Тем не менее, особенности формирования структуры покрытий, полученных с использованием инвертированных магнетронов изучены еще недостаточно. Поэтому исследование формирования текстуры и остаточных напряжений в монослойных покрытиях из Nb и Mo, а также в многослойных Nb/Mo покрытиях применительно к разработке технологии получения тонкостенных жаростойких композитов крайне важно.

Процесс напыления монослойных покрытий Mo и Nb и многослойных покрытий Nb/Mo проводился на специализированной установке инвертированного магнетронного распыления МРМ-1. В качестве рабочего газа использовали аргон с чистотой не ниже 99,9 %. Катод изготовили из молибдена (Mo) чистотой $\approx 99,9$ %. В качестве подложки использовали трубку из меди М1 \varnothing 10 мм. 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 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.

2.3.1. Методика формирования монослойных Мо покрытий

В связи с вышесказанным напыление Мо на наружную поверхность трубок проводили при различном напряжении смещения на подложке. На первом этапе напыление проводилось по трем режимам, указанным в таблице 6, с большим шагом величины отрицательного напряжения смещения $U_{\text{п}}$, равного 100 В.

Параметры, представленные в таблице 6: $U_{\text{м}}$ и $I_{\text{м}}$ – напряжение и ток магнетронного разряда, $U_{\text{п}}$ и $I_{\text{п}}$ – напряжение смещения и ток на подложке, соответственно, t – время напыления.

Таблице 6. Параметры предварительного этапа магнетронного напыления Мо

	$I_{\text{м}}, \text{А}$	$U_{\text{м}}, \text{В}$	$U_{\text{п}}, \text{В}$	$t, \text{час}$	$T_{\text{п}}, ^\circ\text{С}$	$P_{\text{Ar}}, \text{Па}$
Образец 1	0,5	250	0	5	250	0,2
Образец 2	0,5	250	-100	5	300	0,2
Образец 3	0,5	260	-200	5	330	0,2

После напыления исследовали поверхность образца на электронном микроскопе JSM-6610 LV для оценки микроструктуры осажденных покрытий. По результатам исследования микроструктуры, показанной на рисунке 18, можно сделать вывод, что при нулевом значении напряжения образуются крупные кристаллы от 10 до 30 мкм и межкристаллические поры. При повышении значения напряжения до -100 В, кристаллы уменьшаются (от 1 до 10 мкм), а с

ними и количество пор. В образце, полученному по 3 режиму, наблюдается мелкодисперсная структура с отсутствием пор и кристаллов.

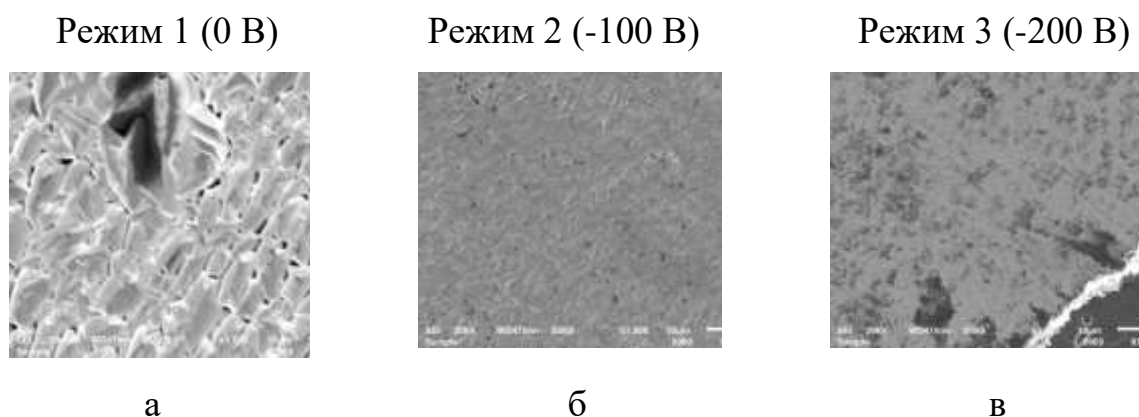


Рисунок 18. Микроструктура покрытия молибдена при увеличении $\times 1000$.

При этом само покрытие отслоилось от оправки вероятно за счет высоких значений остаточных (суммы термических и внутренних) напряжений в покрытии Мо. В этом случае для формирования менее напряженного покрытия, но с плотной структурой, необходимо производить распыление молибдена с минимально возможным напряжением на подложке.

Известно, что для управления структурой и свойствами осаждаемого из паровой фазы покрытия важно понимать взаимосвязь между микроструктурой и параметрами ионной обработки. Остаточное напряжение в покрытиях с ионной обработкой может быть растягивающим или сжимающим в зависимости от условий ионной бомбардировки.

Растягивающие напряжения связаны с открытыми структурами покрытия, ионная бомбардировка которых может привести к некоторому уплотнению растущего покрытия. А сжимающие напряжения связаны с полностью плотными покрытиями и возникают как реакция на повреждения структуры, вызванные ионной бомбардировкой.

Необходимо знать оптимальное значение напряжения смещения на подложке, так как оно в основном определяет энергию бомбардирующих покрытие ионов и передающих критический импульс от ионов покрытия,

вследствие чего и происходит переход от открытой структуры к плотной и возникают сжимающие напряжения в покрытии. Таким образом уровни остаточного напряжения можно использовать для контроля структуры покрытия.

Однако шаг в 100 В между значениями напряжения смещения на подложке в проведенных предварительных (хотя и подтверждающих вышесказанное и для напыления инвертированными магнетронами), экспериментах слишком велик для получения оптимального значения напряжения смещения.

Таблица 7. Режимы напыления молибдена на подложку из меди

Обр. №	U_m , В	I_{M3} , А	$U_{п}$, В	$I_{п}$, А	P_{Ar} , Па	T , °С
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	0,10	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

Поэтому дальнейшие эксперименты проводили по режимам, указанным в таблице 7 с шагом величины напряжения смещения $U_{п} - 25$ В. При этом ток

разряда для увеличения производительности процесса был увеличен в 2 раза до 1 А. Время напыления покрытия Мо на образец 2 часа.

2.3.2. Методика формирования монослойных Nb покрытий

Напыление Nb на наружную поверхность трубок проводили при различном напряжении смещения на подложке на установке МРМ-1. На первом этапе напыление также, как и Мо проводилось по трем режимам, указанным в таблице 8, с большим шагом величины отрицательного напряжения смещения $U_{п}$, равного -100 В.

Таблице 8. Параметры предварительного этапа магнетронного напыления Nb

	I_M, A	U_M, B	$U_{п}, B$	$t, час$	$T_{п}, °C$	$P_{Ar}, Па$
Образец 1	0,5	260	0	5	250	0,2
Образец 2	0,5	260	-100	5	300	0,2
Образец 3	0,5	260	-200	6	330	0,2

Результаты электронно-микроскопических исследований поверхности Nb показаны на рисунке 19.

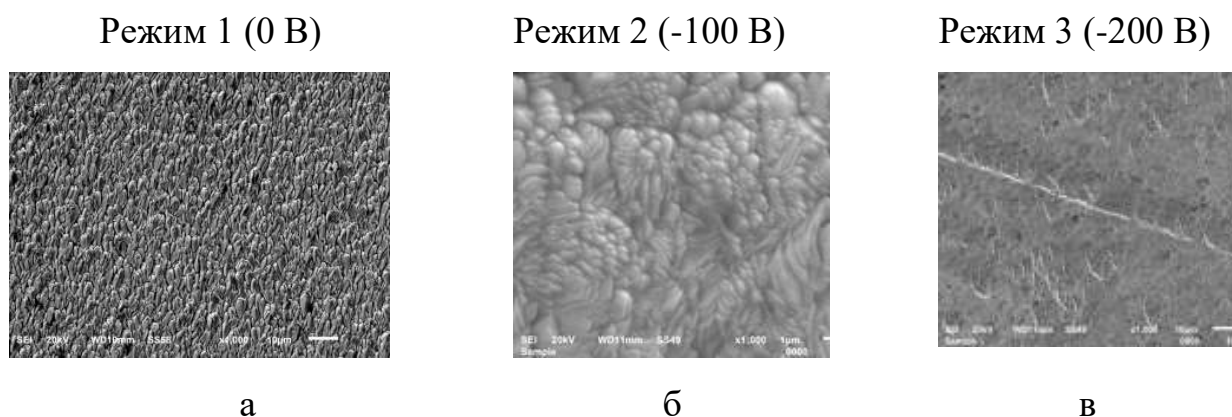


Рисунок 19. Микроструктура покрытия ниобия при увеличении $\times 1000$

При нулевом значении напряжения смещения при напылении Nb также видна столбчатая структура с наличием пор между отдельными столбами. При повышении напряжения смещения до -100 В в процессе напыления покрытие становится более плотным, о чем свидетельствует объединение столбов. При последующем повышении напряжения на подложке 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 можно сказать, что для ниобия наиболее оптимальным значением отрицательного напряжения смещения с точки зрения микроструктуры 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 9).

Время напыления покрытия Nb на образец также 2 часа.

Таблица 9. Режимы напыления ниобия на подложку из меди

Обр №	$U_{м}, В$	$I_{м}, А$	$U_{п}, В$	$I_{п}, А$	$P_{Аг}, Па$	$T, °С$
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

2.3.3. Методика формирования многослойных композиций

Выбор оптимальных параметров процесса формирования слоистого металлокомпозиата 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 желаемой текстуры.

Параметры процесса были выбраны с учетом закономерностей, установленных в экспериментах на соответствующих монослойных покрытиях. Предварительные эксперименты показали, что при напылении Mo при токе разряда $I_m = 0,5$ А и напряжении смещения $U_{\text{п}} = -200$ В происходил нагрев подложки и отслоение покрытия. Аналогичные результаты наблюдали в работе [86] по отделению пленки Mo от Cu подложки из-за термического напряжения, вызванного нагреванием материала при 600 °С в течение 2 часов при отжиге при существенно различных коэффициентах термического расширения Cu и Mo, т.е. $1,6 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-6}$ соответственно.

В соответствии с вышеизложенным во избежание перегрева подложки при увеличении I_m до 2 А напряжение смещения $U_{\text{п}}$ при напылении слоев Mo снизили до 60 В. Напряжение смещения при напылении слоев Nb составило -200 В, как и в предварительных экспериментах.

В работе [87] было показано, что внутреннее напряжение в пленках молибдена, осажденных магнетронным распылением, сильно зависит от давления газа Ar. Переход от сжатия к растягивающим напряжениям, как показано на рисунке 20, происходит между 0,4 Па (3 мТорр) и 0,5 Па (4 мТорр), в зависимости от геометрии системы (например, расстояние источник-подложка) [88].

Пленки ниобия также могут быть получены в любом напряженном состоянии (при растяжении, отсутствии напряжений или сжатии) путем изменения давления распыления аргона.

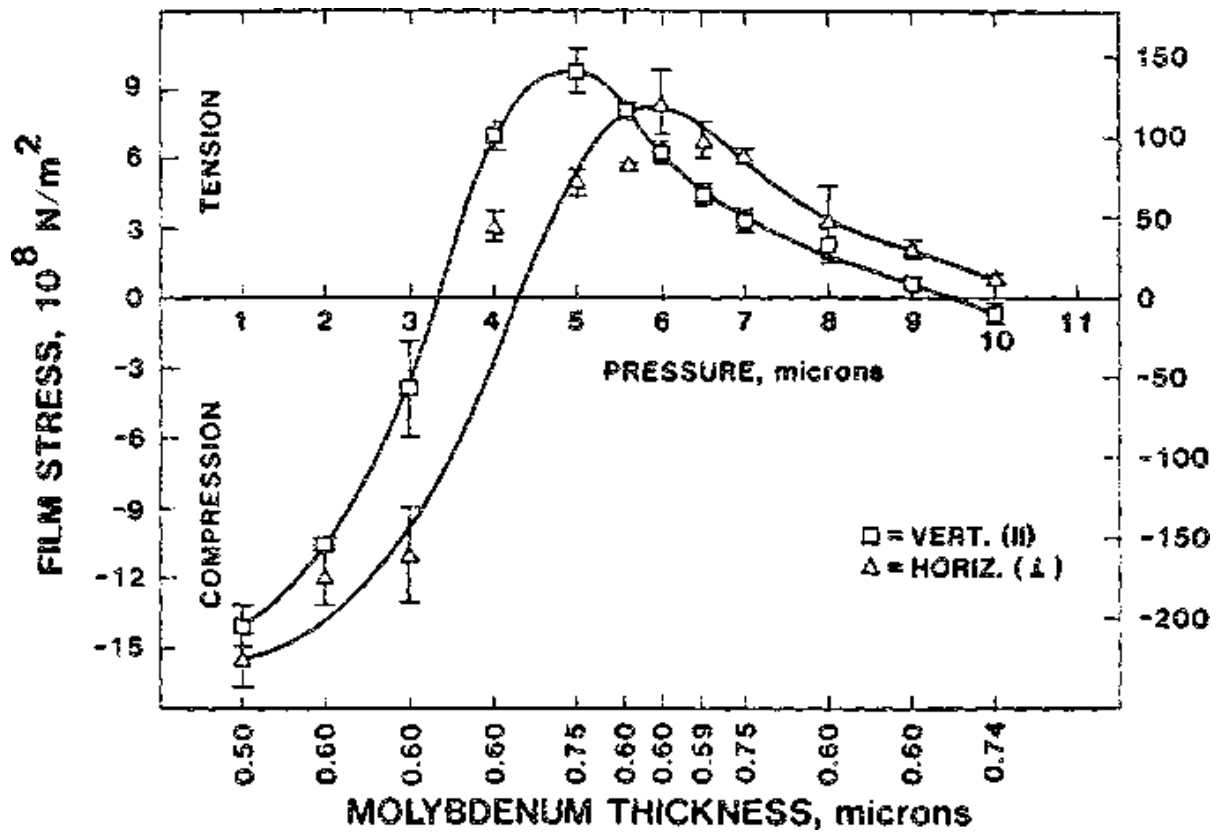


Рисунок 20. Остаточные напряжения и анизотропия напряжений в молибденовых пленках, осажденных с помощью посткатодного магнетронного распыления, в зависимости от давления распыления [87].

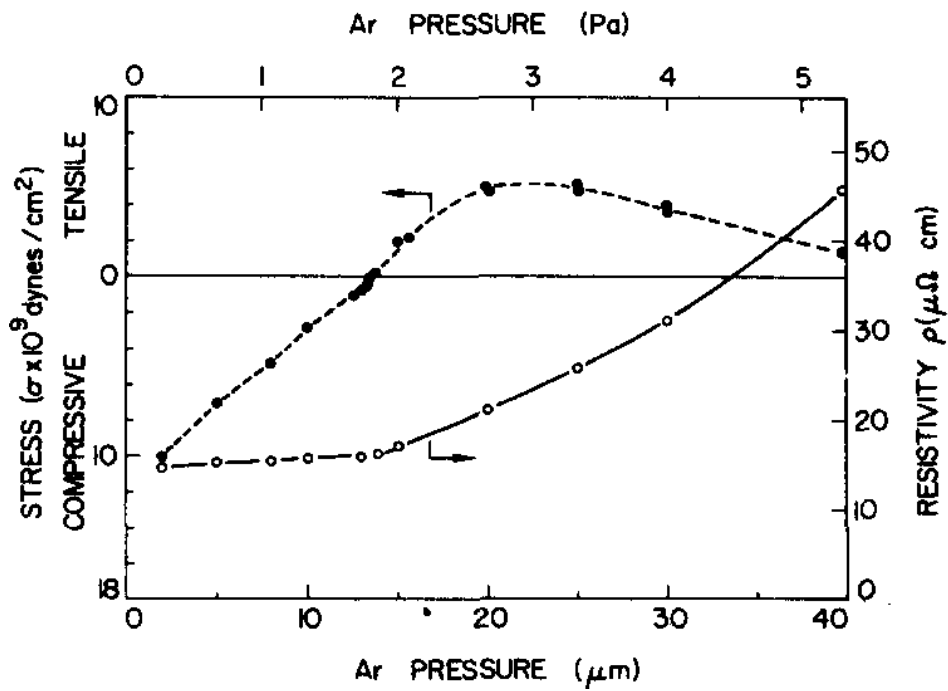


Рисунок 21. Напряжения (•) и удельное сопротивление при комнатной температуре (°) пленок ниобия, приготовленных при различных давлениях аргона [89].

