

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ
И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ» (ТУСУР)

На правах рукописи



Андронов Артем Андреевич

**ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СИНТЕЗ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ
КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ
В ФОРВАКУУМНОЙ ОБЛАСТИ ДАВЛЕНИЙ**

Специальность 1.3.5

Физическая электроника

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Юшков Юрий Георгиевич

Томск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ: МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ, ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПРИМЕНЕНИЕ	12
1.1 Теплозащитные покрытия на основе диоксида циркония	13
1.2 Ионно-плазменные методы синтеза YSZ-покрытий	14
1.2.1 Магнетронное распыление	15
1.2.2 Синтез YSZ-покрытий на основе вакуумной дуги.....	18
1.2.3 Плазмохимические методы синтеза YSZ-покрытий.....	21
1.2.4 Газотермическое напыление YSZ-покрытий.....	23
1.3 Пучково-плазменные методы синтеза покрытий	26
1.3.1 Синтез YSZ-покрытий лазерными методами	26
1.3.2 Электронно-лучевой синтез теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония.....	29
1.4 Применение форвакуумных плазменных источников электронов для формирования диэлектрических покрытий.....	35
1.5 Выводы и постановка задач исследования.....	39
2 ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО СИНТЕЗА YSZ-ПОКРЫТИЙ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМЫ.....	42
2.1 Экспериментальная установка.....	42
2.1.1 Форвакуумный плазменный источник электронов	46
2.1.2 Система электропитания электронного источника	50
2.2 Диагностическое оборудование.....	53
2.2.1 Модернизированный квадрупольный масс-анализатор	53
2.2.2 Конденсационный зонд с поперечным магнитным полем	56
2.2.3 Оборудование для диагностики покрытий	59
2.3 Выводы к разделу.....	61
3 ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ ИСТОЧНИКА ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ ЭЛЕКТРОННО- ЛУЧЕВОМ СИНТЕЗЕ YSZ-ПОКРЫТИЙ	62
3.1 Влияние процесса электронно-лучевого испарения керамической мишени на функционирование источника электронов.....	62

3.2 Масс-зарядовый состав ионов пучковой плазмы при испарении электронным пучком керамической мишени.....	68
3.3 Результаты экспериментов по определению вклада ионной и атомарной составляющих паров в покрытие.....	76
3.4 Выводы к разделу.....	81
4 ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ.....	82
4.1 Техника эксперимента	82
4.2 Основные характеристики процесса синтеза покрытий	87
4.3 Влияние потенциала подложки на свойства покрытий	92
4.4 Характеристики полученных покрытий	95
4.4.1 Морфология полученных покрытий.....	95
4.4.2 Равномерность полученных покрытий.....	98
4.4.3 Адгезионные свойства покрытий.....	101
4.4.4 Структура полученных покрытий.....	107
4.4.5 Механические свойства покрытий.....	111
4.4.6 Теплофизические свойства покрытий	114
4.5 Выводы к разделу.....	116
5 ПРИМЕНЕНИЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ	118
5.1 Равномерность покрытий на изделиях сложной геометрической формы.....	118
5.2 Синтез покрытий на лопатках газотурбинных двигателей.....	122
5.3 Выводы к разделу.....	124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	126
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	128
Приложение А. Документы, подтверждающие результаты диссертационного исследования	142

ВВЕДЕНИЕ

Теплозащитные керамические покрытия на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия ($\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$), широко применяются для защиты от перегрева деталей машин, подверженных воздействию высоких температур. Одним из перспективных направлений применения теплозащитных покрытий являются детали горячего тракта современных газотурбинных двигателей. Поскольку дальнейшее развитие этих двигателей требует соответствующего повышения рабочей температуры турбины, создание оборудования и технологии получения эффективных теплозащитных покрытий на деталях горячего тракта двигателя является важной научно-технической задачей.

Среди промышленных методов формирования керамического слоя теплозащитных покрытий наибольшее предпочтение отдают электронно-лучевому испарению твердотельной керамической мишени. Такой метод обеспечивает высокие скорости нанесения и позволяет получать покрытия с уникальной столбчатой структурой и требуемой тетрагональной фазой. Применение электронно-лучевого испарения в рабочей области давлений источников электронов с термокатодом (10^{-3} – 10^{-2} Па) затруднено процессами зарядки ускоренным электронным пучком диэлектрической мишени. Для решения этой проблемы необходимо принимать специальные меры, например повышать мощность электронного пучка до нескольких сотен киловатт.

Активно развиваемые в настоящее время форвакуумные плазменные источники электронов обеспечивают возможность генерации электронных пучков в области повышенных давлений форвакуумного диапазона (1–100 Па). Благодаря наличию плотной пучковой плазмы в области транспортировки пучка ускоренных электронов использование форвакуумных плазменных источников электронов позволяет избежать зарядку электронным пучком поверхности испаряемой диэлектрической мишени.

Возможность использования форвакуумных плазменных источников электронов для непосредственного электронно-лучевого воздействия на высокотемпературные диэлектрические материалы (керамики, стекла и др.) была убедительно продемонстрирована ранее в работах научного коллектива кафедры

физики Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. Достигнутый уровень развития форвакуумных плазменных источников электронов и перспективы их практического применения стимулировали постановку исследований, направленных на использование электронных источников такого типа в процессах формирования теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия ($ZrO_2 + Y_2O_3$), в результате электронно-лучевого испарения твердотельной керамической мишени в форвакуумной области давлений. Исходя из вышеизложенного, тематика диссертационной работы представляется, несомненно, актуальной.

Цель работы заключалась в комплексном исследовании особенностей электронно-лучевого синтеза теплозащитных керамических покрытий на основе диоксида циркония с использованием форвакуумного плазменного источника электронов, а также оптимизации условий функционирования и параметров электронного пучка и пучковой плазмы для достижения необходимой скорости осаждения покрытий, их характеристик и свойств, в наиболее полной степени удовлетворяющих современным требованиям тепловой защиты деталей и агрегатов газотурбинных двигателей, подверженных высоким температурным нагрузкам.

Методология и методы исследования

Основной методологический подход, используемый в диссертации, заключался в экспериментальных исследованиях с использованием форвакуумных плазменных источников электронов. Для решения конкретных задач применялись следующие экспериментальные методы и оборудование:

- измерения масс зарядового состава пучковой плазмы квадрупольным масс-спектрометром;
- измерения и контроль температуры поверхности напыляемого объекта;
- измерения вклада ионной и атомарной составляющих паров испаряемой мишени в покрытие конденсационным зондом с поперечным магнитным полем;
- измерения коэффициента шероховатости полученных покрытий методом контактной профилометрии;
- растровая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ полученных покрытий;
- измерения адгезионной стойкости и твердости покрытий.

Научная новизна

1. Предложено и реализовано конструкторско-техническое решение, повышающее стабильность функционирования форвакуумного плазменного источника электронов в условиях интенсивного электронно-лучевого испарения твердотельной керамической мишени, снижающее влияние испаряемого материала на электрическую прочность ускоряющего промежутка электронного источника без существенной потери мощности пучка на испаряемой мишени.

2. Определены и реализованы условия электронно-лучевого синтеза керамических покрытий на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, обеспечивающие в форвакуумной области давлений формирование субмиллиметровых теплозащитных покрытий со столбчатой структурой и тетрагональной фазой.

3. Предложен и реализован метод измерения степени ионизации паров материалов, испаряемых электронным пучком в форвакуумной области давлений, основанный на использовании конденсационного зонда с поперечным магнитным полем, разделяющего ионный и атомарный компоненты испаряемого материала.

Научная и практическая значимость результатов работы

1. Результаты проведенных исследований вносят вклад в понимание особенностей функционирования форвакуумного плазменного источника электронов в процессе интенсивного испарения электронным пучком керамической мишени на основе диоксида циркония, а также обеспечивают возможность генерации в этих условиях электронного пучка со стабильными параметрами.

2. Показана принципиальная возможность создания на основе использования форвакуумных плазменных источников электронов научных основ электронно-лучевого синтеза керамических покрытий на основе диоксида циркония, обеспечивающих надежную тепловую защиту различных изделий в экстремальных условиях их эксплуатации.

3. Метод измерения степени ионизации в плазме на основе применения конденсационного зонда с поперечным магнитным полем может быть использован в широкой номенклатуре процессов электронно-лучевого и ионно-плазменного методов модификации различных материалов.

Содержание диссертации

В первом разделе представлен литературный обзор, раскрывающий актуальность формирования теплозащитных керамических покрытий на основе диоксида циркония для тепловой защиты деталей машин, функционирующих в области высоких рабочих температур. Описаны свойства используемой керамики. Представлен обзор ионно-плазменных и пучково-плазменных методов формирования таких покрытий. Приведены примеры использования форвакуумных плазменных источников электронов для синтеза керамических и защитных покрытий. На основании проведенного анализа сформулированы задачи исследований.

Второй раздел посвящен экспериментальному и аналитическому оборудованию. Представлена экспериментальная установка с форвакуумным плазменным источником электронов, функционирующим в непрерывном режиме работы, системы откачки вакуумной камеры и электропитания. Описано диагностическое оборудование для измерения масс-зарядового состава ионов в плазме и для определения вклада ионной и атомарной составляющих паров испаряемой электронным пучком керамической мишени в получаемое покрытие.

В третьем разделе рассмотрено влияние интенсивного электронно-лучевого испарения керамической мишени диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, и химически активных рабочих газов на процессы функционирования, параметры и характеристики форвакуумного плазменного источника электронов. Представлены результаты измерений масс-зарядового состава ионов пучковой плазмы при испарении керамической мишени, а также результаты измерения степени ионизации паров с помощью конденсационного зонда с поперечным магнитным полем.

В четвертом разделе представлены результаты исследований по электронно-лучевому синтезу теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия. Приведены основные характеристики процесса формирования покрытий, такие как скорости испарения мишени и роста толщины покрытий, распределение керамических паров в объеме вакуумной камеры. Представлены результаты изучения свойств получаемых покрытий, а также результаты измерения их параметров и характеристик. Приведены результаты испытаний полученных покрытий на термические нагрузки.

Пятый раздел посвящен результатам исследования возможности практического применения электронно-лучевого синтеза теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, с использованием форвакуумного плазменного источника электронов. Представлены результаты формирования на образцах реальных промышленных изделий (лопаток газотурбинных двигателей) теплозащитных покрытий требуемой толщины и равномерности.

В **заключении** сформулированы основные результаты исследований.

На защиту выносятся следующие **научные положения**:

1. При электронно-лучевом испарении керамической мишени на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, с использованием форвакуумного плазменного источника электронов в атмосфере гелия при рабочем давлении 2–5 Па удаление источника электронов от испаряемой мишени на расстояние ≈ 1 м позволяет исключить влияние паров испаряемого материала на снижение электрической прочности ускоряющего промежутка. При этом потери мощности электронного пучка на мишени, обусловленные его транспортировкой в продольном магнитном поле, не превышают 10 %.

2. В процессе электронно-лучевого испарения керамической мишени на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, в форвакуумной области давлений электронный пучок обеспечивает в области его транспортировки интенсивную ионизацию молекул остаточного газа и паров испаряемого материала мишени. При этом состав ионизированного компонента испаряемых паров соответствует элементному составу мишени, а вклад ионизованных паров в процесс осаждения покрытий достигает 70 %.

3. Электронно-лучевое испарение керамической мишени на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, с использованием форвакуумного плазменного источника электронов обеспечивает формирование покрытий толщиной до 150 мкм, соответствующих по своему элементному составу материалу испаряемой мишени. При этом скорость осаждения покрытий составляет 1–70 мкм/мин. Образующаяся столбчатая структура покрытия тетрагональной фазы обладает низким коэффициентом теплопроводности уровня 1,3–1,6 Вт/(м · К).

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы обеспечивается комплексным характером исследований, согласованием результатов с данными из литературных источников, а также верификацией параметров полученных теплозащитных покрытий на образцах реальных изделий.

Апробация результатов работы. Результаты диссертационных исследований докладывались и обсуждались на I Международной научно-практической конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Передовые инженерные школы: материалы, технологии, конструкции», г. Пермь (2023 г.); Международной молодежной научной конференция «XXVI Туполевские чтения (школа молодых ученых)», г. Казань (2023 г.); XV Международной школе-конференции молодых учёных «КоМУ-2023», г. Ижевск (2023 г.); Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-27), г. Екатеринбург (2023 г.); V научно-техническом Семинаре по электронно-пучковому оборудованию и технологиям «Обь-2024», г. Новосибирск (2024 г.); Первой всероссийской межотраслевой конференции «Высокотемпературные керамические композиционные материалы», г. Москва (2024 г.); 9th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, г. Томск (2024 г.); 17-й международной конференции «Газоразрядная плазма и ее применения» (17th International Conference "Gas Discharge Plasmas and Their Applications (GDP-2025)"), г. Екатеринбург, а также на ряде молодежных научных мероприятий, проводимых в г. Томске.

Связь работы с научными программами и темами. Результаты получены в том числе при выполнении следующих научных проектов:

- Грант РНФ № 25-19-00029 «Электронно-лучевой синтез высокотемпературных теплозащитных керамических покрытий на основе цирконата гадолиния: особенности физических процессов и актуальные применения» (2025-2027 гг.).
- Грант РНФ №24-79-10026 «Электронно-лучевой синтез в пучковой плазме теплозащитных керамических покрытий с использованием форвакуумных плазменных источников электронов» (2024–2026 гг.).
- Грант РНФ №21-79-10035 «Электронно-лучевой синтез многослойных покрытий на основе керамики и металла форвакуумным плазменным источником электронов» (2021–2024 гг.).

- Грант РНФ № 24-29-00392 «Электронно-лучевой синтез кремний-углеродных покрытий с использованием форвакуумного плазменного источника электронов» (2024–2025 гг.).

- Программа Приоритет 2030 ТУСУР: «Пилотная технологическая установка электронно-лучевого синтеза керамических и борсодержащих покрытий для упрочнения деталей машин и инструмента» (2023–2024).

- Проекты госзадания Минобрнауки РФ: FEWM-2021-0013 «Физические основы электронно-лучевой и ионно-плазменной модификации диэлектрических материалов, а также синтеза диэлектрических покрытий в форвакуумной области давлений» (2021–2023 гг.), FEWM-2024-0006 «Физические аспекты электронно-лучевого синтеза и ионно-плазменной модификации диэлектрических покрытий и материалов в форвакуумной области давлений» (2024–2026 гг.).

Работы автора по теме диссертации были поддержаны стипендией Президента РФ для аспирантов, обучающихся в российских вузах и проводящих исследования в рамках приоритетов научно-технологического развития России (2025–2026 гг.), а также стипендией имени К. А. Валиева, предназначенной для аспирантов организаций высшего образования, обучающихся по программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлениям, связанным с электронной промышленностью.

Личный вклад автора: участие в создании экспериментального и аналитического оборудования. Соискатель самостоятельно выбирал методики эксперимента, проводил исследования, анализировал полученные результаты и дал рекомендации, на основании которых оптимизированы параметры синтеза покрытий. Все результаты, составляющие научную новизну диссертации, и содержание выносимых на защиту научных положений получены автором лично. Формулировки научных положений обсуждались с научным руководителем. Соавторы, принимавшие участие в отдельных направлениях исследований, указаны в списке основных публикаций по теме диссертации.

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д-ру техн. наук Юшкову Юрию Георгиевичу, сотрудникам научных лабораторий плазменной электроники и пучково-плазменной модификации диэлектриков кафедры физики ТУСУРа, а также сотрудникам лаборатории плазменных источников

Института сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук. Автор признателен сотрудникам кафедры технологии машиностроения Уфимского университета науки и технологии за помощь в проведении термических испытаний получаемых покрытий.

Публикации. Результаты, входящие в структуру диссертации, были опубликованы в 9 статьях, индексируемых в базах данных научного цитирования Web of Science и Scopus и изданий ВАК РФ, 19 публикаций – в сборниках материалов международных и всероссийских научных и научно-практических конференций. По результатам работы получены 3 патента РФ на полезную модель, 2 патента на изобретение и 2 программы ЭВМ, издана 1 монография (в соавторстве).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти разделов, заключения и списка литературы. Работа написана на 150 страницах, в том числе содержит 101 рисунок, 6 таблиц и 134 источника литературы.

1 ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ: МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ, ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПРИМЕНЕНИЕ

Современные технологии требуют создания покрытий с уникальными свойствами, способными выдерживать экстремальные условия эксплуатации. Для этого используют керамические материалы, в особенности на основе диоксида циркония (ZrO_2), который отличается высокой твердостью, тугоплавкостью, высокой коррозионной стойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами [1, 2]. Теплозащитные или термобарьерные покрытия на основе диоксидов циркония и иттрия (YSZ) продолжают активно использоваться в аэрокосмической и нефтегазоперерабатывающей промышленности для увеличения срока службы и КПД газотурбинных двигателей [3, 4]. Такие покрытия обладают комплексом свойств, которые подходят для применения при высоких температурах, они имеют один из самых низких среди всех керамических материалов коэффициент удельной теплопроводности при высоких температурах $2,3 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ при 1000°C [5]. Эти покрытия имеют относительно высокий температурный коэффициент линейного расширения $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что способствует снижению напряжений, которые возникают вследствие термического расширения между керамическим покрытием и металлической основой [6].

Формирование теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония, частично или полностью стабилизированного иттрием YSZ, осуществляется различными методами [7], среди которых следует выделить пучковые и плазменные технологии нанесения покрытий. Как правило, эти методы реализуются в условиях пониженного давления, что является необходимым условием для получения покрытий с требуемыми эксплуатационными характеристиками. Раздел представляет собой обзор состояния исследований в области создания YSZ-покрытий с использованием низкотемпературной плазмы, лазерного излучения и электронных пучков. В нем представлен критический анализ методов и оборудования для создания теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония, сформулированы задачи исследований настоящей диссертационной работы.

1.1 Теплозащитные покрытия на основе диоксида циркония

Современные теплозащитные покрытия должны не только ограничивать теплопередачу через покрытие, но и защищать компоненты двигателя от воздействия агрессивных сред. Современная классическая система покрытий состоит из трех отдельных слоёв для достижения долгосрочной эффективности в условиях высоких температур, окисления и коррозии, для которых они предназначены [8]. Тремя слоями теплозащитного покрытия являются керамическое верхнее покрытие, слой TGO (термически выращенный оксидный слой) и металлическое связующее покрытие на подложке из никелевого жаропрочного сплава [9], на рисунке 1.1 послойно представлена система теплозащитного покрытия на основе YSZ-керамики.

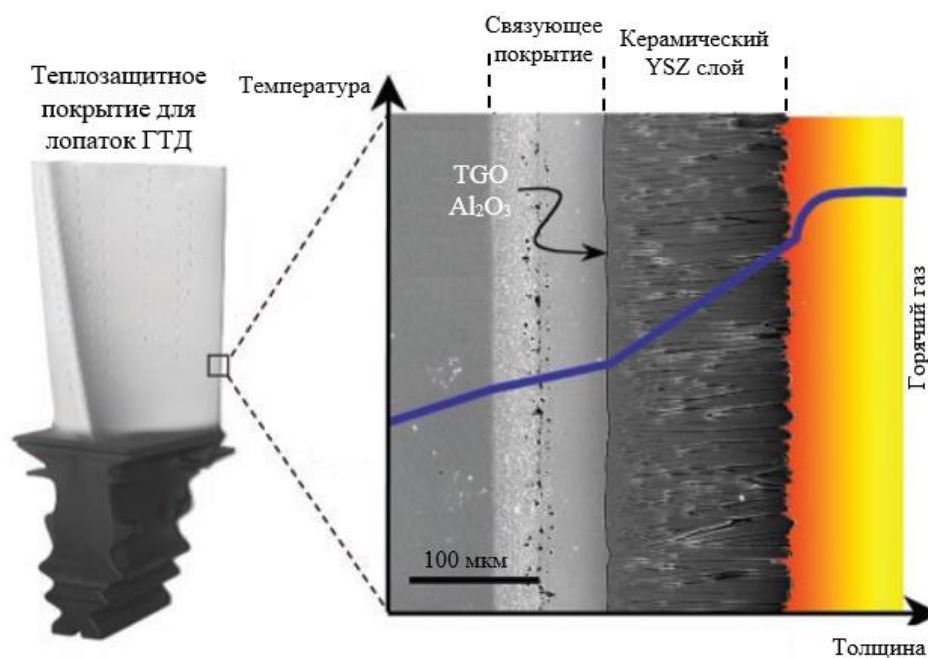


Рисунок 1.1 – Структура многослойного теплозащитного YSZ-покрытия [10]

Керамическое верхнее покрытие представляет собой изоляционный слой с низкой теплопроводностью, высокой термической стабильностью и коэффициентом теплового расширения, совместимым с коэффициентом теплового расширения подложки [11, 12]. Связующее покрытие представляет собой металлический слой, как правило, типа MCrAlY (15–25 масс.% Cr; 10–15 масс.% Al; 0,2–0,5 масс.% Y; M – Ni или Co), который защищает подложку от окисления. Связующее покрытие также улучшает адгезию между керамическим верхним слоем и подложкой из

суперсплава [13]. TGO находится между керамическим слоем (КС) и связующем металлическим покрытием и образуется в результате диффузии кислорода через КС во время производства и эксплуатации. Его толщина составляет до 10 мкм, что замедляет последующее окисление и повышает прочность связи между КС и связующем слоем [14]. Однако увеличение толщины TGO приводит к термическому напряжению роста и влияет на срок службы покрытия [15]. При толщине TGO более 10 мкм керамический слой покрытия отслаивается.

Частично стабилизированный оксидом иттрия (5–7 %) диоксид циркония (YSZ или PYSZ) принят в качестве промышленного стандарта теплозащитного покрытия. Тетрагональная структура покрытий YSZ в метастабильной фазе (t' -ZrO₂) считается наиболее подходящей. Данная структура не претерпевает фазового перехода в кубическую или моноклинную вплоть до 1200 °C [16], что обеспечивает длительный стабильный срок службы покрытий [17]. Керамический слой обычно имеет толщину от 100 мкм и выше. Теплозащитное покрытие на основе YSZ значительно уменьшает передачу тепла от горячего газа к металлической поверхности лопатки, снижая температуру поверхности на 150–200 °C [18]. Эффект теплоизоляции позволяет увеличить температуру газа на входе в турбину и, соответственно, КПД двигателя.

1.2 Ионно-плазменные методы синтеза YSZ-покрытий

Перспективность современных ионно-плазменных методов нанесения теплозащитных покрытий обусловлена рядом факторов: возможностью достижения высокой чистоты, однородности и толщин покрытий, получение покрытий различного стехиометрического состава, проведение процессов нанесения покрытий при низких температурах деталей, что позволяет наносить их на легкосплавные материалы, а также возможностью точного регулирования технологических процессов и их полной автоматизации, все эти факторы важны для достижения функциональности покрытия. Кроме того, ионно-плазменные технологии характеризуются высокой эффективностью использования расходных материалов, что делает процесс более экономичным.

1.2.1 Магнетронное распыление

Магнетронное распыление – метод нанесения покрытий на поверхность с помощью ионного распыления атомов мишени в плазме магнетронного разряда – тлеющего разряда в скрещенных электрическом и магнитном полях, и переноса потока материала мишени на поверхность [19]. Метод синтеза покрытий с использованием магнитной распылительной системы (МРС) является одним из самых распространенных и давно используется в промышленных масштабах [20, 21], он хорошо зарекомендовал себя для синтеза покрытий на основе металлов [22, 23] и сплавов [24, 25]. Использование этого метода для синтеза диэлектрических покрытий, в том числе и на основе диоксида циркония, тоже возможно, принцип заключается в распылении металлических или композитных покрытий на основе металлов в среде активных газов, например кислорода или азота (реактивное распыление) [26, 27]. Типичная схема установки для синтеза покрытий на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, представлена на рисунке 1.2.

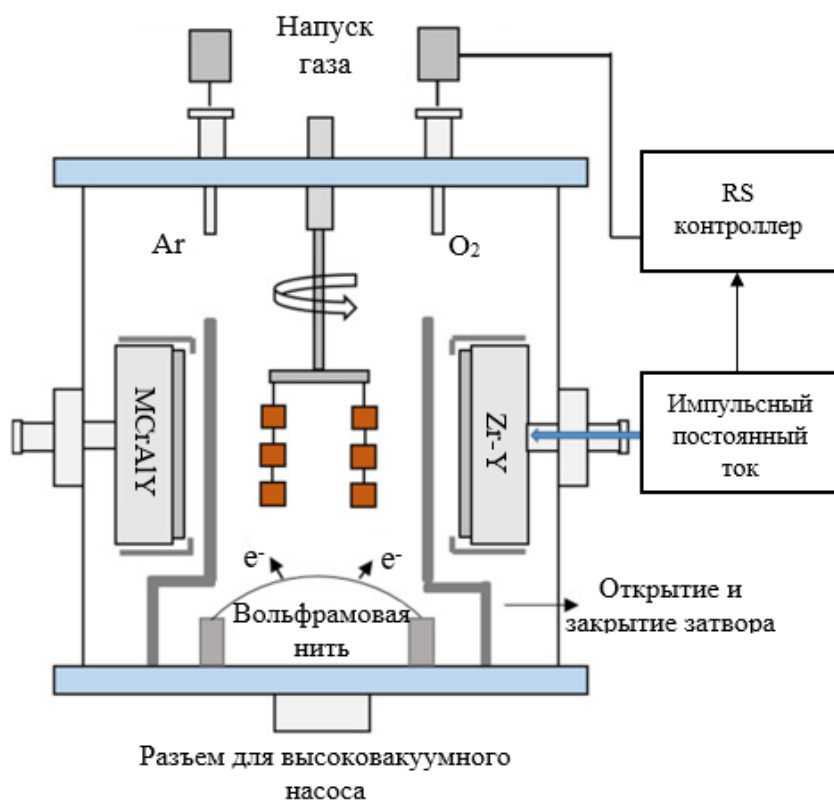


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение системы осаждения для реактивного магнетронного распыления [28]

Формирование керамического покрытия происходит при однокомпонентном реактивном распыления мишени на основе сплава ZrY в газовой смеси Ar и O₂. Такие системы, как правило, функционируют в импульсном режиме [29, 30]. Типичные скорости нанесения керамических покрытий составляют единицы микрометров в час, при этом толщина покрытий обычно достигает единиц и даже десятков микрометров [31]. Низкие скорости осаждения и толщины получаемых покрытий являются основной причиной, по которой этот метод не используется для синтеза теплозащитных покрытий, толщины которых должны достигать более 100 мкм. Несмотря на это, в последнее время появляются работы, в которых удалось получить покрытия, стремящиеся по толщине и качеству к применению их в качестве теплозащитных. На рисунке 1.3 представлены поперечные сколы полученных покрытий, которые по толщинам приближаются к стандартам, используемым для теплозащитных покрытий.

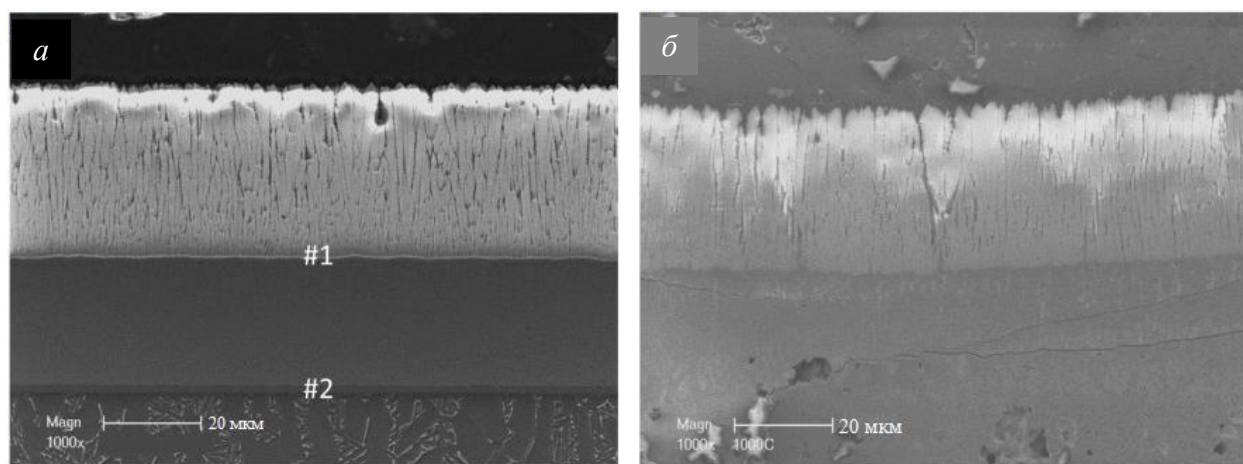


Рисунок 1.3 – Микрофотография поперечного сечения теплозащитного покрытия после обжига при 800 °C (а) и 1000 °C (б) [28]

Керамический слой YSZ имеет пористую столбчатую структуру, наблюдается слипание зерен с большими трещинами, растущими перпендикулярно через слой YSZ. Также следует отметить, что после нагрева до температуры более 1000 °C происходит деградация покрытия (рисунок 1.3,б). В работе [32] были получены YSZ-покрытия толщинами более 10 мкм, со скоростями до 8 мкм в час (рисунок 1.4).

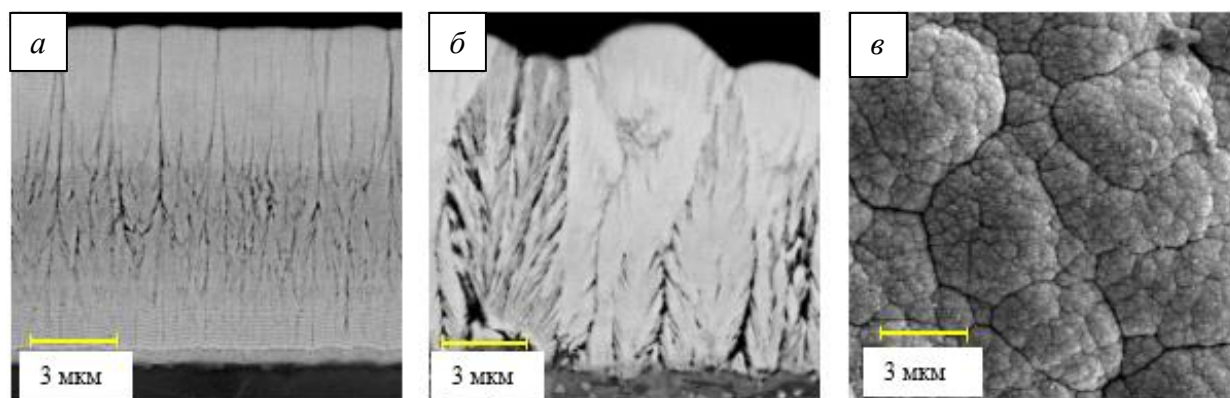


Рисунок 1.4 – Структура (а, б) и морфология поверхности (в)
полученного покрытия [32]

Следует отметить, что шероховатость покрытий не превышает 0,1 мкм, ширина столбцов в нижней части покрытия составляет 0,2–0,4 мкм, в верхней части она варьируется от 0,4 до 2 мкм (в среднем 0,9 мкм), в центральном слое покрытия столбчатая структура имеет отчетливо видимую дендритную структуру. Выявлена зависимость шероховатости полученных покрытий от шероховатости подложки, например при Ra более 0,8 мкм, (см. рисунок 1.4,б) наблюдается большее количество пор, ширина столбцов в верхней части покрытия увеличивается до 2–7 мкм, дендритная структура приобретает более выраженную перистую структуру. Исследование морфологии поверхности структуры (см. рисунок 1.4,в), приведенной на рисунке 1.4,б, показало, что поверхность имеет более развитую структуру, состоящую из зерен диаметром 60–90 нм, которые объединяются в блоки размером 400–600 нм, которые, в свою очередь, объединяются в конгломераты размером до 15 мкм.

Таким образом, керамические покрытия, синтезируемые магнетронным методом, по своей структуре и характеристикам могут использоваться в качестве теплозащитных покрытий. Однако существует и ряд ограничений, из-за которых эти методы практически не используются в промышленных масштабах. Во-первых, это низкие скорости осаждения, к тому же образование тонкой непроводящей плёнки оксидного соединения на поверхности мишени во время протекания реактивных процессов при наличии кислорода еще больше может снизить скорости. Во-вторых, толщины покрытий хоть и приближаются к стандартным для теплозащитных, но еще до сих пор не достигнуты.

1.2.2 Синтез YSZ-покрытий на основе вакуумной дуги

Вакуумная дуга представляет собой электрический разряд, при котором материал катода (обычно металл) испаряется и ионизируется, а ионы и атомы осаждаются на подложку, образуя покрытия [33].

Дуговые методы позволяют получать кристаллические керамические покрытия при низких температурах осаждения [34]. Покрытия из стабилизированного иттрием диоксида циркония (YSZ) обычно формируются с помощью дуговой ионно-плазменной системы с использованием одного катода из сплава Zr-Y с кислородом в качестве рабочего газа. На рисунке 1.5 представлена типичная схема, используемая для получения YSZ-покрытий методом дугового ионно-плазменного осаждения.

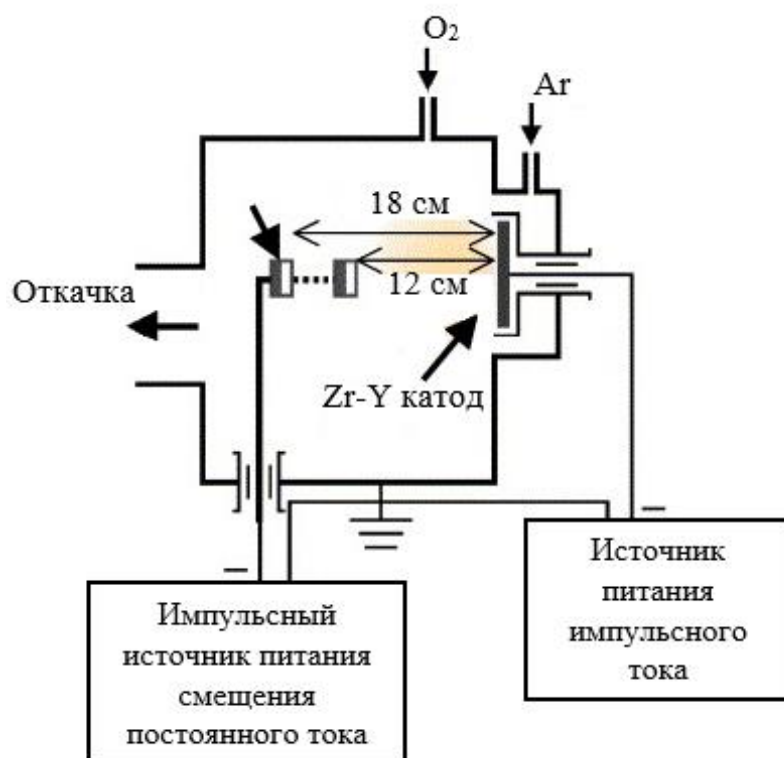


Рисунок 1.5 – Схематическое изображение системы дугового ионно-плазменного осаждения [34]

Поступающий кислород вступает в реакцию с распыленным материалом катода, образуя оксидное (керамическое) покрытие.

Морфология поперечного сечения покрытий, нанесенных при различном смещении подложки, представлена на рисунке 1.6.

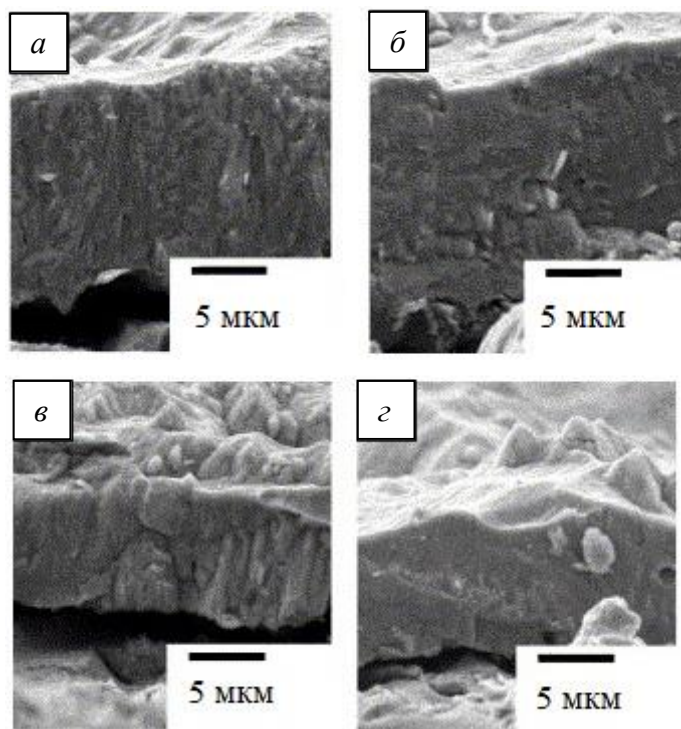


Рисунок 1.6 – Поперечное сечение покрытия YSZ при расстоянии от подложки до катода 12 см и смещении минус 50 В (а), минус 600 В (б); при расстоянии от подложки до катода 18 см и смещении минус 50 В (в), минус 600 В (г) [34]

Полученные в результате осаждения покрытия имеют плотную сплошную структуру, можно заметить, что она значительно отличается от дендритной, диаметр столбов очень мал, также следует отметить отсутствие пор между столбами. Возможно, это является следствием низкой температуры подложки (340–470 °С). Кроме того, при увеличении смещения подложки структура становится более компактной. Предположительно, это связано с усилением потока ионов, осаждающихся на подложку, такие операции дают возможность контролировать микроструктуру покрытия для различных функциональных применений.

Существует технология вакуумно-дугового нанесения покрытий для материала лопастей газовой турбины высокого давления GT-100 [35]. Состав используемых лопаток основан на сплаве El-893. Осаждение покрытий осуществлялось на установке (рисунок 1.7) со специально разработанным испарителем – плазменным ускорителем Холла. Испаритель состоял из катода и анода с водяным охлаждением, электронной системы зажигания вакуумной дуги и трёх магнитных катушек для управления катодными пятнами и потоком плазмы.

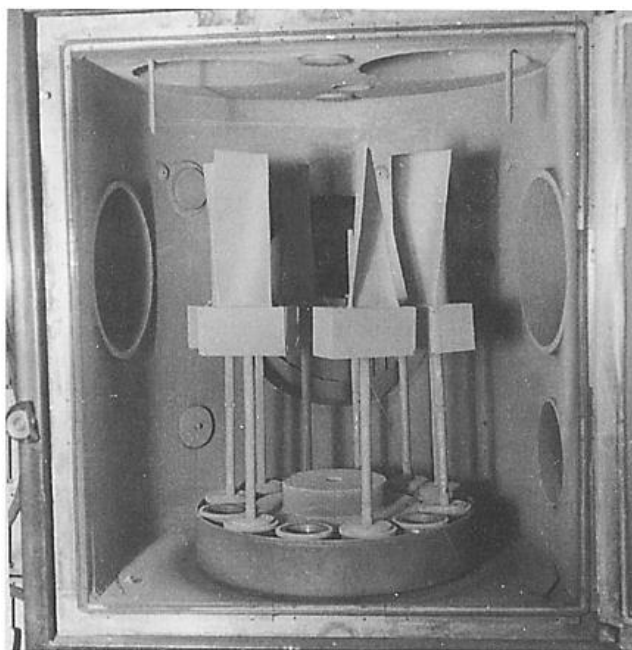


Рисунок 1.7 – Вакуумная камера установки с лопатками турбины [35]

Скорость формирования керамического покрытия составляла 0,2 мкм/мин. Толщина керамического слоя примерно 50 мкм.

Известно, что, помимо потока плазмы, в процессе катодной дуги образуются нежелательные включения размером от 0,1 до 10 мкм, их обычно называют

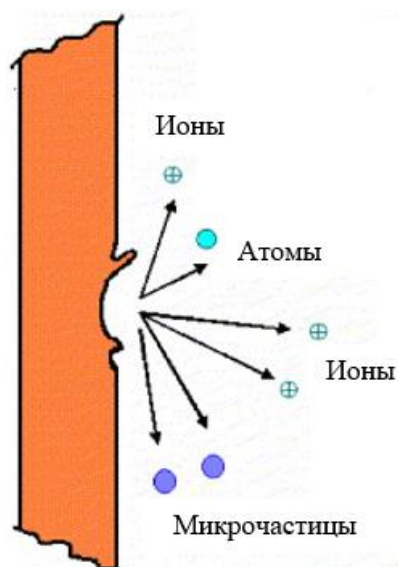


Рисунок 1.8 –
Образование микрочастиц
из материала катода [36]

макрочастицами или микрокаплями (рисунок 1.8) из-за большой массы по сравнению с ионизированной плазмой. Размер частиц зависит от силы тока дуги, состава газа и давления [36]. Для фильтрации таких нежелательных образований на поверхности покрытия часто применяют различные фильтры. Но такой способ снижает скорость формирования покрытий [37]. Чем выше требуемая степень очистки, тем более высокой ценой она достигается: усложнением конструкции фильтра, снижением его пропускной способности по отношению к полезной (ионной) составляющей фильтруемого потока [38].

Таким образом, можно заключить, что принципиальная возможность формировать YSZ-покрытия с помощью вакуумной дуги на лопатках газотурбинных двигателей существует, этот метод позволяет

получать плотные покрытия с хорошей адгезией, но образование микрокапель, окисление электродов при работе с активными газами, недостаточные толщины и малая пористость покрытий – все это не позволяет использовать данный метод в качестве основного для получения теплозащитных покрытий.

1.2.3 Плазмохимические методы синтеза YSZ-покрытий

Одним из основных плазмохимических методов является химическое осаждение из газовой фазы (CVD, Chemical vapor deposition) [39]. Осаждение из газовой фазы – это процесс, при котором химические прекурсоры, в данном случае металлоорганические соединения, испаряются в газовую фазу, которая впоследствии вступает в реакцию с поверхностью подложки, постепенно формируя внешний слой с характеристиками, отличающимися от характеристик материала подложки.

CVD может быть подходящим методом для формирования теплозащитных покрытий из-за возможности контролировать микроструктуру [40]. Этот метод часто классифицируют в зависимости от материала-прекурсора и источника энергии для реакций осаждения [41].

Скорость осаждения при CVD обычно составляет десятки микрометров в час. Однако в работе [42] авторы достигли относительно высокой скорости осаждения покрытий для этого метода – 50 мкм/ч. Покрытия имели развитую столбчатую микроструктуру за счет использования $Zr(thd)_4$ и $Y(thd)_3$ (thd – тетраметилгептаноат) в качестве прекурсоров и камеры с горячими стенками. Но кристаллическая структура состояла в основном из кубической фазы, и содержание Y_2O_3 варьировалось от 1,4 до 19 мол.%. Авторы также предположили, что скорость осаждения можно увеличить и до 100 мкм/ч, но тогда покрытия потеряют свои адгезионные свойства и столбчатую микроструктуру.

Французская Лаборатория покрытий и обработки поверхностей ONERA предложила метод химического осаждения из газовой фазы с использованием плазмы (PECVD) в качестве способа нанесения теплозащитных покрытий со столбчатой микроструктурой при различных температурах (700 и 900 °C) и скоростях до 150 мкм/ч. На рисунке 1.9 представлено схематическое изображение реактора.



Рисунок 1.9 – Схематическое изображение реактора [43]

Морфология поперечного сечения покрытий, полученных при температуре 700 и 900 °С, представлена на рисунке 1.10.

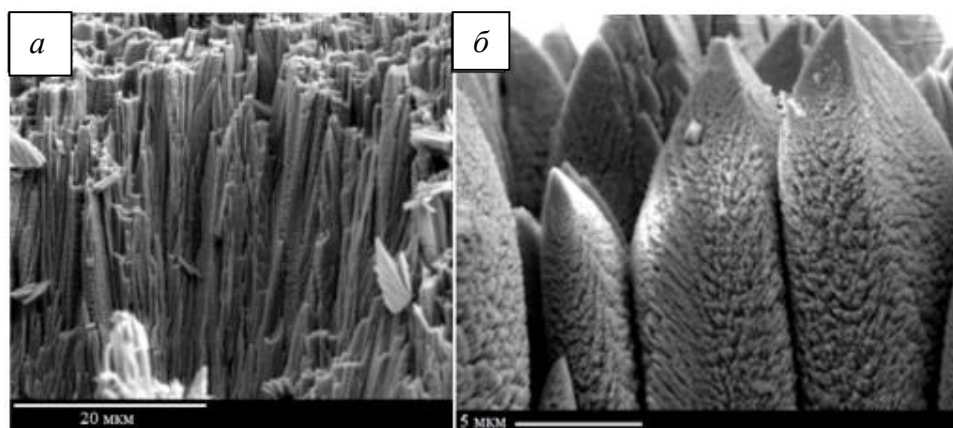


Рисунок 1.10 – Морфология полученного покрытия при температуре 700 °С (а) и 900 °С (б) [43]

В полученных покрытиях при любой температуре подложки наблюдается только метастабильная тетрагональная фаза в соответствии с фазовой диаграммой [44]. Эта фаза, обладающая хорошей термомеханической стойкостью, необходима для газовых турбин. Во всех случаях моноклинная фаза не была обнаружена. При температуре 700 °С столбы получились тонкими и неравномерно

расположенными, но с соединёнными пластинами, наблюдаемыми на поверхности. При температуре подложки 900 °С покрытия имеют четко выраженные колонны с четырехгранными пирамидальными вершинами за счет высокой поверхностной диффузии, однако в колоннах наблюдаются дефекты роста в виде трещин.

Таким образом, несмотря на большой набор прекурсоров для получения керамики разного состава, широкий диапазон скоростей осаждения материала на подложку, данный метод не лишён недостатков. Химические условия во время реакции осаждения могут сильно влиять на состав, остаточные напряжения и микроструктуру (т.е. аморфную, поликристаллическую, эпитаксиальную и текстурированную) покрытия. Влияние этих условий необходимо понимать, чтобы контролировать процесс. Дополнительно следует отметить образование химических отходов (таких как кислоты), которые неприемлемы для окружающей среды и могут нанести вред здоровью человека.

1.2.4 Газотермическое напыление YSZ-покрытий

Газотермическое напыление – это группа процессов, при которых материалы наносятся на различные компоненты в расплавленном или полурасплавленном состоянии для формирования покрытия. В качестве материалов для нанесения покрытий используются широкий спектр металлов, керамики, полимеров и специализированных смесей из них.

Высокотемпературные плазменные процессы, такие как атмосферно-плазменное напыление (APS), обычно используются для нанесения теплозащитных покрытий на основе стабилизированного иттрием диоксида циркония (YSZ). Получаемые таким методом покрытия характеризуются равномерным расположением пор и пустот размером от 20 мкм до нанометров, а также горизонтальными микротрещинами между отдельными слоями покрытия. Эти особенности, наряду с присущими атомной решётке YSZ свойствами рассеяния фононов, способствуют снижению теплопередачи к металлическому связующему слою. Плотность покрытия обычно составляет от 80 до 86 % от теоретического значения. На рисунке 1.11 представлена фотография типичного покрытия в поперечном сечении.

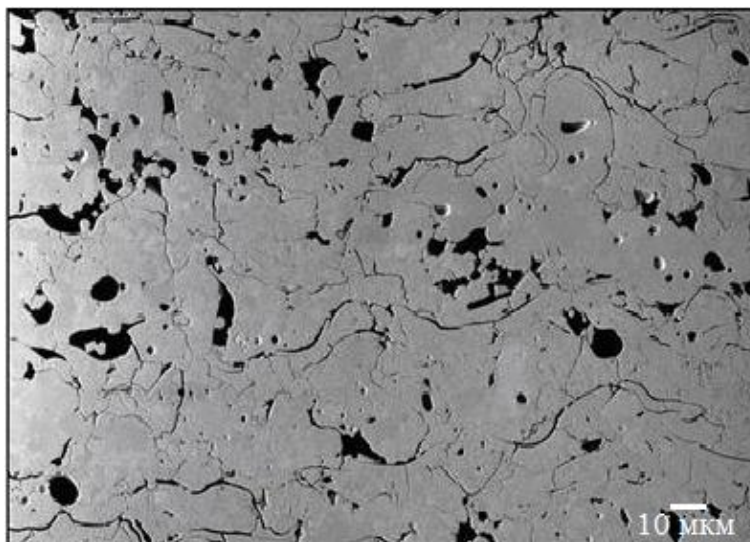


Рисунок 1.11 – Поперечное сечение покрытия, получаемого методом APS [45]

Основным инструментом APS является плазменный генератор, классическая схема представлена на рисунке 1.12, который включает анод и катод, между ними в ограниченном пространстве возникает электрическая дуга. Дуга нагревает рабочий газ, который расширяется и формирует струю. Образовавшаяся энергия в струе позволяет расплавить порошок и ускоряет частицы по направлению к предварительно обработанной поверхности подложки. Аргон является наиболее часто используемым рабочим газом, однако также применяется смесь аргона с водородом, гелием или азотом.

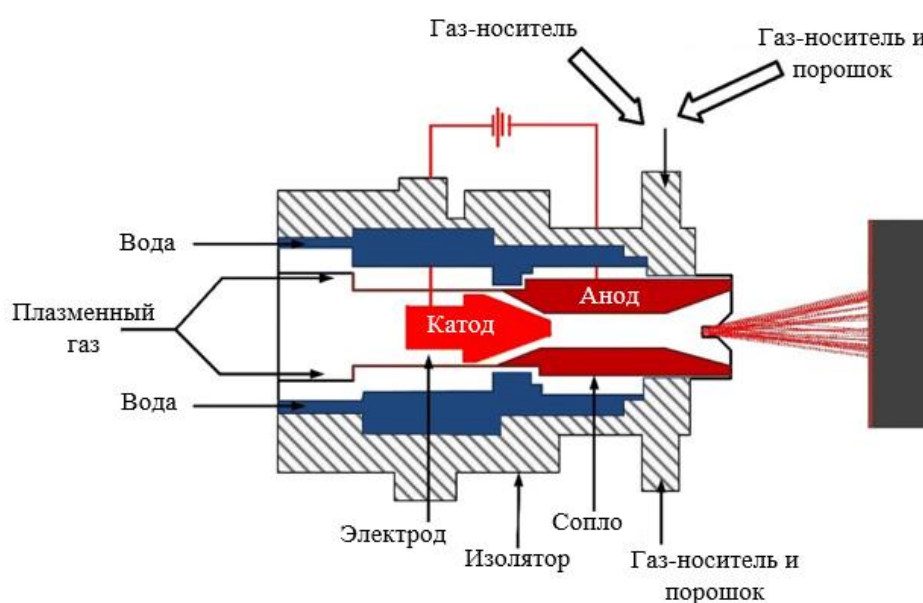


Рисунок 1.12 – Схема плазменного генератора APS [49]

Существуют различные варианты плазменного напыления в зависимости от среды, в которой проводится процесс, например плазменное напыление при низком давлении [46], вакуумное плазменное напыление [47], контролируемое атмосферное плазменное напыление (напыление плазмой в камере [48], заполненной инертным газом, что позволяет изолировать плазменную струю от окружающей атмосферы).

Микроструктура покрытия, получаемого таким методом, представлена на рисунке 1.13. Авторами рассмотрены образцы покрытия 4YSZ, нанесенные на подложки из высокочистого графита и сверхпрочного сплава. Эти покрытия обладают низкой теплопроводностью в диапазоне от 0,86 до 1,2 Вт/(м·°C) и высоким коэффициентом теплового расширения, равным $10,7 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

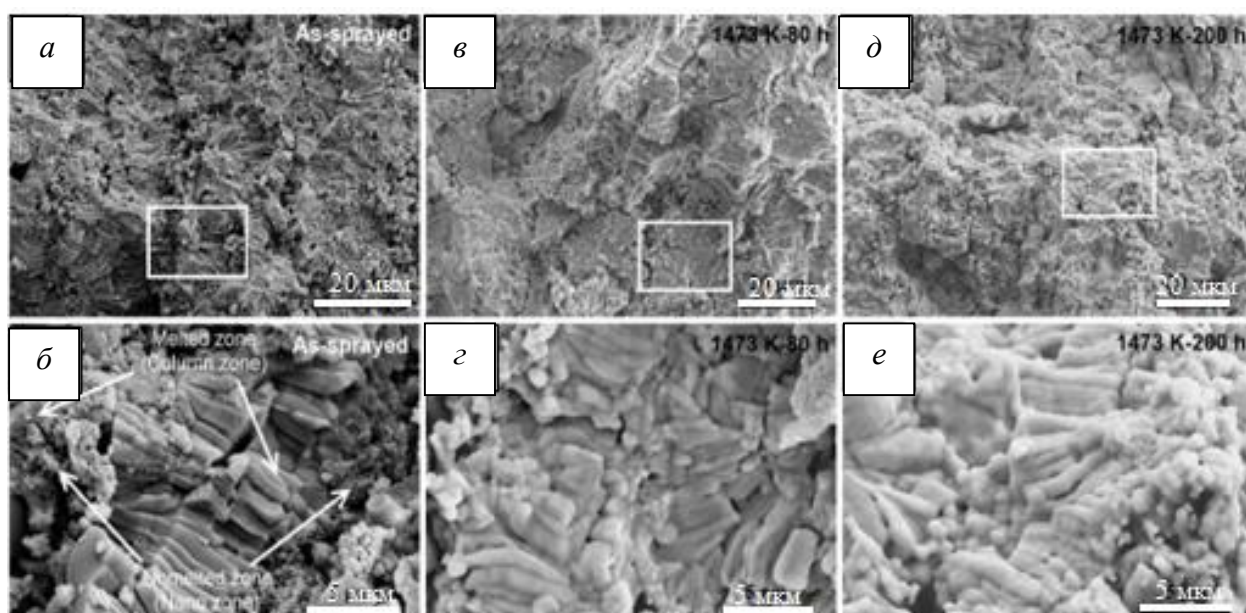


Рисунок 1.13 – Микроструктура поперечного сечения покрытий 4YSZ после напыления (а) и (б), выдержанных в течение 80 ч (в) и (г), выдержанных в течение 200 ч (д) и (е) [50]

Из рисунка 1.13,а и рисунка 1.13,б видно, что полученное покрытие имеет пластинчатую морфологию, в которой каждая пластина состоит из параллельно расположенных зерен. В результате анализа выявлено, что протяженность всего покрытия состоит из столбчатых зерен диаметром от 0,4 до 0,9 мкм и длиной порядка 2,5–4 мкм. На протяжении всего покрытия наблюдаются формирования микротрещин и нанопор, что вполне характерно для покрытий типа 4YSZ. Данные особенности усиливают рассеяние фононов на границе раздела, тем самым понижая

теплопроводность покрытия. Невзирая на воздействие температуры в 1200 °C на протяжении 80 и 200 ч, покрытие сохраняет прежнюю структуру.

Несмотря на возможность формирования толстых керамических покрытий на деталях больших размеров и сложной формы, метод APS имеет недостаток, выраженный в формировании ламинарной структуры. Такая структура имеет более низкую теплопроводность из-за параллельного расположения слоев, но также подвержена быстрому сколу вследствие низкой термостойкости во время термоциклирования. Еще одним недостатком является высокая шероховатость подложки и, как следствие, покрытия. Все это в совокупность приводит к более низкому сроку эксплуатации покрытий по сравнению с другими методами.

1.3 Пучково-плазменные методы синтеза покрытий

Пучково-плазменные методы представляют собой перспективное направление в области синтеза покрытий. Они позволяют формировать покрытия из различных материалов, включая металлы, оксиды, нитриды и другие соединения, с высокой скоростью и адгезией, синтезировать покрытия, что дает возможность создавать многослойные структуры с заданными свойствами.

1.3.1 Синтез YSZ-покрытий лазерными методами

Лазерное нанесение покрытий заключается в абляции материала мишени под действием лазерного излучения с последующим осаждением паров материала на поверхность [51]. Лазеры также применяются для контроля качества напыляемых покрытий с помощью многих методов неразрушающего контроля (NDT) [52] и используются в дополнение к термическому напылению в процессах нанесения тонких плёнок, таких как химическое осаждение из газовой фазы (CVD), физическое осаждение из газовой фазы (PVD) или импульсное лазерное осаждение (PLD) [53].

Центр взаимодействия плазмы с материалами (CPMI) разработал новую систему нанесения плазменных покрытий с помощью лазера при атмосферном

давлении (LAPCAP), которая позволяет получать высококачественные, непористые и однородные покрытия на различных подложках. Основной принцип LAPCAP заключается в использовании импульсного Nd:YAG-лазера (твердотельный лазер, в качестве активной среды которого используется алюмо-иттриевый гранат («YAG», $Y_3Al_5O_{12}$), легированный ионами неодима (Nd)) для абляции частиц мишени и подачи их в плазменную горелку для нанесения покрытия. С помощью лазера можно абсорбировать широкий спектр материалов, таких как металлы и керамика. Кроме того, в настоящее время изучается лазерная абляция мишени из стабилизированного иттрием диоксида циркония (YSZ) при различных параметрах работы лазера, чтобы оптимизировать поток и распределение частиц в соответствии с требованиями к покрытию [54].

Пример использования технологии LAPCAP представлен в работе [55]. В этом исследовании было изучено лазерно-плазменное напыление при атмосферном давлении для получения плёнки YSZ со столбчатой структурой. Плазма используется для нагрева подложки, позволяя большому проценту атомов мишени достичь её. На рисунке 1.14 представлена принципиальная схема нанесения YSZ-покрытия с помощью технологии LAPCAP.

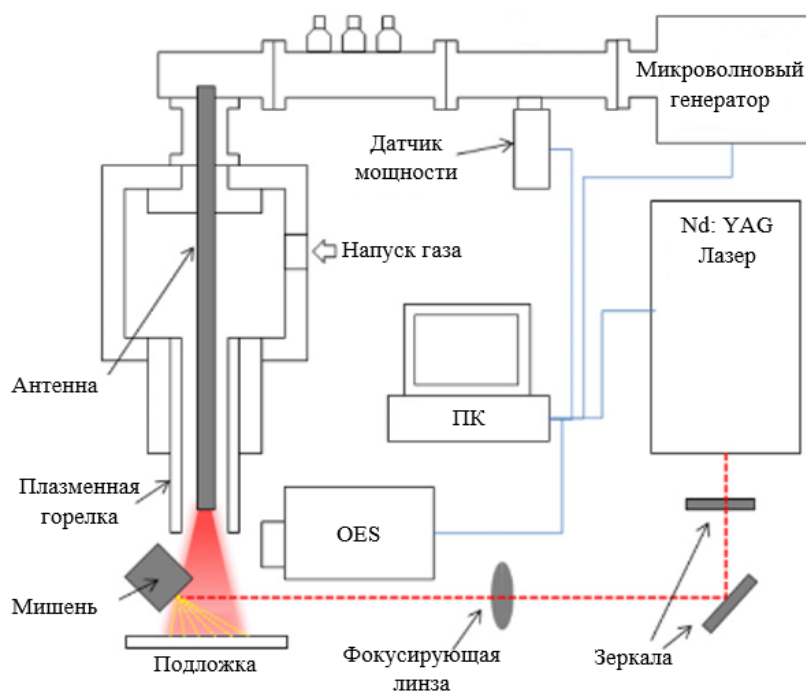


Рисунок 1.14 – Принципиальная схема нанесения YSZ-покрытия с помощью LAPCAP [55]

В качестве мишени использовался диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия в количестве 3 мол.%. Для более наглядного отличия технологии LAPCAP от импульсного лазерного излучения (PLD) были подготовлены два вида покрытия: методом PLD и LAPCAP. Плёнка PLD была получена при атмосферном давлении в воздушной среде, а плёнка LAPCAP была получена с помощью лазерной абляции в плазме He/N₂ при атмосферном давлении. Во время процесса LAPCAP подложка нагревалась до ~800 °С с помощью плазмы. Расстояние между мишенью и подложкой в обоих случаях было примерно 1 мм. Скорость формирования YSZ-покрытия с помощью LAPCAP составляла 1–2 мкм/мин.

Как уже упоминалось ранее, одним из важнейших требований к покрытиям является столбчатая структура с надлежащей пористостью между столбами. На рисунке 1.15 показаны изображения пленок YSZ, нанесенных с помощью PLD (а) и LAPCAP (б) при атмосферном давлении. В обоих случаях хорошо видны микроскопические фрагменты сферических кластеров размером 1–5 мкм. Эти фрагменты могут образоваться в результате агломерации усиленного выброса частиц из пятна испарения, вызванного высокоточной наносекундной лазерной абляцией. Однако преобладающая структура пленки LAPCAP YSZ, сформированная при 800 °С, состоит в основном из субмикронных нитевидных частиц (<500 нм), в то время как пленка PLD, нанесенная при 20 °С, имеет в основном частицы размера 1–5 мкм. Кроме того, плёнка LAPCAP отличается более высокой однородностью и меньшим количеством нежелательных частиц микроскопического размера.

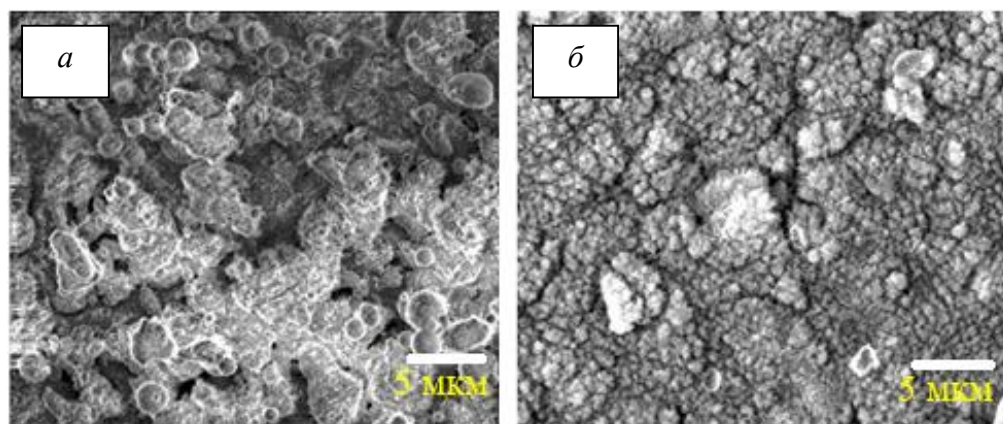


Рисунок 1.15 – СЭМ-изображения пленок YSZ, нанесенных PLD (а) и LAPCAP (б) [55]

Типичный скол покрытий, полученных при лазерной абляции, представлен на рисунке 1.16. На рисунке 1.16,б хорошо видна столбчатая структура плёнки LAPCAP, в то время как плёнка PLD относительно пористая и не имеет столбчатой структуры.

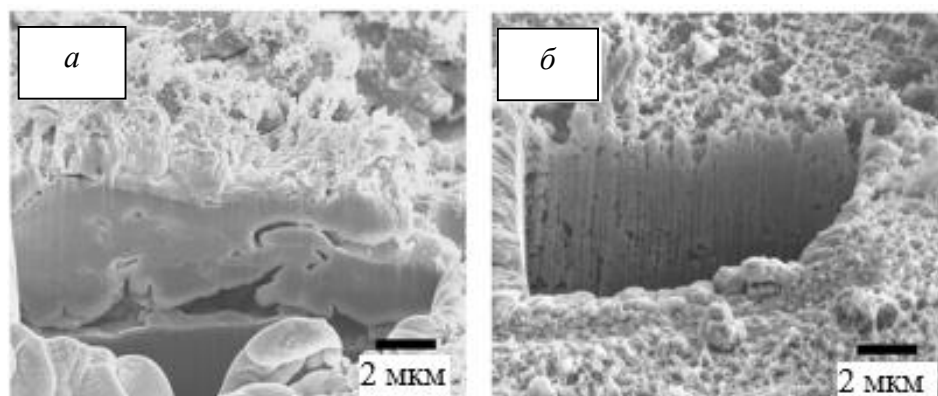


Рисунок 1.16 – СЭМ-изображения пленок YSZ, нанесенных PLD (а) и LAPCAP (б) [55]

Подводя итог, следует отметить, что этот метод не требует вакуумных систем и дополнительных источников тепла для мишени и подложки, а также обладает множеством других преимуществ, таких как относительно высокая скорость нанесения и возможность автоматизированного контроля. Но недостатками такого метода являются кубическая фаза получаемого покрытия, несмотря на столбчатую структуру, необходимость использования дополнительного оборудования для формирования плазмы и невозможность получать толстые покрытия порядка 100 мкм.

1.3.2 Электронно-лучевой синтез теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония

Процесс электронно-лучевого синтеза покрытий (EB-PVD) заключается в испарении твердотельной мишени электронным пучком с последующим осаждением испаряемого материала на подложку [56].

В процессе EB-PVD электронный пучок направляется на поверхность керамической мишени, находящейся в тигле. Подложки или готовые изделия располагаются над мишенью, чтобы керамический пар поднимался и осаждался на

них. Структура покрытия, полученная таким методом, обычно состоит из отдельно стоящих керамических столбов, которые, по существу, отделены от соседних, но плотно прикреплены к поверхности связующего покрытия. Такая структура компенсирует разницу в тепловом расширении между керамикой и подложкой.

Установка для формирования теплозащитных покрытий на основе YSZ-керамики представлена на рисунке 1.17. Представленный прототип установки Sciaky EB-PVD состоит из шести электронных пушек (1–6) и системы непрерывной подачи трех слитков (А–С). Генерация пучка происходит в электронной пушке с термокатодом в виде металлической нити накала. Поток свободных электронов, образующийся таким образом, ускоряется, формируется в пучок в электростатическом поле и направляется в рабочую камеру через выходное отверстие. Фокусировка и отклонение луча достигаются с помощью электрических и магнитных полей [57]. В качестве материала мишени использовались твердотельные слитки 8YSZ диаметром 5 см, вращающиеся со скоростью 7 оборотов в минуту. Вращение использовалось для более равномерного испарения мишени, т.к. диаметр пучка электронов меньше диаметра мишени. Электронные пушки № 2 и № 5 использовались для нагрева образца подложки до 1000 °С в течение 20 минут. Это необходимо для повышения адгезионной прочности покрытия. Следом с помощью электронной пушки № 3 и позиции В слитка происходил процесс испарения керамической мишени.

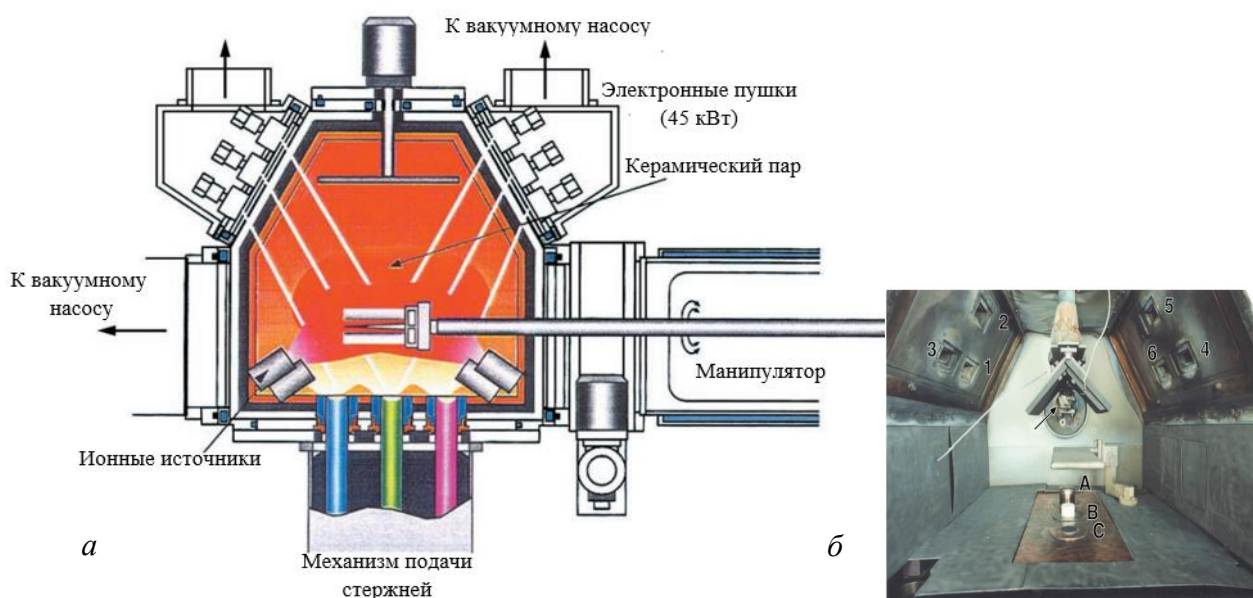


Рисунок 1.17 – Схема (а) и фотография (б) промышленного прототипа камеры EB-PVD [58]

Для формирования покрытия использовались два метода нанесения: ввод и вывод подложки из области испарения керамической мишени и метод «заслонки». Первый подход заключался в том, что образцы перемещали в сторону от потока пара, а затем снова помещали в облако на 80 секунд, включая время перемещения. Во время этого перерыва температура подложки снижалась с 1000 °С примерно до 750 °С. На рисунке 1.18 показана морфология поверхности стандартного однослойного, 10-слойного и 40-слойного покрытия 8YSZ, нанесённого первым методом. Морфология поверхности стандартного покрытия 8YSZ (рисунок 1.18,а) представляет собой гранёную поверхность с типичным размером зёрен от 5 до 20 мкм в зависимости от ориентации. Структура поверхности 10-слойного 8YSZ (рисунок 1.18,б) менее гранёная, а размер зёрен составляет менее 5 мкм. Для сравнения, при увеличении общего количества слоёв до 40 (рисунок 1.18,в) поверхность не имеет граней, а размер зёрен составляет от 1 мкм до субмикронного размера. Негранёная морфология поверхности и уменьшение размера зёрен при увеличении количества отдельных слоёв могут быть объяснены совокупным воздействием прерывистой конденсации и тепловых колебаний температуры поверхности подложки. Средняя толщина покрытия составляла 200 мкм.

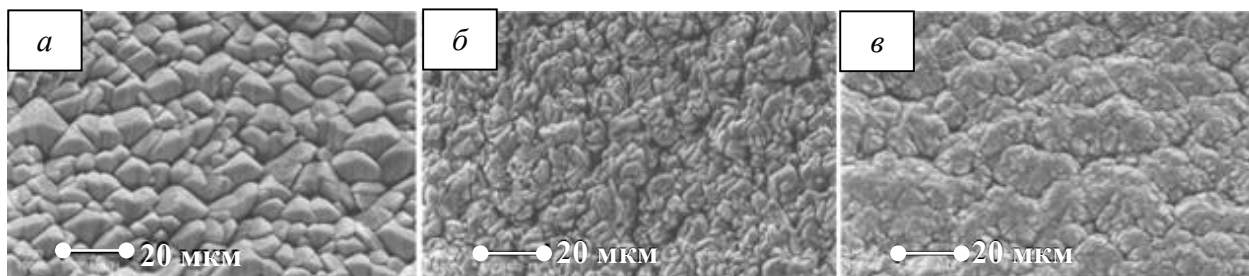


Рисунок 1.18 – Поверхностная морфология: однослойное (а), 10-слойное (б), 40-слойное покрытие (в) [58]

Второй использованный подход заключался в периодическом прерывании потока парового облака с помощью механизма «заслонки». При таком подходе температура подложки оставалась практически постоянной (падение температуры подложки на 30 °С) в процессе осаждения (в то время как при первом методе происходило падение температуры на 250 °С), но при закрытом затворе осаждение не происходило. Во время первичного осаждения атомы образуют островки и растут до тех пор, пока поток не увеличивается, что приводит к слиянию зёрен и образованию

микропористости. Однако при рассмотрении с поверхности размер зёрен не меняется, но считается, что внутристолбчатая микроструктура изменяется, как показано на рисунке 1.19, для 1-, 10- и 20-слойных покрытий 8YSZ, нанесённых методом «заслонки». Средняя толщина покрытия составляла 120 мкм.

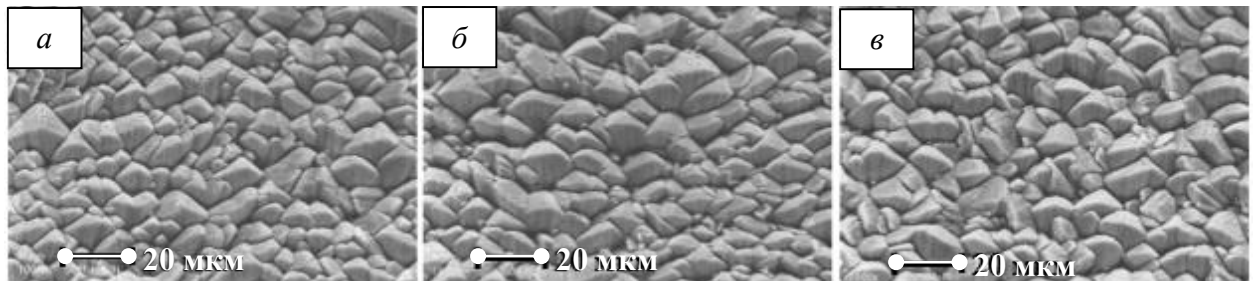


Рисунок 1.19 – Поверхностная морфология: однослойное (а), 10-слойное (б), 20-слойное (в) покрытие [58]

Для получения теплозащитных покрытий, нанесённых EB-PVD с использованием двух методов, в которых поток керамического пара периодически прерывался, было обнаружено, что размер зёрен уменьшается с увеличением количества керамических слоёв, нанесённых первым методом. Кроме того, поверхность имела более высокую плотность. Для сравнения, покрытия, полученные методом «заслонки», не показали макроструктурных различий в размере зёрен или морфологии поверхности при увеличении.

В процессе EB-PVD источник паров является точечным, поэтому для получения равномерной толщины покрытия на деталях сложной формы, таких как лопатки турбин, необходимо непрерывное вращение в паровом облаке в процессе нанесения покрытия [59].

Пример получения покрытий при вращении подложки в паровом облаке представлен в работе [60]. Морфология покрытий изменялась в зависимости от параметров процесса. Формирование покрытий проводилось на подложках в форме дисков на установке с одним источником электронов при постоянной мощности 70 кВт. Параметры покрытий приведены в таблице 1.1.

Микроструктурный анализ FYSZ-покрытий с помощью сканирующей электронной микроскопии показал наличие типичной столбчатой морфологии, как и в случае стандартных покрытий, полученных методом EB-PVD (рисунок 1.20).

Таблица 1.1 – Параметры покрытий

Состав	Скорость вращения, об/мин	Температура подложки, °С	Плотность, г/см ³	Пористость, %
PYSZ «Coarse»	3	1000	4,7	22
PYSZ «Intermediate»	12	950	4,4	27
PYSZ «Feathery»	30	850	4,3	27
FYSZ «Fine-Columnar»	3	950	4,3	28
FYSZ «Intermediate»	12	950	4,3	28
FYSZ «Homogeneous»	20	975	4,3	28

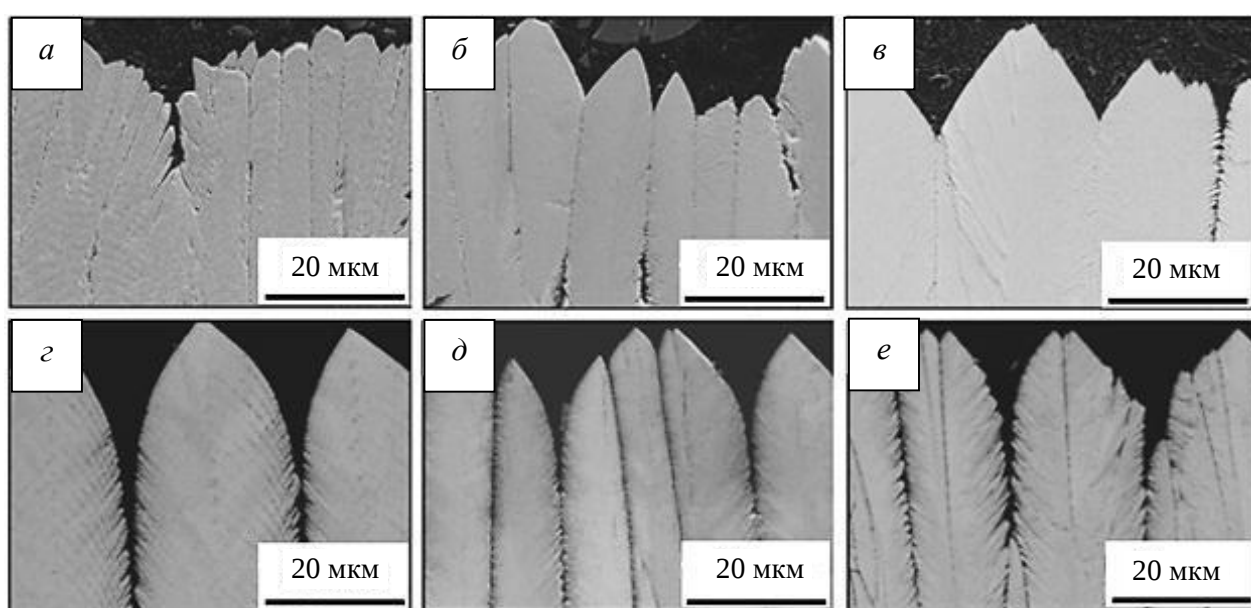


Рисунок 1.20 – Микрофотографии поперечного сечения покрытий, полученных методом EB-PVD, FYSZ-покрытий: *а* – «Fine-Columnar» при скорости вращения 3 об/мин; *б* – «Intermediate» при 12 об/мин; *в* – «Homogeneous» при 20 об/мин, и покрытий PYSZ; *г* – «Coarse» при 3 об/мин; *д* – «Intermediate» при 12 об/мин; *е* – «Feathery» при 30 об/мин, полученных перпендикулярно оси вращения [60]

Поперечное сечение покрытий PYSZ и FYSZ, полученных методом EB-PVD, показало, что самые высокие скорости вращения приводят к образованию более выраженных перьевых элементов. Это сильнее заметно на PYSZ-покрытиях. В случае с FYSZ-покрытиями морфология перьев не изменяется при самой высокой скорости вращения. При всех полученных морфологиях FYSZ-покрытий наблюдаются более тонкие и короткие перья, чем в PYSZ-покрытиях.

Лидером в производстве технологических установок полного цикла осаждения теплозащитных покрытий методом EB-PVD является немецкая фирма ALD с более чем полувековой историей работы в сфере вакуумных технологий [61]. Эта фирма также обладает 40-летним опытом и множеством внедренных технологий в производство в области нанесения покрытий на лопатки турбин. На рисунке 1.21 представлен внешний вид установки по осаждению теплозащитных покрытий методом EB-PVD фирмы ALD.

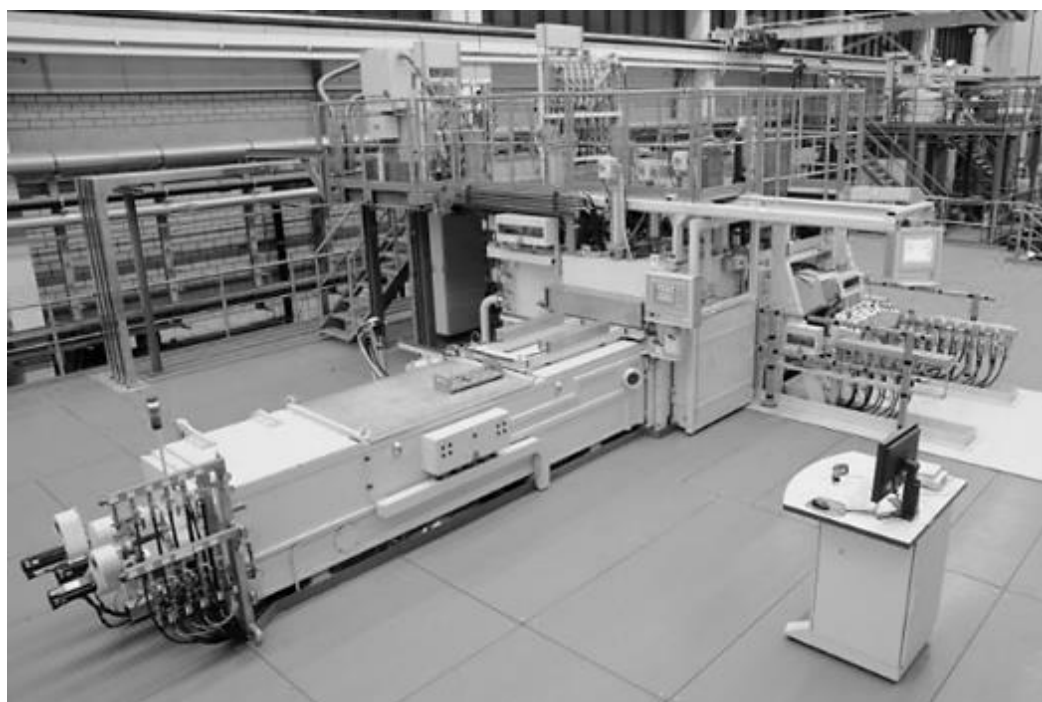


Рисунок 1.21 – Внешний вид установки фирмы ALD (базовая модель) [61]

Базовая модель установки (SL XXL) состоит из трех камер: напыления, нагрева и загрузки. Электронный пучок генерируется двумя пушками общей испаряющей мощностью 500 кВт (2×250 кВт). Модульное исполнение системы позволяет дооснастить установку другими компонентами, позволяющими увеличить ее производительность. Несмотря на свои внушительные массогабаритные параметры и потребляемую мощность, а также дорогостоящее высоковакуумное оборудование, именно метод EB-PVD является основным методом осаждения теплозащитных покрытий на лопатки горячего тракта турбин. Данный факт обусловлен столбчатой структурой покрытия, формируемого методом EB-PVD, которая обеспечивает его пластичность и свободное дробление на части при напряжении в направлении, перпендикулярном направлению роста колонн, а также существенное увеличение

долговечности покрытия при термоциклировании [62]. Повышенные значения теплопроводности покрытий, полученных методом электронно-лучевого испарения, по сравнению с теплопроводностью покрытий, полученных методом атмосферно-плазменного напыления, нивелируются различными технологическими приемами – формированием столбчатой структуры покрытия зигзагообразной формы и введением в состав покрытия редкоземельных элементов, таких как гафний и гадолиний.

Помимо преимуществ получаемой столбчатой структуры и высокой адгезии к подложке, к недостаткам такого метода относятся высокая степень откачки, из-за чего увеличивается время процесса формирования покрытия. Используемые источники электронов, функционирующие в условиях высокого вакуума, потребляют относительно большое количество мощности (до 1400 кВт) в зависимости от размеров технологической установки, что приводит к большим расходам испаряемого материала (1–2 кг/ч) [63].

1.4 Применение форвакуумных плазменных источников электронов для формирования диэлектрических покрытий

Электронно-лучевое осаждение в форвакуумной области давлений является одним из альтернативных методов нанесения покрытий на основе бора и алюмооксидной керамики [64, 65]. Отличительной чертой данного метода является то, что генерация электронного пучка, его функционирование и транспортировка до испаряемой мишени осуществляются в газовой среде форвакуумного диапазона рабочего давления (1–100 Па), а это на несколько порядков превышает давления, в которых функционируют традиционные системы EB-PVD на основе термокатодов [57]. При транспортировке электронного пучка в указанных выше условиях генерируется плотная пучковая плазма с концентрацией до 10^{10} см^{-3} , которая, по крайней мере в начальный момент взаимодействия электронного пучка с диэлектрической (керамической) мишенью, нейтрализует скапливаемый на ней отрицательный заряд [66], это в свою очередь открывает возможность эффективного испарения любых материалов с высоким удельным сопротивлением [67].

Типичная схема получения покрытий с помощью форвакуумного источника электронов представлена на рисунке 1.22.

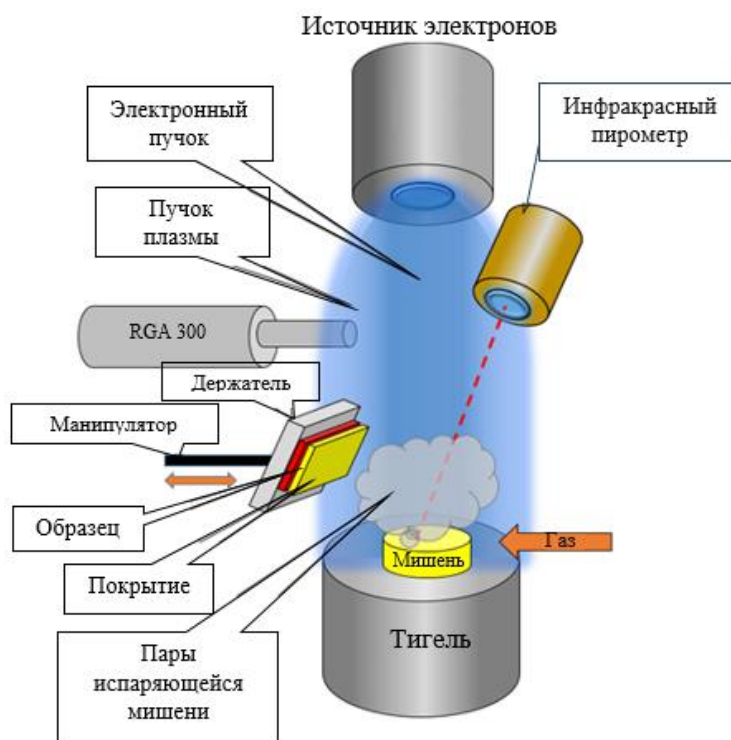


Рисунок 1.22 – Схема эксперимента по нанесению покрытий [68]

Как уже упоминалось ранее, при транспортировке пучка сквозь атмосферу камеры образуется пучковая плазма, ионы которой можно использовать для ионной очистки поверхности с помощью подачи отрицательного смещения на подложку. На рисунке 1.23 представлены три стадии процесса формирования покрытия.