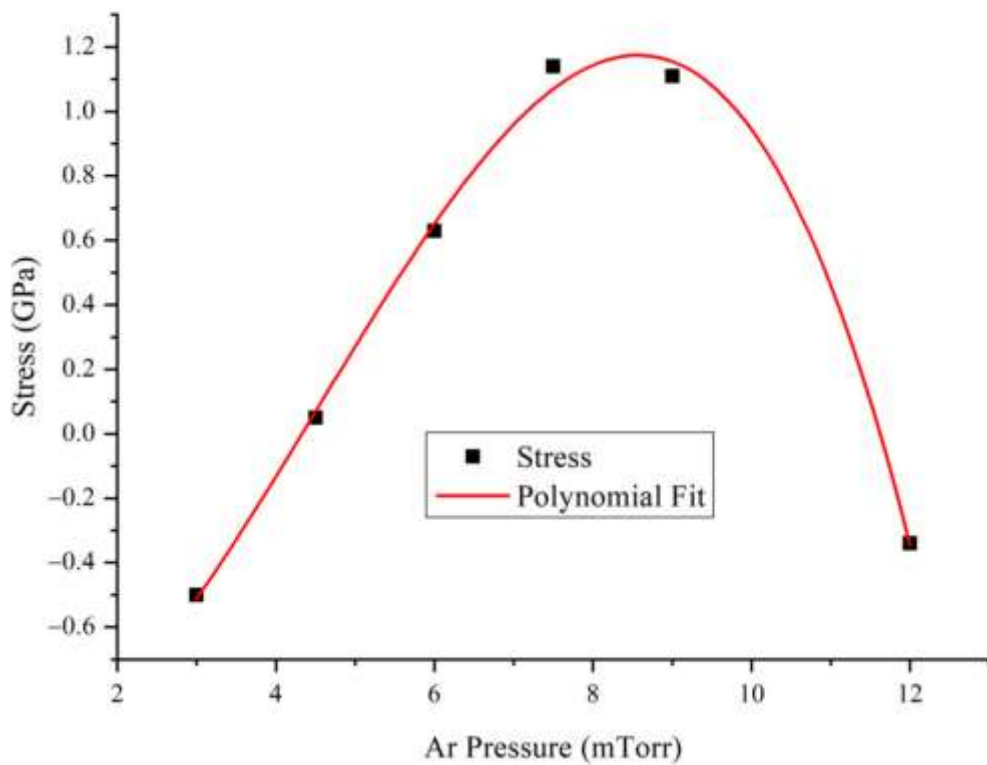


Рисунок 22. Напряжение пленок Nb в зависимости от давления Ar [90].

На рисунках 21 и 22 представлены напряжения пленок ниобия, приготовленных при различных давлениях аргона [89, 90].

Из графиков виден некоторый разброс интервалов значений давлений перехода от сжимающих напряжений покрытий Nb к растягивающим, который объясняется различными условиями напыления [91], но он незначителен и позволяет сделать выбор конкретного значения рабочего давления Ar при синтезе слоистого металлокомпозита. Исходя из вышеизложенного были выбраны параметры этапов процесса напыления Mo и Nb, указанные в таблице 10.

Напыление также проводили на оправку (трубку диаметром 10 мм, длиной 40 мм с толщиной стенки 1 мм) из меди М1. Подготовка поверхности подложки проводилась аналогично подготовке при напылении монослойных покрытий Mo и Nb. Процесс формирования образца металлокомпозита состоял из 120 этапов и длился 40 часов (По 60 этапов напыления поочередно Nb и Mo).

Таблица 10. Параметры этапа магнетронного напыления

Материал слоя	$U_m, В$	$I_m, А$	$T_p, ^\circ C$	$U_p, В$	$I_p, А$	$P_{Ar}, Па$	Время этапа t, мин
Nb	380-260	2	550	-200	1	0,3	30
Mo	370-250	2	550	-60	1	0,3	10

После завершения напыления медную оправку вытравливали из полученного образца и получали слоистый Mo-Nb металлокомпозит в виде цилиндрической оболочки.

2.4. 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. Исследования микроструктуры проводили при увеличениях до $\times 3000$ (возможно до 100 000 крат). Данные МРСА являются количественными при исследовании шлифов. Использованный анализатор позволяет получать сигналы только элементов с атомным номером больше 4. Ошибка по углероду и другим легким элементам не менее 10%. Содержание элементов в анализируемом образце менее 0,1% не определялось. Результаты количественного анализа достоверны при их размерах более 3 мкм. Результаты количественного анализа фаз для легких элементов достоверны при размерах этих фаз более 5 мкм.

Изображение в сканирующем микроскопе получали во вторичных электронах, которые проявляют главным образом контраст рельефа, сформированного на поверхности образца, и в отраженных электронах, которые проявляют главным образом контраст от величины атомного номера.

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 « $\sin^2\psi$ ». В методе « $\sin^2\psi$ » измеряли положения рефлексов (222) и (321) при углах $2\theta\approx 115^\circ$ и $2\theta\approx 132^\circ$ соответственно при симметричном положении образца ($\psi=0^\circ$) и несимметричном его положении ($\psi=10$ и 40°). Из этих данных вычисляли параметры решетки и получали зависимости a_ψ от $\sin^2\psi$. Методом наименьших квадратов определяли наклон прямой, $\text{tg}\alpha$, и вычисляли величину остаточного напряжения по соотношению:

$$\sigma_{\text{ост.}}=\text{tg}\alpha [E/(1+\nu)]_{\text{hkl}} / a_{\psi=0} \quad (1)$$

Скорректированное на величину остаточных напряжений значение параметра решетки (a_0) определяли из соотношения:

$$a_0 = a_{\psi=0} / [1 + 2 \sigma_{\text{ост.}}(v/E)_{hkl}] \quad (2)$$

где: $(v/E)_{hkl} = -S_{11} - G(S_{11} - S_{12} - 0,5S_{44})$, $(v/E)_{321} = -0,445 \cdot 10^{-2} \text{ ГПа}^{-1}$ для Nb и $(v/E)_{321} = -0,102 \cdot 10^{-2} \text{ ГПа}^{-1}$ для Mo.

Обратные полюсные фигуры (ОПФ) получали съемкой рентгенограмм в диапазоне углов $2\theta = 30\text{--}150^\circ$. Полюсную плотность 6 независимых рефлексов hkl на стереографическом треугольнике: 001, 011, 013, 111, 112, 123, определяли из соотношения:

$$P_{hkl} = \frac{n (I_{hkl}^{\text{тек}} / I_{hkl}^{\text{эт}})_i}{\sum_{i=1}^n (I_{hkl}^{\text{тек}} / I_{hkl}^{\text{эт}})_i}, \quad (3)$$

где $I_{hkl}^{\text{тек}}$, $I_{hkl}^{\text{эт}}$ – интегральные интенсивности рефлексов hkl для текстурированного и бестекстурного (эталонного) образца соответственно; n – число независимых hkl рефлексов ($n = 6$).

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 измеряли интерферометрическим методом по уступу, сформированному на образце-свидетеле, с помощью бесконтактного профилометра MicroXAM-100 3D (США).

Все пленки, сданные в ходе расследования, 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.

2.5. Методика испытания тонкостенной оболочечной конструкции

Методика испытания оболочечных конструкций состоит из следующих работ:

- проверка оболочечной конструкции рентгеном на наличие микротрещин и пор;
- проверка сплошности материала с помощью испытания на герметичность гелиевым течеискателем ПТИ-10.

В случае обнаружения на рентгеновском снимке затемнения, то это означает наличие пор, если точки или полосы – то это трещина.

Отсутствие течей при проверке оболочки на герметичность указывает на сплошность материала, т.е. отсутствие сквозных отверстий.

2.6. Выводы по главе 2

1. Выбраны составы слоев металлокомпозита, защитного покрытия и технологической оправки.
2. Выбрано оборудование для нанесения слоистого металлокомпозита.
3. В главе представлены методики формирования монослойных покрытий Mo и Nb и слоистых оболочечных конструкций инвертированными магнетронами.
4. Выбрано оборудование и представлены методики для исследования микроструктуры и рентгенофазового анализа образцов.
5. Представлена методика испытания оболочечных конструкций.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ Mo И Nb ПОКРЫТИЙ, НАПЫЛЕННЫХ ИНВЕРТИРОВАННЫМИ МАГНЕТРОНАМИ

Формирование покрытий и слоистой композитной оболочечной конструкции системой инвертированных магнетронов представляет из себя непростую задачу. Это связано с тем, что нанесение покрытий инвертированными магнетронами на подложки сложной формы изучено пока недостаточно, в том числе по причине различных вариантов конструкций самих инвертированных магнетронов и, следовательно, параметров разряда и процесса напыления. Поэтому на первом этапе исследовали формирование текстуры и остаточных напряжений в монослойных покрытиях из Nb и Mo на трубной оправке.

3.1. Исследования текстуры и остаточных напряжений Mo покрытий на трубной оправке

Напыление молибдена на трубную оправку из меди проводили по режимам, указанным в таблице 7 и по методике, представленной в разделе 2.5. Исследования влияния напряжения смещения на подложке на текстуру и остаточные макронапряжения проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 в фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

Как показали исследования [92], на рентгенограмме от Mo покрытия (рисунок 23а) присутствуют только рефлексы от ОЦК решетки Mo и медной подложки. На рисунке 23б приведены зависимости полюсной плотности (110) и (111) рефлексов от напряжения на подложке. При напряжении -150 В происходит резкое изменение текстуры покрытий от (110) к (111). Обычно резкие изменения текстуры покрытий свидетельствуют о смене механизма формирования покрытия. В [93] предлагают в качестве критерия отбора текстурных компонентов в условиях неравновесного формирования покрытия при повышенных напряжениях на подложке основываться на том, что наиболее предпочтительными в этих

условиях будут кристаллиты (111), которые характеризуются изотропией модуля Юнга в плоскости этого текстурного компонента.

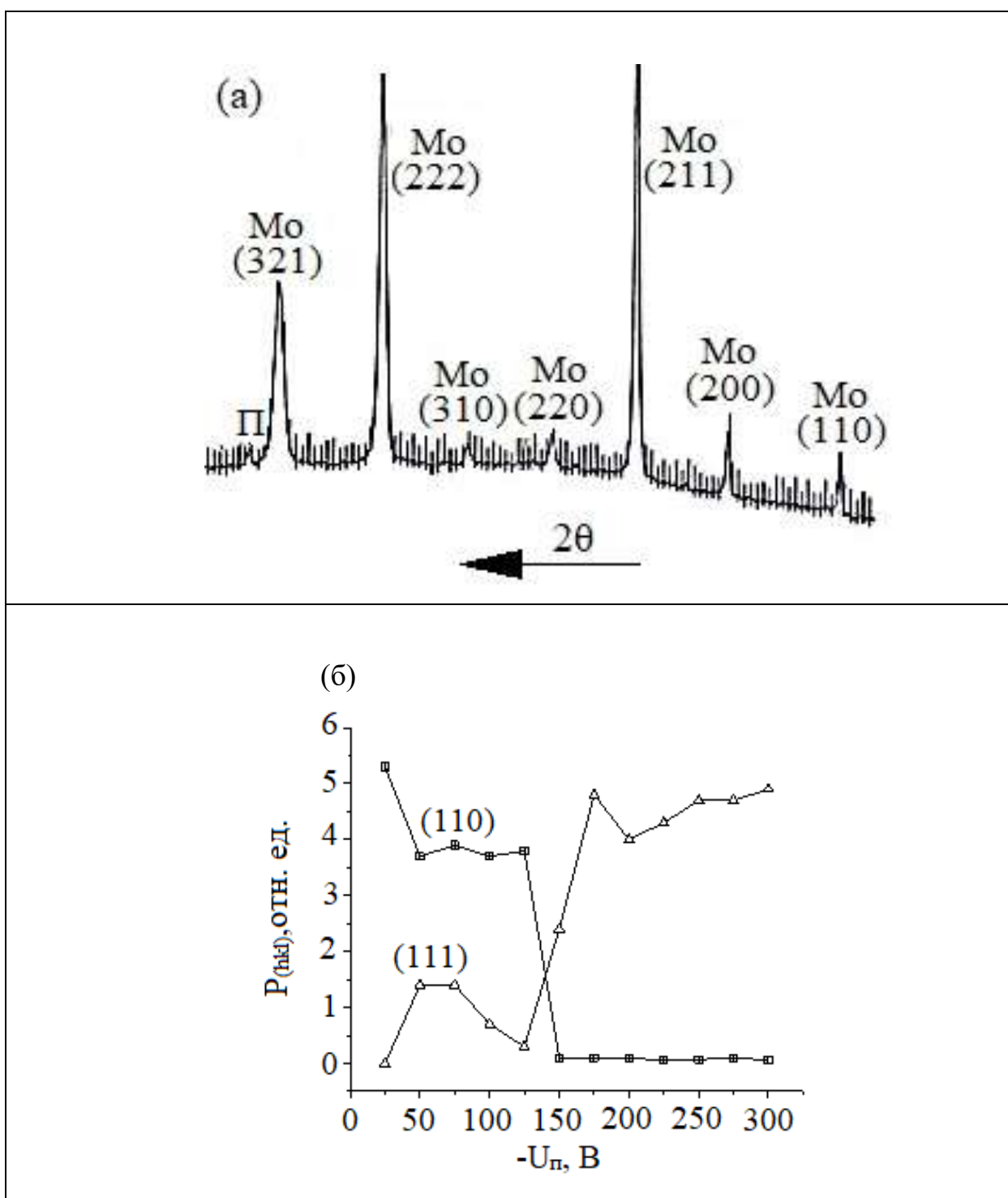


Рисунок 23. Рентгенограмма Мо покрытия (а) и зависимость полюсной плотности от напряжения для ориентаций (110) и (111) (б)

С увеличением напряжения на подложке происходит рост остаточных сжимающих напряжений, при этом изменения происходят немонотонно [92]. Если сопоставить изменения текстуры и остаточных напряжений в нашем случае, можно отметить, что между ними существует некоторая связь [94-96]. 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 23б) приводит к увеличению остаточных напряжений до -1200 МПа (рисунок 24). Резкое снижение значений остаточных напряжений происходит при повышении напряжения смещения на подложке до -275 В. Это снижение обусловлено, вероятно, тем, что при напряжениях на подложке -(250-275) В достигнута критическая величина остаточных напряжений и при более высоких напряжениях нарушается адгезионная связь покрытия с подложкой. Аналогичный эффект наблюдали в работе [97], в которой такое снижение остаточных напряжений происходит при напряжении смещения на подложке -150 В.

На рисунке 25 приведены зависимости от напряжения полуширин дифракционных линий (222) и (321) [92]. 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.

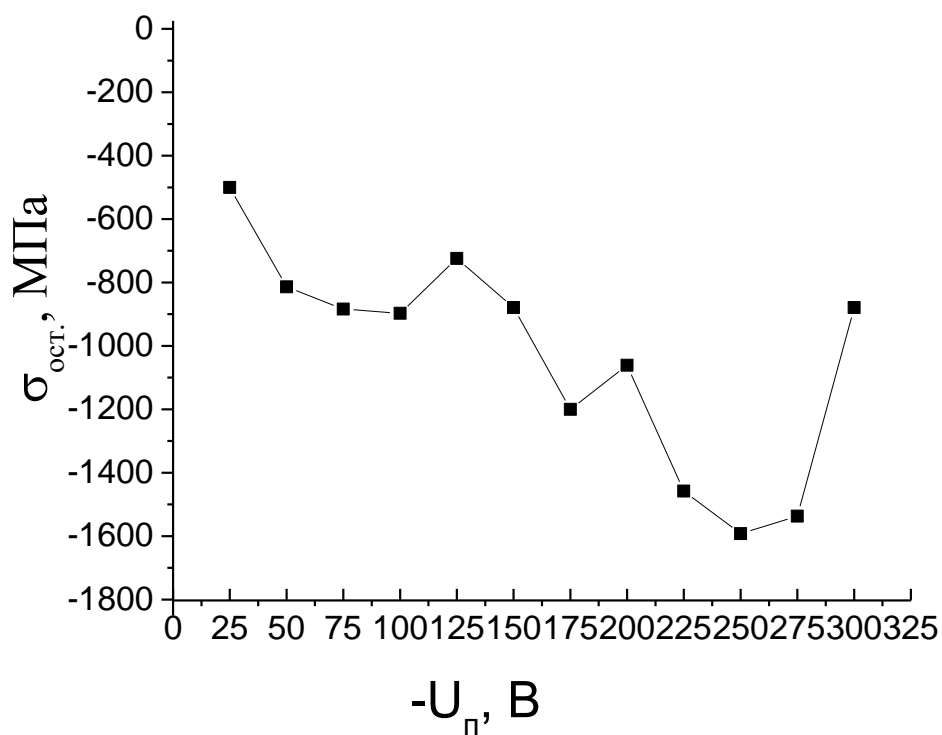


Рисунок 24. Зависимость величины остаточных напряжений в Мо покрытии от напряжения на Си подложке

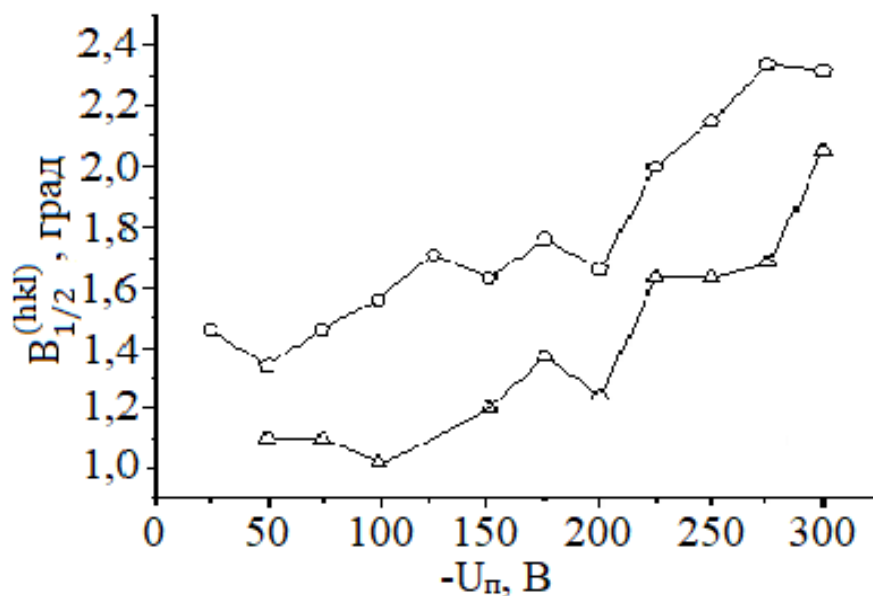


Рисунок 25. Зависимость полуширин дифракционных линий (321) и (222) от напряжения на подложке при напылении Мо.