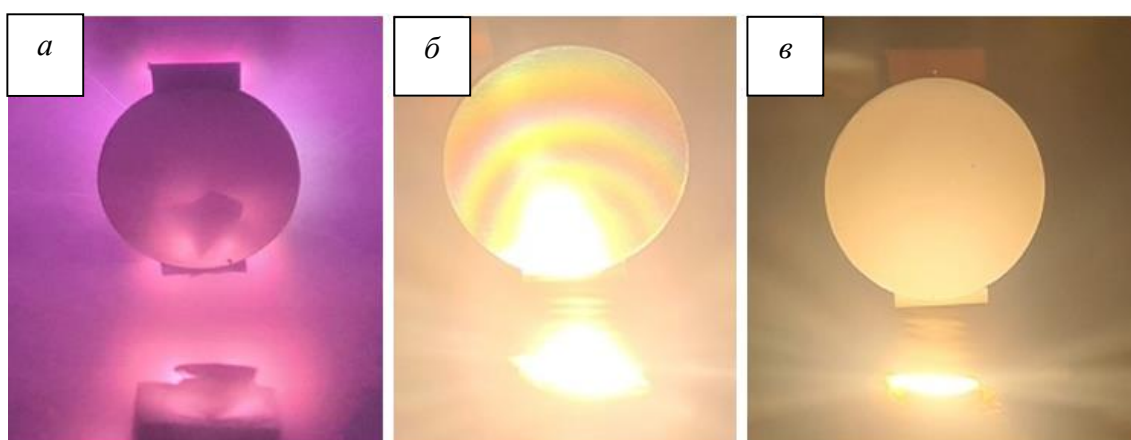


Рисунок 1.23 – Стадии процесса формирования покрытия: ионная очистка (а); процесс плавления мишени (б); процесс нанесения покрытия (в) [68]

В работе [69] представлены результаты по формированию керамических покрытий на подложках из титана. Скорость роста керамического слоя составляла 1 мкм/мин, толщина покрытия – 1,3 мкм. Поперечный срез полученного покрытия при испарении мишени на основе Al_2O_3 представлен на рисунке 1.24. Следует отметить, что покрытие получилось однородным с плотной структурой.

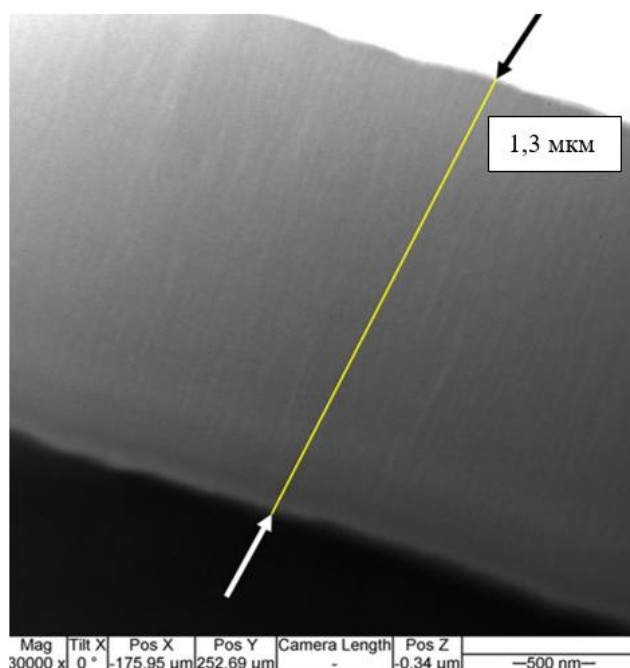


Рисунок 1.24 – Поперечный срез покрытия на основе алюмооксидной керамики [69]

Кроме того, авторами [70] были получены многослойные покрытия на основе керамики (Al_2O_3) и металла (серебро), формируемые в одном вакуумном цикле. На рисунке 1.25 представлен поперечный срез четырехслойного покрытия ($\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$), нанесенного на подложку из титана.

Использование представленной многослойной структуры предполагалось для исследования теплозащитных свойств. Испытаниям подверглись три образца: образец без покрытия (исходный), образец с серебром и керамическим слоем (подложка- $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$) и образец с чередующимися слоями серебра и керамики (подложка- $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$). Сторона образцов с покрытием и лицевая сторона исходного образца были направлены в сторону источника термического воздействия. Результаты исследования показаны на рисунке 1.26.



Рисунок 1.25 – Поперечный скол многослойного металлокерамического покрытия [70]

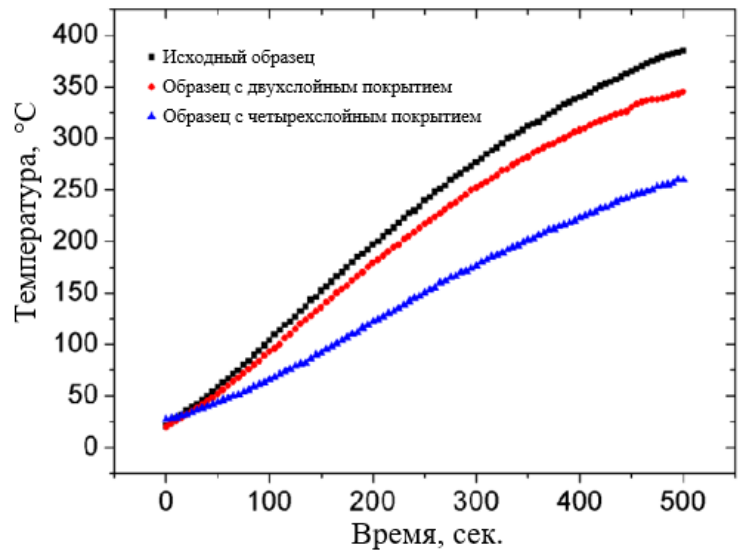


Рисунок 1.26 – Скорость нагрева образца без покрытия (черный) и образцов с двухслойным (красный) и четырехслойным покрытием (синий) [70]

Испытания показали, что скорость нагрева образцов с покрытием ниже по сравнению с исходной и что она зависит от количества слоев серебра и керамики. Температура исходного образца, нагреваемого в течение 8 минут, составляет почти 400 °C, в то время как температура образцов с покрытием повышается со скоростью примерно в 1,5 раза меньше.

Генерируемая пучковая плазма содержит в себе не только ионы рабочего газа, но и ионы испаряемой керамической мишени [71]. Параметры и свойства покрытий во многом определяются соотношением количества ионов и атомов материала (степень ионизации), формирующего покрытие [72, 73]. Для измерения степени ионизации применяют разные устройства, пример такой технологии представлен в работе [74]. Используемое устройство на основе конденсационного зонда предназначено для измерения как общего заряда ионов, так и массы, осажденной на проводящей поверхности зонда. В качестве зонда использовалась тонкая вольфрамовая проволока. Она была изогнута таким образом, чтобы ее собирающая поверхность была параллельна линиям электрического поля в разряде. Это сделано для того, чтобы заряды попадали на зонд только из-за их теплового движения. Активная длина зонда составляла порядка десяти миллиметров, другая часть была изолирована тонкой керамической трубкой с металлическим экраном. Этот экран был

разработан для защиты конца изоляции от осаждения, что может увеличить эффективную площадь токосъемной поверхности. Но такое устройство корректно работает только в условиях высокого вакуума, когда доля ионов газа предельно мала. Следовательно, если использовать его при других значениях давлений, он даст неверные результаты из-за большой концентрации ионов газа (в том числе и инертных газов), которые будут образовываться в такой плазме и генерировать электрический сигнал, но не будут оставлять следов на коллекторе зонда. Как следствие, такой метод не сможет функционировать должным образом в условиях форвакуумного диапазона давлений. Поэтому необходимо разработать технологию, позволяющую осуществлять измерения степени ионизации керамических паров в форвакуумной области давлений.

С использованием форвакуумных плазменных источников электронов успешно были синтезированы покрытия на основе различных керамик, но толщины таких покрытий составляли единицы микрометров. При этом скорости нанесения не уступают скоростям высоковакуумного электронно-лучевого метода. Использование плазменного катода вместо термоэмиссионного тоже обладает рядом преимуществ, поскольку плазменный полый катод не критичен к повышенным давлениям и агрессивным средам.

1.5 Выводы и постановка задач исследования

Подводя итог проделанному анализу, можно сформулировать следующие выводы.

В настоящее время для формирования теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), используются магнетронное распыление, вакуумно-дуговое испарение, плазмохимические методы, атмосферно-плазменное напыление, а также испарение керамической мишени лазером или электронным пучком, генерируемым традиционным электронным источником с термокатодом. Результаты сравнительного анализа этих методов применительно к созданию теплозащитных покрытий YSZ представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Методы формирования теплозащитных покрытий

Метод	Структура и скорость осаждения	Недостатки
Магнетронное распыление	Дендритная столбчатая структура. Скорость осаждения: до 0,1 мкм/мин	Низкие скорости осаждения, окисление электродов, неравномерная выработка мишени
Вакуумная дуга	Плотная столбчатая структура. Скорость осаждения: до 0,2 мкм/мин	Низкие скорости осаждения, окисление электродов, «загрязнение» покрытия микрокапельной фракцией
Плазмохимия	Столбчатая структура с четырехгранными пирамидальными вершинами. Скорость осаждения: до 2,5 мкм/мин	Сложность технологического процесса, наличие примесей в покрытии, результаты химических реакций в виде паров и газов
Атмосферно-плазменное напыление	Ламинарная структура с большой пористостью. Скорость осаждения: до 10 мкм/мин	Большая шероховатость покрытий, ламинарная структура и, как следствие, низкая механическая стойкость, более короткий срок эксплуатации
Лазерная абляция	Столбчатая структура толщиной в единицы микрометров. Скорость осаждения: 1–2 мкм/мин	Кубическая фаза покрытия, потери энергии лазерного излучения возникающие за счет более высоких сечений взаимодействия лазерного излучения с парами и плазмой, образуемыми при испарении мишени [75], невозможность формировать толстые покрытия толщиной 100 мкм
Электронный пучок с термокатодом	Столбчатая структура, есть возможность получения структуры перьевого вида. Скорость осаждения: от 0,5 до 10 мкм/мин	Высокая степень откачки, большие мощности пучка, сложность формирования однородного по толщине покрытия на больших деталях, габариты установки

Как видно из таблицы 1.2, среди известных пучково- и ионно-плазменных методов создания покрытий ни один из них не обеспечивает в полной мере формирование теплозащитных покрытий с широким диапазоном параметров (структура, фаза, скорости нанесения, толщина, равномерность, экономическая целесообразность), удовлетворяющих требованиям повышения тепловой нагрузки с каждым новым поколением газотурбинных двигателей. Сложившаяся ситуация стимулирует поиск новых методов и подходов формирования теплозащитных

покрытий на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия.

Форвакуумные плазменные источники электронов, функционирующие в области повышенных давлений от единиц до сотни паскалей, обеспечивают возможность непосредственного электронно-лучевого воздействия на высокотемпературные диэлектрические материалы, включая электронно-лучевое испарение керамической мишени с последующим осаждением покрытия из паровой фазы. При этом, как показали ранее проведенные исследования, для эффективного электронно-лучевого синтеза покрытий требуются существенно меньшие мощности электронного пучка по сравнению с термокатодным электронным источником, функционирующим при более высоком вакууме.

Преимущества форвакуумных плазменных источников электронов делает целесообразным постановку исследований, направленных на использование электронных источников такого типа в процессах электронно-лучевого синтеза теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия.

На основании вышеизложенного основные задачи диссертационной работы формулируются следующим образом:

1. Обеспечение условий стабильного функционирования форвакуумного плазменного источника электронов в условиях интенсивного электронно-лучевого испарения твердотельной керамической мишени на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, при сохранении требуемых для эффективного испарения мишени параметров электронного пучка.

2. Определение оптимальных режимов и параметров электронно-лучевого синтеза керамических покрытий на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, обеспечивающих в форвакуумной области давлений формирование субмиллиметровых покрытий со столбчатой структурой и тетрагональной фазой, необходимых для эффективной тепловой защиты.

3. Демонстрация возможности формирования однородных по толщине теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, на образцах реальных промышленных изделий сложной объемной формы, выдерживающих термоциклические нагрузки.

2 ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО СИНТЕЗА YSZ-ПОКРЫТИЙ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМЫ

При переходе в форвакуумную область давлений электронный пучок интенсивно ионизует молекулы остаточного газа и пары испаряемой керамической мишени, тем самым формируя многокомпонентную пучковую плазму. Исследование пучковой плазмы и повышения стабильности работы электронного источника при интенсивном испарении керамической мишени требует модернизации экспериментального и диагностического оборудования, адаптированного под конкретные задачи исследования. В данном разделе представлены экспериментальные установки, оснащенные 1-м или 2-мя форвакуумными плазменными источниками электронов, системы вакуумной откачки и электропитания, а также диагностическое оборудование, используемое при исследовании пучковой плазмы. Перечислено современное аналитическое оборудование, используемое для подготовки образцов и для исследования свойств керамических теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия.

2.1 Экспериментальная установка

Для исследования процессов и отработки режимов испарения керамической мишени на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, использовалась экспериментальная установка, представленная на рисунке 2.1. Установка была оснащена одним форвакуумным плазменным источником электронов, функционирующим в непрерывном режиме. Источник располагался на верхнем фланце вакуумной камеры. Вакуумная камера объемом 0,04 м³ охлаждалась проточной водой по каналам, расположенным в дверцах передней и задней части камеры. Расстояние от области извлечения электронов до испаряемой мишени составляло 0,4 м. Контроль процесса формирования покрытия осуществлялся через смотровое окно диаметром 90 мм. Камера оборудована дополнительными фланцами, предназначенными для напуска активных газов в область испарения паров мишени, ввода входной апертуры квадрупольного масс-анализатора остаточной атмосферы, электрических вводов, ввода Вильсона.

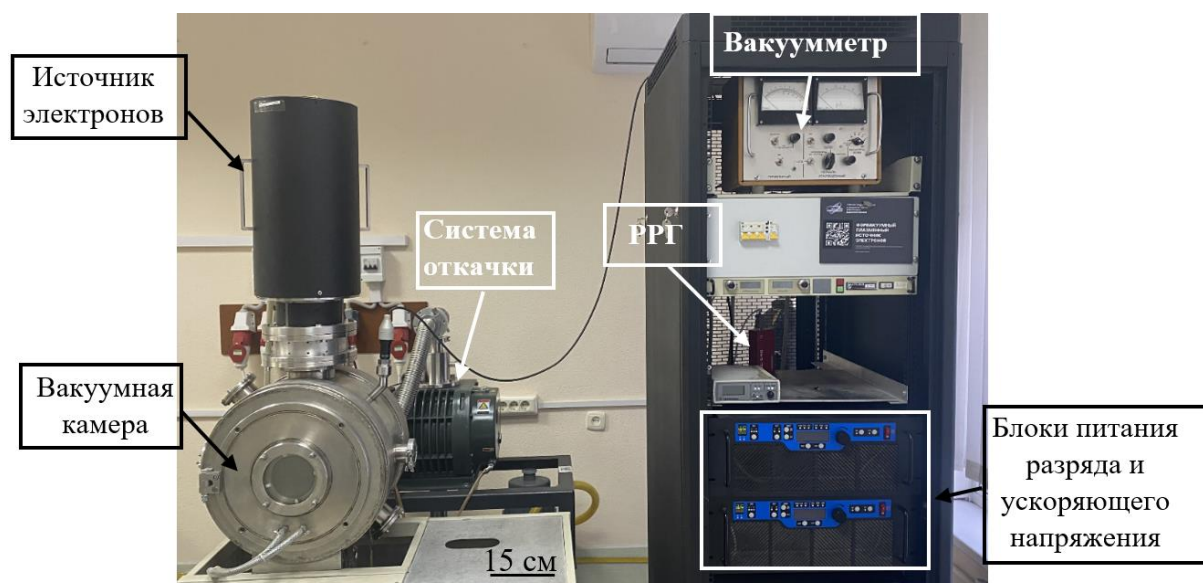


Рисунок 2.1 – Экспериментальная установка, оснащенная одним источником электронов

Вакуумная камера откачивалась до предельного давления 0,5 Па форвакуумным двухступенчатым пластинчато-роторным насосом с приставкой Рутса. Время откачки составляло от 10 минут. В качестве рабочего газа использовался гелий. Расход газа контролировался регулятором расхода газа РРГ-12 с максимальным потоком натекания 3,6 л/час.

Как было показано в разделе 1, используемая установка ранее применялась для формирования относительно тонких (до 10 мкм) покрытий алюмооксидной керамики со скоростью осаждения порядка 1 мкм/мин. Для обеспечения необходимых теплозащитных свойств толщины покрытия на основе YSZ-керамики должны составлять не менее 100 мкм. При этом для практического использования скорость нанесения таких покрытий, и, соответственно, скорость электронно-лучевого испарения керамической мишени должны быть существенно выше 1 мкм/мин. При увеличении скорости испарения керамической YSZ-мишени в результате повышения мощности электронного пучка пары испаряемой керамики проникали в область ускоряющего промежутка электронного источника и снижали его электрическую прочность, что вызывало нестабильную работу источника.

Для повышения стабильности работы форвакуумного плазменного источника электронов в условиях интенсивного испарения мишени и исключения образования диэлектрических покрытий на электродах ускоряющей системы, источник был максимально удален от мишени и установлен на протяженную трубу дрейфа. Труба

была выполнена из немагнитной нержавеющей стали, длина трубы составляла 0,7 м при её внутреннем диаметре 14 см. На внешней поверхности трубы был намотан медный провод, питаемый отдельным источником питания, создающий продольное удерживающее пучок магнитное поле средней величиной 95 ± 5 мТл. Магнитное поле обеспечивало также дополнительную фокусировку пучка на поверхность мишени.

Для определения траектории электронного пучка были произведены расчеты распространения электронов в электрическом и магнитном поле с применением метода конечных элементов [76]. Геометрия электродов, образующих ускоряющий промежуток, а также фокусирующая система (рисунок 2.2,а) в модели были заданы на основе реальных размеров форвакуумного источника. Электрическое поле ускоряющего промежутка и магнитное поле фокусирующих систем рассчитывались численными методами согласно уравнению Пуассона и уравнений Максвелла соответственно. Движение электронов пучка осуществлялось на основании уравнений движения под действием электрического и магнитного поля в соответствии с рассчитанным распределением. При этом при эмиссии электронов задавался разброс начальных скоростей исходя из распределения Максвелла при температуре электронов 1 эВ. Моделирование процессов рассеяния электронов на молекулах остаточного газа осуществлялось методом Монте-Карло согласно формуле Резерфорда. Подобная модель расчета использовалась в работе [77]. На рисунке 2.2,б представлена 3Д-модель трубы дрейфа.

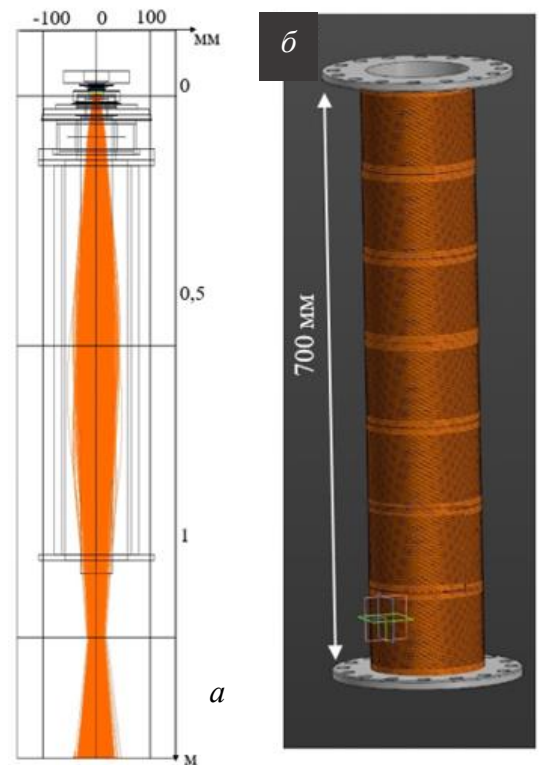


Рисунок 2.2 – Геометрия трубы дрейфа и траектория пучка (а), 3Д-модель трубы дрейфа (б)

При использовании дополнительной трубы дрейфа расстояние от области испарения до ускоряющего промежутка электронного источника было увеличено в 2 раза, что уменьшило скорость осаждения керамических паров на поверхность электродов источника более чем на порядок величины и решило проблему

нестабильной работы источника при осаждении керамических паров на его электроды. Фотография модернизированной установки представлена на рисунке 2.3.

Для отработки технологии формирования теплозащитных покрытий на реальных деталях горячего тракта газотурбинных двигателей была спроектирована и собрана пилотная технологическая установка, оборудованная двумя источниками электронов (рисунок 2.4).



Рисунок 2.3 –
Модернизированная установка

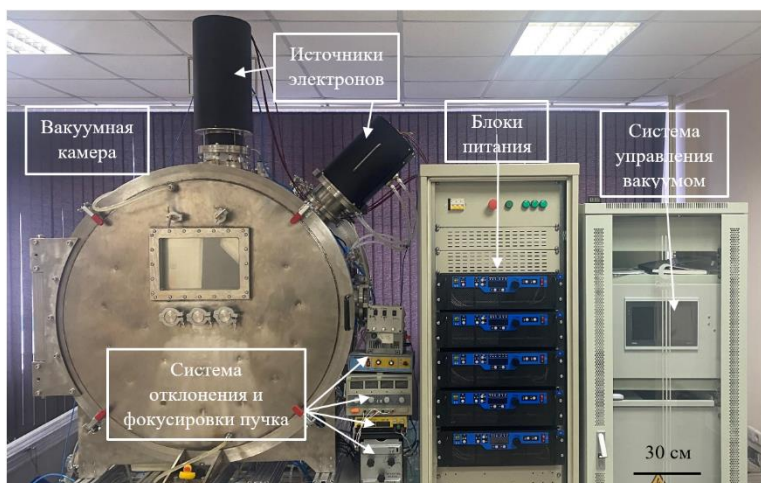


Рисунок 2.4 – Экспериментальная установка,
оснащенная двумя источниками электронов

Вакуумная камера представляет собой водоохлаждаемый цилиндр с двойными стенками из нержавеющей стали. Контроль процесса испарения и формирования теплозащитного покрытия осуществлялся через смотровое окно из свинцовистого стекла марки ТФ-5 толщиной 10 мм и закалённого стекла толщиной 10 мм. На камере установлены два источника электронов с плазменным катодом, функционирующих в форвакуумной области давлений. Откачная система расположена в подвальном помещении, находящемся под установкой, и состоит из пластинчато-роторного насоса и приставки Рутса. Измерение вакуума осуществляется широкодиапазонными вакуумными датчиками ERSTVAK MTP40 и MTM90, установленными на входе откачной системы и в вакуумной камере соответственно. Все элементы электропитания и управления вакуумной системой размещены в отдельном блоке управления. Каждый плазменный источник электронов имеет автономный блок электропитания, расположенный рядом с вакуумной установкой. Два блока фокусировки и отклонения электронного пучка и блок управления манипулятором находятся на каркасе установки рядом с вакуумной камерой.

Принципиальная вакуумная схема одноступенчатой форвакуумной откачки, используемая в двух установках, представлена на рисунке 2.5.

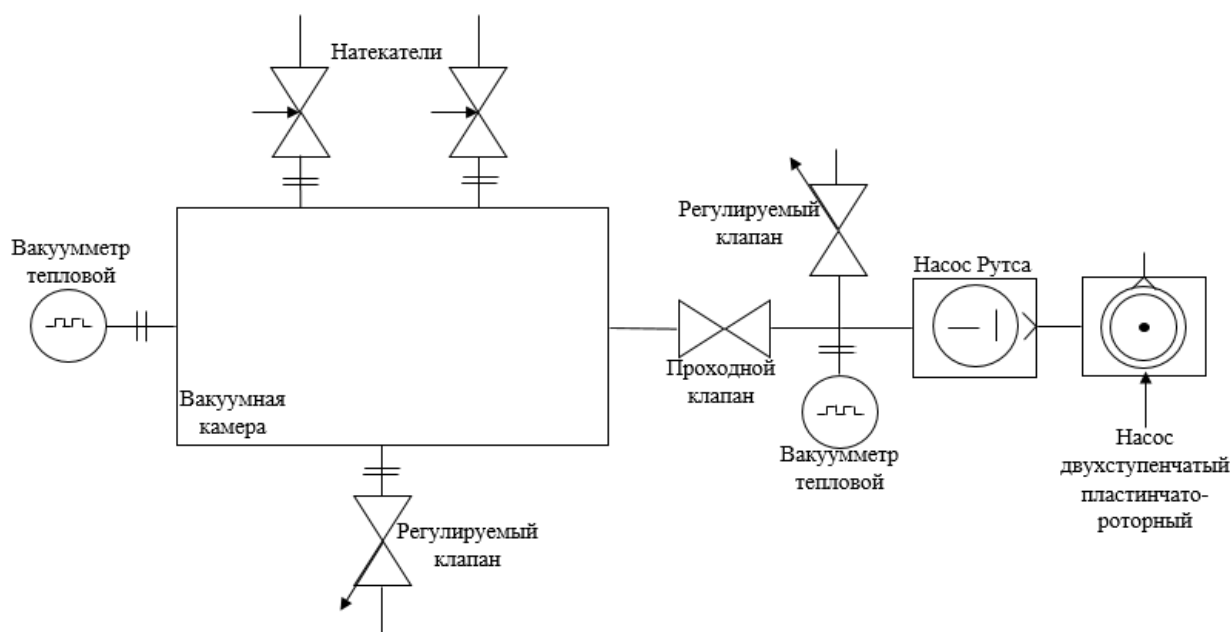


Рисунок 2.5 – Принципиальная вакуумная схема установок

Соединение насоса, натекателей, клапанов и вакуумметров с камерой осуществлялось через быстросъемные разъемы с высокотемпературными уплотнительными кольцами на основе поливинилхлорида.

2.1.1 Форвакуумный плазменный источник электронов

Схема плазменного источника электронов приведена на рисунке 2.6,*а*, схематичное изображение катода – на рисунке 2.6,*б*. При подаче газа в полый катод и электрического сигнала от блока разряда происходит формирование плазмы во всем объеме полого катода. Для извлечения электронов из образовавшейся плазмы и их последующего формирования в пучок между анодом и экстрактором подается ускоряющее напряжение, затем пучок проходит сквозь фокусирующую катушку, в которой из-за воздействия магнитного поля приобретает необходимый диаметр. Для стабилизации плазменной границы и предотвращения «вываливания» плазмы из полого катода в анод устанавливается перфорированная эмиссионная сетка из тантала

со 120-ю отверстиями. Электрическое питание источника осуществлялось от двух независимых блоков разряда и ускоряющего напряжения.

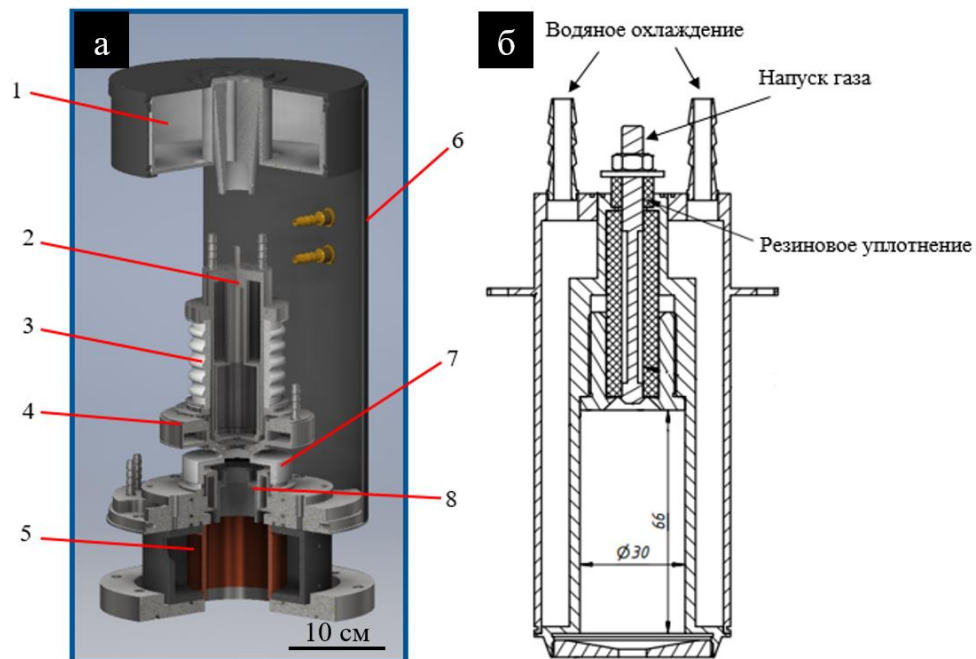


Рисунок 2.6 – Форвакуумный плазменный источник электронов (а):

1 – водяное сопротивление; 2 – полый катод; 3 – катодный изолятор; 4 – анод;
5 – фокусирующая катушка; 6 – кожух плазменного источника;
7 – высоковольтный изолятор; 8 – экстрактор;
схематичное изображение полого катода (б)

В ранее разработанных плазменных источниках электронов, использующий в качестве разрядной системы конструкцию полого катода, зажигание разряда происходило с помощью кратковременного напуска газа в полый катод [78]. Изобарический режим работы форвакуумных плазменных источников электронов также можно отнести к их основной специфике, напрямую влияющей на электрическую прочность ускоряющего промежутка [79, 80]. Поэтому в работах [81–83] напуск газа осуществлялся непосредственно в объем рабочей камеры. При этом следует отметить, что ток разряда не превышал 1 А.

Для формирования теплозащитных покрытий на основе YSZ-керамики толщиной порядка 100 мкм необходимо увеличение мощности пучка за счет повышения либо тока разряда, либо ускоряющего напряжения. На графике (рисунок 2.7) приведены зависимости напряжения горения при испарении

керамической мишени от тока разряда при напуске газа (гелия) в камеру. Гелий был выбран, поскольку является инертным газом и обладает меньшим сечением ионизации по сравнению с другими газами, что позволяет сохранить электрическую прочность ускоряющего промежутка.

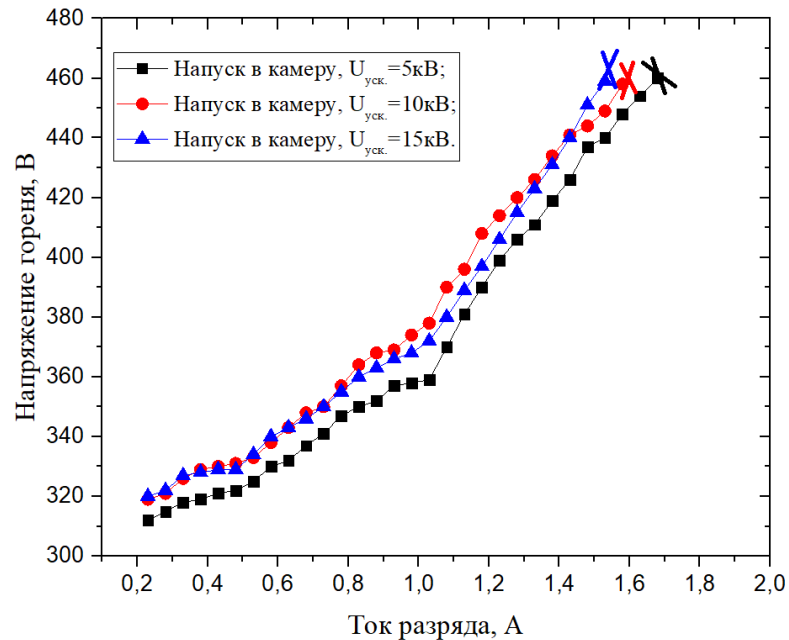


Рисунок 2.7 – Вольт-амперная характеристика разряда при напуске газа в камеру

Из графиков видно, что при токе разряда более 1 А происходит повышение напряжения горения разряда, т.к. для поддержания заданного тока требуются более высокие напряжения.

Известно, что повышение стабильности работы источника возможно при снижении напряжения горения. Для достижения этой цели в устройство полого катода была добавлена система напуска газа, которая обеспечивала более низкое напряжение горения разряда и, как следствие, минимизировала возможность погасания разряда. При этом сохранение диэлектрической прочности ускоряющего промежутка осуществлялось с помощью регулируемого потока газа в область полого катода и более высокой скорости откачки. На рисунке представлены зависимости напряжения горения при испарении керамической мишени от тока разряда при напуске газа в полый катод источника (рисунок 2.8).

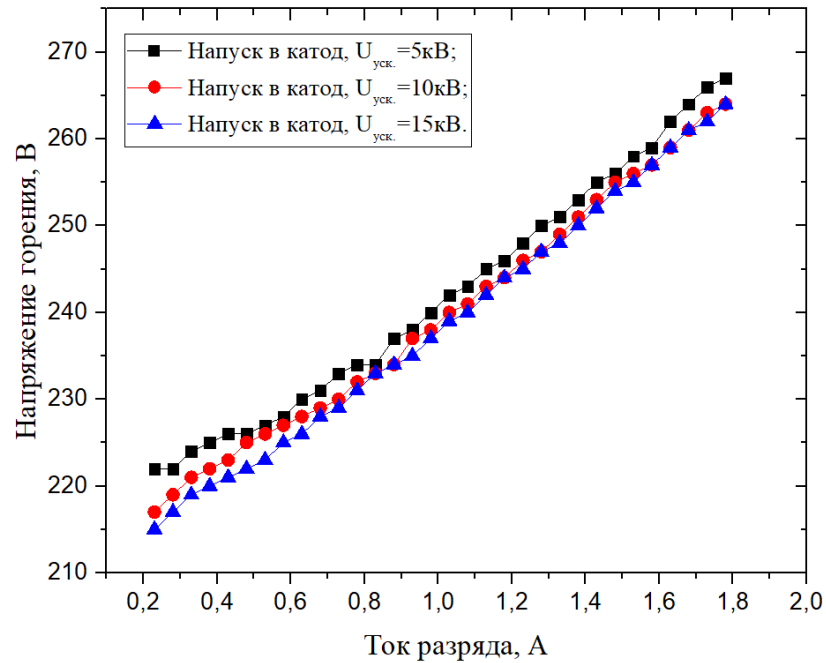


Рисунок 2.8 – Вольт-амперная характеристика разряда при напуске газа в полый катод источника

Следует отметить, что при напуске в полый катод буферного газа (гелия) функционирование источника становится стабильнее, максимальное напряжение горения не превышает 260 В.

При необходимости использования активных газов в процессе испарения твердотельной мишени электронным пучком предпочтительнее использовать напуск в полый катод инертного газа (гелий), а в область испарения добавлять активный газ с необходимыми свойствами. Такой способ минимизирует образование диэлектрических пленок (карбидов, оксидов, нитридов) на электродах источника, появляющихся вследствие окисления материала катода и эмиссионного электрода. На рисунке 2.9 представлено количество пробоев ускоряющего промежутка форвакуумного электронного источника за 10 секунд от тока разряда при различных ускоряющих напряжениях при напуске активного газа в камеру (слева) и напуске буферного газа (гелия) в полый катод источника и активного газа в область испарения мишени (справа).

Из представленных зависимостей можно сделать вывод, что количество пробоев слабо зависит от тока разряда и при длительном функционировании источника с использованием этих газов может достигать 100 пробоев в секунду. Для источника, функционирующего в непрерывном режиме, количество пробоев более

двух в секунду является аварийным режимом работы. В случае применения напуска буферного газа (гелия) в полый катод число пробоев, даже при использовании наиболее активного кислорода при максимальных параметрах разряда и ускоряющего напряжения, не превышало 0,3 пробоев/секунду. При токе разряда менее 1 А наблюдались только единичные пробой.

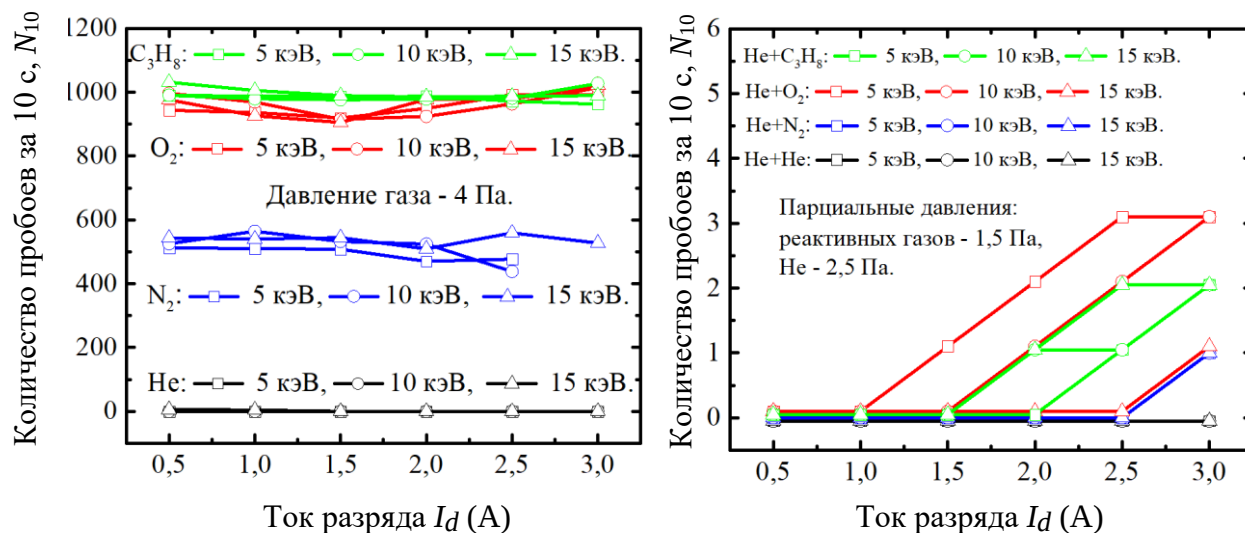


Рисунок 2.9 – Зависимости количество пробоев ускоряющего промежутка форвакуумного электронного источника за 10 с от тока разряда при различных ускоряющих напряжениях. Напуск реактивного газа в полый катод источника (слева). Напуск буферного газа (гелия) в полый катод источника и реактивного газа в камеру (справа)

Таким образом, в результате возвращения к напуску газа в полый катод и контролю расхода газа с помощью РРГ было обеспечено устойчивое функционирование форвакуумного плазменного источника электронов при электронно-лучевом испарении керамической YSZ-мишени.

2.1.2 Система электропитания электронного источника

Электропитание ускоряющей системы осуществлялось с помощью источника APEL-HV-6DC-20K-1N (Прикладная Электроника, Томск, Россия), предназначенного для электропитания регулируемым напряжением постоянного тока мощностью до 8,00 кВт высоковольтных нагрузок. Электропитание разрядной

системы форвакуумного плазменного источника электронов осуществлялось с помощью высоковольтного источника электропитания постоянного тока APEL-HV-3DC-2000-ISO25K (Прикладная Электроника, Томск, Россия). Схемы источника представлены на рисунке 2.10.

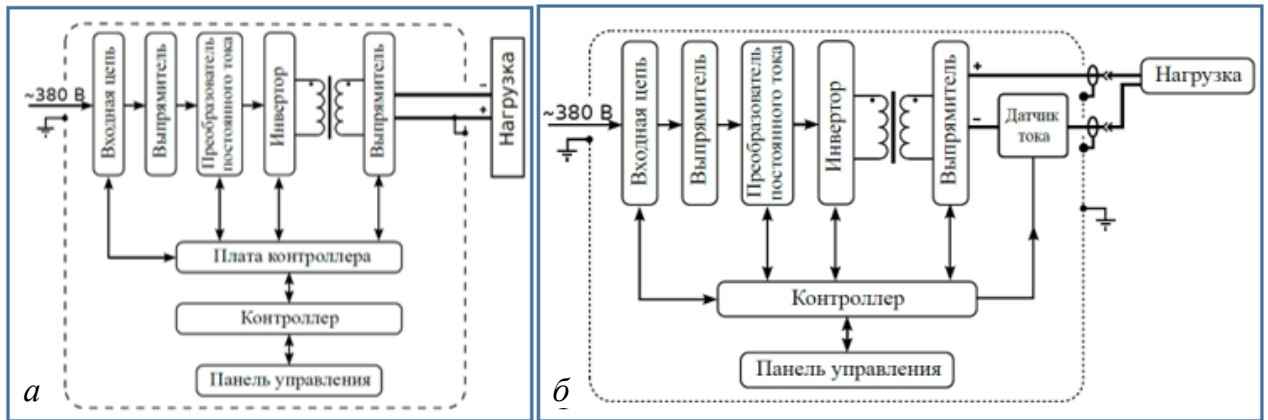


Рисунок 2.10 – Структурные схемы блоков APEL-HV-6DC-20K-1N (a) и APEL-HV-3DC-2000-ISO25K (б)

Внешний вид блоков представлен на рисунке 2.11.

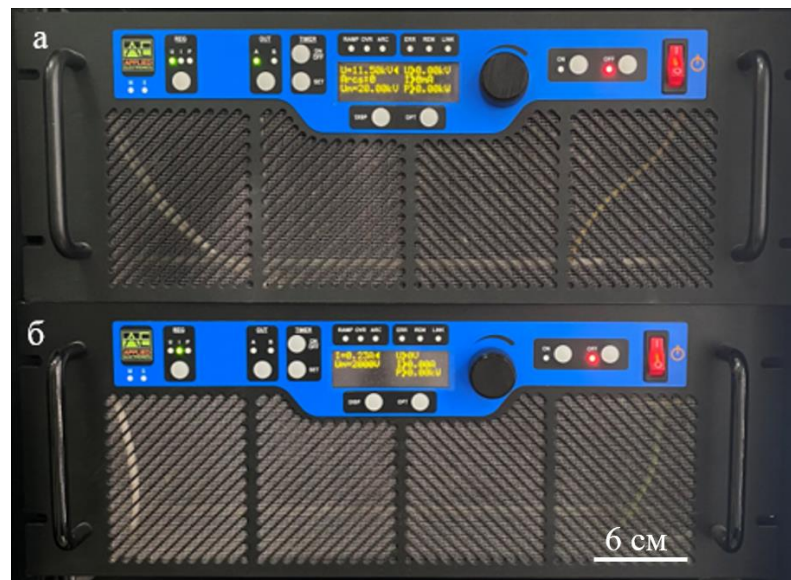


Рисунок 2.11 – Внешний вид блоков APEL-HV-6DC-20K-1N (a) и APEL-HV-3DC-2000-ISO25K (б)

Электропитание источников осуществляется от трехфазной сети переменного тока напряжением 3х380 В, 50/60 Гц. Основные технические характеристики источников питания представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Технические параметры источников питания APEL-HV-6DC-20K-1N и APEL-HV-3DC-2000-ISO25K

Параметр	Значение (APEL-HV-3DC-2000-ISO25K)	Значение (APEL-HV-6DC-20K-1N)
Входное напряжение	3х380 В, 50/60 Гц	3х380 В, 50/60 Гц
Максимальная потребляемая мощность	3,5 кВт	9 кВт
Диапазон регулирования выходного напряжения	50–2000 В, с шагом 1 В	0,1–20 кВ, с шагом 0,01 кВ
Диапазон регулирования выходного тока	0,10–3,00 А, с шагом 0,01 А	5–400 мА, с шагом 1 мА
Диапазон регулирования выходной мощности	0,10–3,00 кВт, с шагом 0,01 кВт	0,10–8,00 кВт, с шагом 0,01 кВт
Тип выходного напряжения	Постоянное	Постоянное
Режим стабилизации	Напряжение, ток, мощность	Напряжение, ток, мощность
Отклонение стабилизируемого параметра	Не более 5 %	Не более 3 %
Время реакции на дуговой пробой	3 мкс	3 мкс

2.2 Диагностическое оборудование

Диагностика керамических паров при испарении диэлектрической мишени в форвакуумной области давлений электронным пучком является важным аспектом, влияющим на процесс формирования покрытий. Уникальной чертой форвакуумных плазменных источников электронов при транспортировке электронного пучка в объеме вакуумной камеры является генерация плотной пучковой плазмы концентрацией до 10^{11} см^{-3} [84]. Формируемый электронный пучок выступает в качестве действенного инструмента для модификации поверхности электрически непроводящих материалов [85, 86], а генерируемая им плазма необходима для инициирования плазмохимических реакций [87]. Кроме ассистирования и инициирования каких-либо процессов в плазме, генерируемые ионы используются непосредственно и для модификации поверхности [88]. При сообщении отрицательного потенциала на подложку ионы пучковой плазмы ускоряются в слое катодного падения и бомбардируют мишень. Изменяя величину отрицательного потенциала, можно управлять энергией ионов, а следовательно, осуществлять процессы активации, очистки или распыления обрабатываемой поверхности. Соответственно, при формировании покрытий или других видов модификации поверхности изделий немаловажным являются данные об ионном составе пучковой плазмы. Именно для реализации этих задач было необходимо использовать новое и модернизировать уже имеющееся диагностическое оборудование.