Об этом свидетельствует также и значительная величина остаточных напряжений, которая достигает -1,6 ГПа при максимальной величине напряжения на подложке (рисунок 24).

На цилиндрической подложке с покрытиями (однослойными и многослойными) формируются три вида остаточных напряжений:

- кольцевые;
- радиальные;
- осевые.

Для величин напряжений смещения более -250 В происходит отслаивание покрытий от подложки, причиной чего являются высокие сжимающие напряжения. Природа этих напряжений термическая и обусловлена разницей в ТКЛР молибдена и меди. Величину кольцевых термических напряжений можно оценить из простого соотношения:

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

Оценим 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 проводили с помощью аналитической модели [98], основанной на существующих опубликованных приложениях теории «толстого цилиндра» [99]. Она учитывает влияние несоответствия теплового расширения, упругих свойств, кривизны основы и толщины покрытия на остаточные напряжения покрытия. Однако она не

учитывает влияние шероховатости поверхности раздела покрытия, а также ползучести и текучести покрытий.

Когда подложка становится более плоской, т.е. когда радиусы кривизны подложек R_o или R_i становятся большими по сравнению с толщиной покрытия H , радиальные напряжения, вызванные кривизной подложки, становятся незначительными. Существенные изменения радиальных напряжений происходят только для радиусов менее 20 мм. В нашем случае радиус кривизны подложки (трубки) равен 5 мм.

При расчете рассматривается однослойное покрытие на однородной подложке. Систему с внешним покрытием можно идеализировать, как показано на рисунке 26. В модели предполагается, что отношение толщины подложки к толщине покрытий велико; ($10 < \text{коэффициент} < 1800$). В нашем случае максимальная толщина покрытий принята равной 14 мкм, подложки – 1000 мкм, таким образом условие выполняется.

Предполагается, что система покрытие-подложка не будет иметь напряжений при температуре 400 °С до того, как произойдет охлаждение.

На границе твердого выпуклого компонента подложки с радиусом R_o и толщиной покрытия H радиальное напряжение может быть выражено, как:

$$\sigma_r^{s,c}(r = R_o) = - \frac{E^c (\alpha^s - \alpha^c) \Delta T [((R_o + H)/R_o)^2 - 1]}{1 - 2\nu^c + ((R_o + H)/R_o)^2 + (E^c/E^s)(1 - 2\nu^s)((1 + \nu^s)/(1 + \nu^c)) [((R_o + H)/R_o)^2 - 1]} \quad (5)$$

где верхние индексы «s» и «c» обозначают подложку и покрытие, E и ν - модуль упругости и коэффициент Пуассона, а α - коэффициент теплового расширения (КТР).

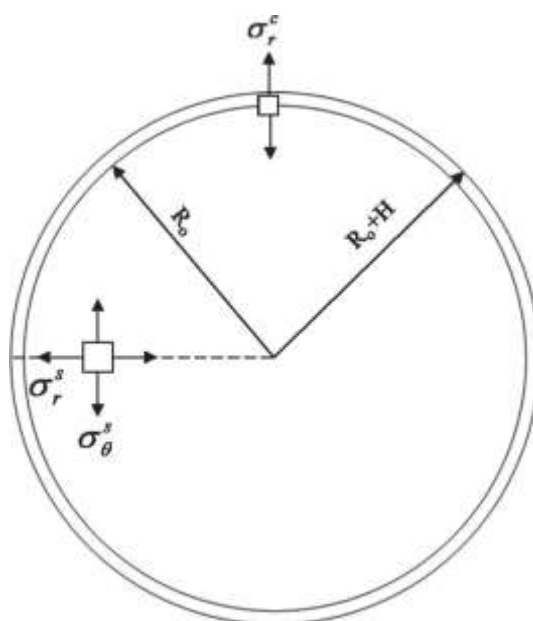


Рисунок 26. Принципиальная схема системы покрытия с внешним покрытием и иллюстрация радиальных напряжений на границе раздела покрытие-подложка, создаваемых кривизной подложки.

Таблица 11. Упругие свойства и КТР подложки (Mo) и покрытия (Cu) для аналитических расчетов напряжений

Элемент	Модуль упругости E, ГПа	Коэффициент Пуассона ν	КТР α ($10^6 * K^{-1}$)
Покрытие - Mo	336,3	0,3	5,1
Подложка - Cu	128	0,31	17,2

Расчет по уравнению 5 и данным таблицы 11 показывает, что радиальные остаточные напряжения являются сжимающими.

Следует подчеркнуть, что профиль поверхности покрытия может содержать локальные профили волнистости с радиусами кривизны, которые могут быть на два порядка меньше, чем у общей геометрии подложки, и именно напряжения от этой локальной волнистости, вероятно, будут доминировать, за исключением участков на самых резко изогнутых областях подложки.

Для тонкого слоя покрытия различием кольцевых напряжений по толщине покрытия можно пренебречь. Модель показывает, что кольцевые напряжения для различной кривизны покрытия являются сжимающими, и их величина увеличивается по мере того, как подложка становится более плоской.

Тем не менее из уравнений 5 видно, что различные факторы, помимо кривизны подложки (в частности, упругие свойства), влияют на радиальные напряжения на границе раздела покрытия-подложка.

3.2. Микроструктура, морфология и свойства монослойных Mo покрытий

В настоящей работе методами электронной микроскопии исследовали влияние напряжения смещения на подложке на микроструктуру и морфологию поверхности пленок молибдена, полученных распылением инвертированными магнетронами.

На ранней стадии роста и при низком напряжении смещения (- 50 В) наблюдалось развитие столбчатых структур с куполообразными вершинами (рисунок 27, образец №3). Столбчатая структура пленок является классическим примером структуры зоны 1 в модели структурных зон (SZM), предложенной Торнтоном [100]. С ростом напряжения смещения эти структуры претерпевают существенную эволюцию.

Увеличение смещения подложки способствует 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 [74, 101-103].

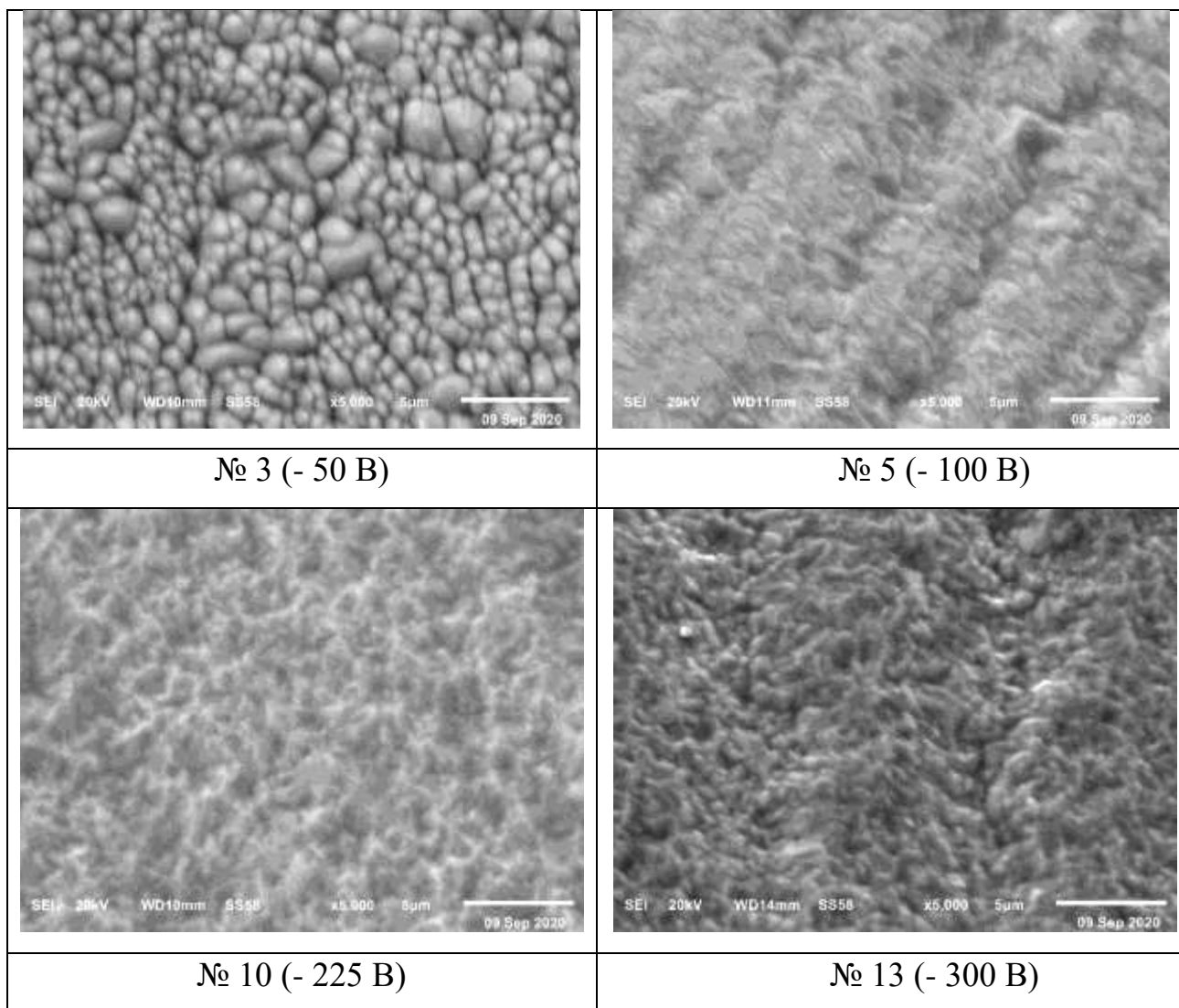


Рисунок 27. Морфология поверхности Мо покрытия при разных напряжениях смещения на подложке

На рисунке 28 приведена зависимость толщины покрытий от напряжения смещения, которая показывает, что толщина покрытия $\sim 13-15$ мкм при напряжениях смещения < -100 В и снижается до ~ 1 мкм при увеличении этого напряжения до -300 В, вероятно, из-за увеличения плотности пленки 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, рисунке 29.

Важно отметить, что текстурный переход (рисунок 23) соответствует напряжению смещения, при котором усиливается эффект распыления атомов Мо и снижается толщина покрытия (рисунок 28).

Твердость Мо покрытия, измеренная на образце-свидетеле, составила 1200 HV 0,49, а адгезия к медной подложке удовлетворительная. Адгезия Мо покрытия, измеренная методом липкой ленты, удовлетворительная.

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

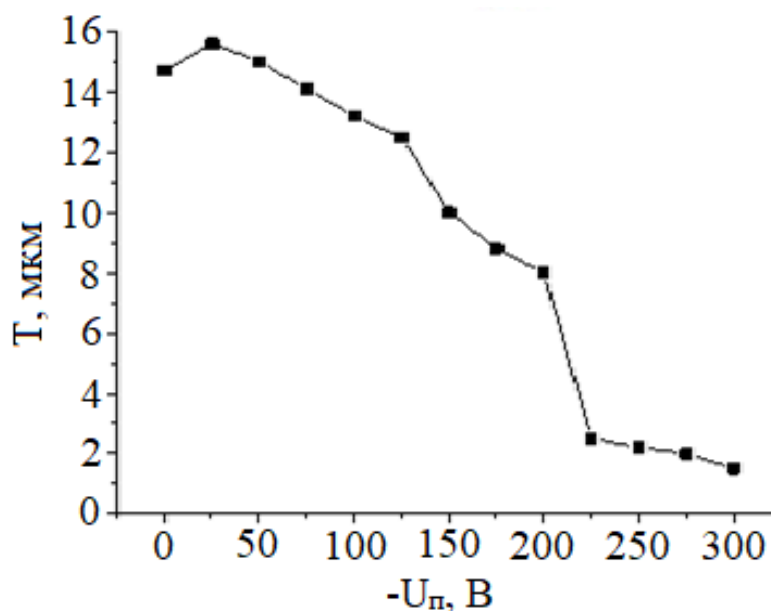


Рисунок 28. Зависимость толщины Мо покрытий от напряжения на подложке

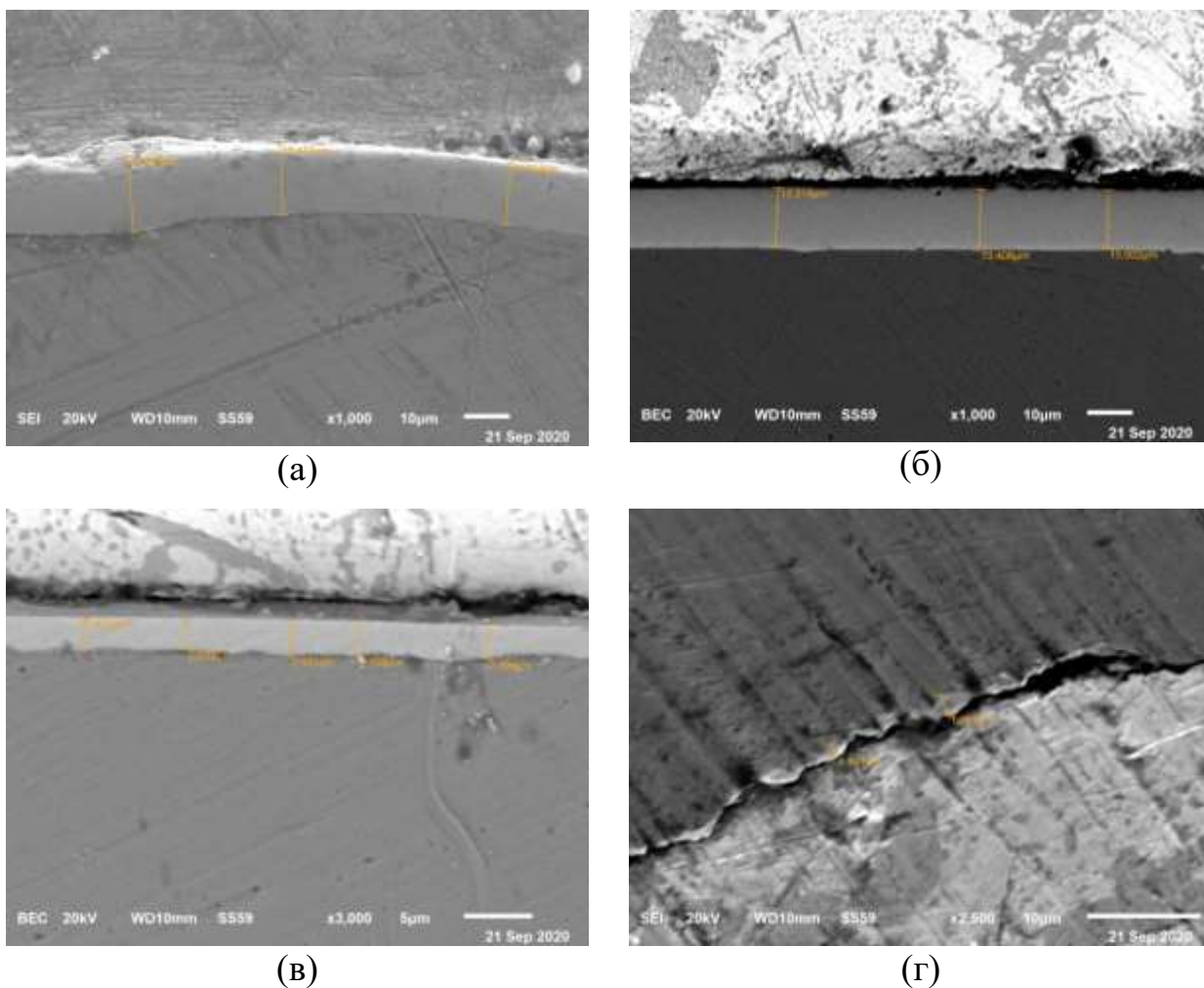


Рисунок 29. Поперечные сечения Мо покрытий на Си подложке: (а) №3 ($U_{п} = -50$ В); (б) №5 ($U_{п} = -100$ В); (в) №10 ($U_{п} = -225$ В); (г) №13 ($U_{п} = -300$ В) – отслоение покрытия.