2.2.1 Модернизированный квадрупольный масс-анализатор

Для исследования масс-зарядового состава пучковой плазмы использовался модернизированный квадрупольный масс-спектрометр RGA 300 (Residual Gas Analyzer, Stanford Research Systems, Саннивейл, Калифорния, США). Такой анализатор является коммерчески доступным устройством и широко используется в качестве анализатора остаточных газов. Траектории ионов в полях квадрупольного анализатора являются колебательными, поля удерживают ионы в рабочем объеме в течение довольно длительного времени, что значительно снижает вес и габариты

устройства и обеспечивает его высокое разрешение [89]. Основная функция этого устройства – анализ газов. Помимо этого, квадрупольный масс-спектрометр можно использовать для прямого измерения массового/зарядового состава ионов в различных плазмах [90, 91].

Для корректной работы анализатора в условиях форвакуумного диапазона давлений его ионизационная часть была заменена на двухэлектродную ионно-оптическую систему для извлечения ионов из пучковой плазмы [92]. Электроды были изготовлены из нержавеющей стали для более высокой термостойкости прибора. Конструкция и внешний вид прибора показан на рисунке 2.12.



Рисунок 2.12 – Модернизированный квадрупольный масс-анализатор RGA-300

При испарении керамической мишени пары керамики распространяются частично вдоль нормали пучка, и, как следствие, не все ионы попадают на вход анализатора. Для усиления сигнала и направления ионного потока испаряемой мишени при малой плотности мощности пучка в область генерации ионов были внесены изменения в технологию применения масс-анализатора RGA-300. Во время испарения керамики тигель и мишень были размещены на коллекторе электронного пучка. Коллектор выполнен в виде массивного диска из нержавеющей стали толщиной 10 мм и диаметром 200 мм. На диске располагался цилиндрический экран диаметром 130 мм электрически соединенный с диском. В экране сделано технологическое отверстие для ввода входной апертуры спектрометра. Коллектор был электрически изолирован от заземленных стенок вакуумной камеры и других

электрических частей установки и на него подавался положительный потенциал относительно земли величиной 50 В. Схема представлена на рисунке 2.13.

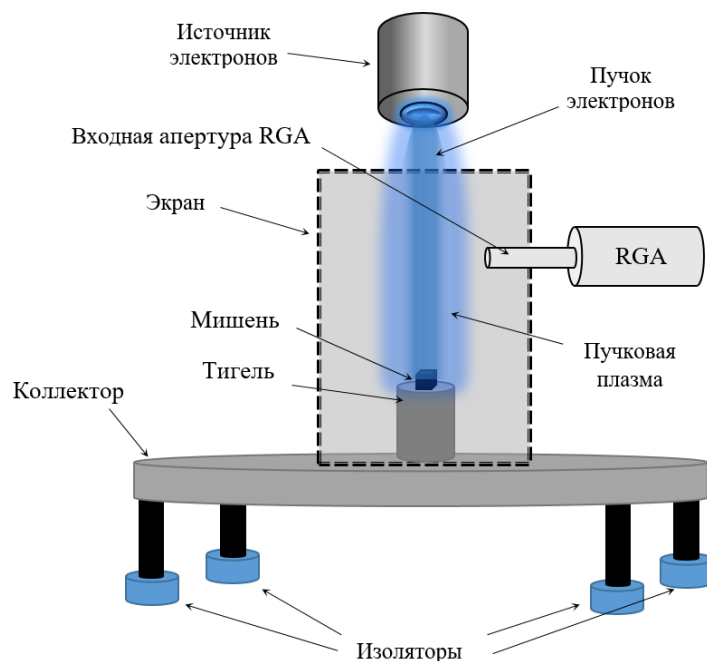


Рисунок 2.13 – Схема для увеличения потока ионов на вход RGA-300

Результаты измерения ионов испаряемой мишени представлены на рисунке 2.14.

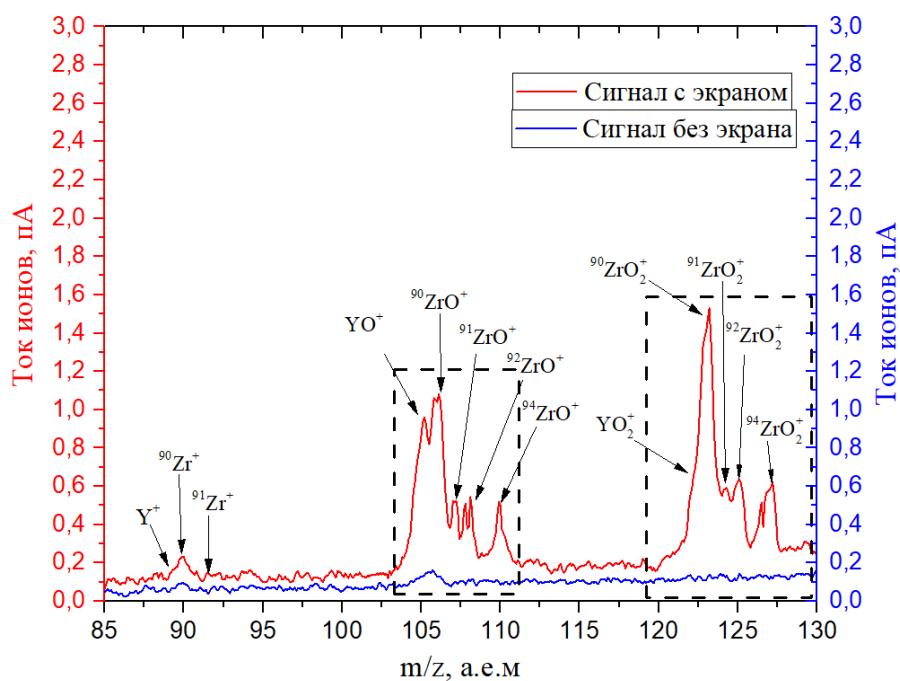


Рисунок 2.14 – Спектры ионов испаряемой мишени

Из графиков видно, что при добавлении экрана появляются дополнительные изотопы оксидов и диоксидов циркония и иттрия, а также амплитуда сигнала возрастает в несколько раз.

2.2.2 Конденсационный зонд с поперечным магнитным полем

Для измерения степени ионизации керамических паров, генерируемых путем испарения YSZ-мишени электронным пучком, и вклада ионной и атомарной составляющих в покрытие был разработан и собран прибор – конденсационный зонд с поперечным магнитным полем.

Зонд включает в себя входное отверстие, четыре плоских постоянных магнита на основе сплава неодима, железа и бора $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с размерами $20 \times 10 \times 3$ мм, закрепленных на внутренней стенке магнитопровода ровно по его середине, для экранировки рассеянного магнитного поля вне зонда, приводящего к отклонению электронного пучка и возмущению пучковой плазмы, магнитопровод выполнен из магнитной стали. В состав зонда также входит труба дрейфа, выполненная из немагнитной нержавеющей стали. За областью дрейфа размещается приемная подложка, экранированная от объема вакуумной камеры латунным кожухом. В конструкции зонда предусмотрена быстрая замена подложки без разбора основных элементов магнитного фильтра. Снаружи установлен термоэкран, сделанный из фольги на основе тугоплавкого металла, который располагается перед входным отверстием зонда, он предназначен для экранирования от теплового излучения, создаваемого пучком и воздействующего на магниты. Термоэкран толщиной 0,5 мм находился на расстоянии 2 мм от входного отверстия. Внешний диаметр термоэкрана равен внешнему диаметру лицевой части зонда [93, 94]. Внешний вид зонда представлен на рисунке 2.15.

Результаты моделирования магнитных силовых линий показаны на рисунке 2.16.

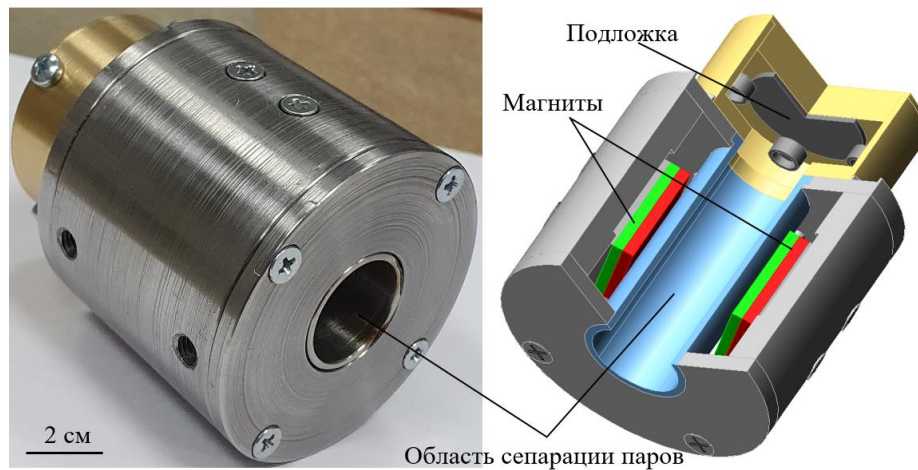


Рисунок 2.15 – Конденсационный зонд с поперечным магнитным полем

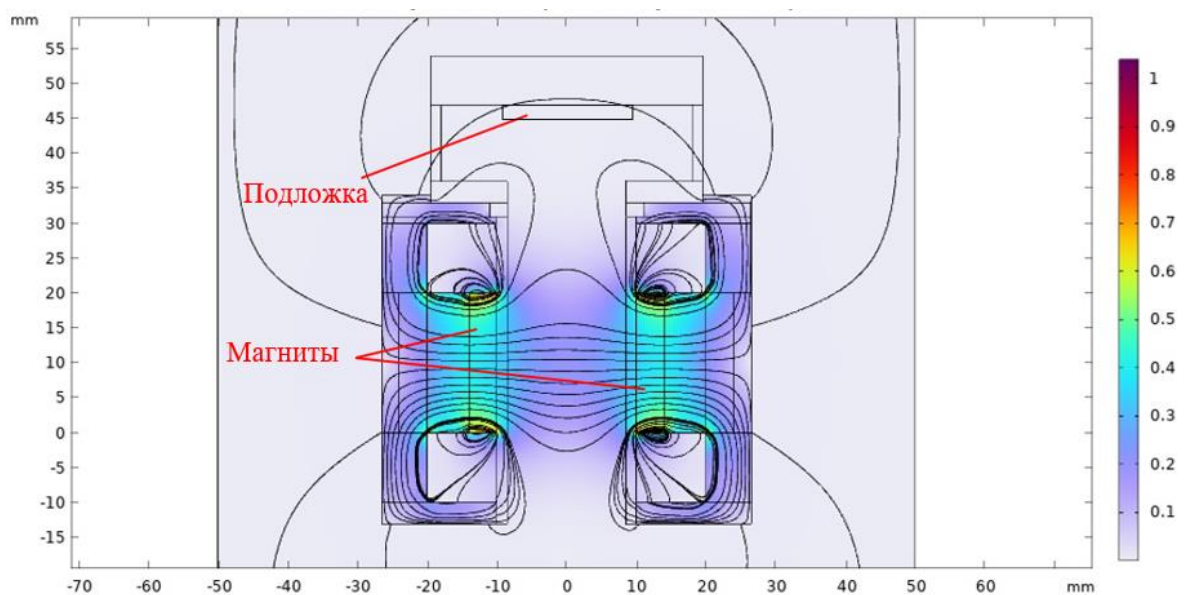


Рисунок 2.16 – Вид магнитных силовых линий конденсационного зонда с магнитным полем

Принцип действия конденсационного зонда с магнитным полем заключается в следующем. Пары испаряемого электронным пучком материала твердотельной металлической или диэлектрической мишени попадают в область транспортировки и сепарации зонда. В этой области под действием поперечного магнитного поля электронная составляющая плазмы намагничивается. Плазма с намагниченными электронами, двигаясь вдоль силовой линии магнитного поля, осаждается на стенки внутри зонда. Поток нейтральных частиц испаряемого материала мишени, не подверженный влиянию магнитного поля, достигает подложки, формируя на ее поверхности покрытие. Подложка предварительно взвешивается на высокоточных весах. По приращению массы ΔM подложки определяется количество осажденного

на нее материала испаряемой мишени за счет нейтральной составляющей потока испаряемого материала.

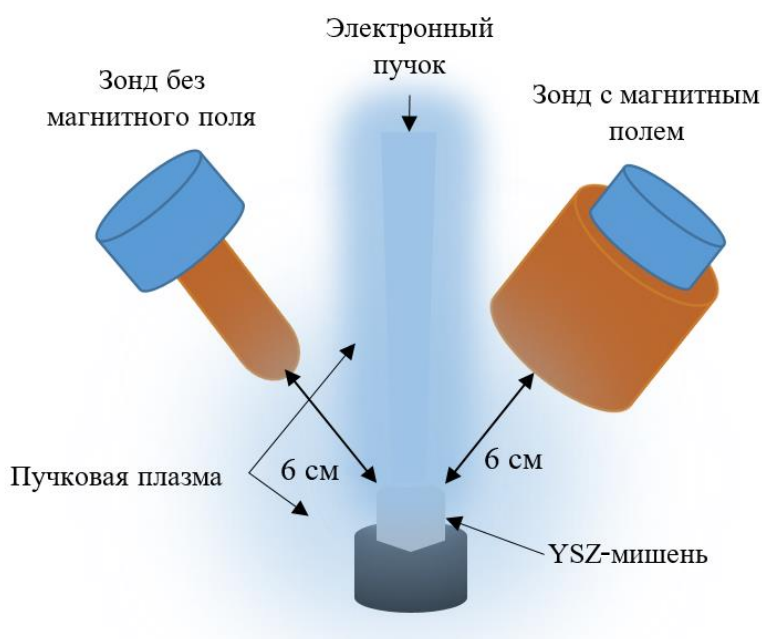


Рисунок 2.17 – Принцип действия

Таким образом, конденсационный зонд с магнитным полем позволяет выделить из всего потока испаряемого вещества только нейтральную его составляющую, а взвешивание осажденного слоя и использование инертных газов в качестве рабочих позволяет исключить газовый компонент из общего потока нейтралов.

Для вычисления вклада ионов (α_i) и атомов (α_a) в получаемое покрытие использовались формулы

$$\alpha_i = \frac{\Delta M_{\Sigma} - \Delta M_a}{\Delta M_{\Sigma}}; \quad (2.1)$$

$$\alpha_a = \frac{\Delta M_{\Sigma} - \Delta M_i}{\Delta M_{\Sigma}}. \quad (2.2)$$

Из полученных значений можно оценить относительное содержание в плазме атомов β_a и ионов β_i керамической мишени:

$$\begin{cases} \beta_a = \frac{1}{1+A}; \\ \beta_i = \frac{A}{1+A}; \\ A = 0,7 \frac{\alpha_i}{\alpha_a} \sqrt{\frac{T_a}{T_e}}, \end{cases} \quad (2.3)$$

где T_a – температура нейтралов керамической YSZ-мишени; T_e – температура электронов.

2.2.3 Оборудование для диагностики покрытий

Для подготовки образцов и исследования свойств покрытий, полученных электронно-лучевым методом в форвакуумной области давлений, использовалось современное аналитическое оборудование Томского материаловедческого центра коллективного доступа, Томского политехнического университета, Института физики и прочности материалов СО РАН, Института сильноточной электроники СО РАН, Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники.

Для подготовки образцов использовалась шлифовально-полировальная машина МР-1С (Китай) с диаметром рабочего диска 230 мм и скоростью вращения до 1000 об/мин. При шлифовке на оборудовании применялись абразивные круги с разной зернистостью для получения необходимой шероховатости на поверхности образца.

Для исследования элементного состава и морфологии покрытия использовалась система с электронным и сфокусированным ионными пучками Quanta 200 3D (Нидерланды) с режимом низкого вакуума, что позволяло получать более качественное изображение структуры и морфологии непроводящих покрытий.

Для определения шероховатости применялся контактный профилометр Модели 130 (Россия).

Исследования параметров адгезионной прочности проводили на настольной системе измерительного царапания Макро скретч-тестер Revetest RST (США).

Испытания проводили при постепенном увеличении нагрузки (рисунок 2.18). В качестве индентора использовался алмазный наконечник Роквелла. Данные критической нагрузки фиксировались с высокой точностью с помощью акустического датчика, а также с помощью сканирующего электронного микроскопа. Значение критической нагрузки использовали для определения адгезионной прочности в системе «покрытие–подложка» путем измерения прикладываемой нормальной нагрузки, глубины проникновения индентора, акустической эмиссии и коэффициента трения. Расчет коэффициента трения производился по формуле

$$\mu = \frac{F_t}{F_n}, \quad (2.4)$$

где F_n – приложенная нагрузка; F_t – сила трения.



Рисунок 2.18 – Схема контроля адгезионной прочности покрытия методом скретч-тестирования (царапания)

Микротвердость и модуль упругости измерялись путем вдавливания алмазной пирамидки на твердомере ПМТ-3 (Россия) с использованием тестера микротвердости Виккерса.

Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Япония) на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

2.3 Выводы к разделу

Для исследования процессов испарения керамической YSZ-мишени и формирования теплозащитных покрытий в форвакуумной области давлений осуществлена модернизация имеющегося аналитического и экспериментального оборудования и создано новое.

1. Для отработки технологии формирования теплозащитных покрытий и исследования процессов интенсивного испарения керамической мишени в форвакуумной области давлений была модернизирована ранее созданная экспериментальная установка. Добавление трубы дрейфы позволило увеличить расстояние от области генерации электронов до области испарения керамики, тем самым значительно снизить вероятность пробоя ускоряющего промежутка и повысить стабильность работы электронного источника.

2. Использование напуска газа в полый катод источника позволило повысить стабильность работы источника при испарении керамической мишени за счет снижения напряжения горения разряда при токе разряда более 1 А. При испарении твердотельной мишени в среде активных газов напуск в катод буферного газа гелия позволил на порядок снизить количество пробоев и минимизировать вероятность образования непроводящей пленки на электродах источника.

3. Для более детального изучения масс-зарядового состава пучковой плазмы, содержащей в себе ионы рабочего газа и материала мишени, представлено решение, усиливающее поток ионов на вход квадрупольного масс-анализатора остаточной атмосферы RGA-300. Это позволило увидеть дополнительные изотопы оксидов и диоксидов циркония и иттрия, а также увеличить уровень сигнала в несколько раз.

4. Разработан прибор, позволяющий оценить вклад ионов и атомов в покрытия при испарении твердотельной мишени электронным пучком в форвакуумной области давлений.

5. Для изучения свойств покрытий применялся широкий спектр современного, аналитического оборудования центров коллективного пользования научно-образовательного комплекса г. Томска.

3 ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ ИСТОЧНИКА ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОМ СИНТЕЗЕ YSZ-ПОКРЫТИЙ

В настоящем разделе диссертации представлены результаты исследований по влиянию процесса испарения твердотельной керамической мишени на функционирование форвакуумного источника электронов. Проведены измерения масс-зарядового состава пучковой плазмы, образованной при испарении керамической мишени на основе диоксида циркония. Сделаны оценки ионизации керамических паров мишени и показан вклад ионов в формируемые покрытия с помощью конденсационного зонда с поперечным магнитным полем без учета газовой составляющей. Результаты, представленные в разделе, опубликованы в [95–98].

3.1 Влияние процесса электронно-лучевого испарения керамической мишени на функционирование источника электронов

При интенсивном испарении керамической YSZ-мишени электронным пучком в форвакуумной области давлений пары керамической мишени осаждаются на электроды разрядной и ускорительной системы источника электронов, что неизбежно приводит к нарушению электрической прочности ускоряющего промежутка, и, как следствие, к нерабочему режиму самого источника электронов (рисунок 3.1).

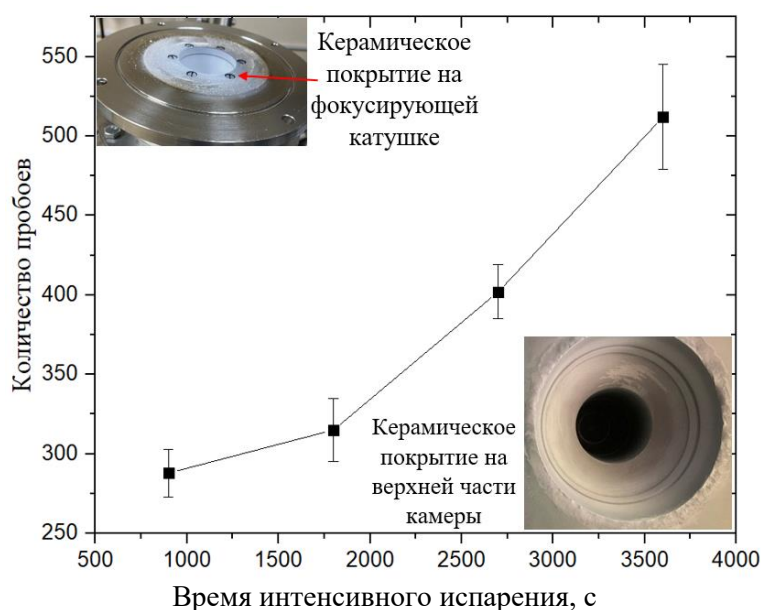


Рисунок 3.1 – Пробои в ускоряющем промежутке при интенсивном испарении YSZ-керамики

Известно [61], что в промышленных установках расстояние от области генерации электронов до мишени превышает несколько метров, таким образом предотвращая попадание керамических паров в область источника. Следовательно, для повышения стабильности функционирования источника было принято решение увеличить расстояние между областью генерации электронов и областью испарения мишени. Для этого между фокусирующей и отклоняющей катушками была установлена труба дрейфа, моделирование и описание которой представлено в разделе 2 (подраздел 2.1). Внутри трубы дрейфа размещался цилиндрический экран, выполненный из немагнитной нержавеющей стали, соразмерный с высотой трубы, диаметром 100 мм (рисунок 3.2). Экран выполнял роль свидетеля для определения глубины осаждения паров керамики при интенсивном испарении керамической мишени на основе диоксида циркония.

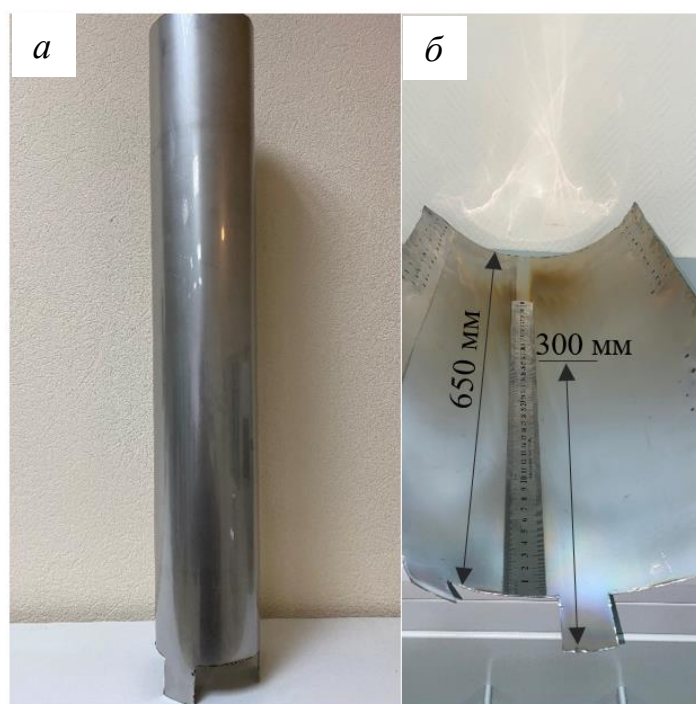


Рисунок 3.2 – Цилиндрический экран до испарения (а),
после испарения в разрезе (б)

Как видно, следы керамических паров достигают расстояния в 300–350 мм на внутренней части свидетеля (рисунок 3.2,б). Следовательно, используемые геометрические размеры трубы дрейфа предотвращают проникновение значимой части керамических паров в область электродов источника.

При увеличении расстояния между областью генерации пучка и областью испарения керамической мишени возникают потери энергии электронного пучка вследствие рассеяния электронов на молекулах газа, генерации пучковой плазмы, расфокусировки пучка. Таким образом, необходимо измерить, насколько процентов уменьшается мощность пучка при увеличении расстояния на ≈ 1 м. Для определения потерь мощность пучка и КПД источника при увеличении расстояния между разрядным промежутком и отклоняющей катушкой были выполнены калориметрические измерения, схема и фотография представлены на рисунке 3.3.

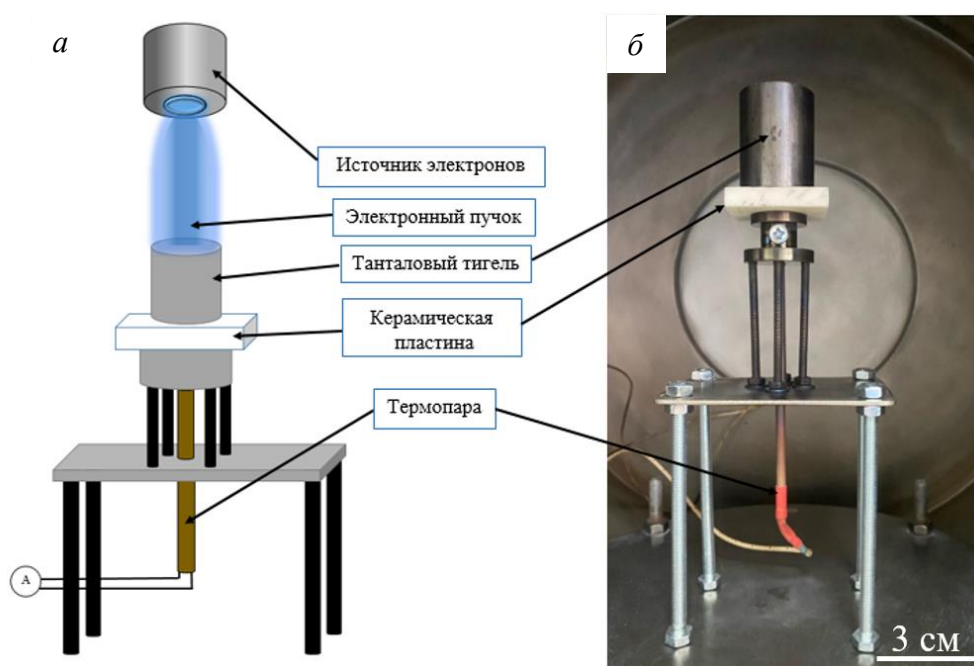


Рисунок 3.3 – Схема (а) и фотография (б) калориметрических измерений параметров пучка

В качестве прибора для измерения температуры нагрева использовалась предварительно откалиброванная термопара, подключенная к вольтметру, показывающему температуру (в градусах Цельсия). В качестве нагреваемого коллектора применялся полый танталовый тигель с отверстием, внутрь которого помещалась термопара. Тантал был выбран из-за его тугоплавкости; массивность тигля обеспечивала плотный контакт термопары. Кроме того, известна его удельная теплоемкость, которую необходимо учитывать при расчетах мощности, но так как теплоемкость тантала меняется с температурой, то было принято решение взять среднее значение за диапазон температур 20–700 °C (144,5 Дж/(кг·К)) [99].

По полученным результатам скорости нагрева выполнялось вычисление мощности пучка:

$$W = \frac{c \cdot m \cdot (T_2 - T_1)}{t}, \quad (3.1)$$

где W – вычисляемая калориметрическая мощность, Вт; c – удельная теплоёмкость тантала, Дж/(кг·К); m – масса тигля, 0,38 кг; T_1 и T_2 – начальная и конечная температура, К; t – время, потраченное на нагрев, с.

Для оценки влияния давления газа на параметры пучка в рабочей камере были выбраны значения 2; 3,5; 5 Па. В качестве рабочего газа использовался гелий. При этом ток разряда оставался постоянным во всех экспериментах и составлял 0,68 А, ускоряющее напряжение – 12,5 кВ. Используемые параметры соответствовали процессу испарения керамической мишени на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия.

На рисунке 3.4 представлен график изменения мощности пучка при разном давлении газа в вакуумной камере.

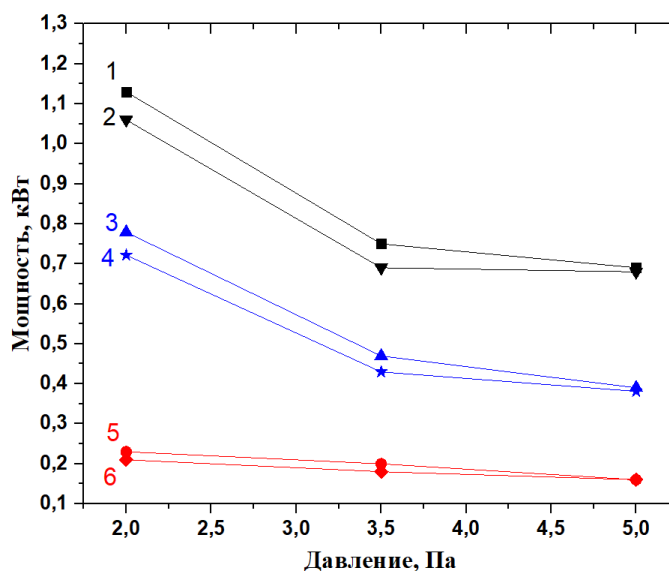


Рисунок 3.4 – Зависимость мощности пучка от рабочего давления в камере:

- 1 – мощность с блока ускоряющего напряжения (без трубы дрейфа);
- 2 – мощность с блока ускоряющего напряжения (с трубой дрейфа);
- 3 – мощность, измеренная калориметрическим методом (без трубы дрейфа);
- 4 – мощность, измеренная калориметрическим методом (с трубой дрейфа);
- 5 – мощность с блока разряда (без трубы дрейфа);
- 6 – мощность с блока разряда (с трубой дрейфа)

При увеличении давления мощность пучка снижается, предположительно, это связано с увеличением диаметра пучка за счет увеличения актов столкновения электронов пучка с частицами газа в объеме вакуумной камеры. При этом установка трубы дрейфа незначительно занижает мощность пучка при давлении в 2 Па, а при давлении 5 Па увеличение расстояния между коллектором и областью генерации электронов не приводит к уменьшению мощности пучка за счет воздействия магнитного поля трубы дрейфа на поток электронов.

Следующим шагом была проведена оценка влияния величины тока разряда на мощность пучка (рисунок 3.5). В качестве рабочих значений был выбран ток разряда 1,88; 1,23; 0,68 А. Рабочий газ – гелий (He) при давлении 3,5 Па. Ускоряющее напряжение составляло 12,5 кВ.

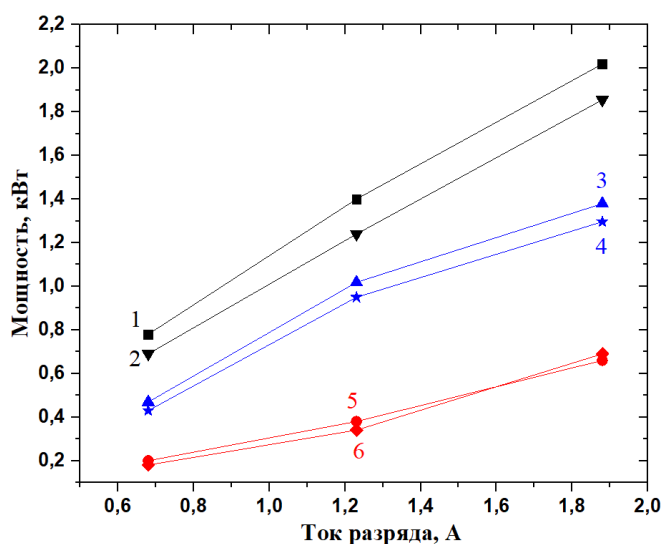


Рисунок 3.5 – Зависимость мощности пучка от тока разряда:

- 1 – мощность с блока ускоряющего напряжения (без трубы дрейфа);
- 2 – мощность с блока ускоряющего напряжения (с трубой дрейфа);
- 3 – мощность, измеренная калориметрическим методом (без трубы дрейфа);
- 4 – мощность, измеренная калориметрическим методом (с трубой дрейфа);
- 5 – мощность с блока разряда (без трубы дрейфа);
- 6 – мощность с блока разряда (с трубой дрейфа)

С увеличением тока разряда в источнике электронов от ~0,7 до 1,9 А абсолютные значения мощности и тока пучка растут в широких пределах (в 2–3 раза) независимо от наличия трубы дрейфа.

Для исследования влияния ускоряющего напряжения на мощность (рисунок 3.6) были выбраны значения 6; 9; 12,5; 15 кВ при токе разряда 1,23 А и давлении 3,5 Па.

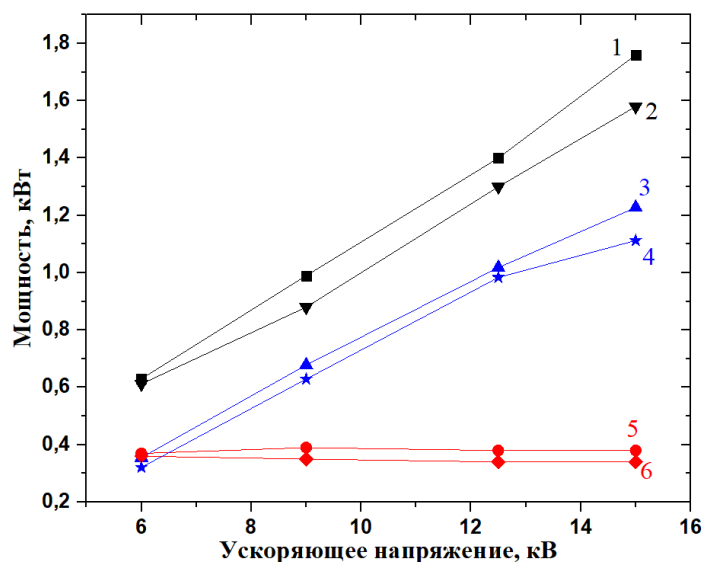


Рисунок 3.6 – Графики изменения мощности пучка в зависимости от ускоряющего напряжения: 1 – мощность с блока ускоряющего напряжения (без трубы дрейфа);
 2 – мощность с блока ускоряющего напряжения (с трубой дрейфа);
 3 – мощность, измеренная калориметрическим методом (без трубы дрейфа);
 4 – мощность, измеренная калориметрическим методом (с трубой дрейфа);
 5 – мощность с блока разряда (без трубы дрейфа);
 6 – мощность с блока разряда (с трубой дрейфа)

Из полученных зависимостей видно, что мощность пучка с трубой дрейфа немного ниже (на 0,03–0,1 кВт), чем без трубы дрейфа. При этом наибольшая разница зафиксирована при более высоких ускоряющих напряжениях. Это позволяет утверждать, что рассеяние пучка на молекулах газа при увеличении расстояния между областью генерации электронов и областью испарения мишени нивелируется фокусировкой электронов пучка продольным магнитным полем.

Полученные калориметрические измерения мощности пучка были учтены при проектировании промышленных образцов форвакуумных источников электронов. На рисунке 3.7 представлена фокусирующая система, состоящая из трубы дрейфа с продольным магнитным полем и катушки отклонения.



Рисунок 3.7 – Совмещенная фокусирующая катушка и труба дрейфа

Такие источники установлены на вакуумной камере объемом 1 м^3 , описание которой представлено в подразделе 2.1.

На основе анализа калориметрических измерений был сделан вывод, что использование дополнительной трубы дрейфа приводит к умеренному спаду мощности пучка на испаряемой мишени, но несмотря на потери в дополнительной трубе дрейфа, значения мощности и тока пучка остаются достаточно высокими для нагрева, испарения YSZ-керамики и осаждения из нее покрытий.

3.2 Масс-зарядовый состав ионов пучковой плазмы при испарении электронным пучком керамической мишени

При транспортировке килоэлектронвольтных электронных пучков сквозь газовую атмосферу в форвакуумном диапазоне давлений $1\text{--}100 \text{ Па}$ генерируется плотная пучковая плазма с температурой электронов в несколько электронвольт, обладающая рядом уникальных параметров и свойств. Высокая эффективность диссоциации молекул и ионизация продуктов их распада в пучковой плазме, а также установившийся положительный относительно заземленных стенок вакуумной камеры потенциал плазмы делают такую плазму привлекательной для использования в технологиях формирования покрытий.

Ионный состав пучковой плазмы в процессе электронно-лучевого испарения оказывает влияние на процесс формирования и параметры такого рода покрытий, поскольку подачей отрицательного либо знакопеременного смещения на подложку можно управлять свойствами получаемых покрытий. Именно поэтому критически

важны достоверные измерения масс-зарядового состава ионов в пучковой плазме [95].

Схема измерения масс-зарядового состава ионов пучковой плазмы представлена в подразделе 2.2. Во время разогрева керамической мишени, вплоть до температуры испарения, в спектрах регистрируются ионы остаточной атмосферы: ионы паров воды, углеводороды и ионы рабочего газа (гелий).

Типичный ионный спектр пучковой плазмы при минимальной мощности электронного пучка (при $U_a = 3$ кВ, $I_e = 23$ мА) и напуске в камеру исключительно гелия представлен на рисунке 3.8. В ионных спектрах процентное содержание каждого ионного компонента ω рассчитывалось как отношение ионного сигнала этого конкретного компонента к сумме сигналов всех других экспериментально обнаруженных ионных компонентов. В спектре регистрируются однозарядные ионы рабочего газа (гелий, He^+), паров воды (H_3O^+) и остаточной атмосферы из углерода C^+ , соединений углеводородов (CH_3^+ , C_2H_2^+ , C_2H_4^+ , C_3H_8^+ , $\text{C}_4\text{H}_{10}^+$) и азота (NO_2^+) [96].

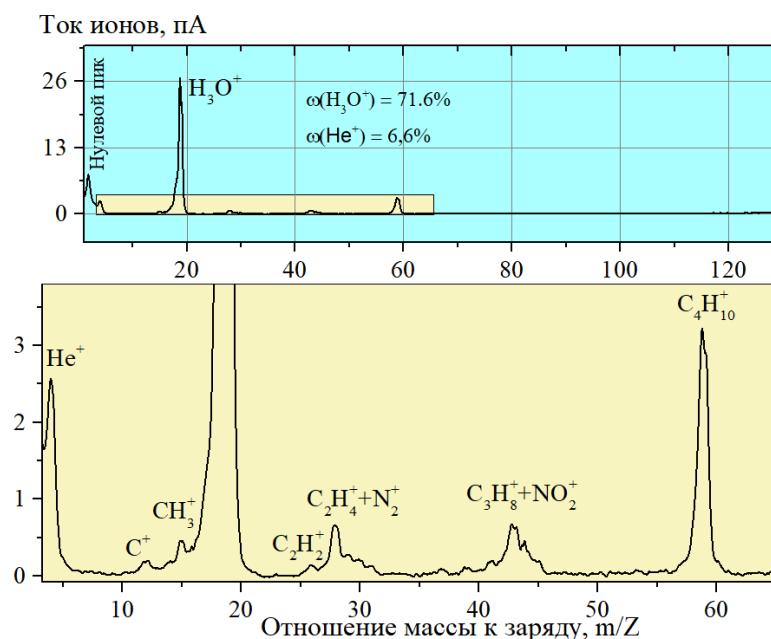


Рисунок 3.8 – Спектр ионов пучковой плазмы до испарения YSZ-мишени

На начальной стадии испарения керамической мишени, сопровождающейся появлением небольшой ванны расплава на поверхности керамической мишени (при $U_a = 11$ кВ, $I_e = 50$ мА), в спектре (рисунок 3.9) начинают появляться пики, соответствующие ионам единственного изотопа иттрия $^{89}\text{Y}^+$ и ионам пяти стабильных

изотопов циркония ($^{90}\text{Zr}^+$, $^{91}\text{Zr}^+$, $^{92}\text{Zr}^+$, $^{94}\text{Zr}^+$ и $^{96}\text{Zr}^+$, $m/Z = 89\text{--}96$ а.е.м.), а также ионам оксидов ($m/Z = 105\text{--}112$ а.е.м.) и диоксидов ($m/Z = 121\text{--}128$ а.е.м.) этих элементов.

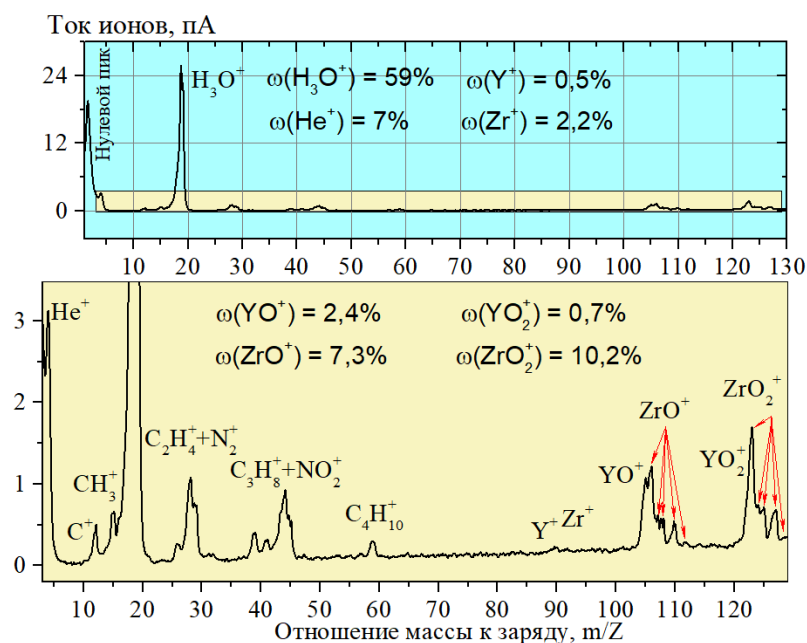


Рисунок 3.9 – Спектр ионов пучковой плазмы в начале испарения YSZ-мишени в атмосфере гелия

При последующем увеличении мощности пучка электронов происходит интенсивное испарение материала мишени, сопровождающееся увеличением видимой площади ванны расплава, интенсивности свечения фрагмента керамики, а также ростом амплитуд ионов компонентов мишени (рисунок 3.10).

С увеличением интенсивности испарения доля ω ионов воды в плазме снижается с 71,6 до 25 % как за счет более эффективной десорбции и откачки паров воды, так и за счет появления и роста пиков материала мишени. Как следует из рисунка 3.10, ионы материала мишени образуют две характерные группы пиков с высокими амплитудами – оксидов и диоксидов, ионы же иттрия Y^+ и изотопов циркония Zr^+ , как правило, слабо различимы на общем фоне. Среди всех обнаруженных изотопов циркония максимальные амплитуды соответствуют соединениям, содержащим изотоп $^{90}\text{Zr}^+$, являющейся наиболее распространенным в природе с долей в 51,45 % среди его остальных изотопов [100]. Здесь и далее, если не указано иное, будем считать, что для циркония амплитуды сигналов Zr^+ , ZrO^+ и ZrO_2^+ представляют собой сумму соответствующих сигналов всех его обнаруженных в спектре изотопов.