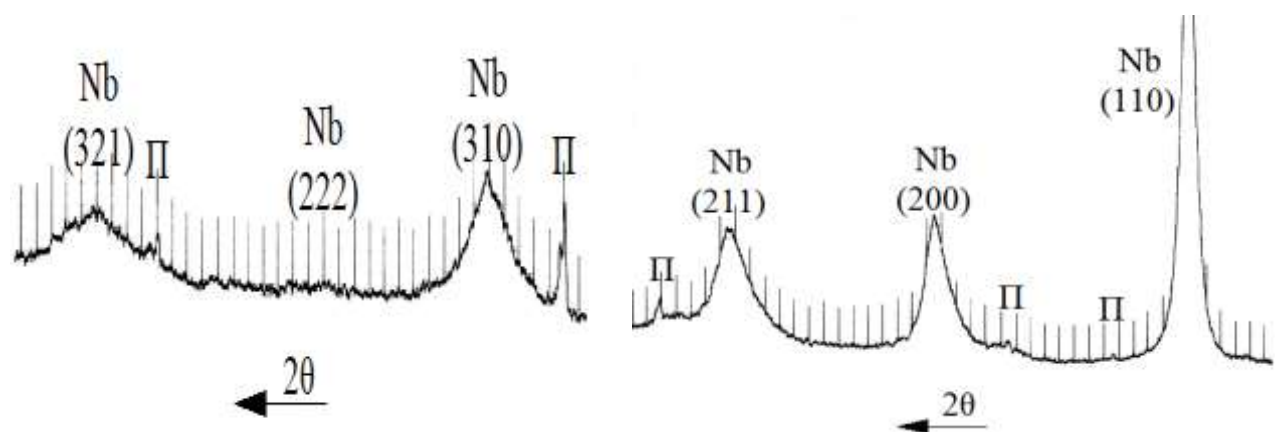
3.3. Исследования текстуры и остаточных напряжений Nb покрытий на трубной оправке

На рентгенограммах Nb-покрытий (рисунки 30а, 30б), в отличие от монослойных Мо-покрытий (рисунок 23а), при высоком значении напряжения смещения кроме рефлексов от ОЦК решетки Nb присутствуют рефлексы от нитрида Nb_2N с гексагональной решеткой (рисунок 30б). Во многих работах [104-106] было давно установлено, что свойства и структура тонких пленок тугоплавких металлов в значительной степени определяются газовым примесным фоном, присутствующим в рабочей камере во время их осаждения путем

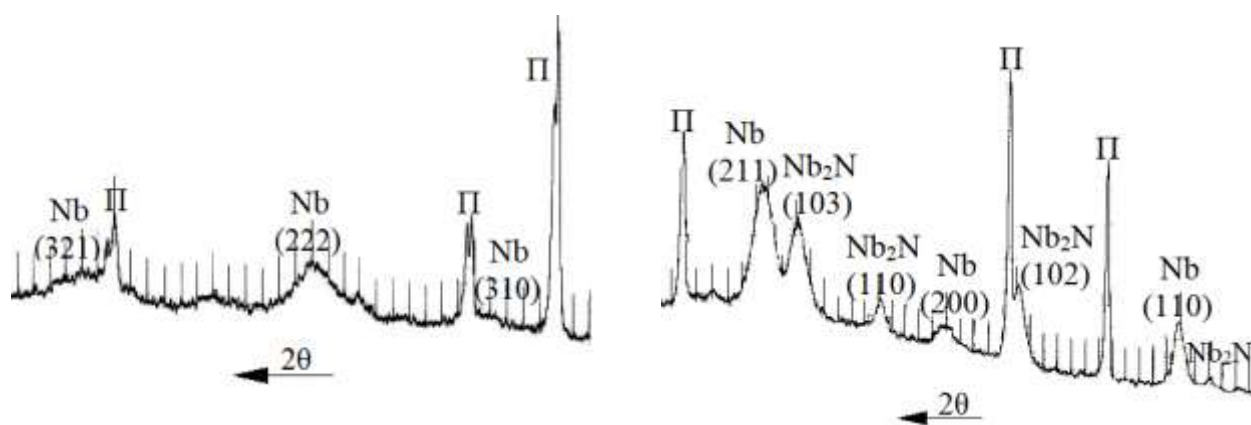
испарения или распыления. Особое внимание в этих исследованиях уделялось ниобию как эффективному геттеру. С повышением напряжения смещения на подложке увеличивается количество нитрида, изменяются периоды решетки твердого раствора, что может быть связано как с образованием твердого раствора внедрения азота в Nb, так и в результате формирования остаточных напряжений [107, 108].

Кроме того, с увеличением напряжения смещения на подложке увеличиваются интенсивности рефлексов подложки, что свидетельствует о снижении толщины покрытия. Также происходят изменения относительных интенсивностей различных рефлексов твердого раствора в результате текстурных изменений. На рисунке 31 приведены полюсные плотности нескольких рефлексов от напряжения смещения. С увеличением напряжения смещения аналогично покрытиям из Mo усиливается компонент текстуры (111) [108].

Оценка величины остаточных напряжений в Nb покрытиях стандартным методом дифракционной тензометрии затруднена, поскольку этот метод основан на измерении периодов решетки, которые в данном случае меняются не только под влиянием упругих остаточных напряжений, как в случае Mo покрытий, но также и в результате дилатации кристаллической решетки Nb при образовании твердого раствора внедрения атомами азота. При этом насыщение азотом происходит с поверхности, что приведет к отрицательному градиенту периодов решетки.



(a)



(б)

Рисунок 30. Рентгенограммы покрытий Nb на Cu подложку при различных значениях напряжения смещения ($U_{\text{п}}$): (а) $U_{\text{п}}=-50\text{В}$; (б) $U_{\text{п}}=-225\text{В}$

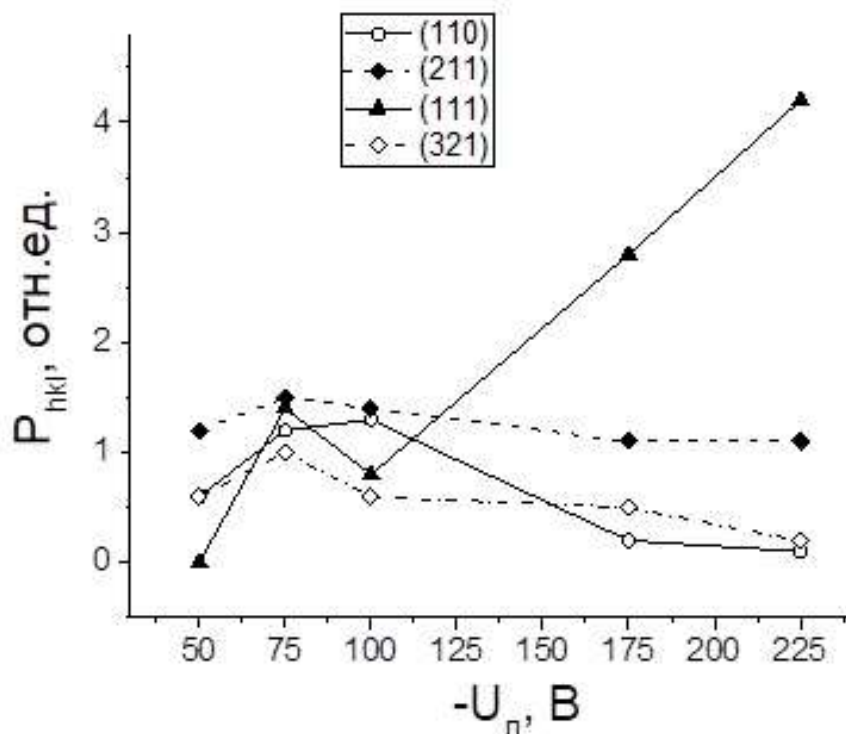


Рисунок 31. Зависимости от напряжения смещения (U_p) полюсной плотности рефлексов (110), (111), (211) и (321) Nb покрытий

В методе $\sin^2\psi$ используют угловую зависимость параметра решетки, а с увеличением угла наклона ψ снижается глубина проникновения рентгеновского излучения. Поэтому наличие отрицательного градиента параметра решетки приводит к значительным ошибкам, поскольку для металлов с высокими модулями упругости вклад состава твердого раствора в величину периода решетки в большинстве случаев превосходит деформацию решетки под действием упругих остаточных напряжений [94].

Тем не менее, существует возможность разделения эффектов напряжений и состава твердого раствора, основанная на особенностях упругой анизотропии решетки [94]. Модуль упругости металлов E_{hkl} с кубической решеткой определяется из соотношения:

$$1/E_{hkl} = S_{11} - 2J\Gamma_{hkl}, \quad (6)$$

где $J = S_{11} - S_{12} - 0,5S_{44}$ – параметр анизотропии; $\Gamma_{hkl} = (h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2)/(h^2 + k^2 + l^2)^2$ – ориентационный фактор.

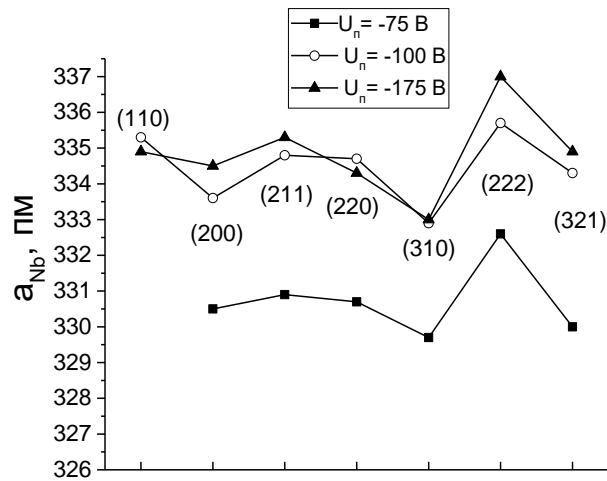
В работе [96] показано, что остаточные напряжения ($\sigma_{ост}$) можно определять из соотношения:

$$\varepsilon_{\psi=0} = (a_{hkl} - a_0)/a_0 = 2 K_{hkl} \sigma_{ост}, \quad (7)$$

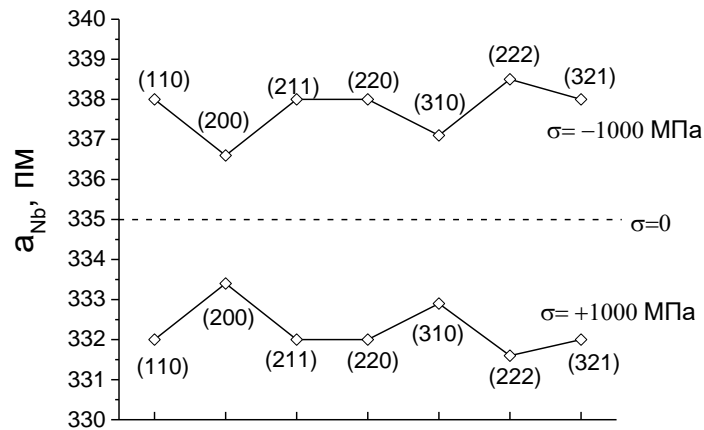
где a_{hkl} – параметр решетки, рассчитанный для рефлекса hkl при наличии остаточных напряжений; a_0 – параметр решетки при отсутствии остаточных напряжений (не зависит от hkl); ν – коэффициент Пуассона; $K_{hkl} = (\nu/E)_{hkl}$

Совместное решение уравнения (6) для любой пары рефлексов ($h_1k_1l_1$) и ($h_2k_2l_2$) позволяет найти величину остаточных напряжений [108]:

$$\sigma_{ост} = \frac{a_{h_1k_1l_1} - a_{h_2k_2l_2}}{2(a_{h_2k_2l_2} K_{h_1k_1l_1} - a_{h_1k_1l_1} K_{h_2k_2l_2})}. \quad (8)$$



(a)



(б)

Рисунок 32. Периоды решетки, рассчитанные для различных рефлексов Nb покрытий из экспериментальных данных (а) и рассчитанные с помощью уравнения (6) для $\sigma_{\text{ост}} = \pm 1000 \text{ МПа}$ (б)

На рисунке 32а приведены величины периодов ОЦК решетки твердого раствора на основе Nb, рассчитанные из межплоскостных расстояний для различных отражений от атомных плоскостей, направления нормалей к которым отличаются упругими свойствами. Для интерпретации этих результатов на рисунке 32б приведены рассчитанные из уравнения (6) значения периодов

решетки для величин остаточных напряжений ± 1000 МПа с учетом известных значений упругих констант для Nb (таблица 12). Для Nb характерна «отрицательная» анизотропия упругих модулей, при которой максимальная величина модуля упругости соответствует направлению $\langle 100 \rangle$, в котором деформация решетки минимальна, (рисунок 32б, рефлекс (200)), при этом модуль минимален вдоль направления $\langle 111 \rangle$, в котором деформация решетки максимальна, (рисунок 32б рефлекс (222)) [108].

Таблица 12. Значения упругих констант для различных (hkl) рефлексов Nb

(hkl)	(110)	(200)	(112)	(220)	(310)	(222)	(321)
Γ	0,25	0	0,25	0,25	0,157	0,333	0,25
$-K_{hkl} \times 10^4, \text{ ГПа}^{-1}$	44,5	23,3	44,5	44,5	30,9	51,5	44,5

Характер изменения периодов решетки, рассчитанных из экспериментальных межплоскостных расстояний для Nb покрытий (рисунок 32а) показывает, что с увеличением напряжения на подложке выше 75 В происходит резкое увеличение периода решетки всех рефлексов, что связано с увеличением количества азота в твердом растворе. Об увеличении интенсивности взаимодействия Nb с азотом свидетельствует также повышение количества нитрида ниобия при увеличении напряжения на подложке (рисунок 30б). Кроме того, сопоставление вариации периодов решетки на рисунке 32а с расчетными данными на рисунке 32б свидетельствуют о наличии сжимающих напряжений, величина которых явно превышает 1000 МПа. Попытка оценить величину этих напряжений количественно с помощью уравнения (8) показала значительный разброс результатов для разных пар рефлексов $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$. Это вероятно связано с тем, что концентрация азота в зернах разных ориентаций различается, что вносит вклад в величину периода решетки этих зерен, который в отличие от вклада от упругих напряжений нельзя оценить количественно. В результате период решетки для каждого рефлекса на рисунке 32а наряду с эффектом от упругой анизотропии, влияние которого показано на рисунке 32б, также зависит

от концентрации азота в зернах с данной конкретной ориентацией и разделить эти эффекты затруднительно.

В целом можно отметить только две закономерности: первая заключается в том, что для большинства покрытий характерна текстура (111). Вторая закономерность заключается в том, что для самых высоких значений напряжения смещения ($U_{\text{п}} = -250, -275$ и -300 В) текстура Nb покрытий является слабовыраженной [107].

3.4. Микроструктура, морфология и свойства монослойных Nb покрытий

В данном разделе исследовали влияние напряжения смещения на подложке на микроструктуру и морфологию поверхности пленок Nb, полученных распылением инвертированными магнетронами.

Покрытия Nb также, как и Mo, при нулевом и низком напряжении смещения имели столбчатую структуру с куполообразными вершинами столбов (рисунок 33, образец № 1). Столбчатая структура пленок Nb также относится к структуре зоны 1 в модели структурных зон Торнтонна [100]. С ростом напряжения смещения эти структуры претерпевают существенную эволюцию.

Эта морфология состояла из зерен с открытой зернограничной структурой кристаллитов с повышением напряжения смещения трансформировалась в плотно упакованную микроструктуру зерен с закрытыми границами.

Увеличение смещения подложки от 0 В до -100 В способствует компактности пленки (рисунок 33, образец № 5). Это изменение морфологии объясняется эффектами более интенсивной бомбардировки растущего слоя из-за более высокой кинетической энергии частиц Nb, 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.

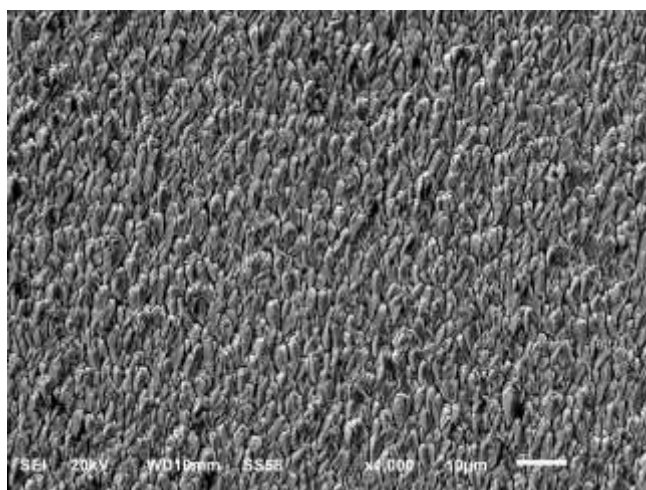
Дальнейшее увеличение напряжения смещения из-за роста распыления поверхности размывает морфологию покрытия, делая картину довольно безликой (рисунок 33, образец № 9).

На рисунке 34 приведена рассчитанная по уравнению (4) зависимость толщины Nb покрытия от напряжения отрицательного смещения на подложке. С увеличением напряжения смещения из-за ионного распыления покрытия Nb аналогично покрытиям из Mo снижается толщина покрытия [108].

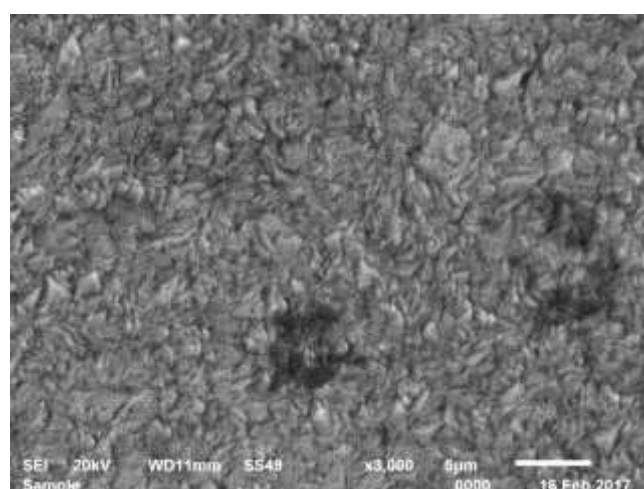
На рисунке 35 приведена зависимость толщины покрытий от напряжения смещения, полученная экспериментально профилометром, которая показывает, что толщина покрытия $\sim 9-10$ мкм при напряжениях смещения < -100 В и снижается до ~ 1 мкм при увеличении этого напряжения до -300 В. Скачок толщины при -250 В связан с отрывом покрытия от подложки из-за высоких остаточных напряжений. Эти данные хорошо коррелируют с расчетными (рисунок 34).

Твердость Nb покрытия, измеренная на образце-свидетеле, составила 980 HV 0,49, а адгезия к медной подложке удовлетворительная. Адгезия Nb покрытия, измеренная методом липкой ленты, удовлетворительная.

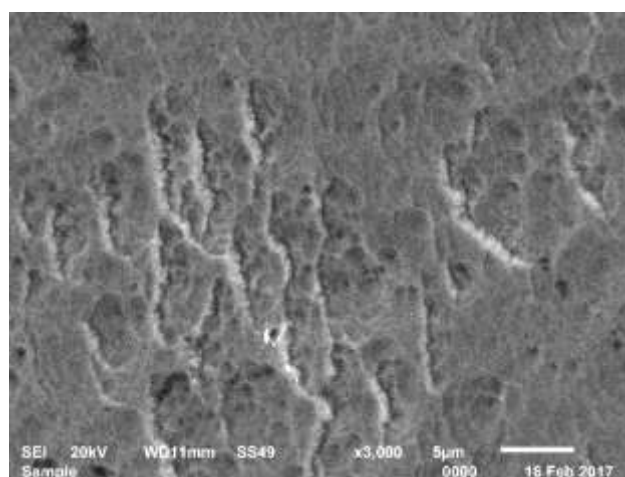
По результатам исследований монослойных Nb покрытий для напыления слоев Nb в металлокомпозите Mo/Nb принято значение напряжения смещения подложки $U_{\pi} = -200$ В.



Образец № 1, $U_{\text{п}} = 0 \text{ В}$



Образец № 5, $U_{\text{п}} = - 100 \text{ В}$



Образец № 9, $U_{\text{п}} = - 200 \text{ В}$

Рисунок 33. Фотографии покрытий Nb, напыленных при различном напряжении смещения на подложке $U_{\text{п}}$.

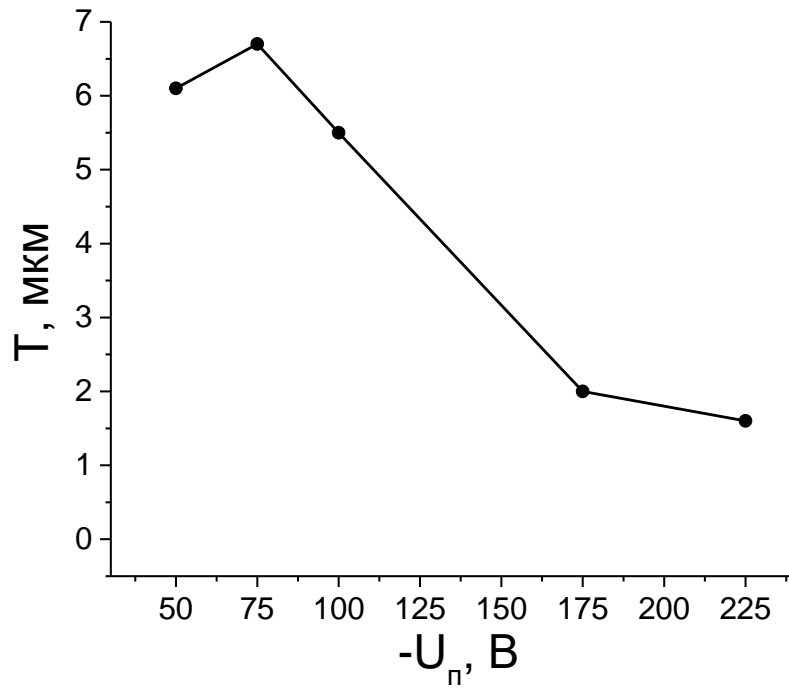


Рисунок 34. Зависимости толщины Nb покрытия от напряжения смещения, рассчитанные по уравнению (4)

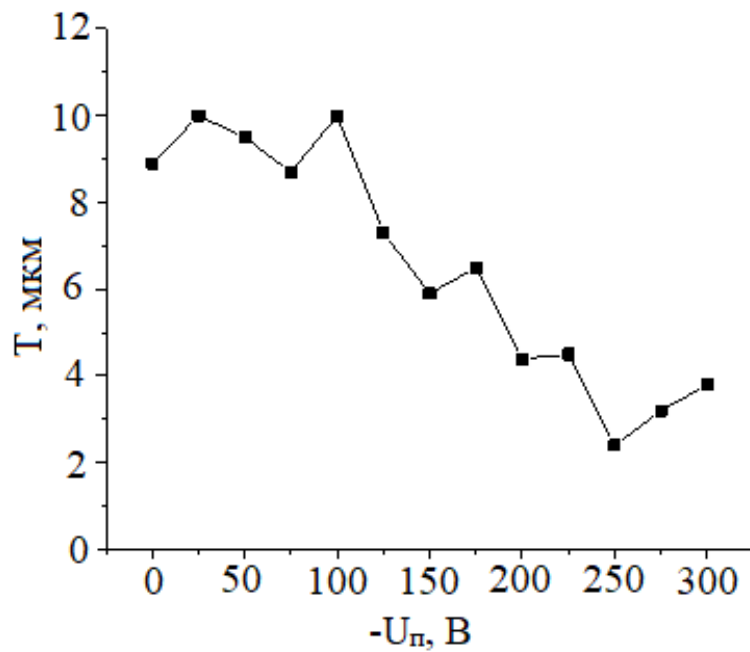


Рисунок 35. Зависимость толщины Nb покрытий от напряжения на подложке

3.5. Выводы по главе 3

По результатам представленных в этой главе следует сделать следующие выводы:

1. Исследовали влияние напряжения смещения на подложке на структуру, текстуру, остаточные напряжения, морфологию и толщину монослойных покрытий Nb и Mo на трубной оправке, напыленных инвертированными магнетронами.

2. Показано, что для самых высоких значений напряжения смещения ($U_{\text{п}} = -250, -275$ и -300 В) текстура является слабовыраженной.

3. Установлено, что на границе раздела покрытия-подложка действуют значительные кольцевые и радиальные остаточные напряжения.

4. Установлено, что в Mo покрытиях с ОЦК решеткой с увеличением напряжения на подложке ($U_{\text{п}}$) усиливается текстура (111), уровень остаточных сжимающих напряжений увеличивается до 1600 МПа при $U_{\text{п}} = 200$ 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 $U_{\text{п}}$, при этом усиливается текстура (111) ОЦК твердого раствора и уровень сжимающих остаточных напряжений превышает 1000 МПа.

6. При высоких значениях напряжения смещения происходит снижение толщины обоих покрытий из-за растущей энергии ионов, бомбардирующих подложку.

7. Установлено, что плотность столбчатой структуры растет с ростом напряжения смещения на подложке.

8. Принято значение напряжения смещения подложки $U_{\text{п}} = -60$ В при напылении Mo и $U_{\text{п}} = -200$ В при напылении Nb в процессе формирования Mo/Nb слоистого металлокомпозиата.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СЛОИСТОЙ ОБОЛОЧЕЧНОЙ КОНСТРУКЦИИ ИЗ Nb/Mo

Представленные выше результаты экспериментов говорят о сложном, многофакторном характере зависимостей текстуры и остаточных напряжений покрытий Nb и Mo от условий напыления, выбираемых применительно к разработке технологии получения тонкостенных жаростойких оболочечных композитных конструкций [108-110]. Поэтому режимы напыления СКМ Nb/Mo выбирали с учетом этих результатов (см. раздел 2.3.3) и анализа литературных источников.

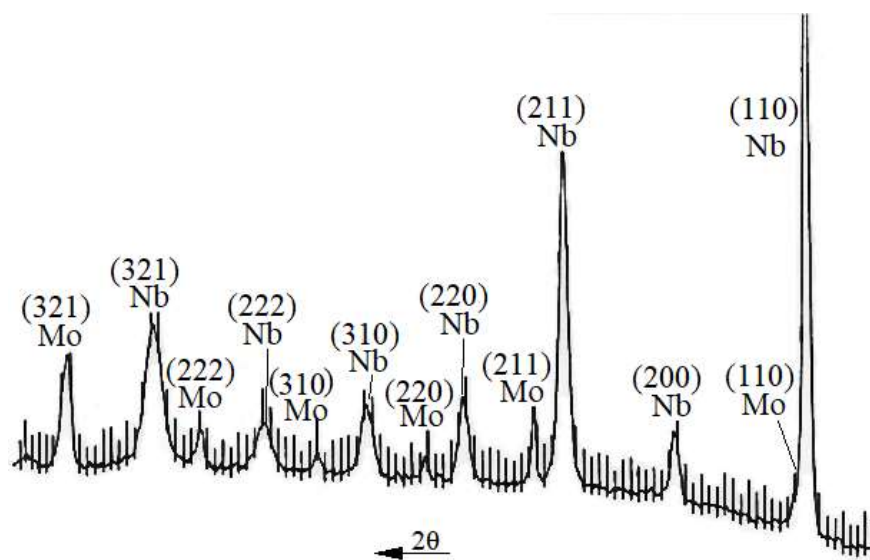
4.1. Исследование структуры и текстуры слоистого металлокомпозита Nb/Mo

Первым слоем многослойного композита напыляли Nb, адгезия которого к меди выше, чем у Mo. На рисунке 36а приведена дифрактограмма, полученная от поверхности Nb/Mo многослойного покрытий, на которой видны интенсивные рефлексы Nb и значительно более слабые рефлексы Mo. Это свидетельствует о том, что поверхностный слой был Nb, который экранировал отражения от подповерхностного Mo слоя. На рисунке 36б приведены обратные полюсные фигуры для поверхностного Nb слоя и подповерхностного слоя Mo. Текстура обоих слоев практически не отличается и характеризуется компонентом (111), хотя при нанесении покрытий в виде монослоев, при тех же условиях напыления, в случае Mo слоев они должны были отличаться. При нанесении Nb слоев напряжение смещения на подложке составляло -200 В и при этих условиях текстура монослоев также была (111) (рисунок 31б). При этом Mo слои в многослойном покрытии наносили при напряжении на подложке -60 В, при котором монослои Mo характеризовались текстурой (110) (рисунок 23б) и текстуру (111) они имели только при напряжениях смещения > -150 В. Объяснить этот эффект можно тем, что первый слой, наносимый на подложку был Nb

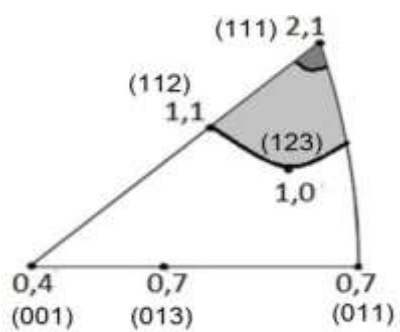
(рисунок 37б), для которого как уже указывалось при -200 В на подложке характерна текстура (111). Следующий Мо слой наследовал ориентацию (111) предшествовавшего Nb слоя. Такое эпитаксиальное зарождение слоев реализовывалось на всех 120 слоях покрытия (рис. 37а).

Определение химического состава слоев МКМ Nb/Мо показало:

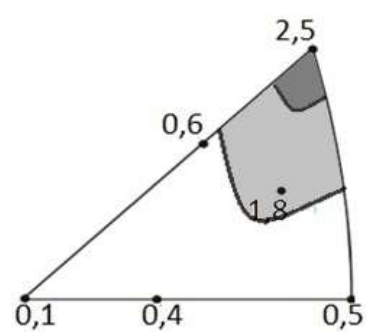
Для слоя Nb:	Wt %	N (8,1)	O (5,4)	Nb (70,4)	Mo (16,1)
	A %	N (26,3)	O (17,6)	Nb (47,4)	Mo (8,7)
Для слоя Мо:	Wt %	N (10,6)	O (5,4)	Nb (2,9)	Mo (81,1)
	A %	N (34,5)	O (17,6)	Nb (1,5)	Mo (46,4)



(a)

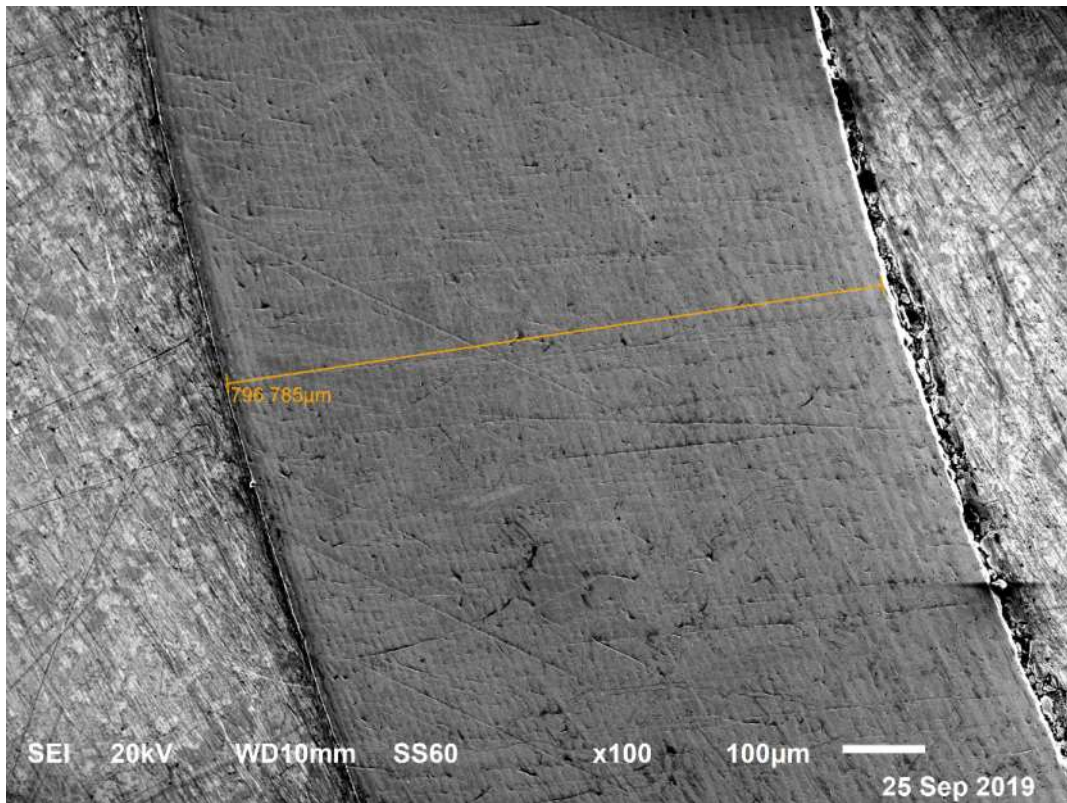


(б)

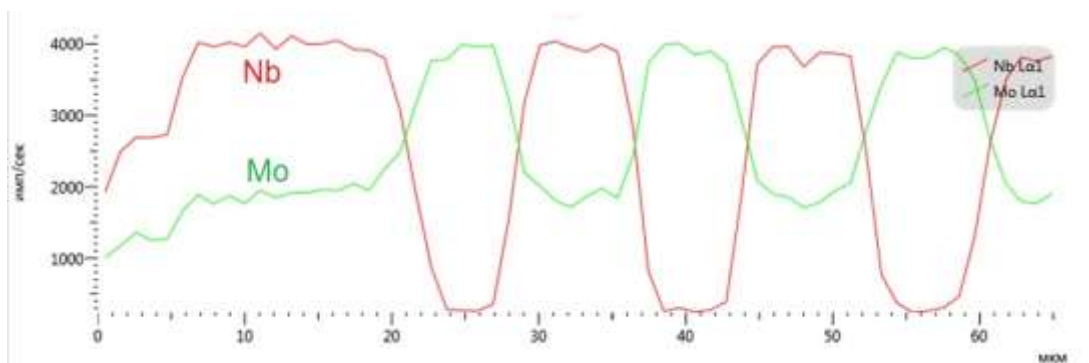


(в)

Рисунок 36. Рентгенограммы (а) и обратные полюсные фигуры (б, в) многослойных Nb/Мо покрытий: (б) поверхностный Nb слой; (в) подповерхностный Мо слой.



(a)



(б)

Рисунок 37. Поперечное сечение (а) и распределение элементов по глубине Nb/Мо многослойного покрытия (б)

4.2. Определение остаточных напряжений слоистого металлокомпозита Nb/Mo

Остаточные напряжений СМК Nb/M рассчитывали по уравнению (1). В таблице 13 приведены их значения, а также вычисленные по уравнению (2) значения периодов решетки Nb и Mo и скорректированные на величину остаточных напряжений значения (a_0), которые свидетельствуют о том, что в результате технологических нагревов (400-500°C) процесс взаимной диффузии развивается незначительно, в Nb растворяется ~5 ат.% Mo, а Nb в Mo вообще не растворяется [108].

Результаты, приведенные в таблице 13 показывают, что в наружных слоях многослойного покрытия толщиной ~800 мкм остаточные напряжения характеризуются сравнительно невысокими величинами. Поверхностный Nb слой имеет сжимающие напряжения -213 МПа, а в подповерхностном Mo слое их величина составляет -576 МПа. Эти значения остаточных напряжений значительно ниже, чем это обнаружено в монослойных покрытиях Mo и Nb, толщина которых почти на два порядка ниже.