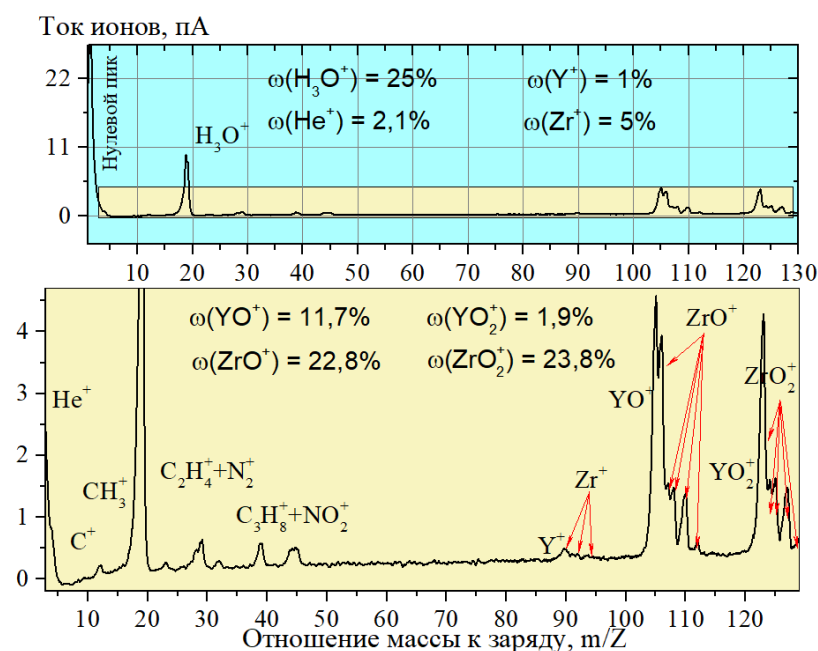


Рисунок 3.10 – Спектр ионов пучковой плазмы при интенсивном испарении керамической мишени в гелии

Для установления влияния рода рабочего газа на ионный состав пучковой плазмы в качестве плазмообразующего газа использовалась также рабочая смесь гелия с аргоном либо гелия с кислородом. При использовании рабочей смеси гелий подавался через катод электронного источника до установления давления в вакуумной камере 3,9 Па, затем непосредственно в вакуумную камеру напускался аргон или кислород до давления 5,7 Па. Выбор аргона и кислорода обеспечивал существенное отличие в массе газа (в случае аргона) и его химической активности (в случае кислорода), гелий напускался для повышения стабильности разрядных и эмиссионных характеристик плазменного источника в условиях испарения керамики.

На рисунке 3.11 представлены спектры ионов при использовании смеси плазмообразующего газа гелия и аргона во время интенсивного испарения керамической мишени. Давление гелия $p_{\text{He}} = 3,9$ Па, давление смеси $p_{\text{Ar+He}} = 5,7$ Па.

Аналогично спектрам, где в качестве рабочего газа использовался только гелий, амплитуда ионов аргона Ar^+ не превышает амплитуду ионов паров воды. Этот факт объясняется большей концентрацией молекул воды в камере, поскольку сечения ионизации энергичным электронным пучком (10 кэВ) для воды ($\sim 1 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ [101]) и аргона ($\sim 1,4 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ [102]) сравнимы друг с другом. При интенсивном испарении амплитуды пиков ионов материала мишени превышают пики ионов гелия и аргона, а доля ионов воды падает. Как и в случае интенсивного

испарения мишени в гелии, сигналы ионов оксидов материала мишени YO^+ , ZrO^+ превышают соответствующие амплитуды их диоксидов YO_2^+ , ZrO_2^+ .

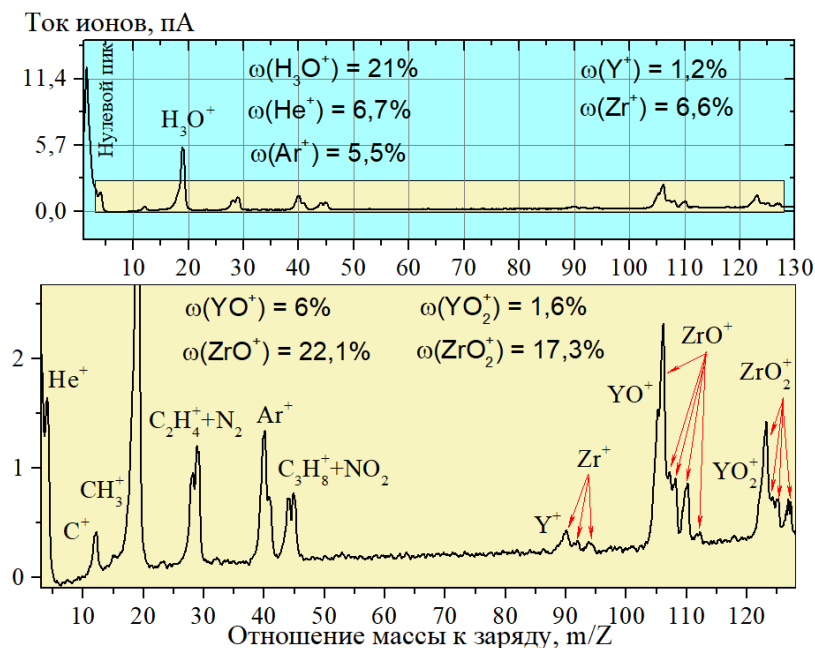


Рисунок 3.11 – Спектр ионов пучковой плазмы рабочей смеси гелия и аргона при испарении керамической мишени

Таким образом, частичная замена гелия аргоном не приводит к существенному изменению ионного спектра, за исключением появления в спектре пика, соответствующего иону Ar^+ .

На рисунке 3.12 представлены спектры ионов пучковой плазмы, генерируемой в смеси гелия и кислорода во время интенсивного испарения мишени. Давление гелия $p_{\text{He}} = 3,92$ Па, давление смеси $p_{\text{Ar}+\text{O}_2} = 5,7$ Па.

Видно, что добавка кислорода существенным образом трансформирует ионный спектр. В спектре появляется небольшой пик атомарного кислорода O^+ , возможно, вследствие частичной электронно-лучевой диссоциации молекул напускаемого в камеру кислорода. Однако при интенсивном испарении материала мишени доля ионов молекулярного кислорода невелика (9 %), а доля ионов воды, наоборот, возрастает с 21 (см. рисунок 3.12) до 41 %. Одновременно с падением содержания ионов молекулярного кислорода заметно превышение амплитуд пиков диоксидов иттрия и циркония над их оксидами. Это может свидетельствовать о

дополнительном окислении испаренных компонентов мишени напускаемым кислородом в плазме.

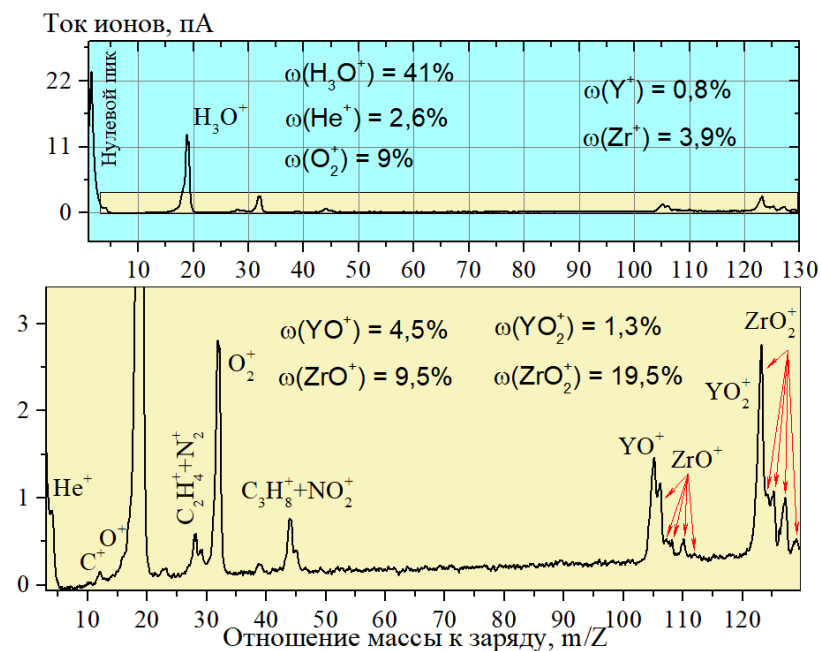


Рисунок 3.12 – Спектр ионов пучковой плазмы в смеси гелия и кислорода при интенсивном испарении керамической мишени

При добавлении инертных газов в вакуумную камеру доминирование процессов диссоциации или окисления определяется парциальным давлением кислорода и давлением паров материала мишени [103]. На начальном этапе испарения при низкой мощности пучка давление паров материала мишени ниже парциального давления кислорода, что вызывает доминирование процессов окисления и, следовательно, ионов диоксидов материала мишени. С увеличением скорости испарения давление паров возрастает, что приводит к доминированию процессов диссоциации ионов оксидов. Однако при добавлении химически активного кислорода в камеру суммарное парциальное давление кислорода увеличивается, препятствуя преобладанию диссоциации и обеспечивая доминирование ионов диоксидов в спектрах, независимо от мощности электронного пучка.

Известно [104], что после осаждения YSZ-покрытий электронно-лучевым методом из паровой фазы в высоком вакууме производят дальнейший отжиг образцов в течение нескольких часов при температуре 700 °С в печи в воздушной атмосфере. Данную технологическую операцию производят для восстановления потерянного во время осаждения кислорода и цвета поверхности

керамического покрытия. Поэтому с точки зрения осаждения покрытий использование смеси гелия и кислорода в качестве плазмообразующего газа выглядит весьма перспективно, поскольку поверхность покрытий подвержена дополнительному окислению непосредственно во время осаждения. В результате не требуется дополнительная операция по отжигу образцов, что является преимуществом использования форвакуумного источника электронов для синтеза таких покрытий.

При повышенных форвакуумных давлениях рабочего газа длины свободного пробега ионов и нейтралов много меньше характерных размеров вакуумной камеры, поэтому концентрация и температура этих компонентов плазмы может существенно изменяться вдоль пучка или на удалении от него. На рисунке 3.13 представлены зависимости тока ионов основных изотопов материала мишени, их оксидов и диоксидов от радиального расстояния от мишени на различной высоте от нее.

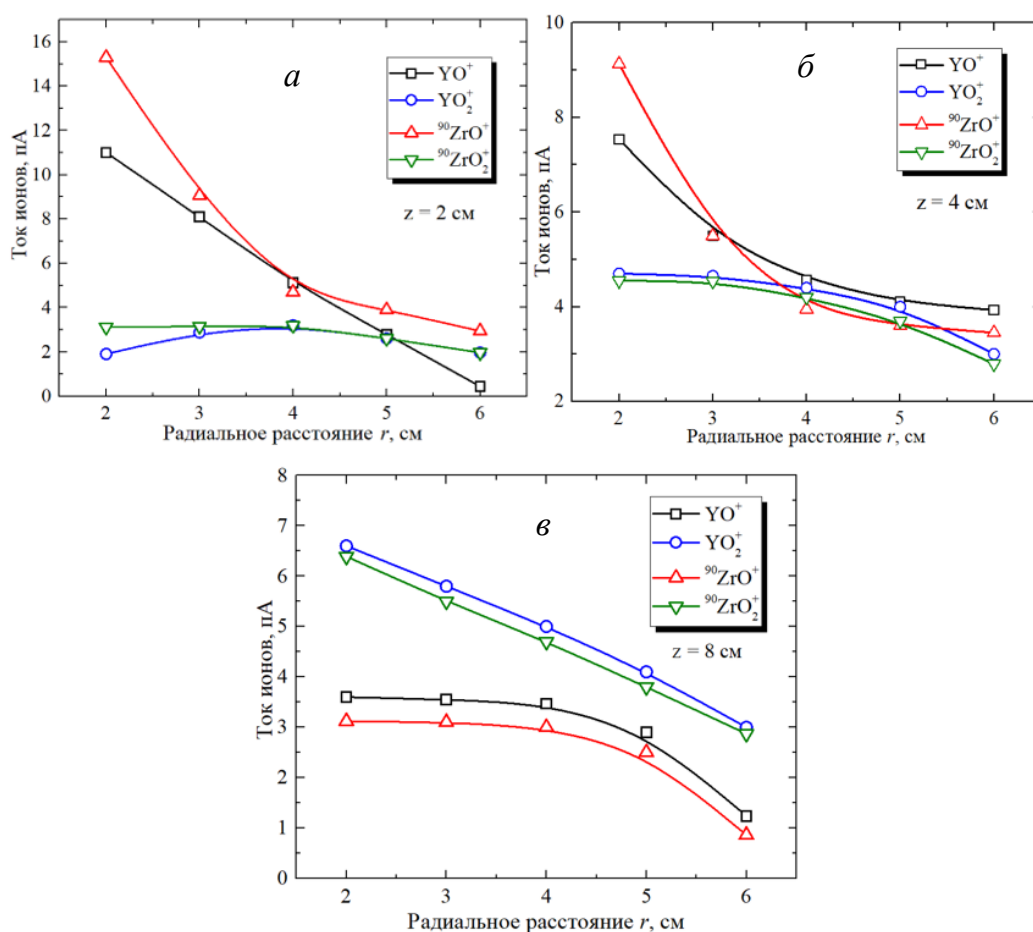


Рисунок 3.13 – Зависимости тока ионов основных изотопов материала мишени, их оксидов и диоксидов от радиальной координаты r при высоте $z = 2$ см (*a*), 4 см (*б*) и 8 см (*в*) от мишени

Полученные зависимости показывают, что амплитуды сигналов всех рассмотренных компонентов плазмы уменьшаются с удалением места отбора ионов (входной апертуры масс-спектрометра) от керамической мишени в радиальном направлении независимо от вертикальной координаты. Это обусловлено свободным расширением плазмы, рекомбинацией ионов, рассеянием на нейтральных атомах рабочего газа по мере удаления от оси главного источника пучковой плазмы (то есть электронного пучка).

На рисунке 3.14 представлены аналогичные зависимости тока ионов основных изотопов материала мишени, их оксидов и диоксидов от высоты над мишенью для различных радиальных координат. Из графиков видно, что ток ионов оксидов уменьшается с ростом высоты над мишенью для всех радиальных координат. Но ток ионов диоксидов, наоборот, растет с увеличением расстояния в вертикальном направлении z .

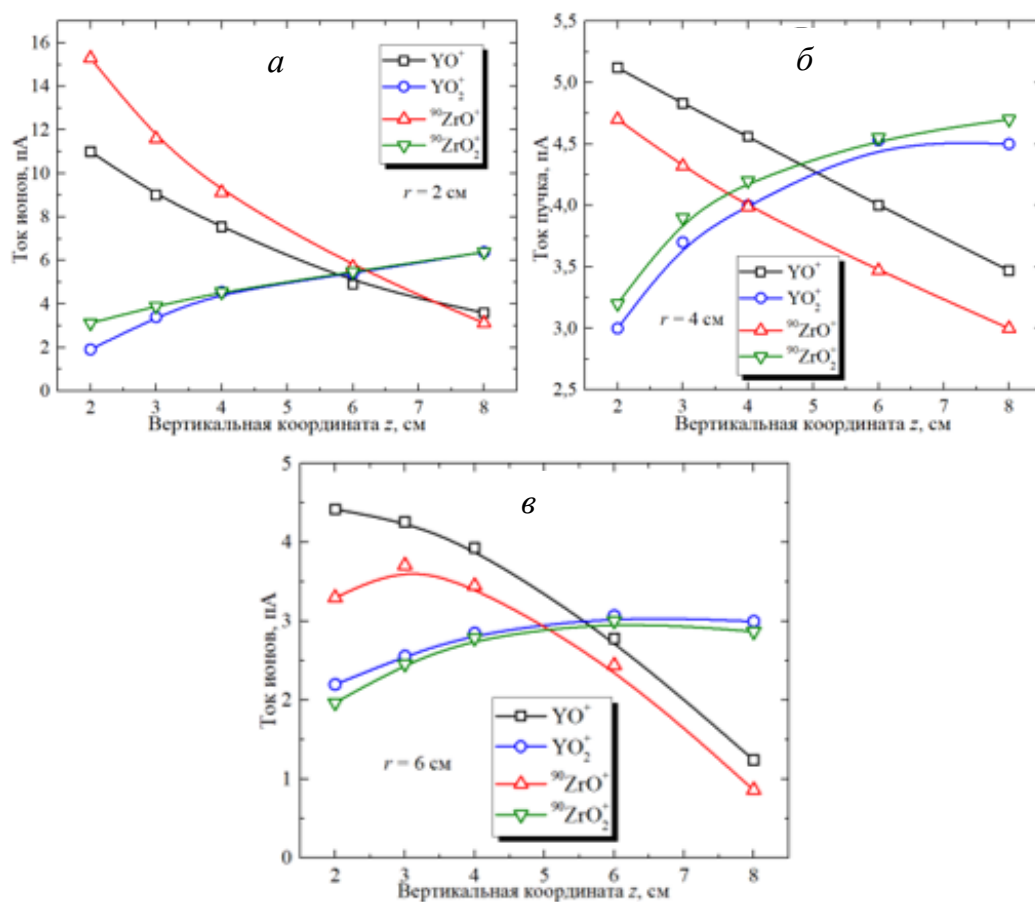


Рисунок 3.14 – Зависимости тока ионов основных изотопов материала мишени, их оксидов и диоксидов от вертикальной координаты z над мишенью для радиальных координат $r = 2$ см (*a*), 4 см (*б*) и 6 см (*в*)

Известно [103, 105], что монооксиды ZrO и YO существуют в газовой фазе при испарении твердотельных оксидов циркония и иттрия. Следовательно, источником ионов $^{90}ZrO^+$ и YO^+ в основном являются ионизованные пучком пары, выделяющиеся из непосредственно самой мишени, поэтому концентрации ионов $^{90}ZrO^+$ и YO^+ спадают по мере удаления от мишени вдоль любого из r, z направлений.

При испарении твердотельного оксида иттрия в состав паров входит только кислород и монооксид иттрия [105]. Значит, ионы диоксида иттрия YO_2^+ образуются непосредственно в плазме вследствие плазмохимической реакции между монооксидом иттрия и кислородом (поступившим в плазму из мишени либо уже имеющимся в камере). Аналогичный процесс, по-видимому, наблюдается и для ионов диоксида циркония – помимо известных в газовой фазе паров ZrO_2 [103, 106], значимая доля ионов ZrO_2^+ нарабатывается плазмохимической реакцией уже в плазме.

3.3 Результаты экспериментов по определению вклада ионной и атомарной составляющих паров в покрытие

Как показали масс-спектрометрические исследования, при испарении твердотельной мишени электронным пучком осуществляется эффективная ионизация паров материала мишени. При этом в области испарения мишени в пучковой плазме присутствуют именно ионы материала мишени. Параметры и свойства покрытий во многом определяются соотношением количества ионов и атомов материала, формирующего покрытие.

Для исследования вклада ионной и атомарной составляющих в покрытие предложен метод экспериментальной оценки соотношения ионного и атомного компонентов материала наносимого покрытия при его формировании с использованием конденсационных зондов, представленных в разделе 2 (подраздел 2.2).

Для верификации методики измерения степени ионизации плазмы и калибровки измерительного устройства были осуществлены измерения с использованием магнетронной распылительной системы (рисунок 3.15) APEL-MR-75I фирмы Applied electronics (Томск, Россия) с медной мишенью диаметром 75 мм,

поскольку известно, что степень ионизации металлического компонента плазмы планарной магнетронной разрядной системы не превышает 10 % [107].

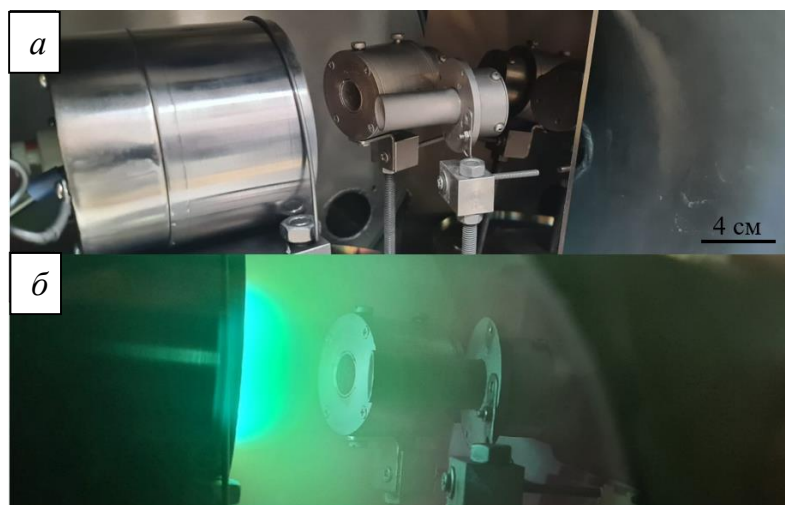


Рисунок 3.15 – Калибровка измерительных зондов на магнетронной распылительной системе: до (а) и во время испарения (б)

В результате установлено, что степень ионизации плазмы магнетронного разряда, функционирующего в непрерывном режиме, составляет 5 %, что хорошо согласуется с ранее опубликованными работами других авторов [108–110].

В процессе измерения степени ионизации паров материалов мишени, испаряемых электронным пучком, использовались различные материалы, значительно отличающиеся по массе и электропроводности. Данные материалы и степень ионизации их паров электронным пучком представлены на рисунке 3.16 [97].

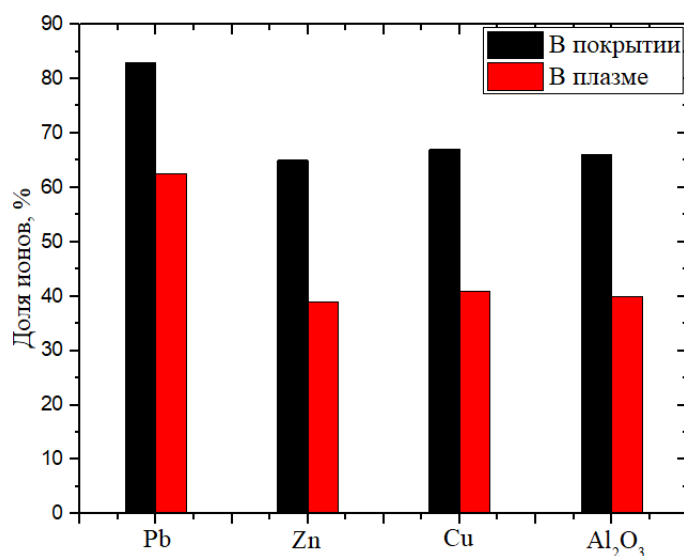


Рисунок 3.16 – Доля ионов в плазме и покрытии для различных материалов

Наибольший вклад в образование ионов при генерации пучковой плазмы вносят электроны пучка [111], поскольку энергия этих электронов много больше чем максимум сечения ионизации. Следовательно, если параметры пучка будут неизменны, то средняя частота ионизации будет определяться давлением насыщенных паров испаряемых веществ и сечением их ионизации.

На рисунке 3.17 представлена фотография расположения конденсационных зондов относительно керамической мишени на основе диоксида циркония.



Рисунок 3.17 – Фотография расположения зондов и керамической мишени:

1 – зонд без магнитов; 2 – зонд с магнитным полем;

3 – испаряемая керамическая мишень

Пучок электронов диаметром 10 мм, током 50–120 мА и энергией 12,5 кэВ формировался форвакуумным плазменным источником электронов. Предельное остаточное давление при этом изменялось от 3 до 7 Па. В качестве рабочего газа использовался гелий.

На рисунке 3.18 представлен долевой элементный состав и фотографии приемных подложек, расположенных за областью дрейфа зондов. Из полученного энергодисперсионного спектра видно, что в составе покрытия преобладают основные элементы мишени. Наличие пика титана объясняется тонким слоем покрытия. Следует отметить, что интенсивность пиков элементов, полученных с зонда без магнитного поля, и их процентное содержание (рисунок 3.18,а) больше, чем

интенсивность пиков, полученных с зонда с магнитным полем (рисунок 3.18,б), что служит подтверждением работоспособности метода.

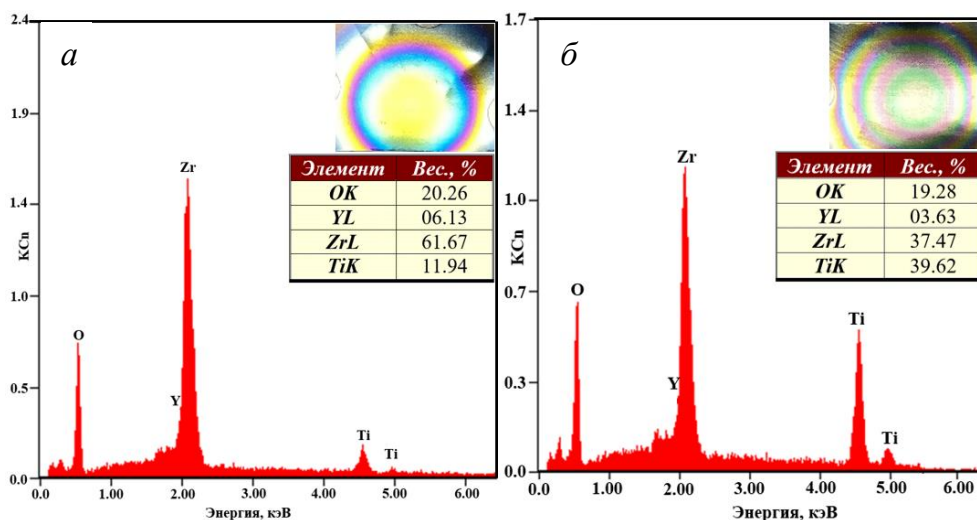


Рисунок 3.18 – Долевой элементный состав и фотографии приемных подложек:
а – зонд без магнитного поля; б – зонд с магнитным полем

На рисунке 3.19 представлен график изменения ионной и атомарной составляющих в зависимости от рабочего давления в вакуумной камере. Расчет степени ионизации и вклада ионов в покрытие производился по формулам (2.1)–(2.3).

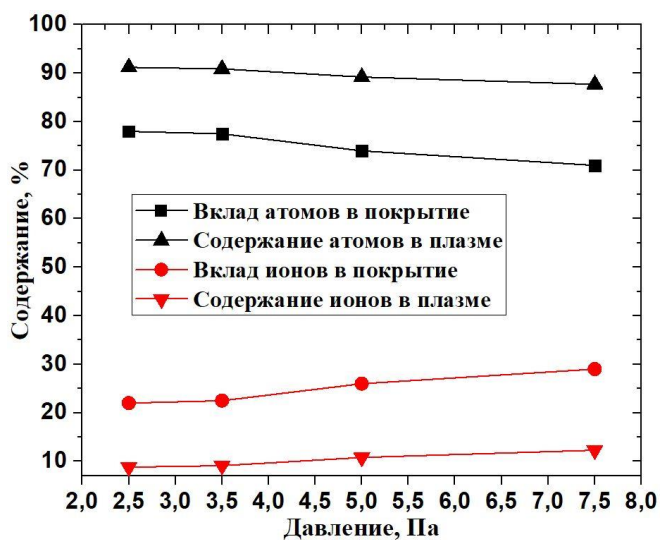


Рисунок 3.19 – Количество атомов и ионов в покрытии и степень ионизации при разном давлении газа в камере

Из полученных зависимостей можно сделать вывод, что вклад ионной составляющей паров керамической мишени в покрытие выше, чем их концентрация в плазме. Это происходит из-за более высоких скоростей ионов в плазме по

сравнению со скоростями атомарного компонента пароплазменной фазы. Положительный потенциал образованной плазмы направляет ионы к заземленной поверхности, тем самым увеличивая их скорость. Рост степени ионизации и, соответственно, вклада ионной составляющей в покрытие увеличивается с ростом давления из-за увеличения концентрации пучковой плазмы и, как следствие, увеличения числа столкновений электронов пучка с частицами материала мишени, что в свою очередь приводит к увеличению актов ионизации.

Определено, что при подаче отрицательного постоянного смещения на оба зонда вклад ионов в покрытие увеличился более чем в 2 раза (рисунок 3.20), при этом зонды были изолированы от коллектора и электрически соединены друг с другом. Это позволило равномерно направить поток испаряемого материала на приемную часть зонда.

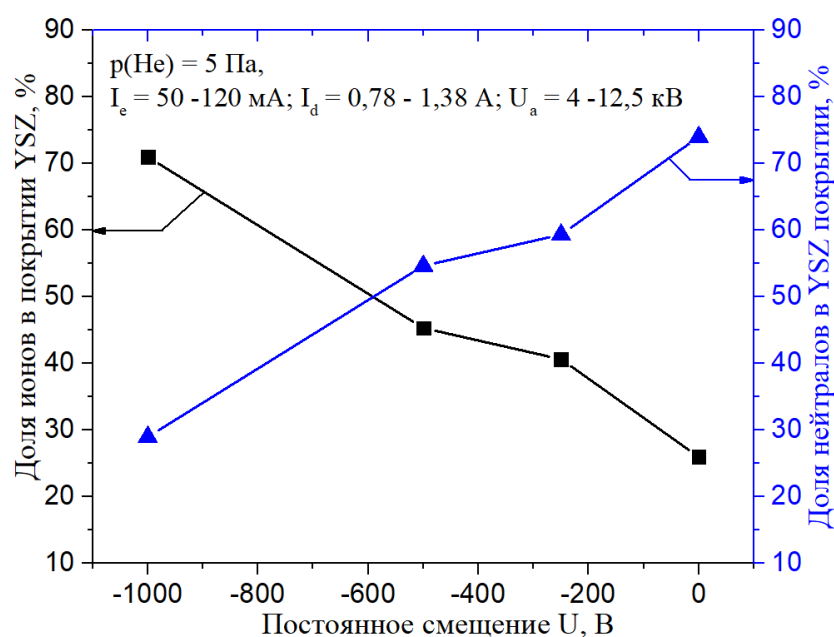


Рисунок 3.20 – Изменение доли ионов и нейтралов в покрытии при подаче отрицательного потенциала на зонды

3.4 Выводы к разделу

1. При электронно-лучевом испарении керамической мишени на основе диоксида циркония с использованием форвакуумного плазменного источника электронов удаление электронного источника от испаряемой мишени на расстояние ≈ 1 м исключает влияние паров испаряемого материала на снижение электрической прочности ускоряющего промежутка электронного источника, при этом потери мощности электронного пучка на мишени в результате его транспортировки в продольном магнитном поле не превышают 10 %.

2. При электронно-лучевом испарении керамической мишени в области транспортировки ускоренных электронов происходит образование пучковой плазмы, состоящей из ионов рабочего газа, остаточной атмосферы и материала мишени. При этом содержание ионов газа определяется давлением и родом используемой смеси газов, а концентрация ионов материала мишени напрямую зависит от параметров электронного пучка. При напуске химически активных газов в область испарения мишени газовые ионы взаимодействуют с испаряемым материалом и тем самым влияют на масс-зарядовый состав пучковой плазмы.

3. В процессе электронно-лучевого испарения керамической мишени на основе диоксида циркония в форвакуумной области давлений электронный пучок вместе с нагревом мишени до температуры плавления обеспечивает также в области его транспортировки интенсивную ионизацию молекул остаточного газа и паров испаряемого материала мишени. При этом ионный состав паров испаряемого материала мишени соответствует ее элементному составу, а вклад ионизованного компонента материала испаряемой мишени в процесс осаждения покрытий достигает 70 %.

4 ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Как было представлено в разделе 1, при формировании теплозащитных покрытий требуется соблюдение нескольких условий. Первое – формируемое покрытие на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, должно иметь столбчатую структуру с межкристаллическими и внутрикристаллическими порами. Второе – в фазовом составе получаемого покрытия должна превалировать именно нетрансформируемая тетрагональная фаза. Также не стоит забывать о скорости нанесения покрытия. Все эти условия реализуются преимущественно с помощью электронно-лучевого метода. В данном разделе диссертации представлены характеристики теплозащитных покрытий, полученных электронно-лучевым методом в форвакуумной области давлений [112–115].

4.1 Техника эксперимента

В качестве испаряемой мишени во всех экспериментальных исследованиях использовался диоксид циркония, частично стабилизированный оксидом иттрия. Точный состав одного из вариантов мишени представлен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Состав мишени

Порошок	Zr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	HfO ₂	CaO	Cl
масс.%	основа	0,015	7,2	0,05	<0,01	1,72	0,14	0,03

Техника эксперимента при вращении подложки

Схема экспериментальной установки для формирования теплозащитных керамических покрытий при электронно-лучевом нагреве и испарении твердотельной мишени на вращающуюся подложку схематично представлена на рисунке 4.1.

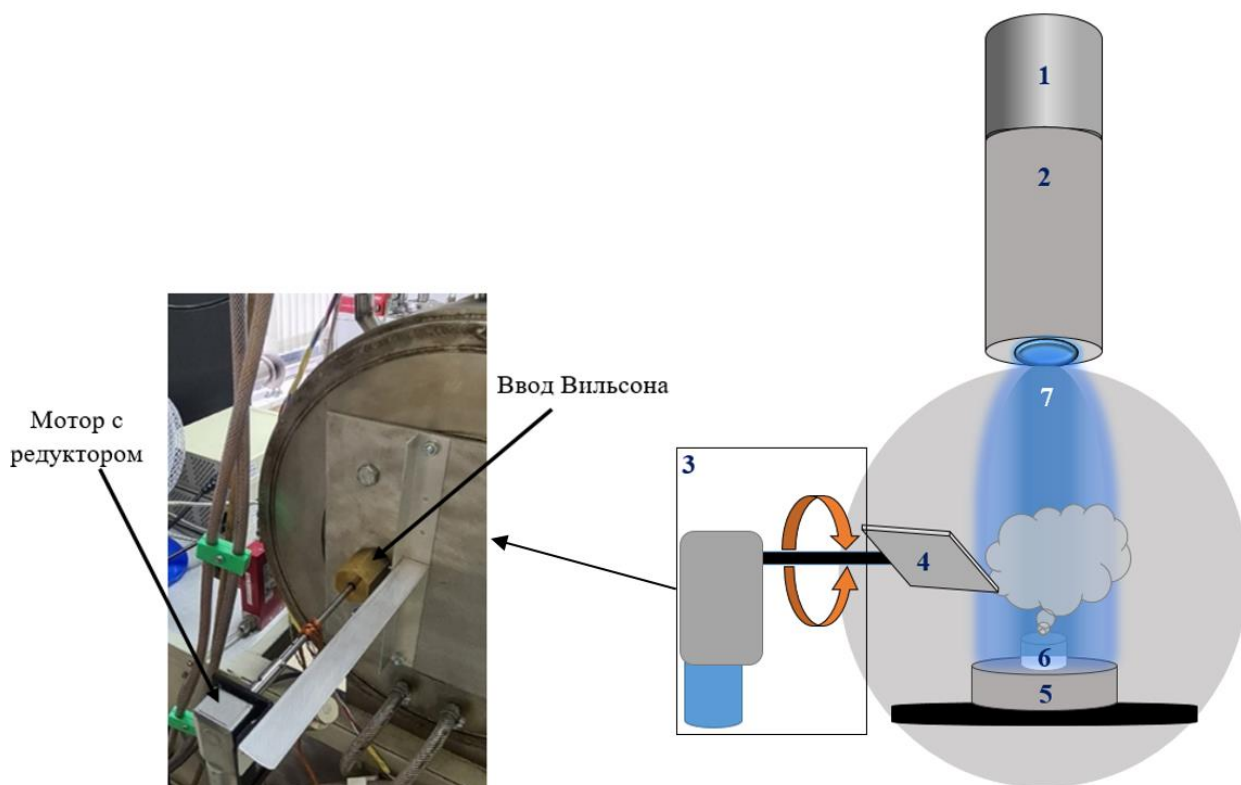


Рисунок 4.1 – Схема эксперимента при вращении подложки:

- 1 – источник электронов; 2 – труба дрейфа; 3 – система для вращения подложки;
 4 – подложка; 5 – графитовый тигель; 6 – мишень на основе YSZ-керамики;
 7 – электронный пучок

Синтез покрытий осуществлялся на экспериментальной установке, оснащенной форвакуумным плазменным источником электронов и всем необходимым экспериментальным оборудованием. Эксперименты по нанесению покрытий проходили следующим образом: низкоинтенсивный расфокусированный пучок диаметром 10 мм, с током 23 мА и ускоряющим напряжением 3 кВ прогревал керамическую мишень, расположенную в графитовом тигле, для предотвращения разрушения мишени из-за термоудара.

Далее мощность пучка повышалась за счет увеличения тока разряда и ускоряющего напряжения, при этом наблюдалось локальное образование ванны расплава в месте фокусировки электронного пучка на поверхности мишени. В экспериментах использовались подложки квадратной формы размером 3х3 см. Они были закреплены на штоке, введенном в вакуумную камеру через ввод Вильсона. Вращение штока и, соответственно, подложки обеспечивалось редукторным мотором, который располагался за пределами вакуумной камеры (ось вращения

проходила через центр подложки) (см. рисунок 4.1). Изменяя величину и полярность напряжения питания, подаваемого на мотор, регулировалась скорость и направление вращения металлической подложки.

Техника эксперимента при подаче отрицательного потенциала на подложку

Схема эксперимента представлена на рисунке 4.2. Отрицательный потенциал на подложку подавался с дополнительного блока APOL-M-5BP («Прикладная электроника», Томск, Россия). Электронный пучок фокусировался магнитным полем до диаметра 3–5 мм при рабочем давлении 5 Па, в атмосфере гелия, при ускоряющем напряжении 12,5 кВ и максимальном токе пучка 100 мА.

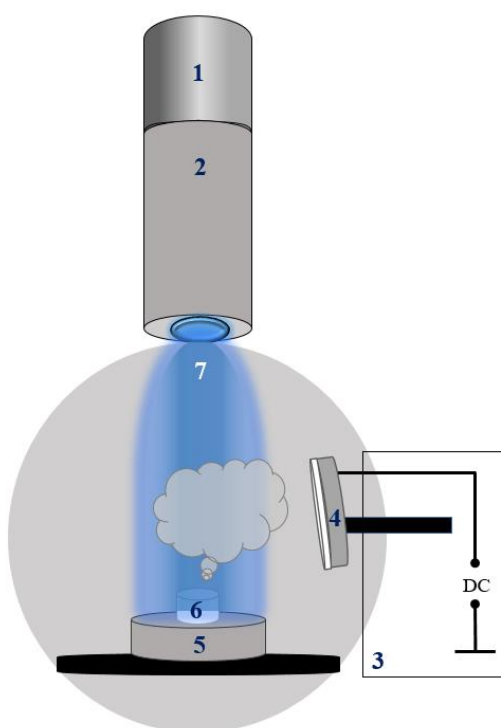


Рисунок 4.2 – Схема эксперимента при подаче отрицательного потенциала:

- 1 – источник электронов; 2 – труба дрейфа; 3 – система для подачи потенциала;
4 – подложка; 5 – графитовый тигель; 6 – мишень на основе YSZ-керамики;
7 – электронный пучок

В качестве подложек, на которых происходило формирование покрытия, использовались диски из нержавеющей стали. Диаметр образцов – 2 см, толщина – 0,5 см. Величина отрицательного потенциала, поданного на подложку, изменялась от минус 200 до минус 800 В, при этом подложка была изолирована от стенок камеры и коллектора.

Техника эксперимента для оценки распределения паров и скорости осаждения покрытия

Схема и фотография системы дуг для оценки скоростей осаждения покрытия и распределения паров в разных газах, при разных давлениях и варьируемой мощности пучка представлены на рисунке 4.3.

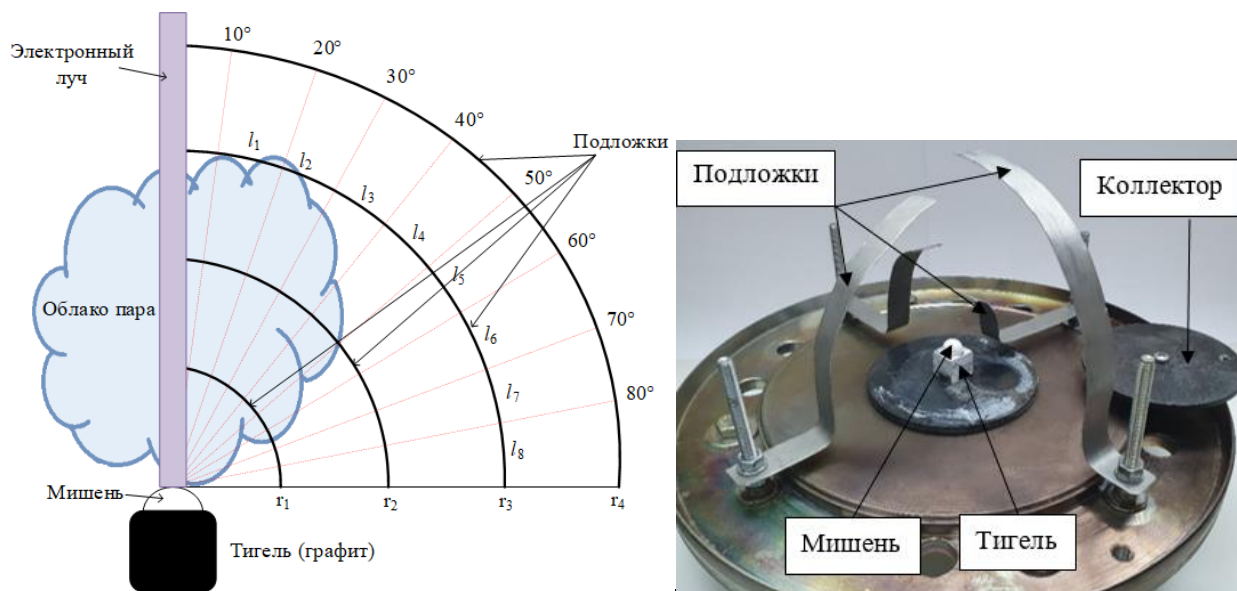


Рисунок 4.3 – Принципиальная схема и фотография системы для оценки скоростей осаждения покрытия и распределения паров

В качестве испаряемых мишеней использовались образцы циркониевой керамики, частично стабилизированной оксидом иттрия, шарообразной формы диаметром 1 см и весом в пределах 3,4–3,6 г. Мишень размещалась в графитовом тигле на оси электронного пучка. До испарения мишень взвешивалась на весах с точностью до тысячных грамма. По завершению эксперимента оставшийся фрагмент материала мишени также взвешивался. По разнице в массе мишени до и после испарения определялась скорость уноса материала мишени.

Для исследования распределения профиля паров и скоростей осаждения при испарении в форвакууме YSZ-мишени использовались гладкие металлические дуги, закрепленные на разных расстояниях от испаряемой YSZ-мишени (2, 4, 7 и 9 см). В силу симметрии испаряемых паров подложки располагались под углом 90 градусов друг к другу во избежание искусственного перекрытия паров дугой меньшего диаметра.