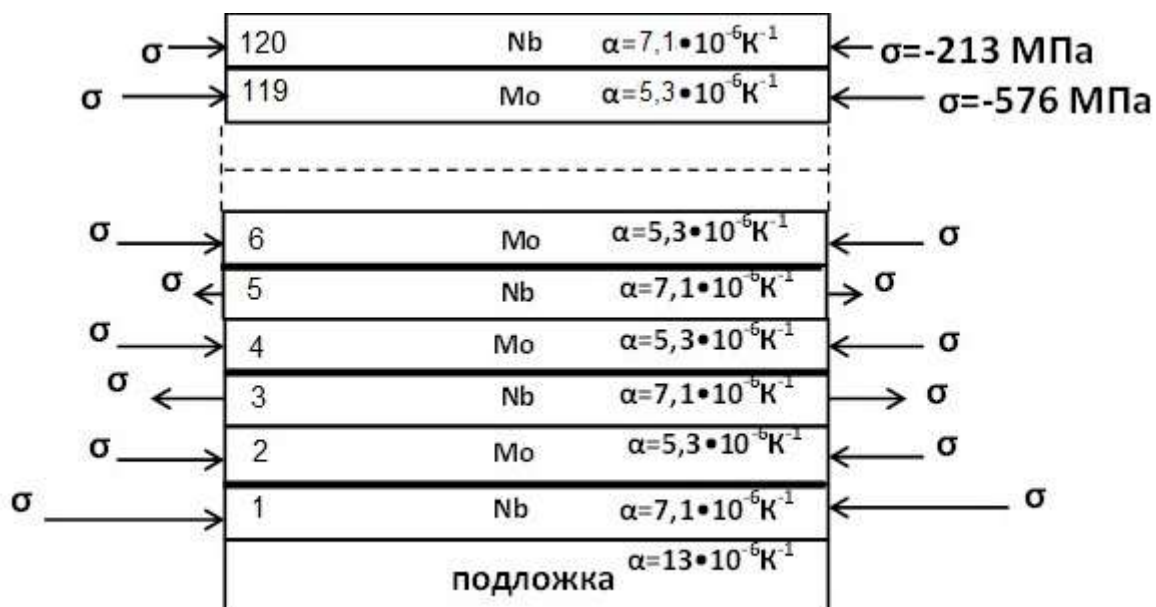
Для объяснения низких остаточных напряжений в многослойный Nb/Mo покрытиях толщиной 800 мкм предложен механизм [108], который демонстрирует схема на рисунке 38а. Основная причина низких напряжений заключается в том, что чередование слоев тугоплавких металлов, отличающихся величинами ТКЛР ($\alpha_{Mo}=5,3 \cdot 10^{-6}$ и $\alpha_{Nb}=7,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), приводит к взаимной компенсации, термической составляющей напряжений.

Таблица 13. Величины остаточных напряжений, скорректированные на их величину периоды решетки и составы твердых растворов поверхностного (№120) и подповерхностного (№119) слоев

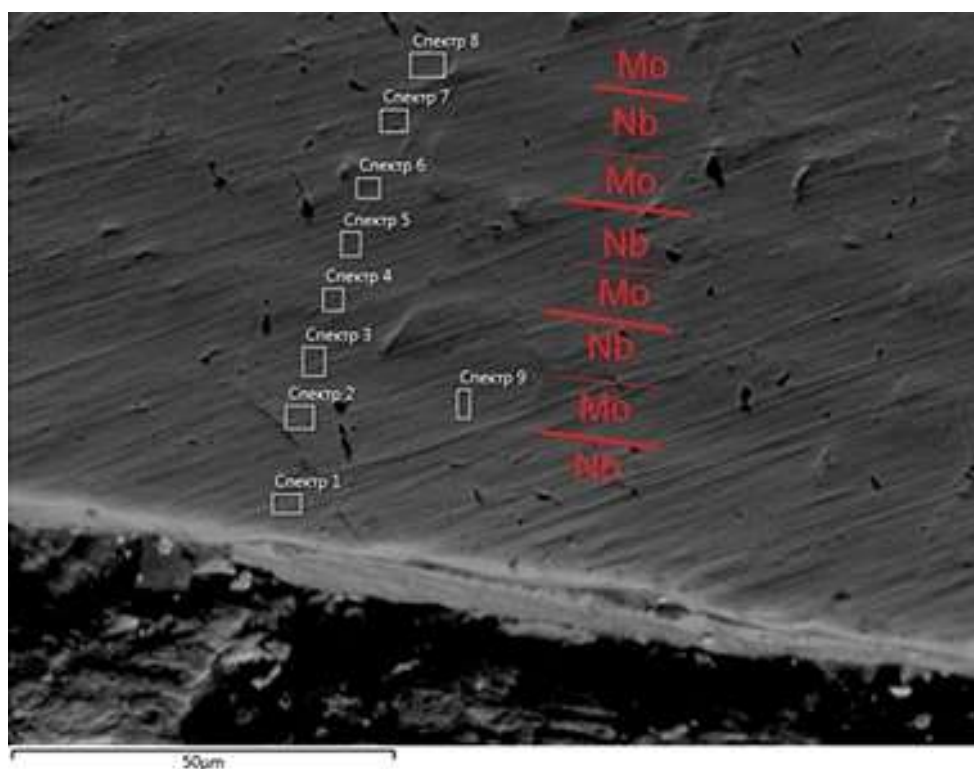
№ слоя	$\sigma_{\text{ост.}}$, МПа	a_0 , пм	Состав тв. р-ра
120	-213	328,9	$\text{Nb}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}$
119	-576	314,1	Mo

Первый Nb слой на медной подложке, характеризующейся существенно более высокой величиной ТКЛР ($\alpha_{\text{Ni-Cr}}=17,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) испытывает сжимающие напряжения (рисунок 38а). Следующий Mo слой с меньшим, чем Nb значением ТКЛР, также испытывает сжимающие напряжения, т.е. суммарный уровень сжимающих напряжений увеличивается, но следующий Nb слой с большим значением ТКЛР по сравнению с Mo испытывает уже растягивающие напряжения, что компенсирует компоненту сжимающих напряжений в предшествующих слоях (рисунок 38а).

В результате термическая составляющая остаточных напряжений взаимно уравнивается в каждом Nb/Mo цикле и не происходит накопления напряжений, свойственного монослойным покрытиям, ограничивающим их толщину ~ 10 мкм. Таким образом, величина остаточных напряжений многослойного покрытия любой толщины сопоставима с двухслойным покрытием. Однако помимо термической составляющей остаточных напряжений существенный вклад могут вносить механические напряжения. Механизм формирования этих напряжений связан с ионной бомбардировкой поверхности при напылении покрытий с подачей напряжения смещения на подложку, при которой поверхностные сжимающие напряжения возникают как реакция подповерхностных слоев на образование в них дефектов. Этот механизм безусловно присутствует, но его вклад в данном случае невелик, чему есть два доказательства [108].



(a)



(б)

Рисунок 38. Схема формирования напряжений (а) и микроструктура (б) в Nb/Mo многослойном покрытии: отрезки прямых красного цвета показывают положение границ раздела слоев на основании распределения элементов на рисунке 37б.

Во-первых, это измеренные значения остаточных напряжений в наружных слоях. Сжимающие напряжения в наружном Nb слое сжимающие, также, как и в Mo подслое, но они существенно ниже (-213 МПа) по сравнению Mo подслоем (-576 МПа), согласно рисунку 38а. Если бы механических напряжений не было, то напряжения в Nb слое были бы растягивающими, как это видно на схеме для 3-го и 5-го от подложки Nb слоев. Но если бы механические напряжения доминировали, то разницы в значениях остаточных сжимающих напряжениях между наружными Mo и Nb слоями не было бы, поскольку механические напряжения всегда сжимающие.

Второе соображение также весьма убедительное. На рисунке 38б видно, что на шлифе можно обнаружить только границы Nb/Mo, но при этом отсутствуют границы Mo/Nb. Предложенная схема формирования остаточных напряжений (рисунок 38а) объясняет этот эффект. При нанесении Mo слоя в нем суммируются сжимающие термические и накапливаемые с ростом толщины слоя сжимающие механические напряжения. При этом на границе раздела с Nb слоем формируются растягивающие термические напряжения, которые снижают уровень напряжений на границе раздела, и она не фиксируется на шлифе, поскольку пониженный уровень напряжений вызывает меньший поверхностный рельеф при изготовлении шлифа. Известно, что на измерении поверхностного рельефа после лазерной резки основан один из самых эффективных современных методов тензометрии «контурный метод» [96]. В противоположность этому при формировании Nb слоя происходит накопление сжимающих механических напряжений, которые полностью компенсируют растягивающую термическую составляющую и на границе раздела Nb/Mo происходит скачкообразное увеличение сжимающих напряжений, что дает заметный поверхностный рельеф на шлифе при релаксации этих напряжений в процессе изготовления плоского шлифа [108].

4.3. Опытная гибридная технология получения оболочечной конструкции из слоистого металлокомпозита Nb/Mo с жаростойким покрытием

В результате проведенных исследований с помощью напыления слоев инвертированными магнетронами был изготовлен слоистый композит Nb/Mo с приемлемым уровнем остаточных напряжений, отсутствием капель в СКМ и низкой шероховатостью поверхности. Производительность метода напыления инвертированными магнетронами достигла величины более чем на порядок выше, чем при использовании вакуумно-дугового напыления [45]. 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. На первом этапе было решено опробовать методику формирования оболочек из СКМ с пониженным уровнем остаточных напряжений на примере изготовления элемента камеры сгорания малогабаритного двигателя КА.

Был реализован упрощенный вариант методики формирования оболочки. Напыление композита на медную оправку сложного профиля проводили в том же режиме, что и применили в разделе 3.1 по методике, представленной в разделе 2.3.1 для формирования СКМ Nb/Mo. Оснастку крепили на шток перемещения оправки в рабочей камере установки (рисунок 39).

Общий вид элемента камеры сгорания представлен на рисунке 40. 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 СКМ Nb/Mo. Она представлена на рисунке 41.

На 1-ом этапе изготавливали технологическую оснастку и оправку. Оснастка, предназначенная для соединения оправки со штоком механизма вертикального перемещения, изготавливается длиной, большей пути прохождения оправки через все магнетроны и диаметром не более диаметра оправки для обеспечения стабильной работы магнетронов.

Оправка представляет собой собственно оправку, внешние размеры которой соответствуют внутренним размерам изготавливаемой оболочки, с приваренной к ней биметаллической законцовкой (переходником), что обеспечивает крепление к ней форсуночной головки при изготовлении камеры и форсуночной головки из разных металлов (рисунок 42). Оправку полировали до 10 класса шероховатости поверхности, промывали бензином и устанавливали в камеру установки.

На 2-ом этапе проводили формирование слоистого МКМ из Nb/Mo. Сначала производили откачку камеры до остаточного давления $P = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Па. Затем напускали в камеру аргон до давления $P = 5$ Па и проводили ионную очистку в магнетронном разряде пост-магнетрона. Очистку оправки проводили в течение 0,5 часа. Далее проводили напыление оболочки из слоистого композита Nb/Mo по режимам, приведенным ранее, начав со слоя Nb толщиной 5 мкм. Затем следовал слой Mo толщиной 50 мкм, далее по 75 слоев Nb и Mo с толщиной слоев 10 и 2 мкм, соответственно.

Как указывалось, ранее недостаточной прочностью корпуса камеры обладает критическая часть. Поэтому далее на 3-ем этапе проводили увеличение толщины оболочки на критической части, 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 и напыление молибдена на торец законцовки. Расчетную толщину слоев контролировали по времени напыления.



Рисунок 39. Оснастка для крепления оправки



Рисунок 40. Элемент камеры сгорания

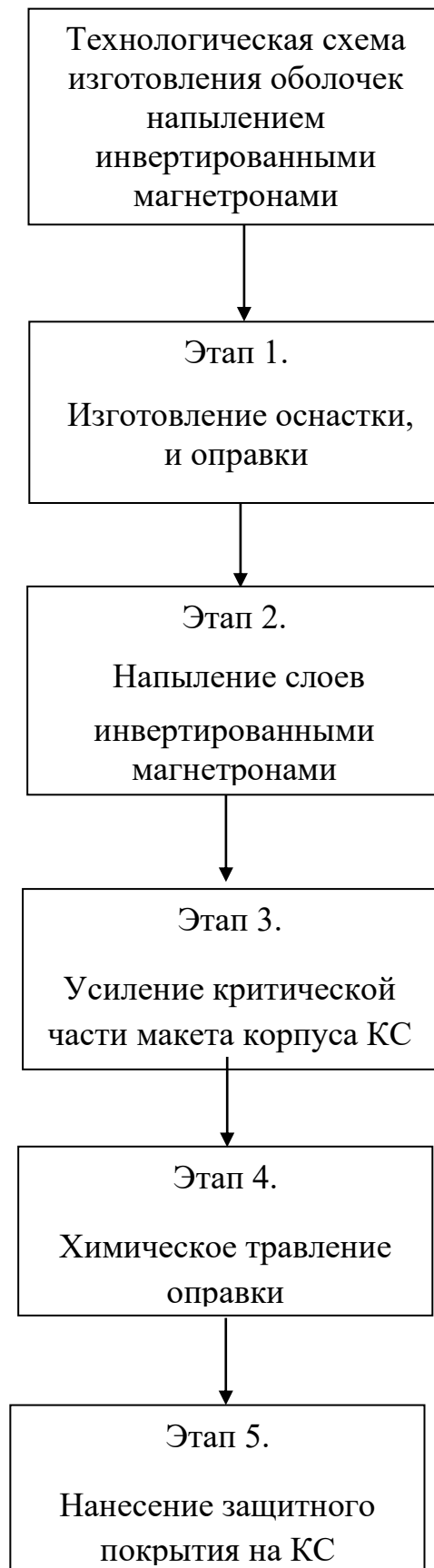


Рисунок 41. Технологическая схема изготовления макета КС из СКМ Nb/Mo с защитным покрытием.

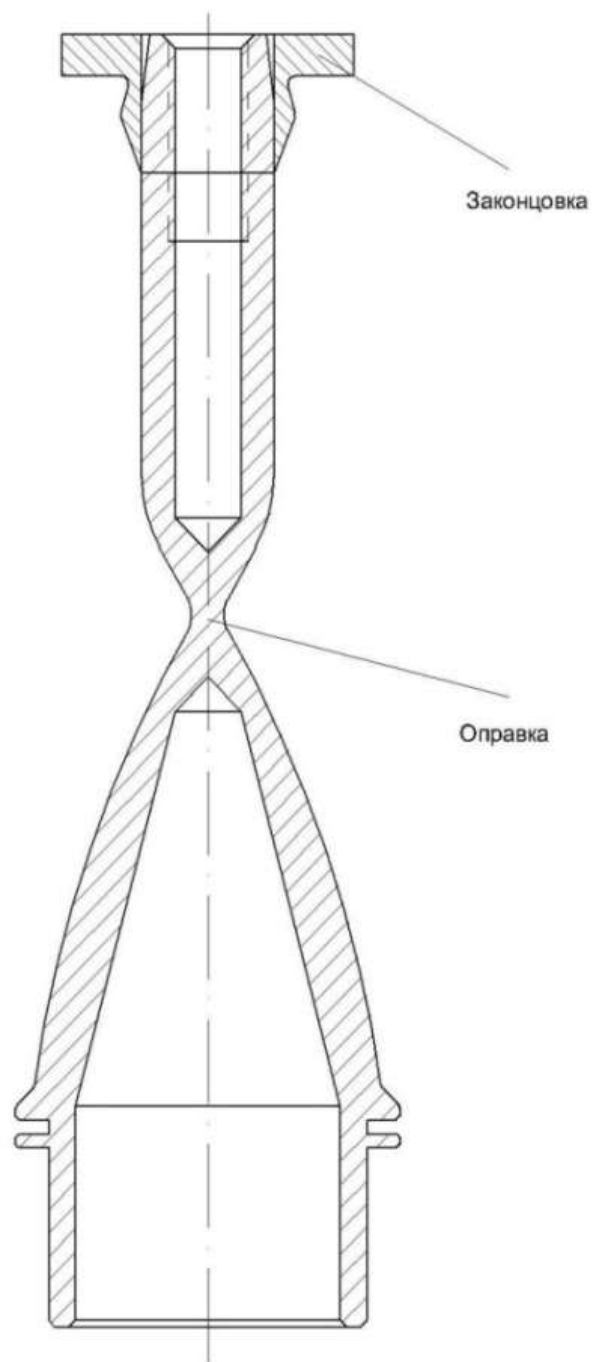


Рисунок 42. Технологическая оправка в сборке

Общая толщина слоистого МКМ составила примерно 1 мм. Данная толщина (при усилении критической части) обеспечивает достаточно высокую прочность всей конструкции.

На 4-ом этапе проводили удаление технологической оправки химическим травлением. Для травления оправки использовали раствор из смеси водных растворов NaCl и CuSO₄, с процентным соотношением объемов солей 70 % к 30 %, соответственно. При травлении раствор подогревали до температуры кипения. Макеты корпуса КС до и после вытравливания оправки представлены на рисунках 43 и 44, соответственно. На рисунке 43 видна обечайка с выходящей из нее части оправки.

На 5-ом этапе на опытных образцах СКМ формировали защитное покрытие путем проведения силицирования, так как силициды довольно стойки в окислительной среде. При этом учитывали, что MoSi₂ является штатным покрытием при изготовлении неохлаждаемых камер сгорания путем механической обработки и хорошо себя зарекомендовал. Силицирование проводилось по отраслевой технологической инструкции № 255У.ТУ-8134. в течение 10 часов при температуре порядка 1000-1100 °С [45].

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 СКМ были проведены предварительные испытания



Рисунок 43. Образцы после дополнительного пыления на критическую часть до вытравливания оправки



Рисунок 44. Корпуса КС после вытравливания оправки.

4.4. Проведение предварительных испытаний опытных образцов макетов корпусов КС, изготовленных магнетронным напылением

При проверке качества изготовления макета камеры сгорания КА перед горячими испытаниями проводят холодные испытания, которыми являются предварительные испытания на герметичность и опрессовка при внутреннем давлении в макете КС.

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 рисунке 45.

На снимке отчетливо видно отсутствие больших трещин и сквозных пор.

Следующим этапом испытаний была проверка на герметичность камер сгорания с помощью обдувания объекта испытаний контрольным газом по ОСТ 92-1527-89. Для этого была собрана схема, представленная на рисунке 46. В качестве контрольного газа был применен гелий и была изготовлена специальная оснастка, обеспечивающая герметизацию внутреннего объема макета КС и соединение его с вакуумной системой схемы испытаний. На рисунке 47 показана оснастка, в которую закреплен опытный образец корпуса КС. В качестве гелиевого течеискателя использовали ПТИ-10.

После присоединения макета КС к системе откачки с помощью вакуумного насоса откачивается воздух из объема макета КС, и гелием обдувается оснастка и вся собранная конструкция. При наличии сквозных пор в корпусе макета КС гелий попадал в течеискатель, который сигнализирует о наличии течи. В данной работе в результате проверки течеискателем в корпусе макета КС сквозных пор и микротрещин не обнаружено.

Испытания макетов КС малогабаритных двигателей КА на этом завершены.



Рисунок 45. Рентгеновские снимки макетов корпусов КС.

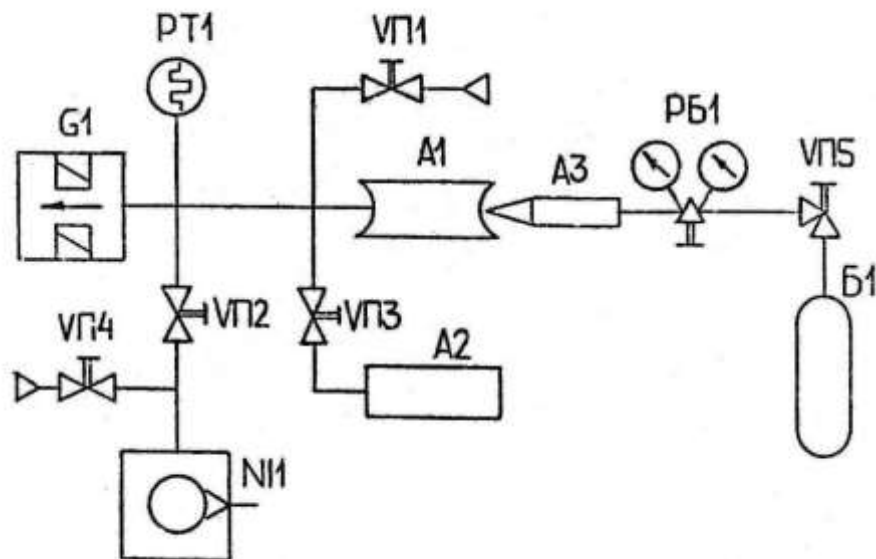


Рисунок 46. Схема испытаний КС на герметичность гелиевым течеискателем:
 G1 – течеискатель ПТИ-10, PT1 – вакуумметр термопарный, VГ1...VГ5 – клапаны,
 A1 – объект испытаний, A2 – течь контрольная, A3 – обдуватель, N11 –
 механический вакуумный насос, PB1 – редуктор баллонный, B1 - баллон



Рисунок 47. Оснастка для испытаний на герметичность гелиевым течеискателем

4.5. Перспективы дополнительных технологических применений полученных результатов исследований

Полученные в данной работе результаты исследований позволяют рассмотреть более широкие возможности их применения в различных технологиях.

Обнаруженные рентгеноструктурным анализом эффекты дают основания для оптимизации «конструкции» многослойных покрытий. В этом плане можно рассмотреть несколько различных направлений, которые можно разделить на три группы.

Первая группа связана с возможностью изменять состав слоев с помощью отжига при определенных температурах и формирования твердых растворов Nb_xMo_{1-x} , и $Nb_{1-y}Mo_y$ свойства которых будут сближаться по мере стремления x и y от 1 к 0,5 при увеличении температуры отжига.

Вторая группа связана с варьированием текстуры, которую можно изменять, меняя напряжение смещения на подложке, что дает возможность получать

покрытия с контролируемой текстурой по его сечению. Необходимо при этом учитывать, что для кубических кристаллов величины ТКЛР изотропны, поэтому изменение текстуры меняет только упругие свойства, в особенности Nb, анизотропия упругих свойств которого более выражена по сравнению с Mo. Обнаруженный эффект эпитаксиального роста слоев в Nb/Mo покрытии может быть использован как дополнительный инструмент для контроля качества многослойных покрытий, поскольку наличие расслоения с 50% вероятностью приведет к разнице в текстуре поверхностных слоев в аналогичном нашему случае, когда текстуры монослоев различаются [108].

Третья группа наиболее перспективная в практическом плане и связана с возможностью формировать контролируемое распределение остаточных напряжений по сечению многослойного покрытия. Здесь существуют разные варианты, включающие изменение термической составляющей напряжений, изменяя состав слоев с помощью отжига (первая группа) или изменение механической составляющей остаточных напряжений с помощью изменения толщины слоев. При этом можно сближать напряжения в соседних слоях, увеличивая толщину Nb слоя (растягивающие термические напряжения) или увеличивать разницу напряжений, увеличивая толщину Mo слоя (сжимающие термические напряжения), поскольку с увеличением толщины слоя увеличивается вклад механических напряжений, которые всегда сжимающие.

В то же время, решая задачи оптимального распределения остаточных напряжений по сечению многослойного покрытия, необходимо обязательно учитывать геометрию подложек, особенно изделий с большим радиусом кривизны. Различные геометрические конфигурации многослойных систем и различные граничные условия приводят к различному термомеханическому поведению [110].

4.6. Выводы по главе 4

1. С использованием системы инвертированных магнетронов получено многослойное ($n=120$) покрытие Nb/Mo толщиной ~ 800 мкм, в котором формируются остаточные напряжения, составляющие -576 МПа в подповерхностном Mo слое и -213 МПа в наружном Nb слое, что значительно ниже, чем в монослойных покрытиях толщиной ~ 10 мкм.

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

3. Доказана возможность создания тонкостенной оболочечной конструкции с помощью системы инвертированных магнетронов.

4. Получена цилиндрическая оболочечная конструкция из слоистого металлокомпозита Nb/Mo, предназначенная для дальнейшего силицирования и апробации таким образом гибридной технологии получения слоистого металлокомпозита с защитным покрытием на внутренней стенке.

5. Разработана опытная гибридная технология на базе магнетронного напыления изготовления сложнопрофильной тонкостенной оболочечной конструкции из СКМ Nb/Mo с жаростойким покрытием на внутренней стенке.

6. Изготовлены макеты КС малогабаритных двигателей КА из СКМ Nb/Mo с жаростойким покрытием на внутренней стенке.

7. Представлены возможные перспективные дополнительные технологические применения полученных результатов исследований для управления формированием многослойных композиций.

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 Cu 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 ($U_{\text{п}}$) усиливается текстура (111), уровень остаточных сжимающих напряжений увеличивается до 1600 МПа при $U_{\text{п}}=200$ 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 Nb_2N нитрид, количество которого увеличивается с повышением $U_{\text{п}}$, при этом усиливается текстура (111) ОЦК твердого раствора и уровень сжимающих остаточных напряжений превышает 1000 МПа.

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

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/Mo толщиной ~ 800 мкм, в котором формируются остаточные напряжения, составляющие -576 МПа в подповерхностном Mo 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 Mo подслой с меньшим ТКЛР, уравниваются растягивающими напряжениями при нанесении следующего Mo слоя на Nb подслой 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/Mo с жаростойким покрытием на внутренней стенке, произведенным силицированием.

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маслюк, В. А. Слоистые порошковые износостойкие материалы инструментального и триботехнического назначения / В. А. Маслюк, С. Г. Напара-Волгина // Порошковая металлургия. – 2003. – № 3/4. – С. 17-25.
2. Дмитриев Л. Н. Биметаллы / Л. Н. Дмитриев, Е. В. Кузнецов, А. Г. Кобелев, Ю. П. Чегодаев. – Пермь: 1991. – 416 с.
3. Потапов И. Н. Слоистые металлические композиции / И.Н. Потапов, В.Н. Лебедев, А.Г. Кобелев, Е.В. Кузнецов. – М.: Металлургия. – 1986. – 217 с.
4. N. Eswara Prasad, R.J.H. Wanhill - Editors. Part I. Metallic Materials. In *Aerospace Materials and Material Technologies*; Springer: Cham, Switzerland. – 2017. – P. 3-290.
5. Ленковец, А.С. Получение слоистых металлических композиционных материалов на основе сталей методом ионно-плазменного напыления / А.С.Ленковец, С.В. Моргунов //Перспективные материалы. – 2011. – В. 11. – С. 370-372.
6. Лозован А.А. Ионно-плазменное оборудование для формирования наноструктурных упорядоченных покрытий в машиностроении и инструментальной промышленности / А.А. Лозован, А.С., Ленковец, Н.Н. Щитов, С.В.Моргунов // Технология машиностроения. – 2012. – № 8. – С. 20-23.
7. Lozovan A.A. Study of the phase composition of silicide coatings, based on layered Nb–Mo structures, obtained by vacuum-arc deposition / A.A. Lozovan, S.Ya. Betsofen, A.S. Lenkovets // Journal of Physics: Conf. Series. – 2016. – 729. – 012020.
8. Лабутин А.А. Получение слоистого металлокомпозита на основе тугоплавких металлов Nb и Mo методом вакуумно-дугового осаждения / А.А. Лабутин, А.С. Ленковец, В.В. Дервук, С.В. Моргунов С.В. // V Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА». Суздаль, 6-10 октября 2014 г. Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН. – 2014. – С. 134-135.

9. 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. 19–37.
10. Yaffee M.L. Columbiuim thrust chamber in test-fired // Aviat. Week and Space Technol. – 1964. – Vol. 80. – N 13. – P. 47–48.
11. Judge J.F. Surveyor engine in final development // Missiles and Rockets. – 1965. – Vol. 16. – N4. – P. 18–21.
12. Coulbert G.D. Developments in radiation cooling thrust chamber // Chem. Eng. Progr. Symp.Ser. – 1964. – Vol. 60. – N 52. – P. 105–115.
13. Высокотемпературная коррозия и защиты свертугоплавких металлов. / А.В. Бялобженский, М.С. Цирлин. Б.И. Красилов. – Автомиздат. 1977. С 4-6.
14. Prasad V.V. Niobium and Other High Temperature Refractory Metals for Aerospace Applications / V.V. Prasad S., R.G. Baligheid, A.A. Gokhale // In *Aerospace Materials and Material Technologies*. Springer: Cham, Switzerland. – 2017. – P. 267–288.
15. Нечипоренко Е.П. Защита металлов от коррозии / Е.П. Нечипоренко, А.П. Петриченко, Ю.Б. Павленко. – Харьков: Высшая школа. – 1985. – 112 с.
16. High Temperature Structural Silicides // Proc. of the First High Temperature Structural Silicides Workshop, USA. – 1991 – Elsevier Sci. Publ., Amsterdam. – 1992. – 278 p.
17. Hagihara K. Improvement of aligned lamellar structure by Cr-addition to NbSi₂/MoSi₂ duplex–silicide crystals / K. Hagihara, T. Nakano, S. Hata, O. Zhu, Y. Umakoshi // Scripta Materialia. – 2010. – Vol. 62. – P. 613–616.
18. Hagihara K. Misfit strain affecting the lamellar microstructure in NbSi₂/MoSi₂ duplex crystals / K. Hagihara, Y. Nama, K. Yuge, T. Nakano // Acta Materialia. – 2013. – Vol. 61. – P. 3432–3444.
19. Биметаллические трубы / Чепурков М.И., Остренко В.Я., Резников Е.А., Буйновский АЛ., Дидык Р.П. М.: Металлургия, 1974. – 224 с.
20. Король В.К Основы технологии производства многослойных металлов / Король В.К., Гильденгорн М.С. М.: Металлургия, 1970. – 237 с.

21. Механические свойства материалов под высоким давлением / Под ред. Х.Л.Пью. М.: Мир, 1973. – 296 с.
22. Маковский В.А. Биметаллические прутки / В.А.Маковский, Л.С.Ейпман. – М.: Metallurgy, 1981. –180 с.
23. Гипьденгорн М.С., Керов В.Г., Кривонос Г.А. Прессование со сваркой полых изделий из алюминиевых сплавов / М.С. Гипьденгорн, В.Г. Керов, Г.А. Кривонос. – М.: Metallurgy, 1975. – 239 с.
24. Voxman R. L. Handbook of Vacuum Arc Science and Technology / R. L. Voxman, D. M. Sanders, P. J. Martin. Noyes Publications, Park Ridge, N.J. –1995.
25. Dahotre, N. Refractory ceramic coatings: processes, systems and wettability/adhesion / N. Dahotre, P. Kadolkar, S. Shah // Surface and Interface Analysis. – 2001. – Vol. 31. – P. 659—672.
26. Zhao, Yanhui. Ti/TiN multilayer thin films deposited by pulse biased arc ion plating / Yanhui Zhao, Guoqiang Lin, Jinqian Xiao, Hao Du, Chuang Dong, Lijun Gao // Appl. Surf. Sci. – 2011. – Vol.257. – P. 2683-2688.
27. Hovsepian, P.Eh. Novel CrAlYN/CrN nanoscale multilayer PVD coatings produced by the combined high power impulse magnetron sputtering/unbalanced magnetron sputtering technique for environmental protection of γ -TiAl alloys / P.Eh. Hovsepian, A.P. Ehiasarian, R. Braun, J. Walker, H. Du // Surf. Coat. Technol. 2010. – Vol. 204. – P. 2702-2708.28.
28. Воеводин А.А., Любимов В.В., Ерохин А.Л. Моделирование роста пленок, получаемых ионно-плазменным осаждением в вакууме. / Вопросы атомной науки и техники. Серия: физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 1992. – № 1(62). – С. 121-123.
29. Аксенов И.И. Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы. Харьков: ННЦ ХФТИ. – 2005. – С. 212.
30. Кунченко В.В. Исследование свойств молибденовых конденсатов, получаемых методом вакуумно-плазменного осаждения (способ КИБ). II Влияние ориентации подложки относительно плазменного потока на микроструктурные характеристики молибденовых конденсатов / В.В. Кунченко, В.В. Костенец, Ю.Т.

Мирошниченко и др. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 1983. – Вып. 2(25). – С. 88-91.

31. Андреев А.А. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия / А.А. Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев С.Н. Харьков, ННЦХФТИ. – 2005. – 236 с.

32. Соколов Ю. А., Равилов Р. Г. Получение композиционных изделий на базе методов электронно-лучевого плавления и напыления / Ю. А. Соколов, Р. Г. Равилов // Металлообработка. – 2016. – Т. 91, № 1. – С. 12-17.

33. Sandu C.S. Formation of composite ternary nitride thin films by magnetron sputtering co-deposition / CS Sandu, R Sanjinés, M Benkahoul [et. al.] // Surface and Coatings Technology, – 2006, – Vol. 201. – P. 4083-4089.

34. Пинаев, В.В. Распыление металлической мишени в среде азота и кислорода / В.В. Пинаев, В.И. Шаповалов // Вакуумная техника и технология. — 2009. — Т. 19, № 1. – С. 7-10.

35. Кожина Т. Д., Сергеев А. Е. Разработка технологии нанесения сверхтвердых нанокompозитных покрытий на основе соединений нитридов металлов методом магнетронного распыления / Т.Д. Кожина, А.Е. Сергеев // Вестник УГАТУ. – 2012. – Т. 16, № 4. (49). – С. 3–7.

36. Кузьмичёв А. И. Магнетронные распылительные системы. Кн. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. – К.: Аверс, 2008. – 244 с.

37. Панфилов Ю.В. Нанесение тонких пленок в вакууме // Технологии в электронной промышленности. – 2007 – №3. – С. 76-80.

38. Духопельников Д.В. Магнетронные распылительные системы: устройство, принцип работы, применение. – М.: изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009 – 54 с.

39. Данилин Б.С. Магнетронные распылительные системы / Б.С. Данилин, В.К. Сырчин. – М.: Радио и связь, 1982 – 72 с.

40. Марахтанов М.К. Магнетронные системы ионного распыления. – Изд. МГТУ, 1990 – 76 с.

41. Берлин Е.В. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии / Е.В. Берлин., Л.А. Сейдман. – М.: Техносфера, 2010 – 528 с.