На подложки за один эксперимент осаждалось покрытие, после чего подложки извлекались, с их обращенных к мишени сторон с определенным шагом точно удалялось покрытие и измерялась его толщина контактным профилометром. Также измерялись горизонтальное и вертикальное расстояние от мишени до подложки. В экспериментах по исследованию распределения паров в зависимости от мощности электронного пучка давление поддерживалось на уровне 5,7 Па. Как уже упоминалось в разделе 2, для стабильной работы источника электронов предпочтительным рабочим газом, напускаемым в полый катод устройства, является гелий. Для установления необходимой мощности электронного пучка ускоряющее напряжение поддерживалось на уровне 12,5 кВ, а ток пучка варьировался и фиксировался коллектором. В экспериментах по исследованию распределения паров материала мишени от давления рабочего газа мощность электронного пучка поддерживалась на уровне 400 Вт. При исследовании влияния рода газа на распределение паров материала мишени мощность электронного пучка также поддерживалась на уровне 400 Вт, давление рабочей смеси составляло 5,7 Па. В экспериментах напуск гелия осуществлялся в вакуумную камеру через полый катод электронного источника до давления 3,9 Па, а добавка химически активного кислорода и тяжелого инертного аргона – непосредственно в вакуумную камеру.

Техника эксперимента для оценки влияния температуры подложки на свойства покрытия

Для оценки влияния температуры подложки на свойства покрытия использовалась схема эксперимента, представленная на рисунке 4.4.

Для испытаний был взят образец керамики из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (керамическая мишень), с диаметром 10 мм и высотой 10 мм. Образец керамики был установлен на тигель из графита. Подложку помещали в вакуумную камеру, оснащенную плазменным электронным источником 2, выполняющим роль испарителя, и источником 3, выполняющим роль нагревателя подложки, после чего камеру откачивали до предельного остаточного давления 0,5 Па. Напуском гелия в полый катод источников устанавливали давление 4 Па. На первом этапе параметры электронного источника 2 в течение 10 мин увеличивали: ток разряда – от 0,02 до 0,13 А, энергию электронов – от 5 до 12,5 кэВ. Тем временем источник электронов 3 нагревал подложку до необходимой температуры.

Температуру подложки измеряли дистанционно с помощью инфракрасного пирометра. К началу испарения керамической мишени температура подложки достигала требуемых значений. На втором этапе мощность источника электронов 2 повышалась до значений, необходимых для интенсивного испарения керамической мишени. В результате испарения керамические пары конденсировались на подложку, тем самым образуя покрытие.

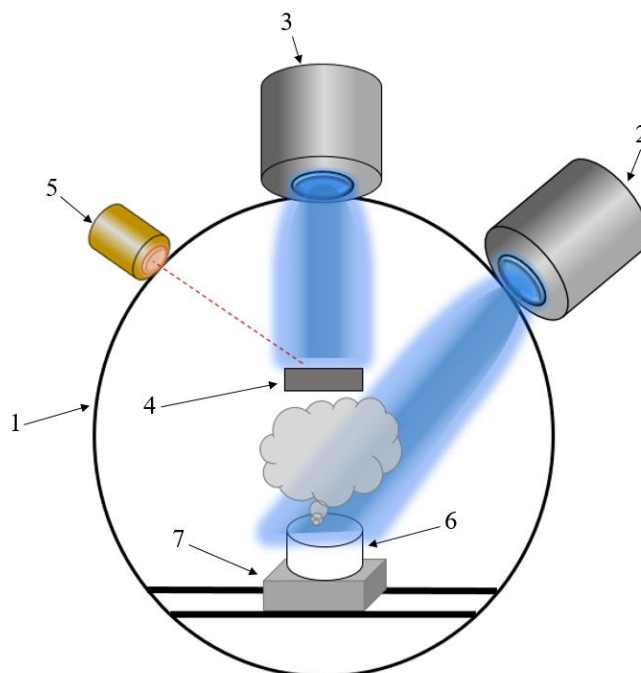


Рисунок 4.4 – Схема эксперимента при постоянном нагреве подложки в процессе формирования покрытия: 1 – вакуумная камера; 2, 3 – форвакуумные источники электронов; 4 – подложка; 5 – инфракрасный пирометр; 6 – керамическая мишень; 7 – тигель

4.2 Основные характеристики процесса синтеза покрытий

На рисунке 4.5 представлены зависимости скорости испарения материала мишени от мощности пучка и давления рабочего газа в вакуумной камере.

Скорость испарения материала мишени растет пропорционально мощности электронного пучка. Данная зависимость объясняется тем, что при увеличении мощности электронного пучка, воздействующего на мишень, увеличивается температура поверхности мишени в области взаимодействия. В силу чего давление насыщенного пара материала мишени быстро возрастает. При этом интенсивность

уноса материала зависит от температуры и, следовательно, от мощности электронного пучка.

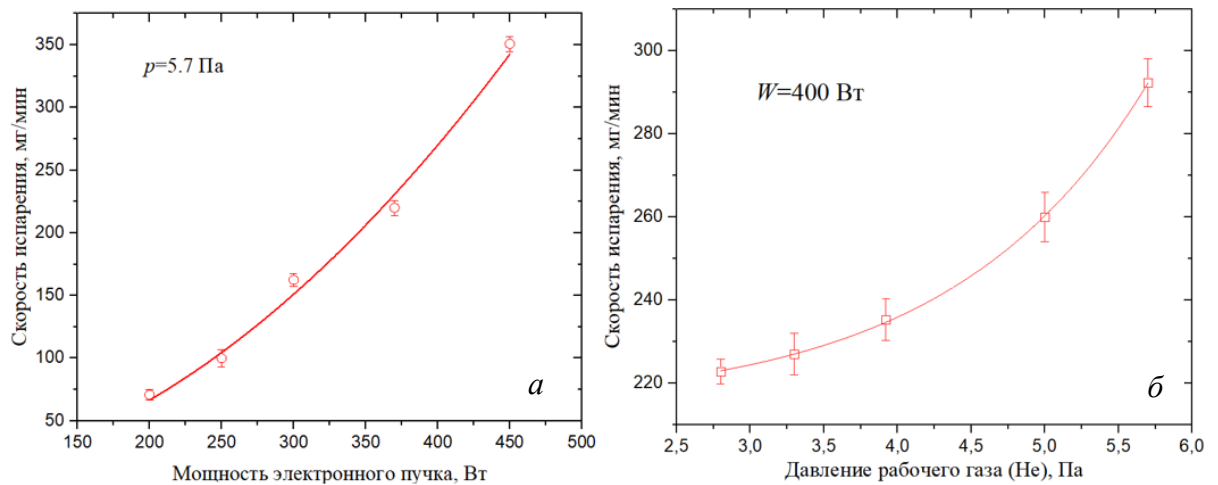


Рисунок 4.5 – Зависимости скорости испарения материала мишени от мощности пучка (а) и давления рабочего газа в вакуумной камере (б)

Скорость испарения материала мишени увеличивается с ростом давления рабочего газа (см. рисунок 4.5,б). Уменьшение давления в вакуумной камере приводит к снижению концентрации пучковой плазмы. В свою очередь уменьшение концентрации пучковой плазмы создает условия, затрудняющие компенсацию отрицательного заряда поверхности мишени, привносимого электронным пучком. Этот накопленный заряд приводит к потерям энергии электронного пучка, а следовательно, к потере его фактической мощности на мишени (несмотря на то, что задаваемая мощность не изменилась) и, соответственно, к уменьшению температуры поверхности мишени и последующему уменьшению скорости уноса материала мишени.

На рисунке 4.6 представлены скорости осаждения покрытий в зависимости от расстояния до мишени и угла с нормалью к ней.

При малых углах (от 10 до 30–50°) скорость осаждения довольно быстро спадает с расстоянием до мишени. Но при больших углах (от 60 до 80°) скорость осаждения практически не спадает с расстоянием. Вместе с тем слабая зависимость скоростей осаждения от расстояния при больших углах может быть перспективной в смысле обеспечения высокой равномерности толщины покрытия на изделиях сложной геометрической формы, таких как лопатки турбин.

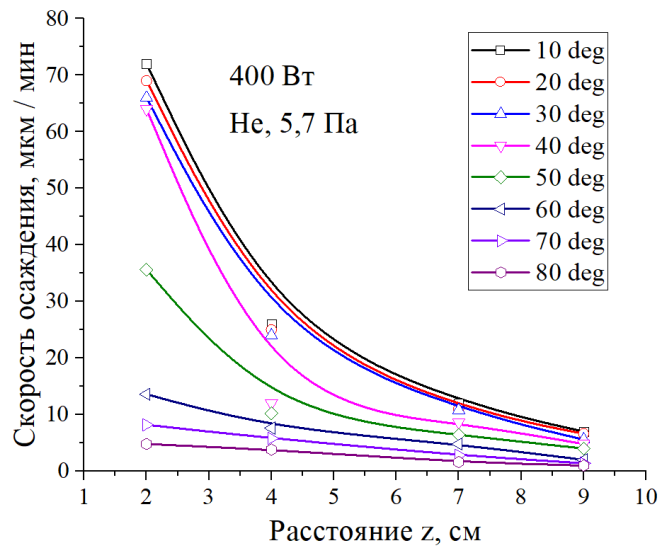


Рисунок 4.6 – Скорости осаждения в зависимости от расстояния до мишени и угла с нормалью к ней при фиксированном давлении и мощности пучка

На рисунке 4.7 представлено двумерное распределение скорости осаждения покрытий в зависимости от мощности пучка (при фиксированном давлении гелия 5,7 Па). Для установления необходимой мощности электронного пучка ускоряющее напряжение пучка поддерживалось на уровне 12,5 кВ, а ток пучка варьировался и фиксировался коллектором.

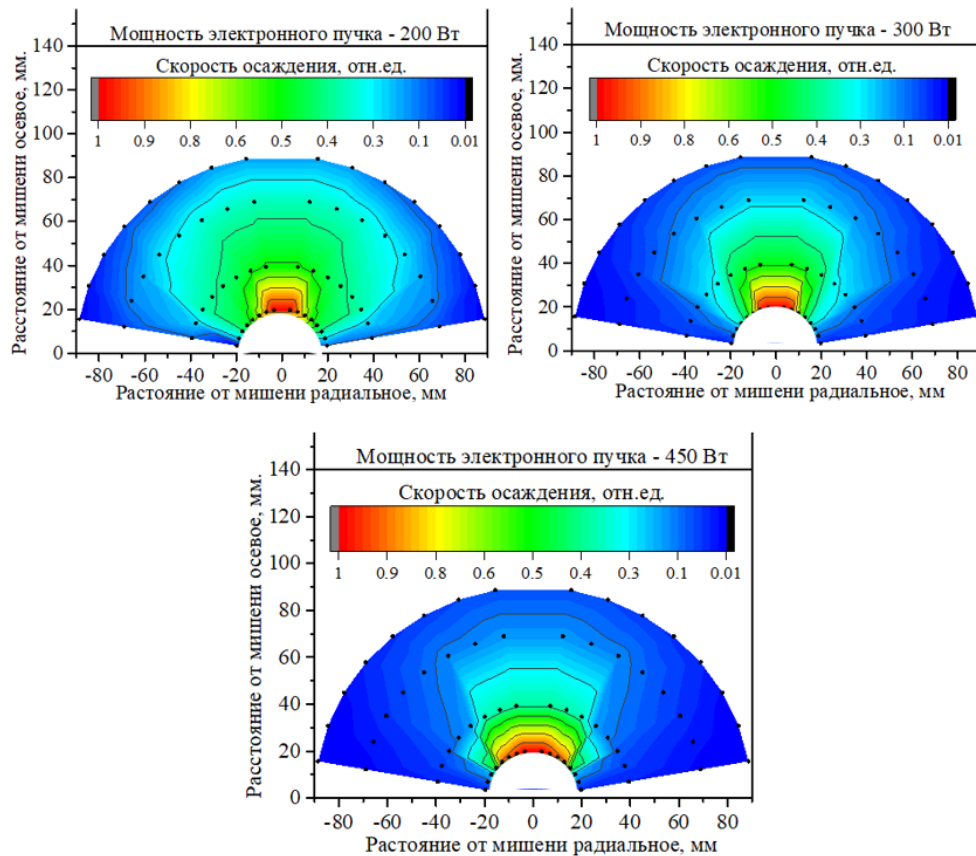


Рисунок 4.7 – Пространственное распределение скорости осаждения покрытия от мощности электронного пучка при давлении гелия 5,7 Па

Из полученных рисунков видно, что максимальные значения скорости осаждения наблюдаются вблизи мишени (на расстоянии 2–4 см) в пределах небольших углов от вертикали к мишени, тогда как при углах близких к 90° скорости спадают до околонулевых значений. При этом следует отметить, что при наименьшей мощности электронного пучка в 200 Вт, той мощности, при которой начинается процесс испарения, концентрация молекул и атомов материала мишени невелика, соответственно, импульс испаренных частиц мал и при столкновении с атомами остаточной атмосферы и рабочего газа существенно меняют траекторию движения и могут достигать больших углов отклонения от нормали. По мере увеличения мощности пучка увеличивается температура поверхности мишени и, соответственно, давление насыщенных паров. Это в свою очередь ведет к существенному росту концентрации и импульса паров до величины, достаточной, чтобы частицы при взаимодействии с рабочим газом практически не изменяли свою траекторию и распространялись преимущественно вдоль нормали к поверхности мишени.

На рисунке 4.8 представлено двумерное распределение скорости осаждения покрытий в зависимости от давления гелия (при фиксированной мощности пучка 450 Вт). С увеличением давления рабочего газа при постоянной мощности электронного пучка увеличивается число рассеивающих частиц и, следовательно, число столкновений, приводящих к изменению траектории частиц. Следовательно, окно испарения расширяется с 40 до 90 мм.

Следует отметить, что область максимальной скорости осаждения согласно рисунку 4.8 увеличивается, а не уменьшается с ростом давления гелия при постоянной мощности пучка. Возможной причиной может быть увеличение реальной плотности мощности пучка на мишени в результате более высокой концентрации разрядной плазмы из-за более высокого давления в полном катоде. Эта повышенная плотность мощности компенсирует снижение потока паров из мишени вследствие рассеяния на молекулах газа при повышенных давлениях.

На рисунке 4.9 представлено двумерное распределение скорости осаждения покрытий в зависимости от рода газа (при фиксированном общем давлении смеси 5,7 Па и мощности пучка 450 Вт).

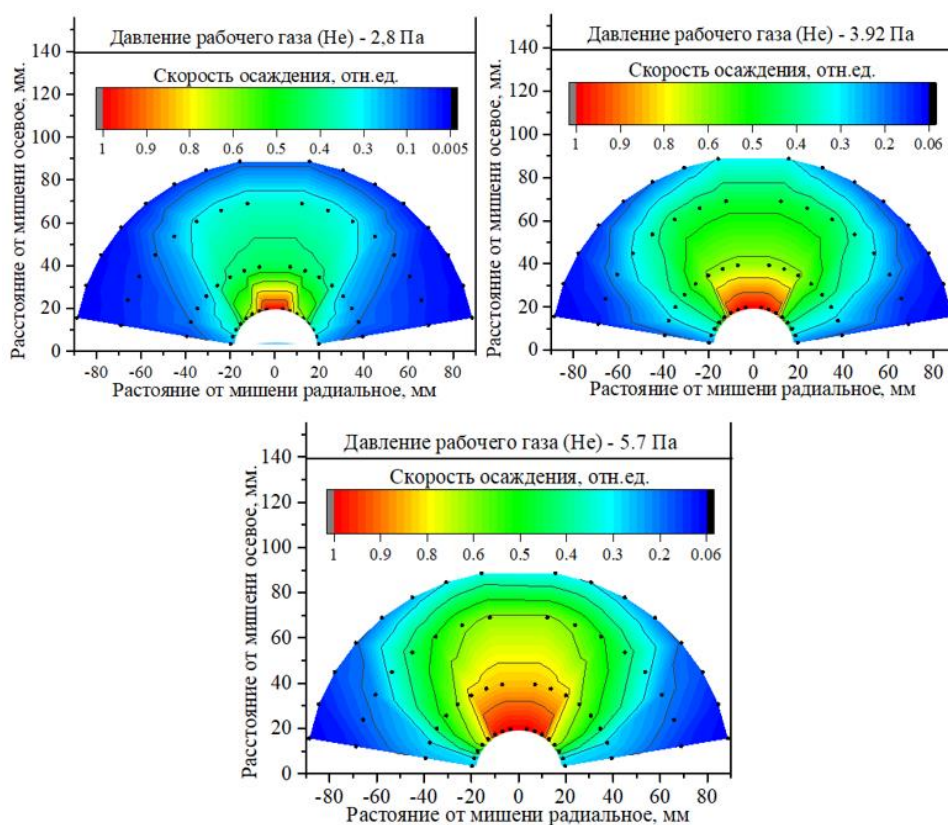


Рисунок 4.8 – Пространственное распределение скорости осаждения покрытия от давления гелия при постоянной мощности пучка 450 Вт

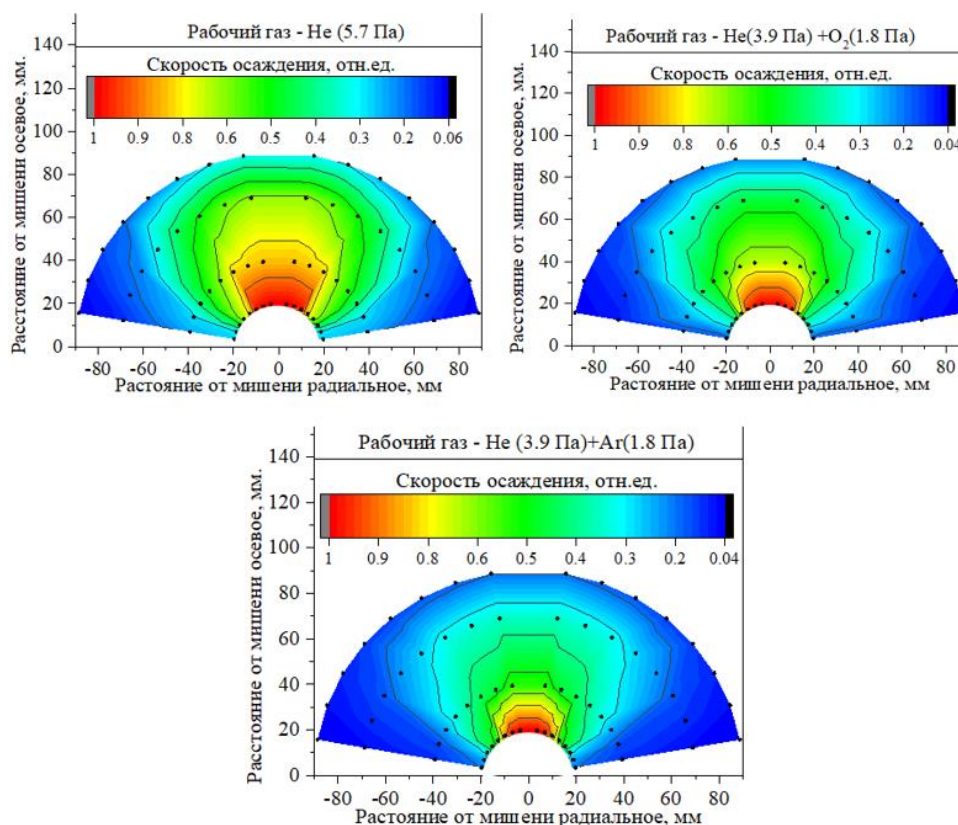


Рисунок 4.9 – Пространственное распределение скорости осаждения покрытия от состава газа (общее давление смеси 5,7 Па, мощность пучка 450 Вт)

Из рисунка 4.9 следует, что при фиксированных значениях общего давления газа в камере и мощности пучка область максимальной скорости осаждения сужается с замещением части легкого инертного газа, гелия, на более тяжелые кислород и аргон. Но этот эффект может быть связан также с изменением режима работы плазменного источника в связи с изменением состава газовой смеси.

В результате, варьируя давление газа, мощность пучка и расстояние от мишени, можно увеличить размер области высоких скоростей осаждения. Дополнительно, полученные результаты позволяют повысить скорость осаждения и равномерность толщины покрытий на изделия, в том числе имеющие сложную геометрическую форму.

4.3 Влияние потенциала подложки на свойства покрытий

Схема экспериментальной установки представлена в подразделе 4.1 настоящего раздела. В ходе экспериментального исследования на подложку из нержавеющей стали было подано отрицательное смещение величиной от минус 200 до минус 800 В.

На рисунке 4.10 представлены фотографии поверхности и поперечного скола полученных покрытий.

На фотографиях поперечного скола полученных покрытий видно, что при подаче отрицательного смещения на образец покрытие получается плотнее. На поперечном сколе при смещении минус 200 В отчетливо видна дендритная структура, эти дендриты выровнены под углами от 30° до 50° по направлению к оси основного столба. При повышении потенциала подложки ответвления столбов становятся менее заметны, межстолбчатые поры становятся меньше. При детальном рассмотрении структуры покрытия со смещением минус 800 В можно заметить, что она значительно отличается от дендритной, количество пор минимально, четко выраженных столбов не наблюдается. Повышение плотности покрытия можно объяснить тем, что отрицательное смещение на образце увеличивает энергию ионов материала мишени при осаждении, тем самым обеспечивает более плотное расположение начала роста столбов на поверхности образца, и это в свою очередь

приводит к более плотному росту покрытия. Еще одной вероятной причиной изменения структуры на более плотную является непрерывная бомбардировка растущего покрытия энергичными ионами, которая способствует увеличению поверхностной подвижности адсорбированных частиц на поверхности подложки, что приводит к более плотной структуре. Подобный эффект наблюдался в работе [117].

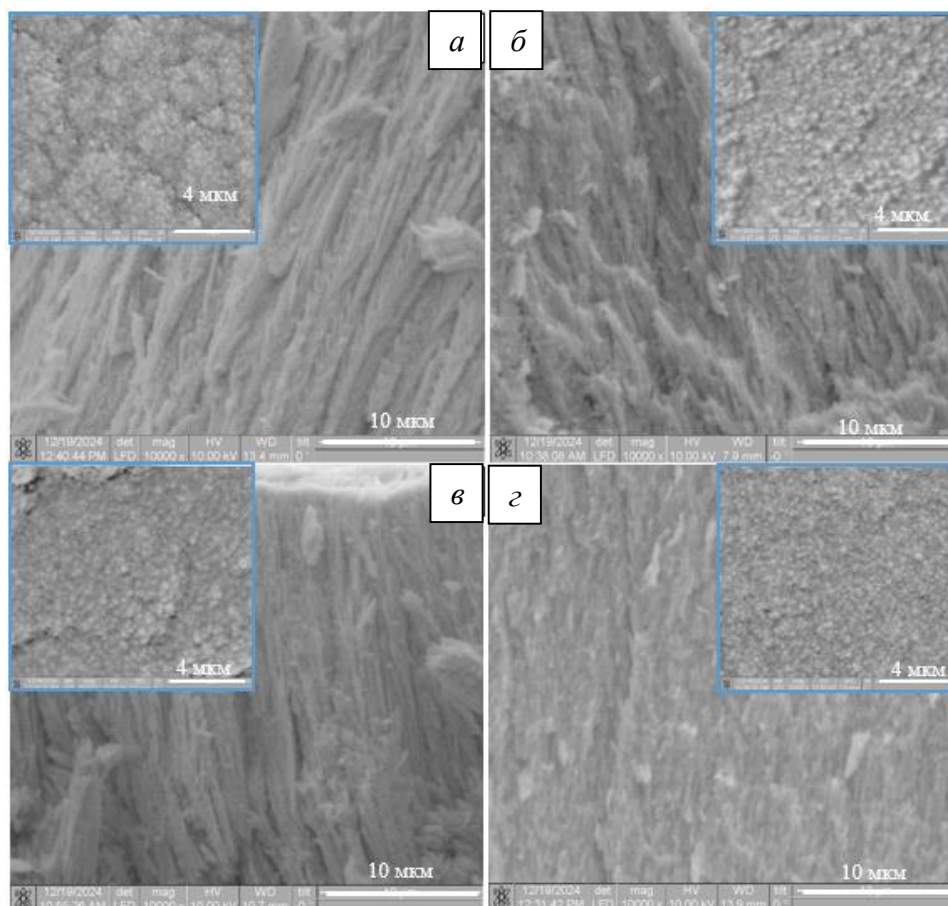


Рисунок 4.10 – Фотографии поверхности и поперечного склоа

полученных покрытий при напряжении смещения:

a – минус 200 В; *б* – минус 400 В; *в* – минус 600 В; *г* – минус 800 В

На рисунке 4.11 приведены графики, характеризующие шероховатость поверхности покрытия. Наиболее часто встречающиеся параметры шероховатости поверхности – это *RMS*, *Ra*, *Rz*. Среднее значение шероховатости *Ra* – среднее арифметическое всех высот поверхности. Средняя максимальная высота профиля *Rz* – этот параметр вычисляется путём взятия среднего значения пяти самых больших расхождений между пиками и впадинами на поверхности. Среднеквадратичная шероховатость *RMS* – среднеквадратичное значение пиков и впадин поверхности

вдоль линии. Этот параметр более точный, чем Rz , поскольку использует больше математических расчётов и точек на поверхности.

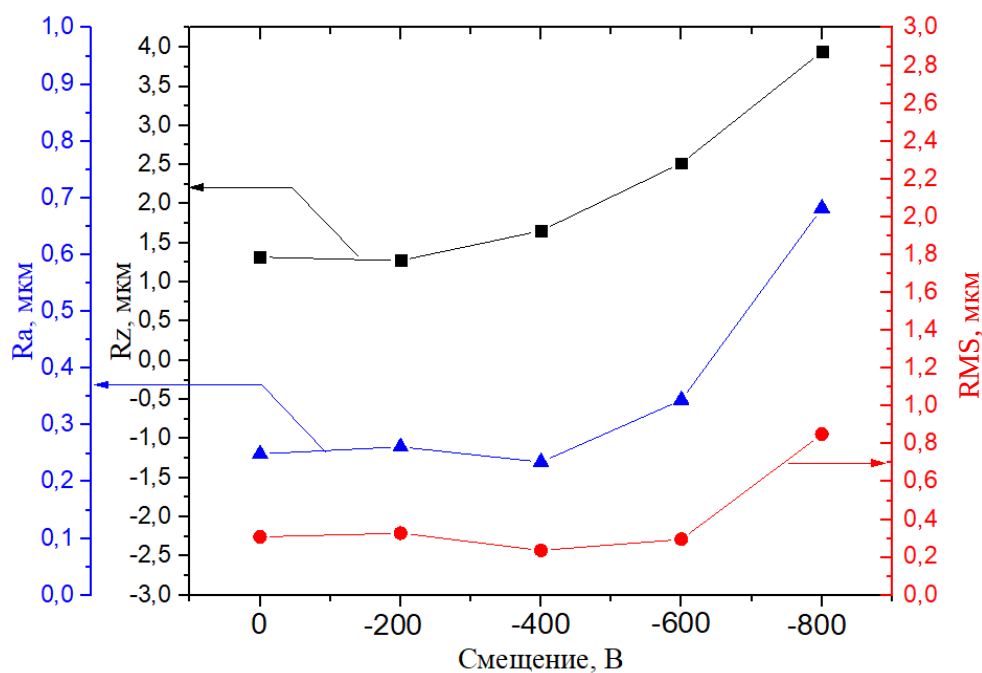


Рисунок 4.11 – Усредненные значения шероховатости поверхности покрытия

Полученные зависимости показывают, что наибольшее увеличение шероховатости покрытия наблюдается при смещении минус 800 В. При этом параметр Ra всегда находится в пределах 1 мкм.

Результаты измерения микротвердости и параметра износа полученных покрытий представлены на рисунке 4.12.

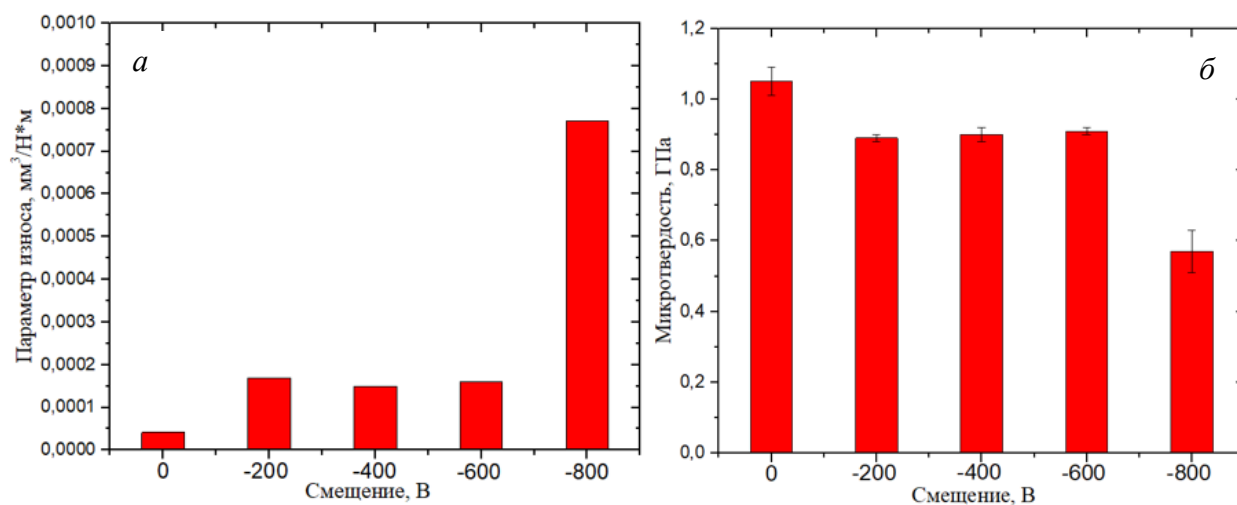


Рисунок 4.12 – Параметр износа (а) и микротвердость (б) полученных покрытий

Параметр износа и микротвердость имеют общую тенденцию, наибольшему износу подвергся образец с покрытием, сформированный при напряжении смещения минус 800 В. Следует отметить, что именно этот образец имеет наименьшую микротвердость и наибольшую шероховатость. Наибольшему значению микротвердости 1,05 ГПа соответствует образец с наибольшей износостойкостью. Формирование такого покрытия происходило без отрицательного напряжения смещения на подложке. Остальные же значения микротвердости и параметра износа отличаются друг от друга незначительно, что совпадает со значениями шероховатости полученных покрытий.

Таким образом, при исследовании параметра износа и микротвердости наихудшим результатом обладает образец со смещением минус 800 В, что коррелирует с высоким значением шероховатости. Наименьшим износом и наибольшей микротвердостью характеризуется образец, полученный без смещения. Но при наличии отрицательного потенциала на подложке структура становится более плотной с увеличением напряжения смещения, что позволяет предотвратить попадание раскаленных частиц пыли и пепла на всю глубину керамического слоя и разрушение всех слоев покрытия.

4.4 Характеристики полученных покрытий

Механические свойства покрытия важны для улучшения эксплуатационных характеристик и долговечности ТЗП. Оптимальные эксплуатационные характеристики ТЗП могут быть достигнуты при правильном количестве равномерно распределенных пор. Факторы, определяющие характеристики покрытия, зависят от особенностей процесса их нанесения [118].

4.4.1 Морфология полученных покрытий

Одним из главных факторов, влияющих на морфологию покрытия, является вращение подложки. Изменение скорости вращения влияет на характер роста покрытия во время осаждения из паровой фазы путем изменения угла воздействия пара на поверхность при одинаковых температурных условиях [119, 120].

Дополнительно стоит отметить, что увеличение скорости вращения подложки может повлиять на изменение микроструктуры и характер роста зерен с увеличением их количества [121]. Схема эксперимента представлена в подразделе 4.1.

На рисунке 4.13 представлены фотографии поверхности покрытия, полученного при разной скорости вращения подложки.

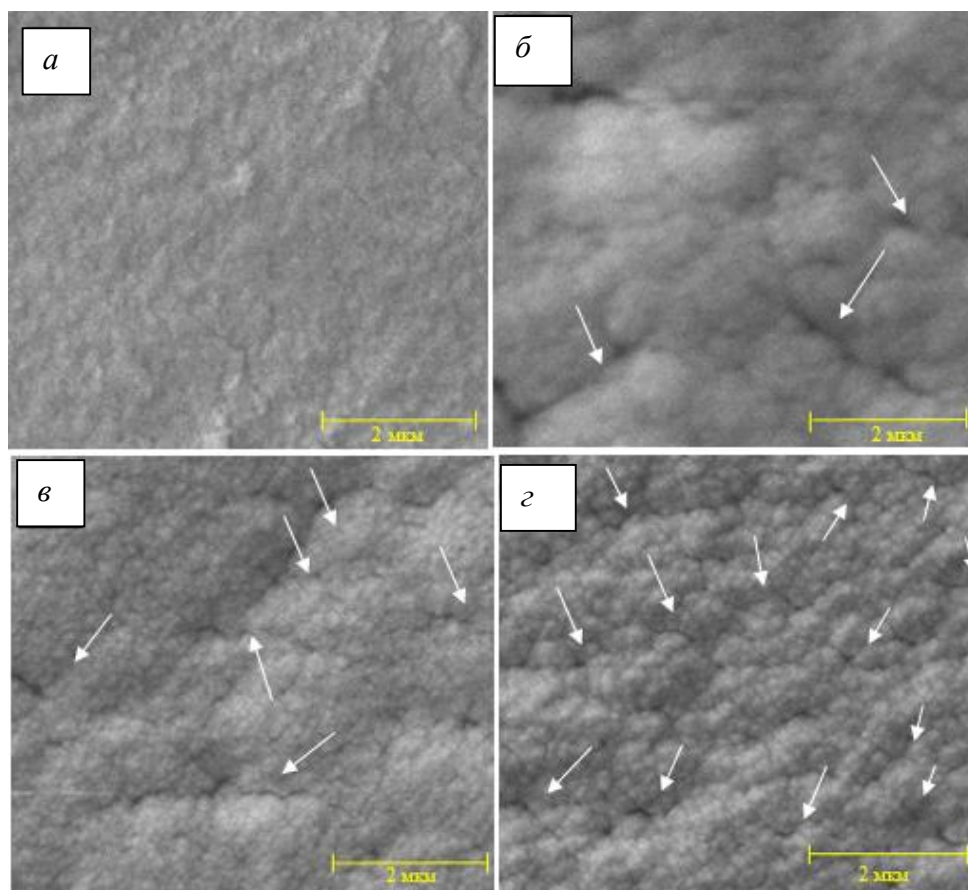


Рисунок 4.13 – Фотографии поверхности покрытия при скорости вращения:

a – 0 об/мин; *б* – 5 об/мин; *в* – 10 об/мин; *г* – 20 об/мин

На фотографиях видно, что при изменении скорости вращения меняется структура покрытия. В отсутствии вращения образца (рисунок 4.13,*a*) покрытие получается плотным, нет четких граней столбов и количество межстолбчатых пор минимально. При увеличении скорости вращения до 5 об/мин (рисунок 4.13,*б*) появляются очертания отдельных столбов и границ межкристаллических пор. При скорости вращения 10 об/мин грани столбов становятся четче, количество пор между столбами увеличивается (рисунок 4.13,*в*). При 20 об/мин (рисунок 4.13,*г*) структура похожа на образец при 10 об/мин, но возрастает количество пор между столбами.

По фотографиям видно, что покрытия, нанесенные на вращающиеся образцы, имеют межкристаллические поры (отмечено стрелками), которые появляются из-за «эффекта тени» [122]. А именно, острие столбчатого зерна блокирует поток пара и создает тень во время вращения, что приводит к образованию пористости покрытия. Очевидно, что вращение подложек снижает плотность покрытий, вызывая образование межкристаллических пор.

При исследовании влияния температуры подложки на морфологию покрытия использовалась схема, представленная в подразделе 4.1. На рисунке 4.14 приведены результаты морфологии полученных покрытий для разной температуры подложки.

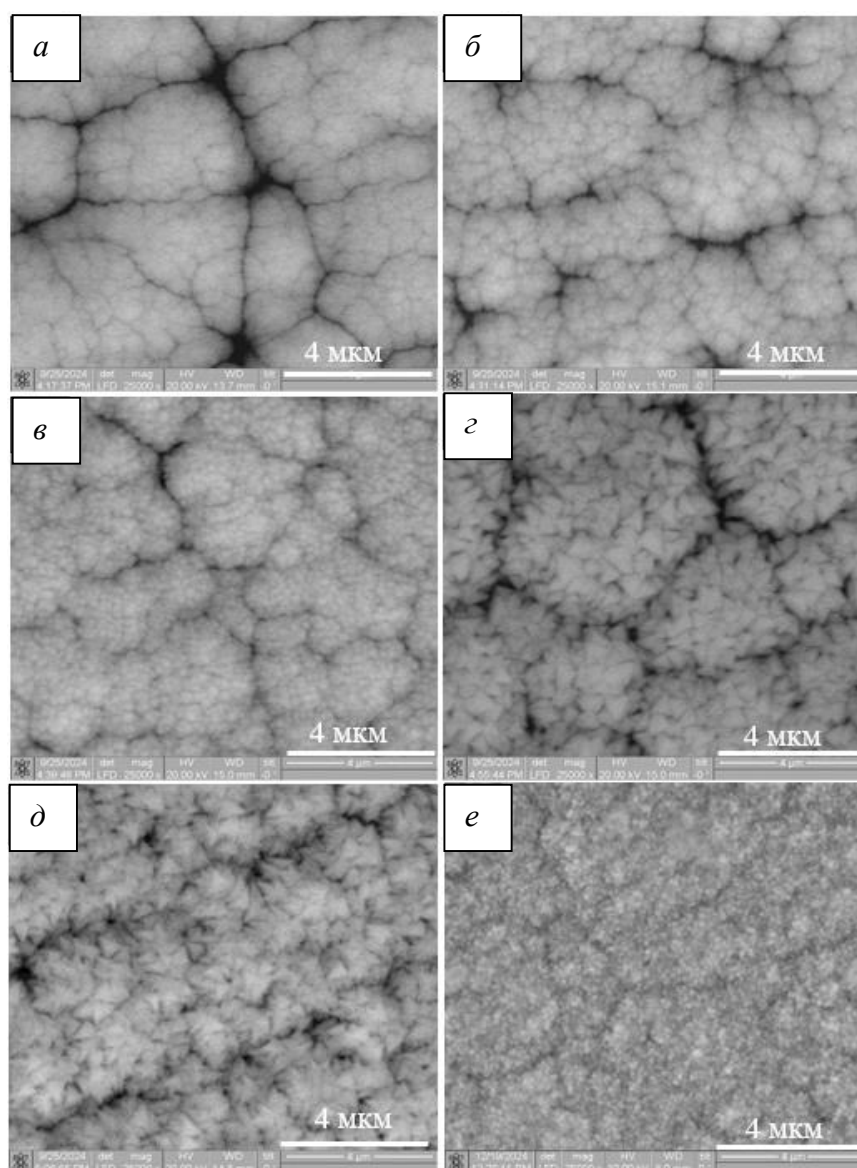


Рисунок 4.14 – Фотография поверхности покрытий при разной температуре подложек: *a* – при нагреве 200 °С; *б* – при нагреве 550 °С; *в* – при нагреве 620 °С; *г* – при нагреве 680 °С; *д* – при нагреве 740 °С; *е* – при нагреве 1000 °С

На приведенных фотографиях видно, что покрытие, осажденное на подложку без нагрева, имеет большую пористость и равномерный слой покрытия. При нагреве подложки до температуры 550 °С можно наблюдать образование более мелких гранул на поверхности покрытия, что также наблюдается при нагреве подложки до 620 °С. Покрытие становится менее однородным, начинают образовываться соединения разной формы, которые при нагреве подложки до 680 °С образуют уже пирамидальные фигуры с достаточно разрозненной упаковкой. При достижении 740 °С также наблюдаются пирамидальные образования на поверхности покрытия, упаковка гранул становится более плотная по сравнению с предыдущим результатом. Кроме того, отмечается уменьшение пористости покрытий с увеличением температуры нагрева подложек.

4.4.2 Равномерность полученных покрытий

Как уже упоминалось в разделе 1, при использовании электронно-лучевого испарения керамической мишени важным параметром является равномерность полученных покрытий. Одним из основных способов получения необходимых значений равномерности является вращение подложки. Схема эксперимента представлена в подразделе 4.1.

Для измерения равномерности по толщине покрытия образец с покрытием разлиновывался сеткой по двум координатам с шагом 5 мм так, чтобы начало отсчета для сеток каждой из сторон находилось в одной точке. После нанесения сетки в каждом узле точно были выполнены сколы покрытия. С помощью контактного профилометра по этим сколам измерялась толщина покрытия в каждой из точек сетки.

Равномерность определялась как среднеквадратичное отклонение от средней толщины покрытия:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}}, \quad (4.1)$$

где σ – среднеквадратичное отклонение; x_i – значение в точке; $\bar{x}$ – среднее значение; N – количество значений.

Для определения относительной погрешности ε использовалась формула:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100\% . \quad (4.2)$$

В качестве меры неоднородности толщины покрытия принималась относительная погрешность ее средней толщины.

На рисунке 4.15 представлены двумерные профили покрытия, построенные по результатам измерения координатной сетки. В отсутствии вращения образца оценивалась только одна сторона. Неоднородность толщины без вращения достигает максимальных значений ($\varepsilon = 28\%$) среди всех исследованных режимов. При увеличении частоты вращения подложки неоднородность снижается вплоть до $\varepsilon = 6\%$ для одной из сторон подложки, вращающейся со скоростью 20 об/мин. Что же касается средней толщины покрытия, то она уменьшается с $(44,83 \pm 12,63)$ мкм (подложка без вращения) до $(16,51 \pm 1,11)$ мкм для одной из сторон подложки при 20 об/мин. Но при скоростях вращения 5, 10, 20 об/мин для двух сторон подложки средняя толщина покрытия и неоднородность приблизительно одинаковая, т.к. подложки имеют простую геометрическую форму. При увеличении частоты вращения неоднородность и средняя толщина уменьшается из-за уменьшения времени, в течение которого каждая из сторон находится в пределах досягаемости осаждаемого материала.

На рисунке 4.16 представлен профиль поверхности покрытия при переменном вращении в разные стороны со скоростью 10 об/мин. Следует отметить, что для стороны А толщины покрытия распределены в диапазоне от 18 до 20 мкм. Средняя толщина по всей площади поверхности составляет $(19,03 \pm 1,01)$ мкм с относительной погрешностью $\varepsilon = 5\%$. Что касается стороны Б, то толщины покрытия распределены от 19 до 22 мкм со средней толщиной $(19,81 \pm 1,04)$ мкм (относительная погрешность $\varepsilon = 5\%$). При данном методе вращения получается оптимальное соотношение средней толщины и равномерности, а также разница по средней толщине для двух сторон в пределах погрешности. Видно, что наибольшие толщины сосредоточены на краю подложки, ближнем к испаряемой мишени.