42. Qiu Q. Influence of Operating Parameters on Target Erosion of Rectangular Planar DC Magnetron / Q. Qiu, Q. Li, J. Su, Y. Jiao, J. Finley // IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE. – 2008. – Vol. 36, N. 4. – P. 1899-1905.
43. Thornton J.A. Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons // J. Vac. Sci. Technol. – 1978. –Vol.15(2). – P. 171-177.
44. Glocker D.A. Principles and Applications of Hollow Cathode Magnetron Sputtering Sources // 1995. Society of Vacuum Coaters 505/856-7188. 38th Annual Technical Conference Proceedings (1995). ISSN 0737-5921. P. 298-302.
45. Ленковец А.С. Разработка методов синтеза тонкостенных жаропрочных слоистых оболочечных конструкций с жаростойким покрытием. дис. ...канд. техн. наук: 05.16.06 / Ленковец Александр Сергеевич. – М., – 2011.
46. Timoshenko S. Analysis of bi-metal thermostats // J. Opt. Soc. Am. –1925. – Vol. 11. –P. 233-255.
47. Tsui Y.C. An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings. Part 1: Planar geometry / Y.C. Tsui, T.W. Clyne // Thin Solid Films. –1997. – Vol. 306. – P. 23-33.
48. Tsui Y.C. An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings. Part 2: Cylindrical geometry / Y.C. Tsui, T.W. Clyne // Thin Solid Films. –1997. – Vol. 306. – P. 34-51.
49. Hutchinson JW. Delamination of compressed films on curved substrates // J Mech Phys Solids –2001. – Vol. 49. – P. 1847–64.
50. Faulhaber S. Buckling delamination in compressed multilayers on curved substrates with accompanying ridge cracks / S. Faulhaber, C. Mercer, M.W. Moon, J.W. Hutchinson, A.G. Evans // J/ Mech/ Phys. Solids. – 2006. – Vol. 54. P. 1004–28.
51. Mao W.G. Effects of substrate curvature radius, deposition temperature and coating thickness on the residual stress field of cylindrical thermal barrier coatings / W.G. Mao, J.P. Jiang, Y.C. Zhou, C. Lu // Surf Coat Technol. –2011. –Vol. 205. – P. 3093–102.
52. Wang X. Investigation of TBCs on turbine blades by photoluminescence piezospectroscopy / X. Wang, G. Lee, A. Atkinson // Acta Mater. – 2009. – Vol.57(1). – P. 182-195.

53. Антипова Т.Н. Сравнение вакуумных методов напыления для получения жаропрочных слоистых композиционных материалов типа оболочечных конструкций / Т.Н. Антипова, А.А. Лабутин // Журнал Информационный технологический вестник, выпуск 2018. № 4(18). – С. 125-137.
54. 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.
55. Банных О.А. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Справ. изд. / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова [и др.]. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.
56. Evans, H.E. High temperature coatings: protection and breakdown / H.E. Evans // Shrier's Corrosion. Vol. 1: Basic concepts, high temperature corrosion. – Amsterdam: Elsevier B.V. – 2010. – P. 691-724.
57. Govindarajan S. Physical vapor deposition of molybdenum and silicon thin films / S. Govindarajan., J.J. Moore, B. Mishra, D.L. Olson // Surface and Coatings Technology. – 1994. – Vol. 68/69. – P. 45-50.
58. High Temperature Structural Silicides // Proc. Of the First High Temperature Structural Silicides Workshop, USA, 1991. – Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1992. – 278 p.
59. Нечипоренко Е.П. Защита металлов от коррозии / Е.П. Нечипоренко, А.П. Петриченко, Ю.Б. Павленко. – Харьков: Вища школа, 1985. – 112 с.
60. Бялобжеский А. Высокотемпературная коррозия и защита сверхтугоплавких металлов / А. Бялобжеский, Б. Красилов, М. Цирлин. – М.: Атомиздат, 1977. – С. 158-160.
61. Самсонов Г.В. Силициды / Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь. – М.: Металлургия, 1979. – 271 с.
62. Металловедение и термическая обработка стали [Текст]: Справочник. Т 1. Кн.1,2 /под ред. М.Л. Бернштейна. - М.: Металлургия, 1991. –763 с.

63. Свечников В. Диаграмма состояния системы молибден кремний / В. Свечников, Ю. Кочержинский, Л. Юпко // Диаграммы состояния металлических систем. – М.: Наука, 1971. – С. 116-119.
64. Chart T.G. Special Points of the Mo-Si System // Met. Sci., 1974. – Vol. 8. – P. 344-348.
65. Massalski T.B. Binary alloy phase diagram. – Pittsburgh: ASM. – 1986. – P. 2666.
66. Panchenko O.A. Synthesis and properties of Mo₅Si₃ single crystals//Intermetallics / O.A. Panchenko, A.A. Goncharov, A.V. Demchishin // Intermetallics. – 1999. – Vol. 7. – P. 611-620.
67. Levashov E. A. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings / E. A. Levashov, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, D. V. Shtansky // International materials reviews. – 2017. – Т. 62. – №. 4. – С. 203-239.
68. Курганский С.И. Спектральные характеристики дисилицида молибдена / С.И. Курганский, Е.В. Левицкая, Н.С. Переславцева / /Вестник Воронежского гос. университета. Серия физика, математика. – 2002. – № 1. – С. 43-46.
69. Rossnagel S.M. Gas density reduction effects in magnetrons // J. Vac. Sci. Technol. –1988. – А 6(1). – P. 19-24.
70. Beister G. Progress in large-area glass coatings by high-rate sputtering / G. Beister, T. Dietrich, Ch. Schaefer, M. Scherer, J. Szczyrbowski // Surface and Coatings Technology. –1995. – Vol. 76-77. – P. 776-785.
71. Thornton J.A. End-effects in cylindrical magnetron sputtering sources // J. Vac. Sci. Technol. –1979. – 16(1). – P. 79-80.
72. Patent of Ukraine № 1994, 19.02.2003. Cylindrical magnetron with inner lateral sputtered surface / Demchishin A.V., A.V.Kurapov A.V., Michenko V.A., Kostin Ye.G., Ternovoj Ye.G., Goncharov A.A.
73. Stetsenko B.V. The flow density of atoms sputtered from a cathode of cylinder magnetron // Problems of Atomic Science and Technology. Series: Plasma Physics (11). – 2005. – № 2. – P. 170-172.
74. Penfold A. S. and Thornton J. A., U.S. Patents # 3,884,793 (May 20, 1975), 3, 995, 187 (Nov. 30, 1976), 4, 030, 996 (June 21, 1977) and 4,031, 424 (June 21, 1977).

75. Thornton J. A. and Penfold A. S. in *Thin Film Processes*, 1st ed., edited by J. L. Vossen and W. Kern. Academic Press, New York, 1978. – P. 75-113,
76. Stoessel C.H. Improved hollow cathode magnetron deposition for producing high thermal conductivity graphite–copper composite / C. H. Stoessel, J. C. Withers, C. Pan, D. Wallace, and R. O. Loutfy // *Surface & Coatings Technology*. – 1995. V ol. 77. – P. 640.
77. T. Kaneko and O. Nittono, Improved design of inverted magnetrons used for deposition of thin films on wires, *Surface & Coatings Technology*, 90, 268 (1997). INVERTED MAGNETRON SPUTTERING 185 Downloaded by [Aston University] at 07:37 12 January –2014.
78. Subramanian P. R. Processing of continuously reinforced Ti-alloy metal matrix composites (MMC) by magnetron sputtering / P. R. Subramanian, S. Krishnamurthy, S. T. Keller, and M. G. Mendiratta // *Materials Science and Engineering A – Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*. – 1998. – T. 244. – №. 1. – P. 1-10.
79. D. A. Glocker, M. M. Romach, and V. W. Lindberg, Recent developments in inverted cylindrical magnetron sputtering, *Surface & Coatings Technology*. – 2001. – Vol. 146. – P. 457-462.
80. Gill W.D., Efficient Low Pressure Sputtering in a Large Inverted Magnetron Suitable for Film Synthesis / W.D. Gill, Eric Kay // *THE REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS*. – 1965. – Vol. 36. – No 3. – P. 277-282.
81. A. A. Lozovan, A. S. Lenkovets, N. A. Ivanov, S. S. Alexandrova and E. P. Kubatina System of inverted magnetrons for the formation of multilayer composites on axisymmetric small-sized substrates // *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 1121 – 2018. Vol. 1121. – P. 012020.
82. Streiff R. Protection of materials by advanced high temperature coatings. *Journal de Physique IV Proceedings*, EDP Sciences. –1993. – Vol. 03 (C9) – P. C9-17-C9-41.
83. Thornton J. A. HIGH RATE THICK FILM GROWTH // *Ann. Rev. Mater. Sci.* – 1977. – 7: – P. 239-60.

84. Teixeira V., Andritschky M. Influence of Sputter Gas Pressure and Substrate Bias on Intrinsic Stress and Crystallinity of Coatings Produced by Magnetron Sputtering / V. Teixeira, M. Andritschky. In: Auciello O., Engemann J. (eds) Multicomponent and Multilayered Thin Films for Advanced Microtechnologies: Techniques, Fundamentals and Devices. NATO ASI Series (Series E: Applied Sciences), – 1993. – Vol. 234. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-011-1727-2_7.
85. Bansal N., Mohanty B. C., Singh K. Designing composition tuned glasses with enhanced properties for use as substrate in Cu₂ZnSnS₄ based thin film solar cells / N. Bansal, B.C. Mohanty, K. Singh // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 819. – P. 152984.
86. S. Bini S. Development of X-band accelerating structures for high gradients / S. Bini, V. Chimenti, A. Marcelli // Chinese Physics C. – 2012. – Vol. 36, No. 7. – P. 639-647.
87. Mattox D.M. Preparation of thick stress-free molybdenum films for a resistively heated ion source / D.M.Mattox, R.E.Cuthrell, C.R.Peebles [et al.] // Surf. Coat. Technol. – 1988. – Vol. 36, Issues 1–2. – P. 117-124.
88. Cuthrell R.E. Residual stress anisotropy, stress control, and resistivity in post cathode magnetron sputter deposited molybdenum films / R. E. Cuthrell. D. M. Mattox, C. R. Peebles [et al.] // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1988. – Vol. 6. –P. 2914.
89. Wu C.N. Intrinsic stress of magnetron-sputtered Niobium films // Thin Solid Films. – 1979. – Vol. 64. – P. 103-110.
90. Gao H. Study of DC Magnetron Sputtered Nb Films / H. Gao, S. Wang, D. Xu [et al.] // Crystals. – 2022. – Vol. 12(1), 31. – P. 1-8.
91. Bass R.B, Effects of substrate preparation on the stress of Nb thin films / R.B. Bass, L.T. Lichtenberger, A. W. Lichtenberger // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2003.– T. 13. – №. 2. – P. 3298-3300.
92. Лозован А.А. Влияние напряжения смещения на текстуру и остаточные напряжения в Мо покрытиях, нанесенных магнетронным методом на Cu подложку / А.А. Лозован, С.Я. Бецофен, А.А. Лабутин [и др.] // Матер. XVII-й

Международ. науч.-технич. конф. 20-21 октября 2020 г. МАИ: Матер. конф. М.: Пробел 2000, 2021. – С. 314-321.

93. Бецофен, С. Я. Влияние параметров ионно-плазменного процесса на текстуру и свойства TiN и ZrN покрытий / С. Я. Бецофен, А. А. Ашмарин, Л. М. Петров [и др.] // Деформация и разрушение материалов. – 2021. – №4. – С.2-9.

94. Бецофен, С.Я. Фазовый состав и остаточные напряжения в поверхностных слоях трип-стали ВНС9-Ш / С.Я. Бецофен, А.А. Ашмарин, В.Ф. Терентьев [и др.] // Деформация и разрушение материалов. – 2020. – №6. – С. 12-20.

95. Бецофен, С.Я. Исследование влияния текстуры и гетерогенности состава на измерение остаточных напряжений в ионно-плазменных покрытиях / С.Я. Бецофен, Л.М. Петров, А.А. Ильин, И.О. Банных, А.Н. Луценко // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – №1. – С. 39-45.

96. Kartal M.E. Determination of the profile of the complete residual stress tensor in a VPPA weld using the multi-axial contour method / M.E. Kartal, C.D.M. Liljedahl, S. Gungor, L. Edwards, M.E. Fitzpatrick // Acta Materialia. – 2008. – V.56. – P. 4417–4428.

97. Соловьев, А. А. Влияние остаточных напряжений в покрытиях TiN на удельные потери в анизотропной электротехнической стали / А. А. Соловьев, Н. С. Сочугов, К. В. Оскомов // ФММ. –2010. –Т. 109. – № 2. – С.120–129.

98. Liu D. Residual stresses in environmental and thermal barrier coatings on curved superalloy substrates: Experimental measurements and modelling / D. Liu, S.T. Kyaw, P.E.J. Flewitt // Materials Science & Engineering A. – 2014. Vol. 606. – P. 117–126.

99. Gong X.Y. On the Measurement of Strain in Coatings Formed on a Wrinkled Elastic Substrate / X.Y. Gong, D.R. Clarke // Oxid. Met. – 1998. – Vol. 50. – P. 355–376.

100. Thornton J.A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings // J. Vac. Sci. Technol. – 1974. – Vol. 11. – №. 4. – P. 666-670.

101. Bland R.D. Effect of ion bombardment during deposition on thick metal and ceramic deposits / R. D. Bland, G. J. Kominiak, and D. M. Mattox // *Journal of Vacuum Science & Technology*. – 1974. – Vol. 11. – №. 4. – P. 671-674.
102. Tranchant J. Relation between residual stresses and microstructure in Mo(Cr) thin films elaborated by ionized magnetron sputtering / J. Tranchant, P.Y. Tessier, J.P. Landesman [et al.] // *Surface & Coatings Technology* – 2008. – Vol. 202. – P. 2247–2251.
103. 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.
104. Sosniak J. The Deposition of Niobium Thin Films by de Diode and Substrate Bias Sputtering // *J. Appl. Phys.* – 1968. – Vol. 39. – P. 4157-4163.
105. Perry A.J., Sartwell B.D., Valvoda V. et. al. Residual stress and the effect of implanted argon in films of zirconium nitride made by physical vapor deposition / A.J. Perry, B.D. Sartwell, V. Valvoda [et. al.] // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 1992. – Vol. 10. – Is. 4. – P. 1446-1452.
106. Wilde S. dc magnetometry of niobium thin film superconductors deposited using high power impulse magnetron sputtering / S. Wilde, R. Valizadeh., O.B. Malyshev O. B. [et. al.] // *Phys. Rev. Accel. Beams*. – 2018. – Vol. 21. – P. 073101(1-12).
107. Лозован А.А. Исследование влияния напряжения смещения на текстуру Nb покрытий, напыленных на Cu подложку / А.А. Лозован, С.Я. Бецофен, А.А.Лабутин [и др.] // *Матер. XVII-й Междунар. науч.-технич. конф. 20-21 октября 2020 г. МАИ: Матер. конф. М.: Пробел-2000*. – 2021. – С. 287-292.
108. 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.
109. Лозован А.А. Исследование влияния напряжения смещения на подложке на морфологию, структуру и параметры решетки Nb покрытий, напыленных

инвертированным магнетроном / А.А. Лозован, С.Я. Бецофен, А.С. Ленковец, И.А. Грушин, А.А. Лабути́н [и др.] // Матер. XV-й Междунар. науч.-технич. конф. 16-17 октября 2018 г. МАИ: Матер. конф. М.: Пробел-2000. – 2018. – С. 157-162.

110. 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.

ПРИЛОЖЕНИЯ



УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель генерального
директора АО «Композит»

А.Н. Тимофеев

« 18 » 10 2021 г.

Акт об изготовлении

тонкостенной оболочечной конструкции с переменным радиусом кривизны
из СКМ Nb/Mo с жаростойким покрытием MoSi_2 на внутренней стенке
от 18.10.2021 № 0140-218/1

Настоящий акт составлен о том, что в ходе выполнения диссертационной работы Лабутина Александра Андреевича, изготовлены тонкостенные оболочечные конструкции с переменным радиусом кривизны из слоистого композиционного материала (СКМ) Nb/Mo с жаростойким покрытием MoSi_2 на внутренней стенке в количестве 2 штук с размерами:

- высота 62 мм;
- внутренний диаметр цилиндрической части 10 мм;
- минимальный внутренний диаметр 2,5 мм;
- максимальный наружный диаметр конической части 18 мм;
- толщина стенки 1 мм.

Внешний вид оболочечных конструкций представлен на рисунке 1.



Рисунок 1 – Тонкостенные оболочечные конструкции с переменным радиусом кривизны из СКМ Nb/Mo с жаростойким покрытием MoSi_2

Начальник отделения 0140

Начальник участка

Инженер 2 кат.

А.С. Ленковец

В.В. Дервук

Н.А. Иванов



УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель генерального
директора АО «Композит»

А.Н. Тимофеев

11 2021 г.

Акт о проведении предварительных испытаний

на герметичность тонкостенных оболочечных конструкций с переменным радиусом кривизны из СКМ с жаростойким покрытием MoSi_2
от 08.11.2021 № 0140-225/1

Настоящий акт составлен о том, что в ходе выполнения диссертационной работы Лабутина Александра Андреевича, проведены испытания на герметичность тонкостенных оболочечных конструкций с переменным радиусом кривизны из слоистого композиционного материала (СКМ) Nb/Mo с жаростойким покрытием MoSi_2 на внутренней стенке (акт изготовления от 18.10.2021 № 0140-218/1).

Испытания на герметичность проводили по ОСТ 92-1527-89 на стенде «Течеискатель ТИ1-14». Оболочечная конструкция зажималась в оснастке, которая подсоединялась к вакуумной установке (контроль вакуума проводился на ионизационно-термопарном вакууметре ВИТ-2П), рисунок 1).

На поверхность образца специальной иглой подавался гелий, герметичность определяли по наличию сигнала течеискателя. Образец показал положительный результат на сохранение герметичности.



а)



б)



в)



г)

Рисунок 1 – Установка проверки на герметичность
а) – течискатель; б) – вакуумметр;
в) – оснастка в сборе; г) стенд проверки на герметичность.

Результаты испытаний на герметичность представлены в Протоколе от 08.11.2021 г. № 1. Установлено, что тонкостенные оболочечные конструкции с переменным радиусом кривизны из слоистого композиционного материала (СКМ) Nb/Mo с жаростойким покрытием MoSi_2 на внутренней стенке полностью герметичны, натекания гелия не обнаружено.

Начальник комплекса
«Металлические материалы»

Начальник участка 01141

М.С. Гусаков

А.Л. Лукьянов