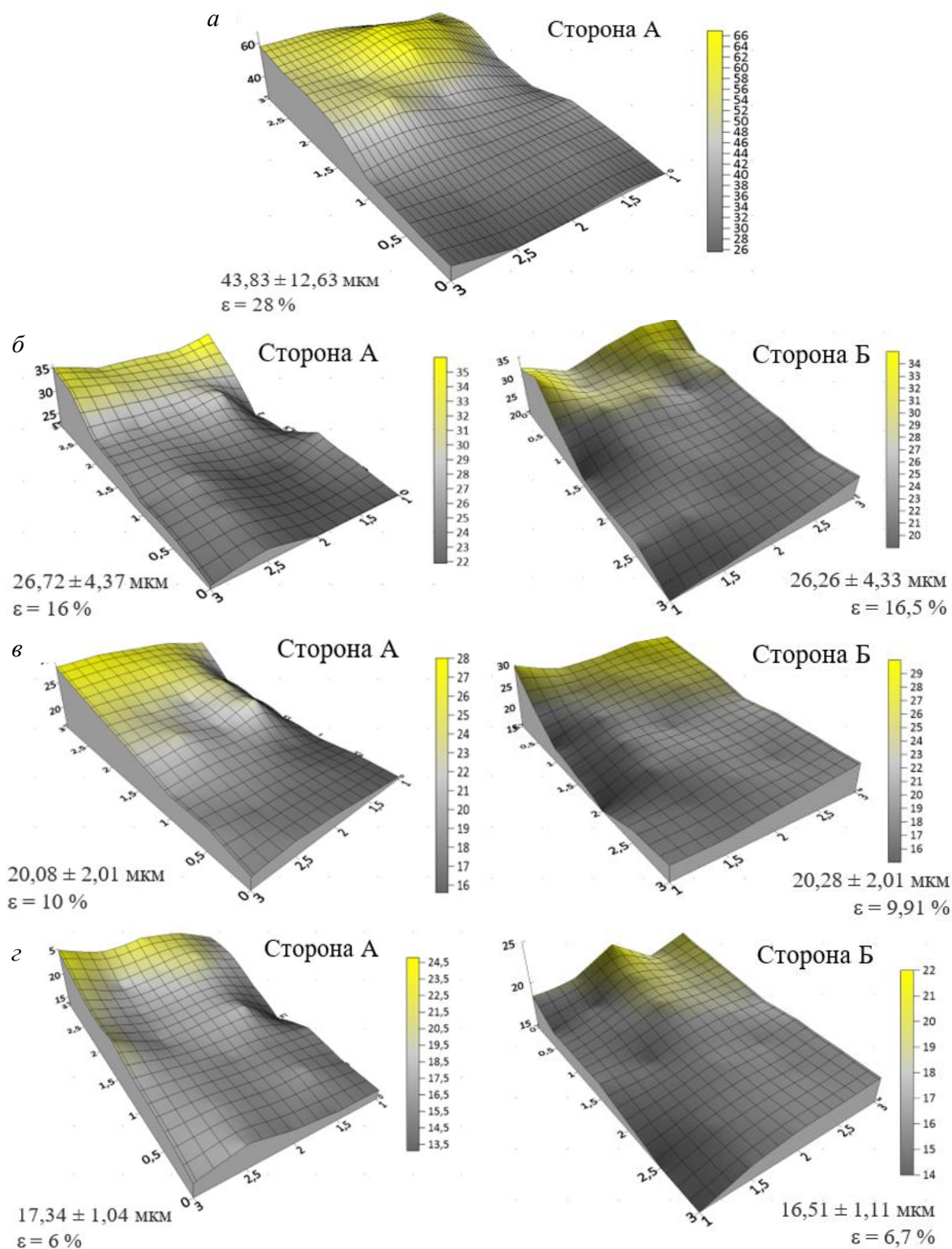


Рисунок 4.15 – Профили поверхности для разных скоростей вращения:

а – 0 об/мин; *б* – 5 об/мин; *в* – 10 об/мин; *г* – 20 об/мин

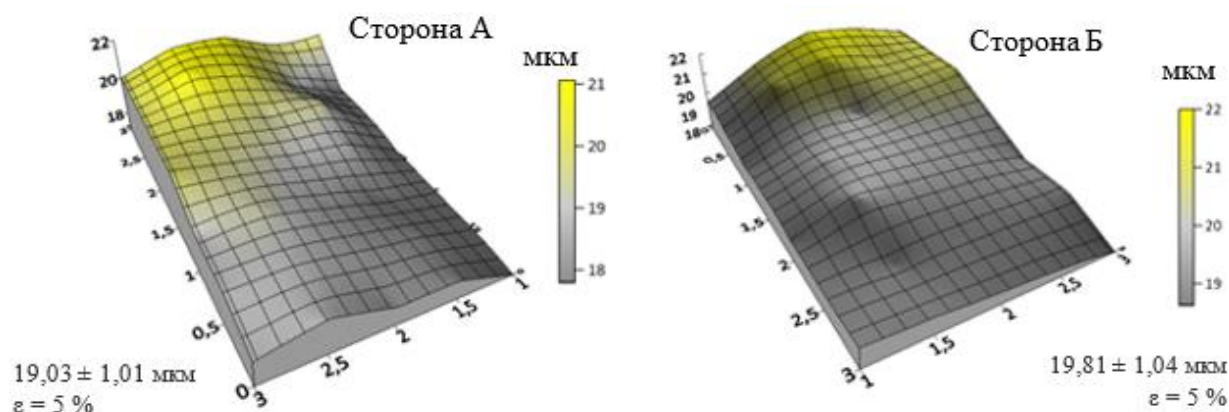


Рисунок 4.16 – Профили поверхности при переменном вращении
в две стороны со скоростью 10 об/мин

При сравнении результатов попеременного вращения (см. рисунок 4.16) и вращения в одном направлении (см. рисунок 4.15) следует отметить, что при переменном вращении достигаются более равномерные покрытия ($\varepsilon = 5\%$) со средней толщиной, приблизительно равной для двух сторон подложки. Согласно литературным данным [123] хорошим процентом равномерности покрытия является значение менее 10 %. Таких значений можно достичь для двух сторон при вращении подложки со скоростью 20 об/мин, однако при переменном вращении в 10 об/мин толщина покрытия будет больше, чем при 20 оборотах, и неоднородность будет еще ниже, что еще предпочтительнее.

4.4.3 Адгезионные свойства покрытий

Для исследования адгезионных свойств покрытий использовался прибор Макроскретч-тестер Revetest RST (CSM Instruments, США), описание метода представлено в разделе 2 (подраздел 2.2).

Схема эксперимента по формированию покрытий представлена в подразделе 4.1. В качестве подложки использовались образцы нержавеющей стали (07X16H6) размерами 30×30 мм, толщиной 3 мм. Перед нанесением покрытия образцы подложки подвергались обработке на шлифовальном станке (Saphir 320, Германия). Следующим шагом происходило измерение шероховатости подложки на контактном профилометре модели 130 (АО «Завод ПРОТОН», Россия).

В результате испытаний на измерительное царапание определяется минимальная критическая нагрузка L_c , при которой начинается процесс разрушение покрытия. Можно выделить несколько видов критических нагрузок: L_{c1} соответствует моменту появления первой трещины, L_{c2} – отслаиванию участков покрытия и L_{c3} – истиранию (износу) покрытия до подложки или его отслаиванию. В качестве критической регистрируется нагрузка, вызвавшая скачок акустической эмиссии или растрескивание покрытия L_{c2} , и нагрузка, при которой происходит вскрытие подложки L_{c3} .

Результаты испытаний на царапание систем [YSZ/07X16H6] со средней шероховатостью поверхности $Ra = (3,47 \pm 0,37)$ мкм, представлены на рисунке 4.17,а. В случае системы покрытие/подложка след акустической эмиссии содержит первый сигнал, соответствующий нормальной нагрузке $L_{c2} = 5,73$ Н и увеличению амплитуды коэффициента трения до 0,237 (таблица 4.2). Нормальная нагрузка соответствует глубине проникновения ~ 18 мкм, т.е. практически на толщину покрытия в совокупности с высокой средней шероховатостью; это означает, что данное значение отражает критическую нагрузку при разрушении покрытия. Падение глубины проникновения, наблюдаемое при $L_{c3} \sim 10$ Н, может быть вызвано прохождением индентора через отдельные неоднородности или рельеф, унаследованный от подложки. Низкая амплитуда сигналов акустической эмиссии и отсутствие явных признаков отслоения покрытий на микрофотографии трека царапины (см. рисунок 4.17,а) свидетельствуют о хорошей адгезии. Судя по морфологии трека, наблюдается значительное истончение покрытий, которое происходит за счет хрупкого разрушения и растрескивания вдоль направления царапины.

Первые трещины на покрытии наблюдаются при нагрузке $L_{c1} = 5$ Н на расстоянии $\sim 0,25$ мм от начала царапины. А критические разрушения покрытия происходят уже на расстоянии 0,35 мм и нагрузке $L_{c2} = 7,38$ Н, при которых наблюдается скол поликристаллического конгломерата покрытия на РЭМ-изображении (выделено окружностью на рисунке 4.17,а) и регистрируются характерным затуханием амплитуды акустической эмиссии. Трещина может распространяться как по границам зерен, так и по самим зернам покрытия. В то же время исходная высокая шероховатость подложки и наличие неоднородностей на

поверхности препятствуют глубокому распространению трещин вдоль трека царапины.

Значительно иные результаты испытаний на царапание были получены при уменьшении средней шероховатости поверхности при обработке поверхности наждачной бумагой с повышением зернистости (от 80 до 1200 мкм), однако не привели к значительному увеличению адгезионной прочности покрытий на основе YSZ. Параметры критических нагрузок представлены в таблице 4.2. Акустическая эмиссия имеет более нарастающий характер амплитуд при увеличении нагрузки на индентор (рисунок 4.17,б). Наличие следов от индентора при начале приложения нагрузки и характер разрушения покрытия, который проявляется большей площадью сколов поликристаллического конгломерата покрытия, также свидетельствует о хрупком разрушении покрытия и уменьшении величин критических нагрузок. Более высокая частота и амплитуда коэффициента трения в начале движения индентора свидетельствует о переходе индентора с покрытия в материал подложки и характеризуется разницей структуры и физико-механических свойств покрытия и подложки. Малая глубина проникновения индентора и резкое увеличение (~ 34 мкм), а затем линейный характер зависимости глубины проникновения от длины царапины (рисунок 4.17,в) согласуются с толщиной покрытий и относительно высокой твердостью поверхностного слоя.

Таблица 4.2 – Значения критических параметров для покрытий на основе YSZ на подложке из нержавеющей стали

№ образца	F _п , приложенная нагрузка, Н	АЕ, акустическая эмиссия, %	Кэф- фи- циент трения	Длина трека, мм	Глубина проник- но- вания, мкм	R _a (покры- тий), мкм	Толщина покрытий, мкм	R _a (под- ложки), мкм
1	5,73	7,38	0,237	0,26	18,6	3,47	33	5,02
2	8,98	57,36	0,175	0,35	28,3	1,51	32	1,96
3	11,24	47,11	0,238	0,55	24,1	0,37	33	0,21
4	5,49	9,31	0,266	0,21	28,5	0,166	35	0,044
5	5,13	11,13	0,271	0,22	28,1	0,086	33	0,014
6	5,03	8,57	0,228	0,22	28,6	0,079	34	0,008

Высокие амплитуды и значения коэффициента трения при $R_a = (0,21 \pm 0,1)$ мкм на участке трека царапины до 0,7 мм и затем возрастающий линейный характер

обуславливаются резким сколом покрытия и переходом движения индентора по материалу подложки (рисунок 4.17,в).

При $Ra = (1,96 \pm 0,17)$ мкм (рисунок 4.17,б) амплитуды акустической эмиссии имеют высокие значения только на участке до 2 мм, что характеризуется большой площадью отрыва конгломератов покрытия, а в областях максимальных амплитуд имеют одновременное распространение трещин вдоль трека царапины (рисунок 4.17,б). На расстоянии от 2 мм наблюдаются равномерные пики AE вдоль трека царапины и единообразие формы сколов покрытия, обусловленное морфологией поверхностного слоя подложки и высокой Ra .

По характеру и поведению зависимостей приложенной нагрузки, глубины проникновения и профиля царапины по ее длине не происходит вдавливания покрытия в подложку при увеличении нагрузки на индентор, что является признаком пластической деформации. Об этом также свидетельствует форма сколов вдоль оси царапины, имеющая равноосную форму и размеры (рисунок 4.17,з,д (выделено окружностью)), свойственные при воздействии индентором Роквелла. Причем расстояние между максимумами амплитуд акустической эмиссии, по мере прохождения индентора, соответствует его радиусу (рисунок 4.17,з). При этом характер разрушения имеет линейное и предсказуемое поведение разрушения покрытия, а сколы поликристаллического конгломерата покрытия не превышают диаметр индентора. Это означает, что разрушение покрытия происходит непосредственно под воздействием индентора, а области разрушения не превышают его линейных размеров, кроме того, не наблюдается возникновение трещин и их распространение по поверхности покрытия.

При уменьшении шероховатости до $(0,008 \pm 0,002)$ мкм распространение трещины происходит сразу же в нескольких направлениях от места воздействия индентора (рисунок 4.17,е) и покрытие имеет большую площадь разрушения.

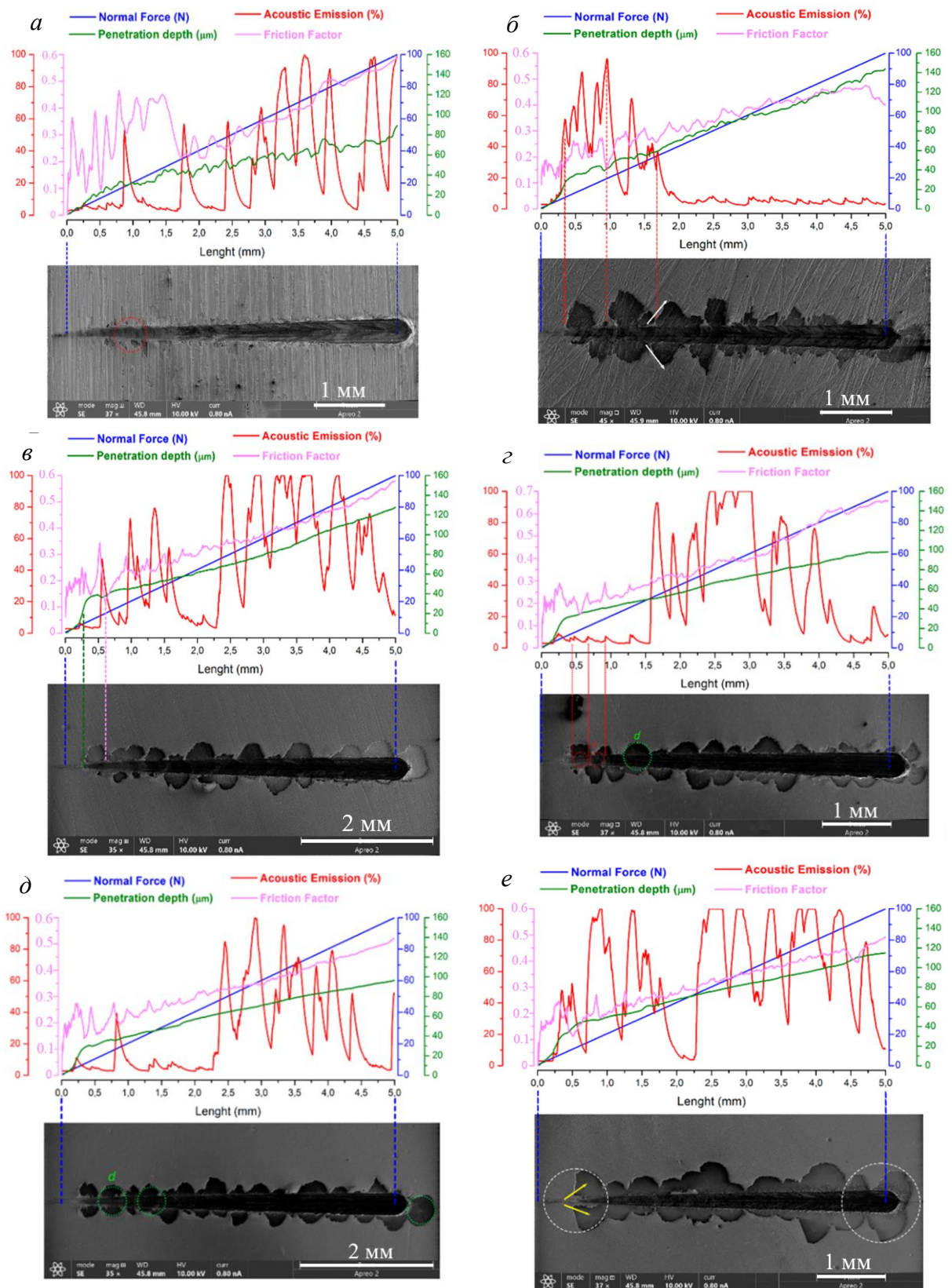


Рисунок 4.17 – График зависимости адгезионной прочности по длине царапины и РЭМ-изображения трека царапины с разной степенью шероховатости поверхности: *a* – R_a подложки 5,02 мкм; *б* – R_a подложки 1,96 мкм; *в* – R_a подложки 0,21 мкм; *г* – R_a подложки 0,044 мкм; *д* – R_a подложки 0,014 мкм; *е* – R_a подложки 0,008 мкм

Таким образом, сравнительные испытания скретч-тестом показывают, что во всех случаях разрушение покрытия происходит вследствие неупругой деформации. Разрушение системы покрытие/подложка при исходной средней шероховатости $Ra = (1,96-0,21)$ соответствует нормальной нагрузке в диапазоне $(8,9-11,2)$ Н, что в $(1,8-2,2)$ выше, по сравнению с покрытиями, полученными при уменьшении или увеличении средней шероховатости исходной поверхности. Сцепление покрытия с подложкой осуществляется, в большей степени, за счёт механического сцепления, которое обеспечивается высокой шероховатостью поверхностного слоя и наличием в нем неоднородностей, что затрудняет скольжение индентора по поверхности и предотвращает распространение трещин в покрытии [114].

Для оценки влияния температуры подложки на адгезионные свойства покрытий в качестве подложки использовался образец из жаропрочной стали, который нагревался вторым пучком до температуры $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом поверхность подложки была отполирована до значения $Ra=0,009\text{ мкм}$. На рисунке 4.18 представлены результаты испытания на скретч-тест по аналогичной методике.

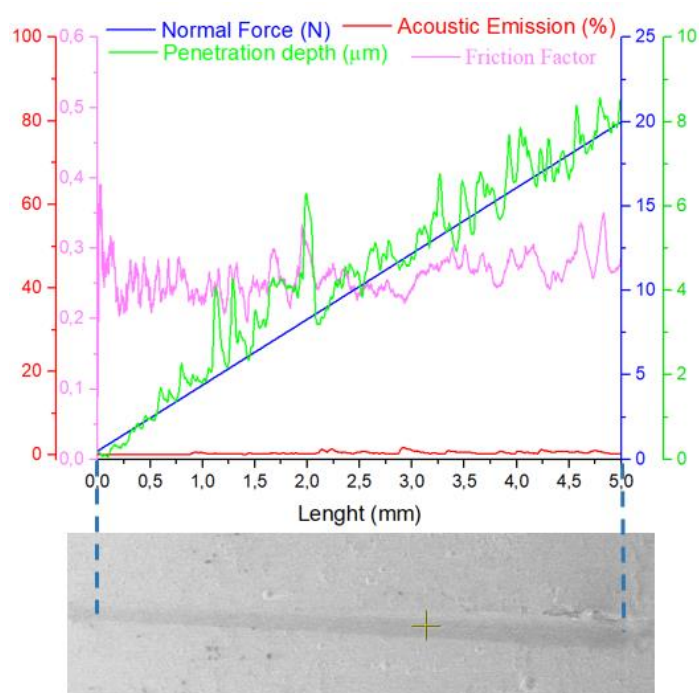


Рисунок 4.18 – График зависимости адгезионной прочности по длине царапины и РЭМ-изображения трека царапины при нагреве подложки до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

По характеру кривых можно заключить следующее: при нагреве подложки до температуры $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ покрытие не отслаивается при максимальной нагрузке 20 Н. На

графике отсутствуют высокоинтенсивные пики акустической эмиссии и не наблюдается резкого изменения глубины проникновения индентора, что свидетельствует о сохранении целостности покрытий. Следовательно, стоит отметить, что повышение температуры подложки позволяет увеличить адгезионную прочность покрытия приблизительно в 4 раза по сравнению с отсутствием нагрева (см. рисунок 4.17,е).

4.4.4 Структура полученных покрытий

Основными факторами, влияющими на структуру покрытия, являются температура, скорость вращения и шероховатость подложки. Эти факторы определяют качество покрытия и срок службы детали в реальных условиях эксплуатации.

На рисунке 4.19 представлены фотографии поперечного скола покрытия, полученного при разной температуре подложки.

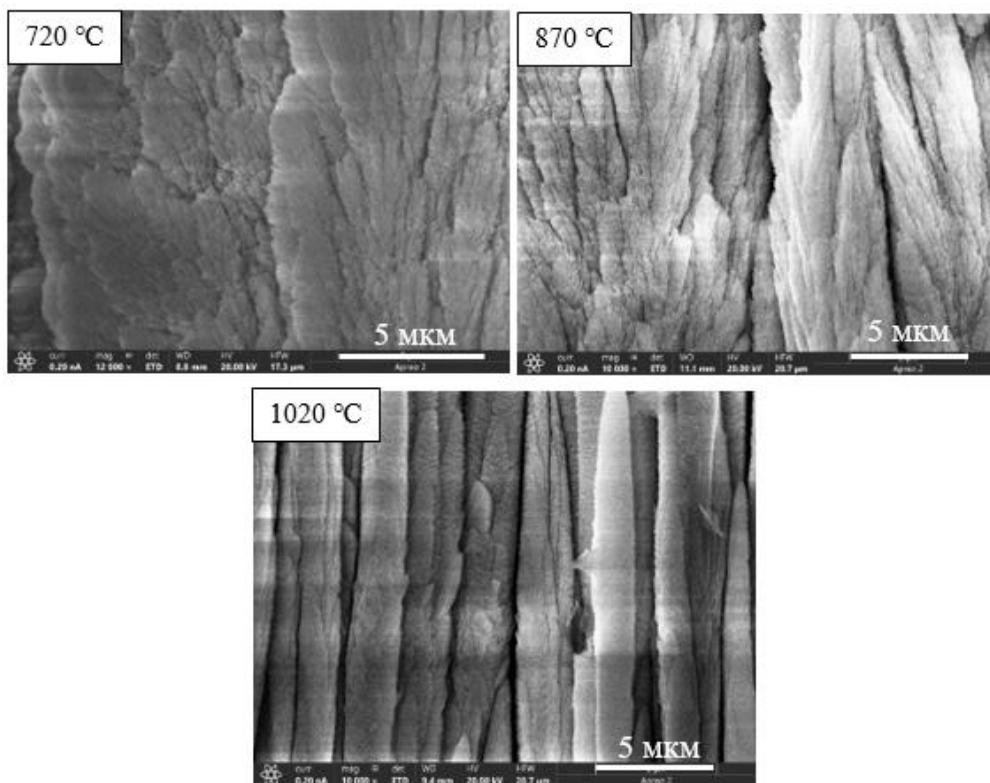


Рисунок 4.19 – Фотографии поперечного скола образцов, осажденных при различной температуре подложки

Из полученных фотографий видно, что с увеличением температуры структура образцов существенно изменяется от кристаллитов, ориентированных в различных направлениях, до структуры, имеющей практически нормальное к поверхности направление в виде колонн. При этом видно, что одновременно с увеличением температуры происходит их уплотнение. При температуре 720 и 870 °С отчетливо наблюдаются разветвления столбов, боковые ответвления располагаются под углами от 30 до 50° по направлению к оси основного столба.

При использовании вращения подложки с различными скоростями структура покрытия также претерпевает изменения. На рисунке 4.20 представлены поперечные сколы покрытия полученные при разной скорости вращения подложки.

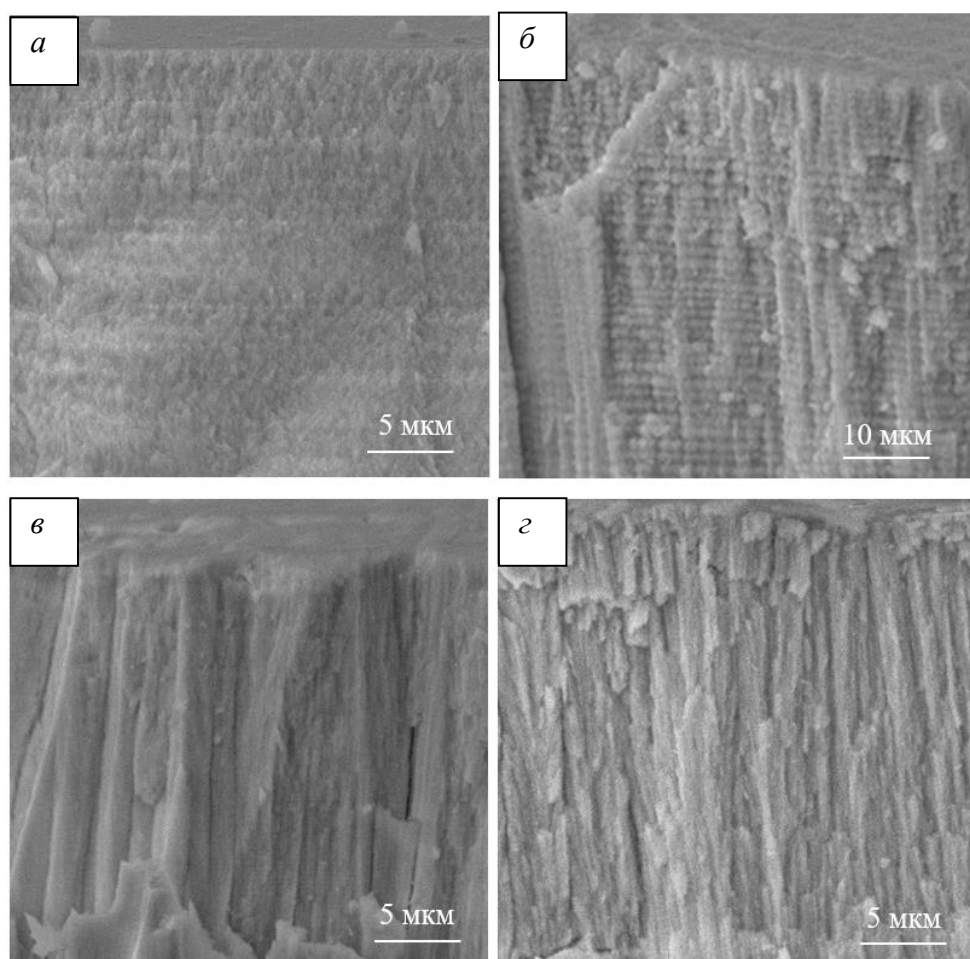


Рисунок 4.20 – Поперечный скол покрытия при скорости вращения:

a – 0 об/мин; *б* – 5 об/мин; *в* – 10 об/мин; *г* – 20 об/мин

Сформированные слои покрытия имеют кристаллическую структуру со столбчатыми зёрнами, ориентированными в одном направлении, то есть

перпендикулярно основе. Однако в полученных результатах наблюдаются различия в формировании столбов при разной скорости вращения. Микроструктура образца, полученная без вращения, имеет более плотную структуру. Столбчатые зерна выражены слабо. При увеличении количества оборотов в минуту происходят изменения морфологии покрытия. Это происходит из-за того, что большее количество частиц керамического пара достигало образцов и там наблюдался незначительный эффект затенения. Очевидно, что вращение снижает плотность покрытий, вызывая образование межкристаллических пор. Подобный эффект наблюдается в работе [124]. Стоит отметить, что при увеличении скорости вращения уменьшаются остаточные напряжения керамического слоя за счет контроля столбчатой структуры, что приводит к увеличению срока службы покрытия [125]. При увеличении скорости вращения до 5 об/мин структура покрытия изменяется, характер роста столбов приобретает волнистую «С-образную» форму изгиба. Такая волнистая форма обусловлена наклоном потока паров относительно вращающегося образца, и один «полумесяц» соответствует одному циклу вращения. При увеличении скорости вращения до 10 об/мин отчетливо наблюдается столбчатая структура. Корневая часть полученной структуры намного тоньше, чем верхняя, и довольно резко увеличивается, образуя столбы. При такой скорости вращения наблюдается множественное разветвление столбов. Эти дендриты выровнены под углами от 30° до 50° по направлению к оси основного столба. Хорошо выращенные столбчатые зёрна наблюдались в образцах, осаждённых при 20 об/мин, и ширина каждого зёрна составляла менее 1 мкм. Зёрна в форме «полумесяца» в этом образце не наблюдались из-за высокой скорости вращения образца. Увеличение скорости уменьшает количество частиц из пароплазменной фазы, поступающих в верхнюю часть колонны, и, следовательно, интервал каждой волны становится короче, что приводит к прямолинейной морфологии [115].

Эффективность и срок службы покрытия зависят от оптимального выбора параметров процесса нанесения покрытия и подготовки подложки. Одним из важных параметров, влияющих на микроструктуру и термические свойства покрытия, является шероховатость подложки [126].

На рисунке 4.21 представлены поперечные сколы покрытий, сформированных на подложках с разной шероховатостью (см. таблицу 4.2) [114].

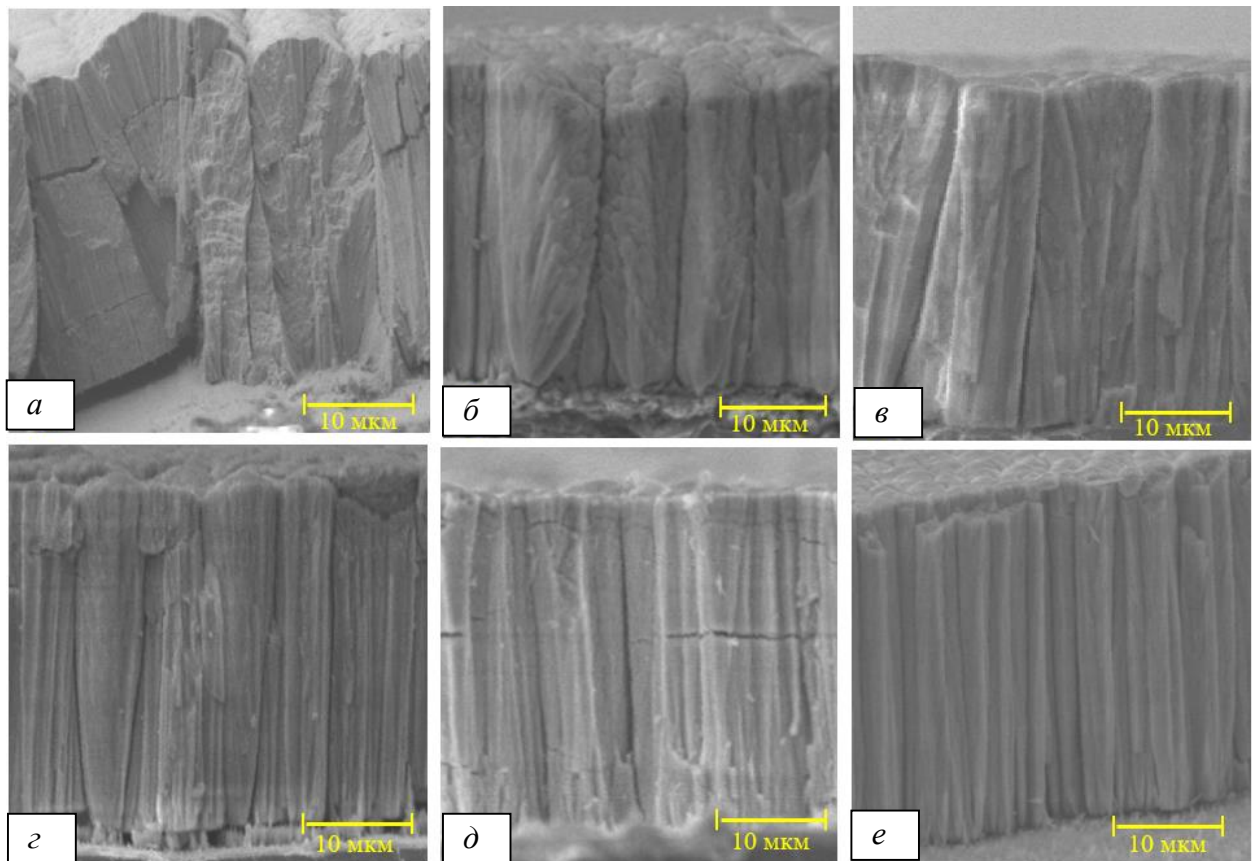


Рисунок 4.21 – Поперечный скол покрытий с разной шероховатостью подложки:
a – Ra подложки 5,02 мкм; *б* – Ra подложки 1,96 мкм; *в* – Ra подложки 0,21 мкм;
г – Ra подложки 0,044 мкм; *д* – Ra подложки 0,014 мкм; *е* – Ra подложки 0,008 мкм

Уменьшение шероховатости подложки оказывает влияние на структуру и свойства покрытия. Более того, было замечено, что шероховатость подложки влияет на характер роста покрытий, как показано на рисунках 4.21,б и 4.21,е. На рисунке 4.21,е в случае гладкой поверхности столбы росли регулярно и имели одинаковую ширину. В случае более шероховатой подложки (см. рисунок 4.21,б) структура имела дендритный характер. Другим важным эффектом является уменьшение количества межколонных пор, так как столбы располагаются более плотно друг к другу. Это означает, что покрытие становится менее проницаемым для газов, что может быть полезно при работе с горячими газами во время испытаний. Кроме того, уменьшение шероховатости подложки может привести к улучшению выравнивания поверхности покрытия, что также является положительным эффектом.

4.4.5 Механические свойства покрытий

Одними из основных механических свойств покрытий является нанотвердость, модуль упругости и параметр износа. Полученные в экспериментах значения твердости несколько ниже известных в литературе значений (от 4 до 9 ГПа) для керамики YSZ [127]. Однако более низкие значения этого параметра свидетельствуют о повышенной пористости покрытий, вызванной повышенными (форвакуумными) давлениями рабочего газа, и поэтому позволяют ожидать низкой теплопроводности, что необходимо для использования таких покрытий в качестве термобарьерных. Полученные значения модуля упругости ниже характерных для покрытий YSZ (200–300 ГПа), известных из литературы [128], что также является следствием повышенных форвакуумных давлений рабочего газа.

На рисунке 4.22 представлены результаты измерения нанотвердости покрытий, полученных при разной температуре нагрева подложки.

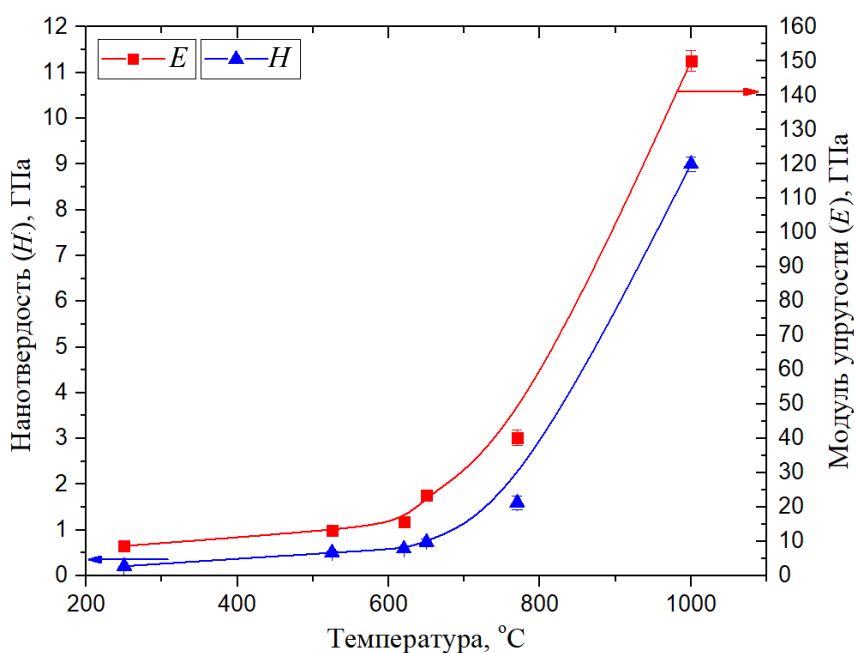


Рисунок 4.22 – Зависимость нанотвердости и модуля упругости от температуры

Видно, что с повышением температуры нагрева подложки увеличивается модуль упругости и нанотвердость формируемого покрытия. Значения постепенно увеличиваются по мере возрастания температуры подложки, преодолевая температуру в 640 °C, наблюдается резкий рост параметров модуля упругости и нанотвердости покрытия. Значения модуля упругости для преобладающего числа

теплозащитных покрытий на основе циркониевой керамики лежат в пределах 20–70 ГПа. Но при температуре 1000 °С значения резко возрастают, это, предположительно, связано с изменением структуры покрытия и образованием более плотного строения столбов.

Одним из важных параметров, влияющих на механические свойства синтезируемых покрытий, является количество стабилизирующей добавки Y_2O_3 . В таблице 4.3 представлено долевое содержание диоксида иттрия в испаряемых мишенях.

Таблица 4.3 – Долевое содержание диоксида иттрия в различных мишенях

Мишень	Y_2O_3 , масс. %	Y_2O_3 , моляр %
1	1,8	1
2	5,8	5
3	15,4	9
4	24,5	15
5	31,5	20

На рисунке 4.23 представлены зависимости микротвердости и модуля упругости синтезированных покрытий от процентного содержания диоксида иттрия в испаряемой мишени.

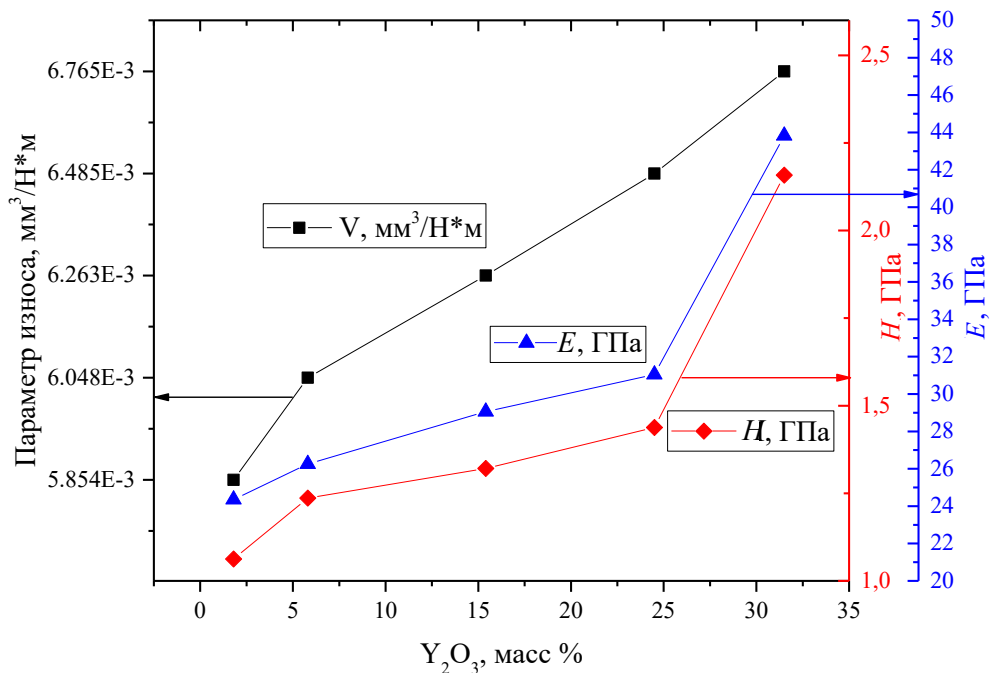


Рисунок 4.23 – Зависимость параметра износа, микротвердости H и модуля упругости E от процентного содержания оксида иттрия

Результаты измерения трибологических характеристик показали, что с увеличением содержания оксида иттрия в покрытии параметр износа возрастает, что приводит к более быстрому разрушению покрытия, поскольку износостойкость диоксида циркония напрямую зависит от степени вязкости разрушения, при более высокой вязкости износостойкость покрытия увеличивается [129]. В свою очередь кубическая фаза в диоксиде циркония сопровождается низкой вязкостью разрушения и высокой прочностью покрытия [130]. Значения микротвердости и модуля упругости увеличиваются с ростом содержания оксида иттрия, что связано с изменением фазового состава покрытия (рисунок 4.24). Максимальное значение которых достигается в покрытии, имеющем полностью кубическую фазу.

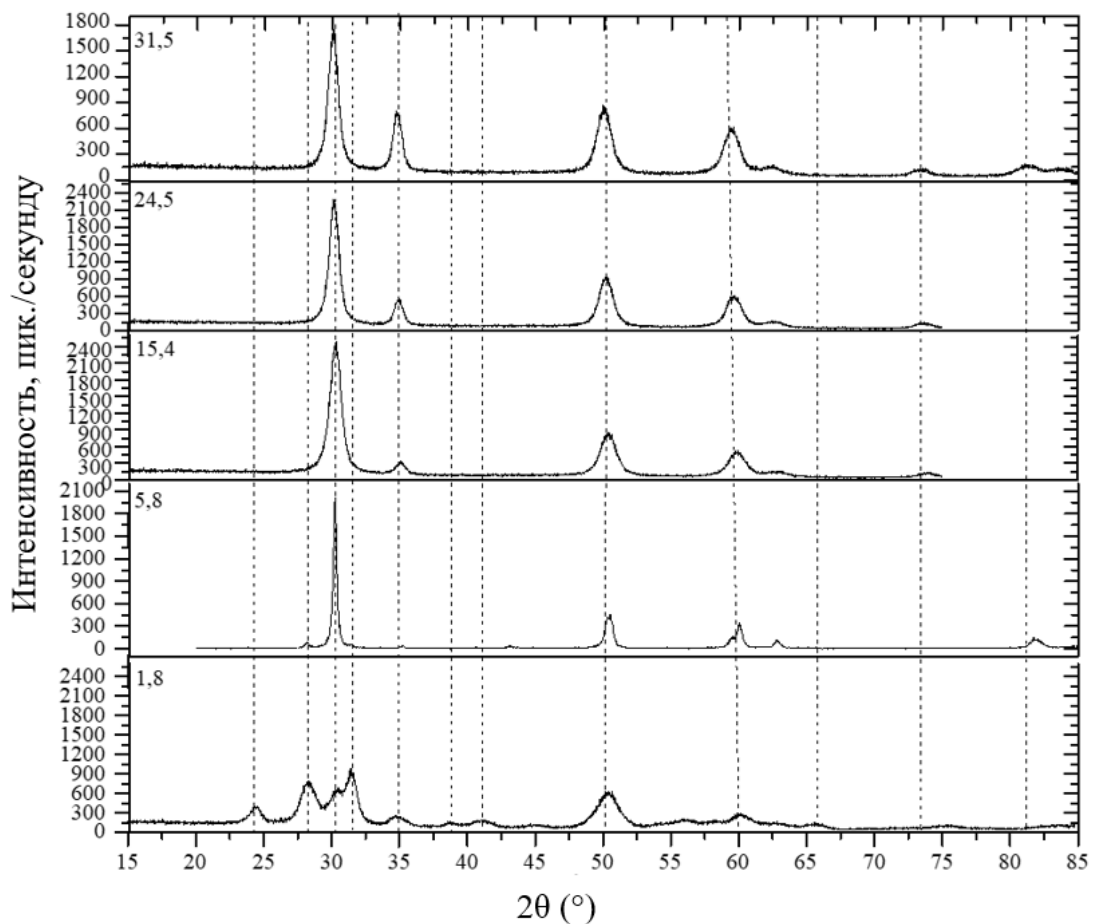


Рисунок 4.24 – Рентгеноструктурный анализ полученных покрытий с различным содержанием оксида иттрия

Согласно полученным данным в покрытиях наблюдаются интенсивные линии фаз, являющиеся характерными для диоксида циркония. На рентгенограммах образца

с содержанием 1,8 % иттрия наблюдаются преимущественно рефлексы от моноклинной фазы, которая превалирует над кубической. При увеличении оксида иттрия до 5,8 % наблюдается переход в преимущественно тетрагональную фазу, составляющую практически всю объемную долю фаз в покрытии. Дальнейшее увеличения процентного содержания иттрия в покрытии ведет к фазовому переходу от тетрагональной фазы к кубической.

Таким образом, в результате измерения параметров износа и скорости изнашивания установлено, что увеличение содержания оксида иттрия не оказывает влияния на улучшение износостойкости покрытий. Однако увеличение процентного содержания оксида иттрия ведет к повышению микротвердости и упругости формируемых покрытий.

4.4.6 Теплофизические свойства покрытий

Теплофизические характеристики измерялись на установке для исследования теплофизических свойств материалов в температурном ходе DLF-1200 (TA Instruments, США). Измерения производились при следующих температурах: 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 °C в среде азота. Дополнительно в начале (50 °C) производились разогревочные выстрелы – требуются для нормальной отстройки установки. На каждой температуре осуществлялось 5 измерений. Скорость нагрева составляла 10 °C/мин. Уровень зарядного напряжения конденсаторных батарей в лазере 1200 В. Для снижения потерь на отражения лазерного излучения на торцы образцов наносился тонкий слой графитового аэрозоля («GRAPHITE 200», Cramolin, Germany), который полностью высушивался до загрузки образцов в установку.

На рисунке 4.25 представлены результаты измерения теплопроводности для нагретых до разной температуры подложек.

Видно, что коэффициент теплопроводности покрытий практически не зависит от температуры при которой осуществлялось осаждение покрытий и практически не зависит от температуры в камере при исследовании образцов на теплопроводность. Значение коэффициента теплопроводности покрытий варьируется от 1,3 до 1,6 Вт/(м·К).

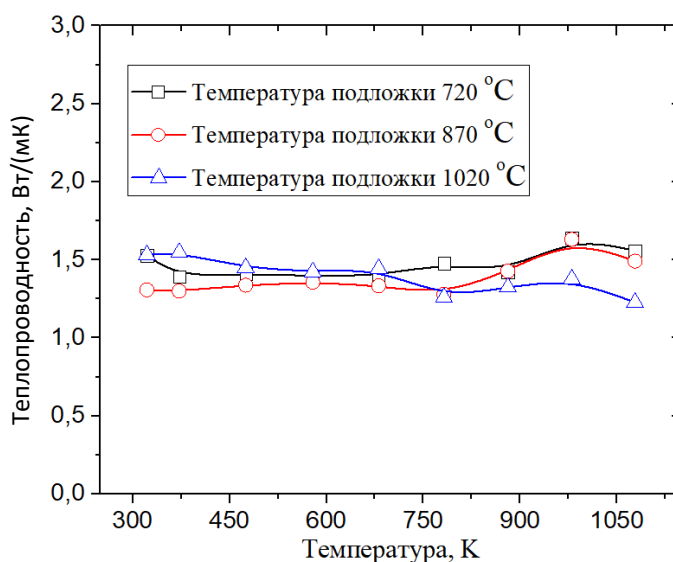


Рисунок 4.25 – Зависимость теплопроводности от температуры для различных температур подложки

Для подтверждения высоких функциональных свойств полученного керамического покрытия выполнялись испытания на термические нагрузки на сертифицированном оборудовании ЦКП «Нанотех» ФГБОУ ВО «УУНиТ», в муфельной печи при температуре 1100 °C в течение 100 часов. В качестве образцов, подвергающихся термическим нагрузкам, использовался жаропрочный сплав с нанесенным связующим жаростойким слоем ВСДП-11, поверх которого наносился керамический слой. Фотографии образцов представлены на рисунке 4.26.

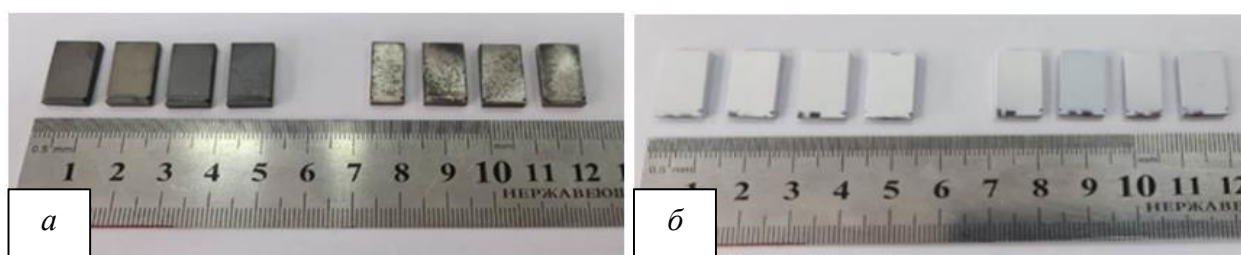


Рисунок 4.26 – Фотографии образцов из жаропрочного сплава до нанесения (а) и после нанесения (б) керамического YSZ-слоя

В результате термических испытаний (рисунок 4.27) при температуре 1100 °C в течение 100 часов показано, что покрытие на основе YSZ, сформированное при испарении форвакуумным плазменным источником электронов керамической мишени, выступало в качестве эффективной защиты основы жаропрочного сплава от окисления, а также от воздействия высокой температуры, что подтверждается

отсутствием изменений самой основы: покрытие сохранило свою целостность, отслоения и трещины отсутствовали. Особо надо отметить, что образец без керамического слоя претерпевал термическую деформацию, которая способствует сокращению срока службы такой детали в реальных условиях [116].

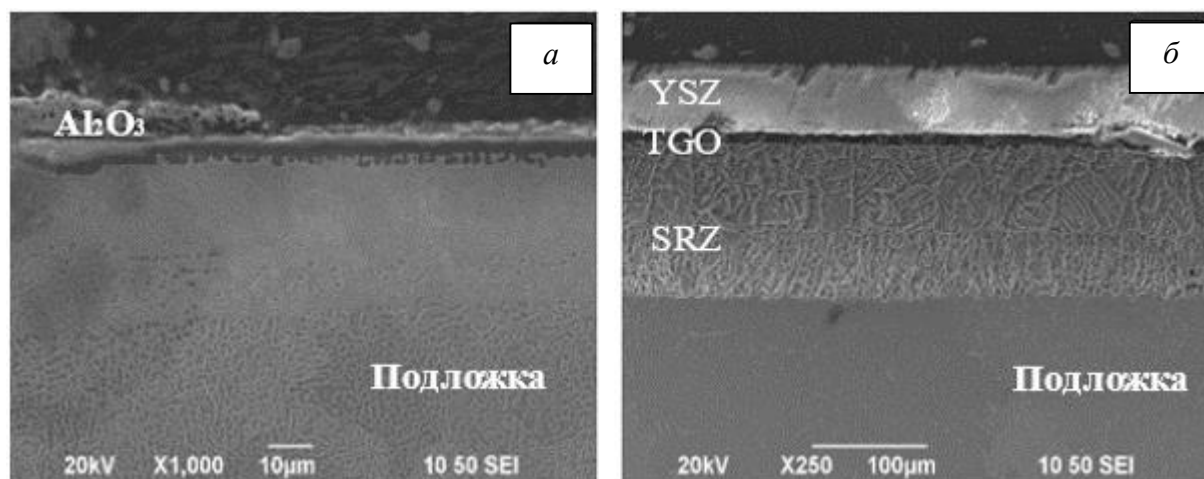


Рисунок 4.27 – Поперечный срез образца без покрытия (а) и образца с покрытием ВСДП-11+YSZ (б) после 100 часов испытаний при температуре 1100 °С

По результатам термических испытаний был получен акт, подтверждающий работоспособность полученной системы покрытий в условиях воздействия повышенных температур (Приложение А).

4.5 Выводы к разделу

Электронно-лучевое испарение керамической мишени диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, с использованием форвакуумного плазменного источника электронов обеспечивает в результате осаждения паров испаряемого материала мишени формирование покрытий со столбчатой структурой и коэффициентом теплопроводности 1,3–1,6 Вт/(м·К).

Выявлено, что при нагреве подложки до 1000 °С нанотвердость покрытий возрастает до 9 ГПа. При этом модуль упругости составляет 150 ГПа, что в несколько раз превышает типичные значения полученных в форвакуумной области давлений теплозащитных керамических покрытий.

Приведены результаты воздействия температуры 1100 °С на систему покрытий, сформированных из связующего жаропрочного подслоя ВСДП-11 и верхнего керамического покрытия. Результаты подтверждают, что при использовании керамического слоя, полученного в форвакуумной области давлений, подложка не претерпевает термической деформации после 100 часов при температуре 1100 °С.

Следует отметить, что результаты проведенных исследований свидетельствуют о перспективности технологии синтеза керамических теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$), при электронно-лучевом испарении твердотельной мишени с использованием форвакуумных плазменных источников электронов, что подтверждается результатом термических испытаний.

5 ПРИМЕНЕНИЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Теплозащитные покрытия на основе диоксида циркония и оксида иттрия ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, или YSZ) продолжают активно использоваться в аэрокосмической промышленности для увеличения срока службы и КПД двигателей [131]. Аппарат рабочих лопаток газотурбинных двигателей, как известно, подвергается сильному воздействию тепловых и механических нагрузок в условиях высокотемпературного коррозионного разрушения поверхности агрессивной внешней средой [132]. Поскольку профиль лопатки имеет сложную геометрическую форму, необходимо обеспечить равномерность покрытия и равномерный прогрев всей поверхности лопатки.

5.1 Равномерность покрытий на изделиях сложной геометрической формы

Формирование керамического покрытия реализовывалось согласно технологическому режиму (энергия электронов 14 кэВ; мощность пучка, испаряющего керамику, до 2 кВт; рабочее давление 4 Па) на установке, оборудованной двумя источниками электронов, представленной в разделе 2.

Равномерность покрытия на поверхности детали сложной геометрической формы является ключевым аспектом, определяющим срок службы покрытия и самой детали в реальных условиях. В разделе 4 показано, что с помощью вращения возможно добиться неравномерности менее 10 % на тренировочных образцах простой геометрической формы. Для отработки режимов формирования равномерно распределенного покрытия на деталях сложной геометрической формы в качестве подложек использовались имитаторы лопаток газотурбинного двигателя (рисунок 5.1).

Равномерность покрытия оценивалась по методике, представленной в подразделе 4.4.

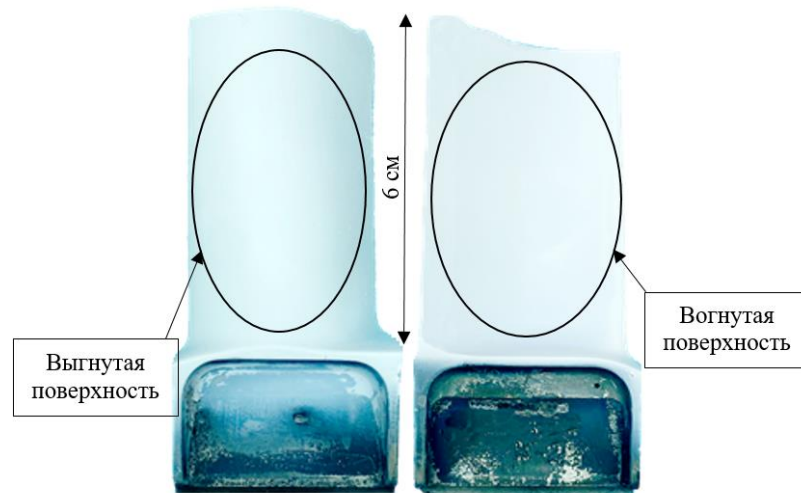


Рисунок 5.1 – Образец, имитирующий лопатку газотурбинного двигателя

Согласно результатам распределения паров, представленных в разделе 4, расстояние от детали до области испарения керамической мишени влияет на толщину, скорость осаждения и равномерность покрытия. Следовательно, для обеспечения равномерного покрытия (неравномерность $\leq 10\%$) необходимо определить расстояние между осью вращения лопатки и мишенью (рисунок 5.2).

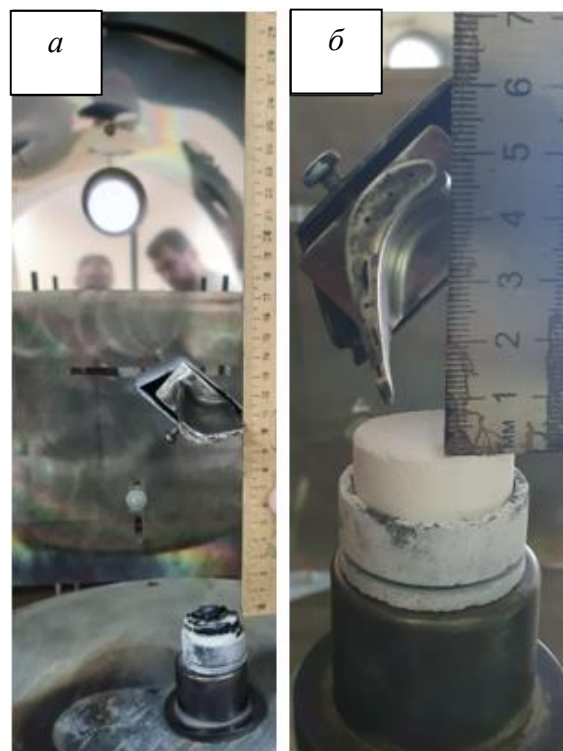


Рисунок 5.2 – Фотография расположения лопатки и мишени:
а – наибольшее расстояние; *б* – наименьшее расстояние

Образцы вращались с частотой 10 оборотов в минуту со сменой направления, т.к. при таком режиме вращения наблюдается наибольшая равномерность (подразделе 4.4). Расстояние от центра мишени до оси вращения лопатки изменялось с 4 см (наименьшее) до 10 см (наибольшее). Угол между вертикалью к центру мишени и лучом на продольную ось вращения лопатки 5° , угол между поверхностью мишени и осью пучка 45° .

На рисунках 5.3 и 5.4 показаны двумерное и трехмерное распределение толщин покрытия по поверхности лопатки.

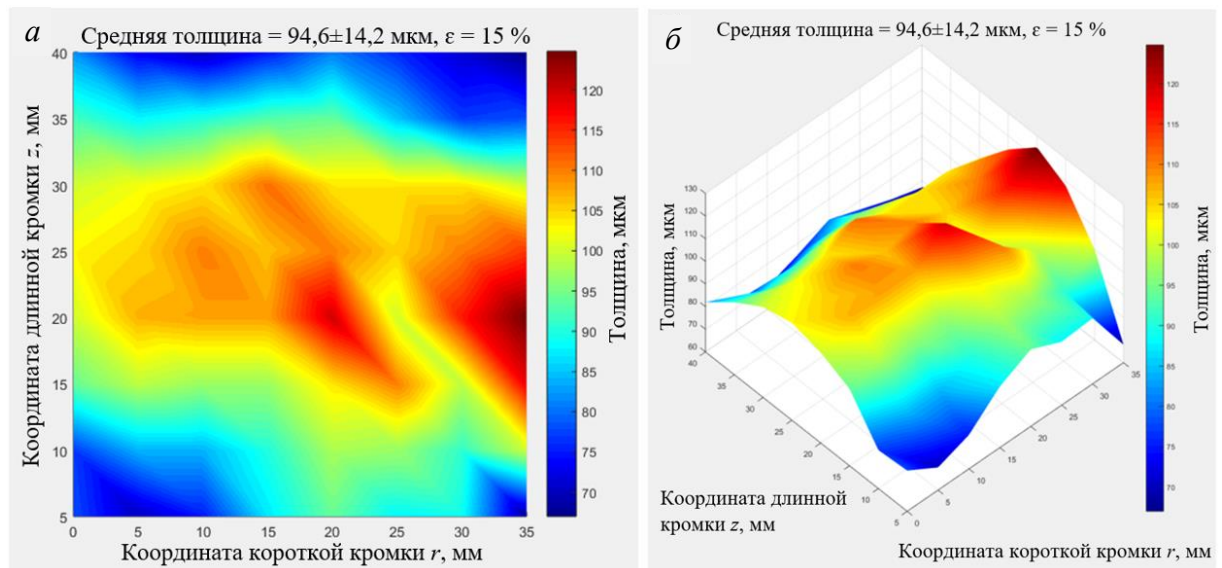


Рисунок 5.3 – Двумерное (а) и трехмерное (б) распределение толщины покрытия по выпуклой поверхности макета лопатки

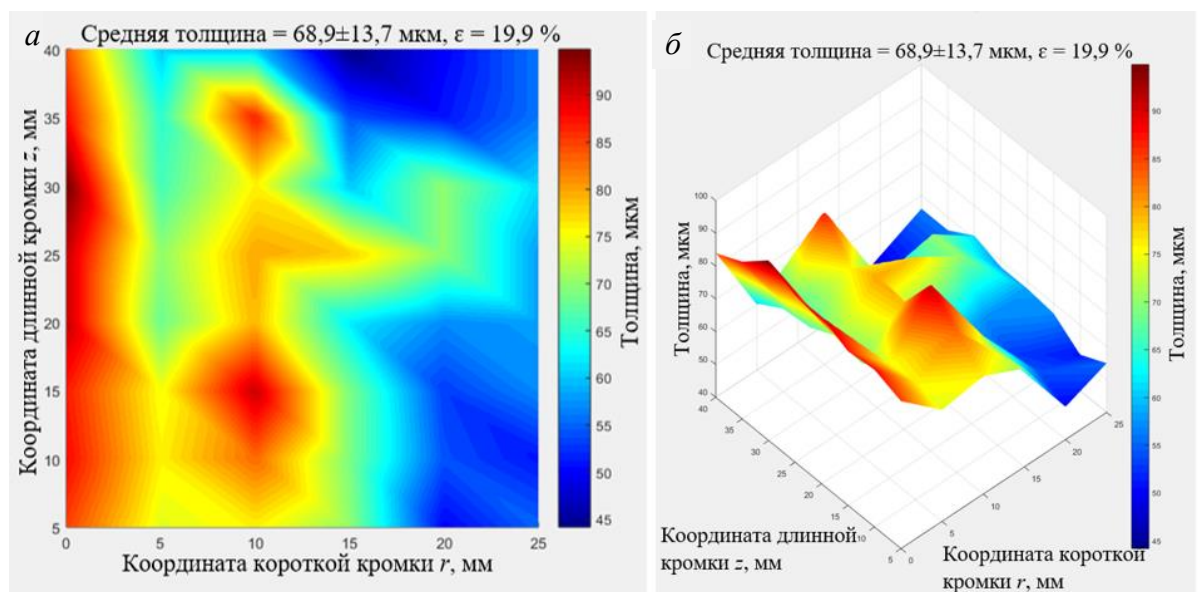


Рисунок 5.4 – Двумерное (а) и трехмерное (б) распределение толщины покрытия по вогнутой поверхности макета лопатки

В результате оценки распределения толщин был сделан вывод, что при небольшом расстоянии между макетом лопатки и испаряемой мишенью неоднородность превышает допустимые значения в 10 %. Так, для данного эксперимента при расстоянии 4 см неоднородность составила по выпуклой поверхности 15 %, а по вогнутой – почти 20 %.

На рисунках 5.5 и 5.6 показаны двумерное и трехмерное распределение толщин покрытия по поверхности макета, расположенного на расстоянии 10 см от мишени.

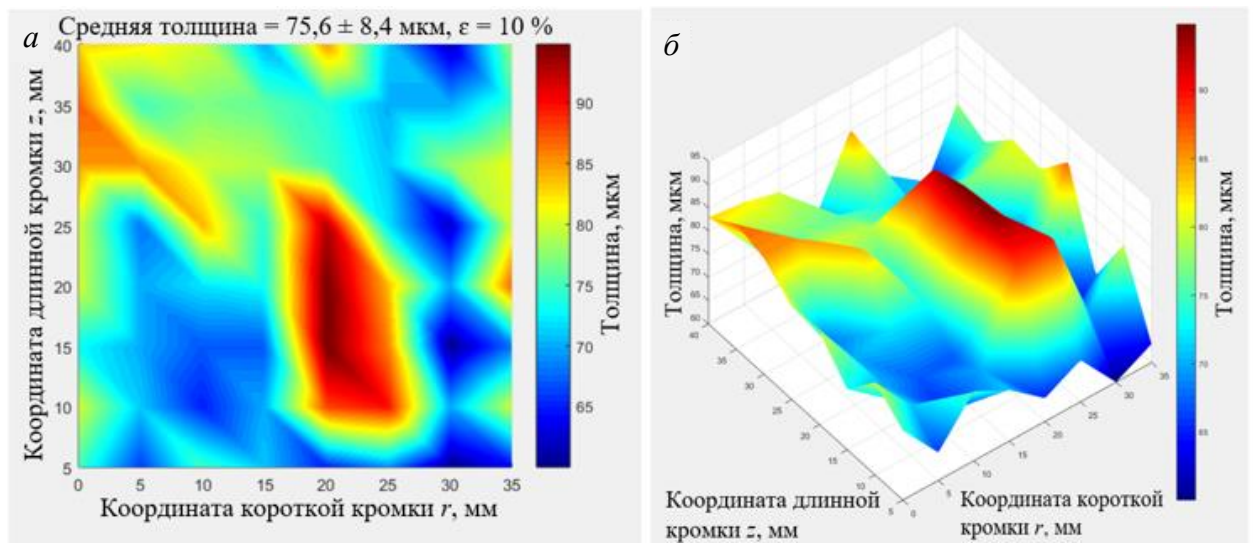


Рисунок 5.5 – Двумерное (а) и трехмерное (б) распределение толщины покрытия по выпуклой поверхности макета лопатки

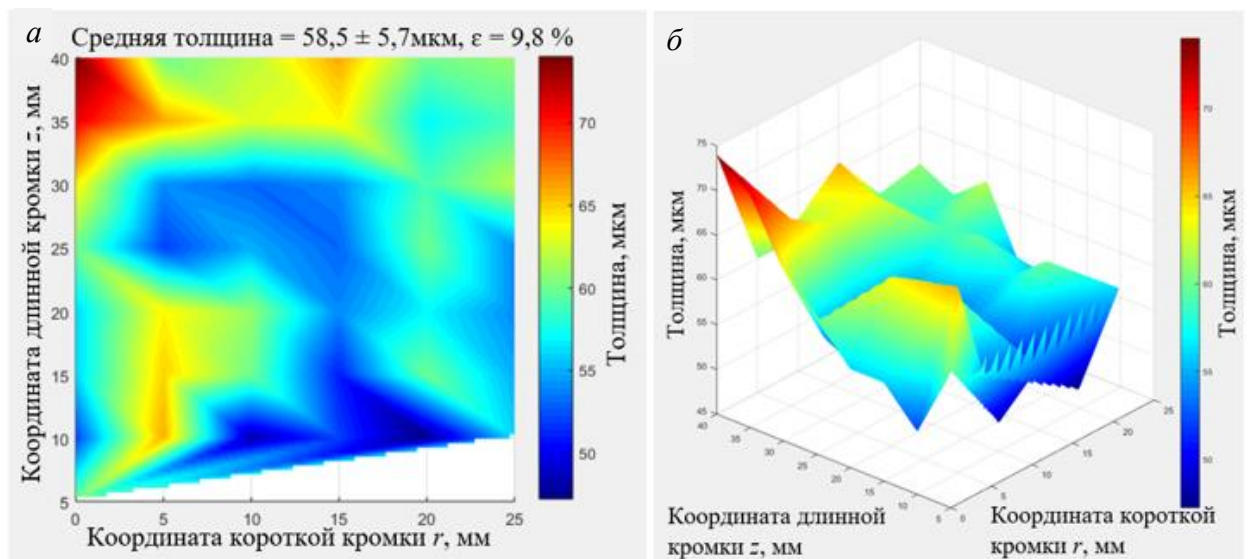


Рисунок 5.6 – Двумерное (а) и трехмерное (б) распределение толщины покрытия по вогнутой поверхности макета лопатки

Из распределений рисунка 5.5 следует, что неоднородность покрытия на выпуклой стороне (10 %) при расстоянии 10 см оказалась меньше, чем при расстоянии 4 см до мишени, а неоднородность для вогнутой стороны (рисунок 5.6) уменьшилась до 9,8 %. Сделан вывод, что при увеличении расстояния между центром лопатки и мишенью неоднородность покрытия уменьшается.

5.2 Синтез покрытий на лопатках газотурбинных двигателей

Как показывают ранее представленные результаты, нагрев подложки существенным образом влияет на свойства покрытия, увеличивая их прочностные характеристики и изменяя структуру. Для обеспечения равномерного нагрева лопатки газотурбинных двигателей была установлена система развертки электронного пучка. Для отклонения электронного пучка и осуществления технологических операций электронно-лучевого воздействия используется тороидальная магнитная отклоняющая система.

На рисунке 5.7 представлены фотографии процесса нагрева лопатки с помощью системы развертки электронного пучка.

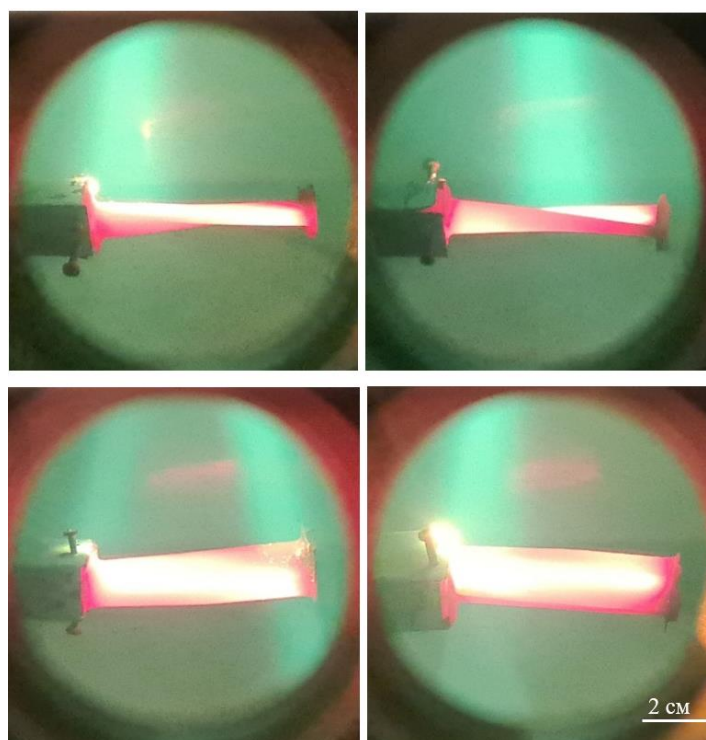


Рисунок 5.7 – Фотография нагрева лопатки с помощью системы развертки

Во время прогрева лопатки осуществлялся одновременный прогрев и обезгаживание керамической мишени с помощью второго источника электронов, расположенного под углом 45° . После достижения необходимой температуры нагрева лопатки (по показаниям инфракрасного пирометра) мощность испарительного источника поднималась и начинался процесс испарения керамической мишени и формирования покрытия (рисунок 5.8,а) [133, 134].

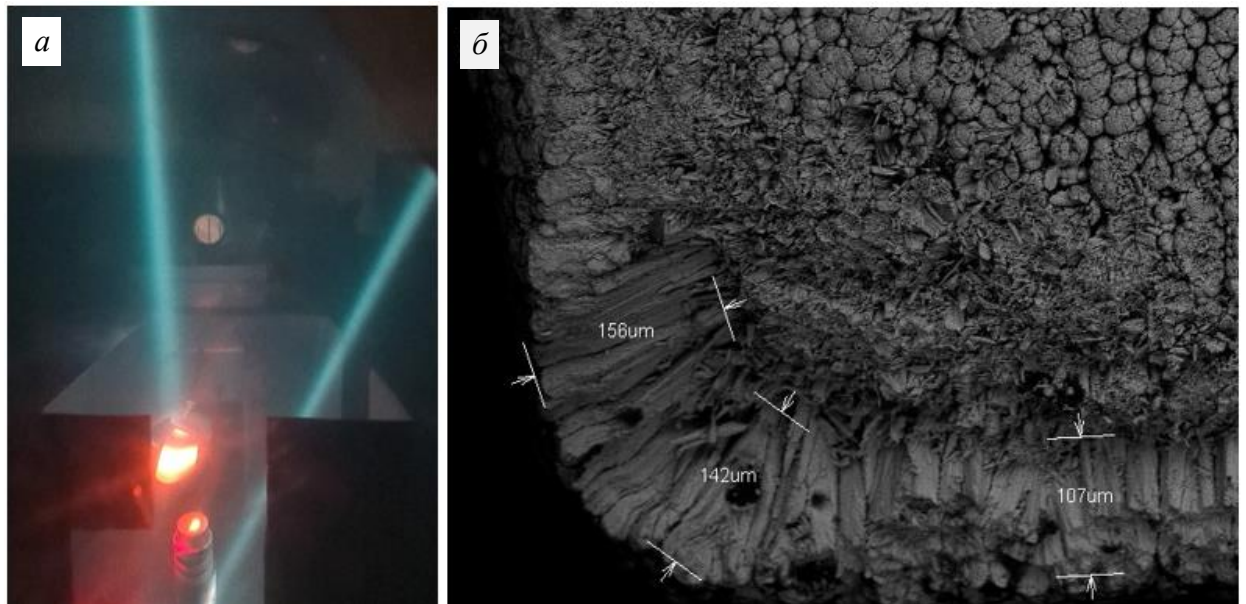


Рисунок 5.8 – Процесс формирования покрытия и нагрева лопатки (а),
скол с угла лопатки (б)

На рисунке 5.8,б представлен поперечный скол полученного покрытия с угла лопатки. Приведенная фотография подтверждает, что толщина покрытия превышает 100 мкм, при этом структура покрытия имеет столбчатую форму.

На рисунке 5.9 представлен рентгенофазовый состав полученного покрытия.

Результаты рентгенофазового анализа показывают наличие асимметрии рефлексов и присутствие рефлекса на угловом интервале $2\theta \sim 43^\circ$, характерном только для тетрагональной фазы.

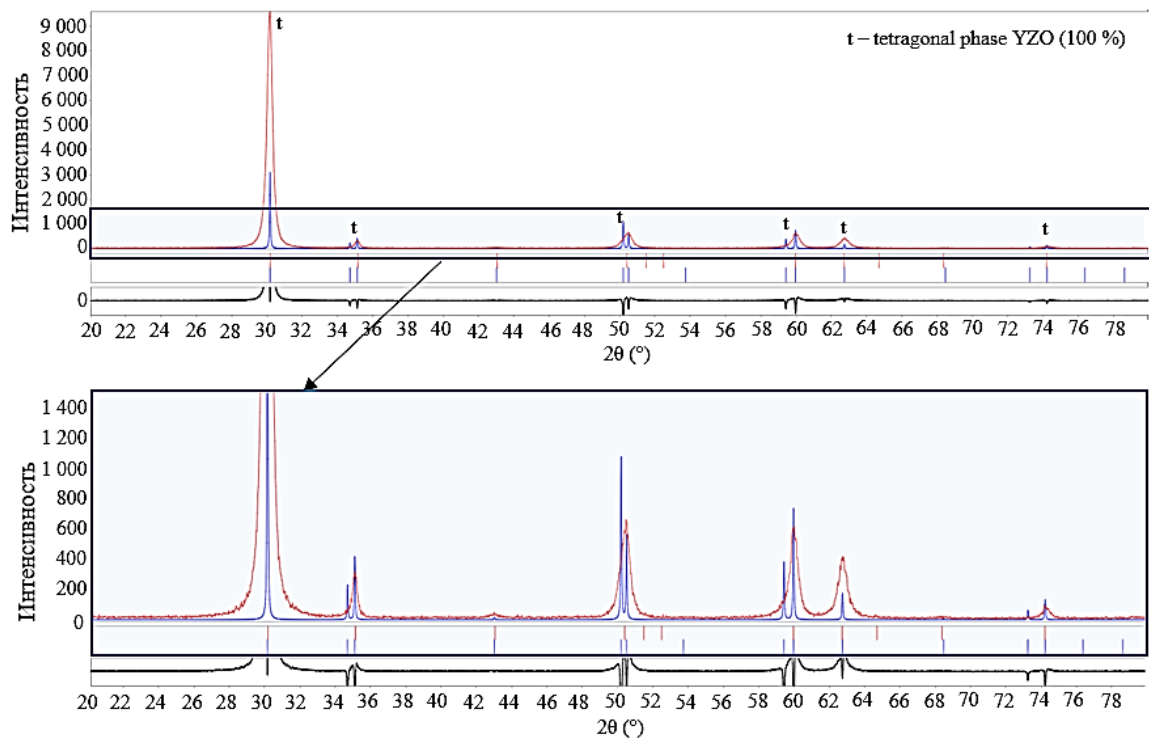


Рисунок 5.9 – Дифрактограммы полученных покрытий
на лопатках газотурбинных двигателей

5.3 Выводы к разделу

В результате выполненного экспериментального исследования с использованием имитаторов лопатки установлено:

- оптимизация расстояния от центра оси вращения лопатки до ванны расплава мишени позволяет снизить неравномерность покрытия на деталях со сложным геометрическим профилем с 19 до 10 %, что является необходимым параметром для использования получаемых покрытий в качестве теплозащитных;
- толщина получаемых покрытий с использованием электронно-лучевого испарения керамической мишени в форвакуумной области давлений на деталях, имитирующих реальные изделия, превышает 100 мкм;
- результаты рентгенофазового анализа показывают, что в полученных покрытиях преобладает именно тетрагональная фаза, которая необходима для теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия;

– для обеспечения наиболее высоких параметров адгезии и микротвердости покрытия была установлена система развертки электронного пучка, позволяющая равномерно прогревать образцы соразмерные с реальными лопатками турбин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты диссертационной работы, обуславливающие достижение ее целей, заключаются в следующем:

- осуществлена модернизация экспериментальной установки, обеспечивающая стабильное функционирование электронно-лучевого оборудования в условиях интенсивного испарения электронным пучком твердотельной керамической мишени и использования химически активных газовых сред;

- на основе созданного в процессе выполнения работы конденсационного зонда с поперечным магнитным полем («парометра») определен вклад в процесс осаждения покрытий ионного и атомарного компонентов керамической мишени, испаряемой электронным пучком в форвакуумной области давлений. Показано, что доля ионной составляющей в образовании покрытия может достигать 70 %;

- предложено и реализовано техническое решение, обеспечивающее кратное повышение потока ионов испаряемой электронным пучком в форвакуумной области давлений керамической мишени на вход квадрупольного масс-спектрометра, позволяющее выделить и определить в измеренном спектре практически все ионные компоненты испаряемого материала мишени;

- установлено, что при электронно-лучевом синтезе в форвакуумной области давлений теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, генерируемое пароплазменное образование состоит из ионов материала мишени, рабочего газа и ионов остаточной атмосферы. При использовании химически активных рабочих газов изменяется масс-зарядовый состав пучковой плазмы, что в свою очередь оказывает влияние на параметры, характеристики и свойства покрытий;

- в результате исследования пространственного распределения паров испаряемой электронным пучком в форвакуумной области давлений керамической мишени, а также измерения скорости осаждения YSZ-покрытий определена степень влияния мощности электронного пучка, рабочего давления и расстояния от мишени до напыляемой подложки на скорость осаждения и равномерность толщины покрытия. При этом скорость осаждения покрытий толщиной 100–200 мкм может варьироваться от 0,5 до 15 мкм/мин, а неравномерность толщины покрытий, включая

покрытия на образцах реальных промышленных изделий со сложным геометрическим сечением, не превышает 10 %;

– показано, что при электронно-лучевом испарении в форвакуумной области давлений керамической мишени на основе диоксида циркония частично стабилизированного оксидом иттрия, формируемые покрытия обладают необходимой столбчатой структурой и метастабильной тетрагональной фазой, что обеспечивает теплопроводность 1,3–1,6 Вт/(м·К), микротвердость до 9 ГПа, модуль упругости до 150 ГПа и термическую стойкость более 100 часов при температуре 1100 °С;

Совокупность изложенных в диссертационной работе результатов исследований, технических и технологических решений представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, обеспечивающую эффективное решение проблемы электронно-лучевого синтеза теплозащитных керамических покрытий, имеющей существенное значение для машиностроения и ряда других отраслей отечественного промышленного производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stevens R. Engineering properties of zirconia / R. Stevens // Engineered Materials. Handbook, ASM International, Ceramics and Glasses. – 1991. – Vol. 4. – P. 775–786.
2. Bocanegra-Bernal M.H. Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics / M.H. Bocanegra-Bernal, S.D. De La Torre // Journal of materials science. – 2002. – Vol. 37, N 23. – P. 4947–4971.
3. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings / U. Schulz, C. Leyens, K. Fritscher [et al.] // Aerospace Science and Technology. – 2003. – Vol. 7, N 1. – P. 73–80.
4. Thermal barrier coatings overview: Design, manufacturing, and applications in high-temperature industries / K. Mondal, L. Nuñez III, C.M. Downey [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2021. – Vol. 60, N 17. – P. 6061–6077.
5. Чубаров Д.А. Новые керамические материалы для теплозащитных покрытий рабочих лопаток ГТД / Д.А. Чубаров, П.В. Матвеев // Авиационные материалы и технологии. – 2013. – Т. 29, № 4. – С. 43–46.
6. Мерчев С. Термобарьерные покрытия / С. Мерчев ; ЗАО «Плакарт». – 2011. – URL: <http://www.rusnanonet.ru/articles/53958/> (дата обращения: 10.02.2024).
7. Будиновский С.А. Современные способы нанесения теплозащитных покрытий на лопатки газотурбинных двигателей (обзор) / С.А. Будиновский, Д.А. Чубаров, П.В. Матвеев // Авиационные материалы и технологии. – 2014. – № S5. – С. 38–44.
8. Bose S. High temperature coatings / S. Bose // J. Appl. Thermal Engineering. – 2007. – Vol. 9, N 1. – P. 150–155.
9. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings / U. Schulz, C. Leyens, K. Fritscher [et al.] // Aerosp. Sci. Technol. – 2003. – Vol. 7, N 1. – P. 73–80.
10. Padture N.P. Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications / N.P. Padture // Science. – 2002. – Vol. 296, N 5566. – P. 280–284.
11. Herman H. Thermal spray: current status and future trends / H. Herman, S. Sampath, R. McCune // MRS Bull. – 2000. – Vol. 25, N 7. – P. 17–25.

12. Perepezko J.H. The hotter the engine, the better / J.H. Perepezko // *Science*. – 2009. – Vol. 326, N 5956. – P. 1068–1069.
13. Combinatorial approach to turbine bond coat discovery / C.J. Metting, J.K. Bunn, E. Underwood [et al.] // *ACS Comb. Sci.* – 2013. – Vol. 15, N 8. – P. 419–424.
14. Wei Z.-Y. Comprehensive dynamic failure mechanism of thermal barrier coatings based on a novel crack propagation and TGO growth coupling model / Z.-Y. Wei, H.-N. Cai, C.-J. Li // *Ceram. Int.* – 2018. – Vol. 44, N 18. – P. 22556–22566.
15. Effect of TGO thickness on thermal cyclic lifetime and failure mode of plasma-sprayed TBCs / H. Dong, G.-J. Yang, C.-X. Li [et al.]. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2014. – Vol. 97, N 4. – P. 1226–1232.
16. Cao X.Q. Ceramic materials for thermal barrier coatings / X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stover // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004. – Vol. 24, N 1. – P. 1–10.
17. Жерздев С.В. Теплозащитные покрытия для лопаток турбины авиационных ГТД: Обзор иностр. лит. за 1980–1985 гг. / С.В. Жерздев, Ю.А. Тамарин // *Науч.-произв. Объединение ВИАМ*. – М. НПО «ВИАМ». – 1990. – С. 123–127.
18. Nano-Micro-Structured 6%–8% YSZ Thermal Barrier Coatings: A Comprehensive Review of Comparative Performance Analysis / A. Kumar, J. Moledina, Y. Liu Chen K. [et al.] // *Coatings*. – 2021. – Vol. 11, N 12. – P. 1474.
19. Opportunities for Innovation: Advanced Surface Engineering / S.M. Rossnagel, Sputter Deposition, W.D. Sproul, K.O. Legg (Eds.) // *Technomic Publishing Co.* – Switzerland. – 1995. – 186 p.
20. On the physical vapour deposition (PVD): evolution of magnetron sputtering processes for industrial applications / A. Baptista [et al.] // *Procedia Manufacturing*. – 2018. – Vol. 17. – P. 746–757.
21. 40 years of industrial magnetron sputtering in Europe / U. Seyfert, U. Heisig, G. Teschner [et al.]. // *SVC Bull. Fall*. – 2015. – Vol. 2015. – P. 22–26.
22. Features of copper coatings growth at high-rate deposition using magnetron sputtering systems with a liquid metal target / G.A. Bleykher [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – Vol. 324. – P. 111–120.
23. Magnetron sputtered titanium carbide-based coatings: A review of science and technology / H. Larhlami [et al.] // *Vacuum*. – 2022. – Vol. 197. – P. 110853.

24. Sanchette F. Main features of magnetron sputtered aluminium–transition metal alloy coatings / F. Sanchette, A. Billard // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – Vol. 142. – P. 218–224.
25. Creus J. Corrosion behaviour of amorphous Al-Cr and Al-Cr-(N) coatings deposited by dc magnetron sputtering on mild steel substrate / J. Creus, A. Billard, F. Sanchette // *Thin Solid Films*. – 2004. – Vol. 466, N 1-2. – P. 1–9.
26. Sproul W.D. Control of reactive sputtering processes / W.D. Sproul, D.J. Christie, D.C. Carter // *Thin solid films*. – 2005. – Vol. 491, N 1-2. – P. 1–17.
27. Audronis M. Control of reactive high power impulse magnetron sputtering processes / M. Audronis, V. Bellido-Gonzalez, B. Daniel // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 204, N 14. – P. 2159–2164.
28. Lin J. Development of thermal barrier coatings using reactive pulsed dc magnetron sputtering for thermal protection of titanium alloys / J. Lin, T.C. Stinnett // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – Vol. 403. – P. 126377.
29. Arnell R.D. Recent developments in pulsed magnetron sputtering / R.D. Arnell, P.J. Kelly, J.W. Bradley // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Vol. 188. – P. 158–163.
30. Sarakinos K. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art / K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis // *Surface and coatings technology*. – 2010. – Vol. 204, N 11. – P. 1661–1684.
31. Лощинин Ю.В. Теплопроводность теплозащитных легированных оксидами РЗМ покрытий ZrO_2 - Y_2O_3 , полученных магнетронным нанесением / Ю.В. Лощинин, С.А. Будиновский, М.Г. Размахов // *Авиационные материалы и технологии*. – 2018. – № 3 (52). – С. 42–49.
32. On the formation of thermal barrier coatings by magnetron sputtering / G.V. Kachalin [et al.] // *Frontier Materials & Technologies*. – 2024. – N 4. – P. 51–61.
33. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок / Б.С. Данилин. – М. : Энергоатомиздат, 1989. – 328 с.
34. Deposition of yttria-stablized zirconia films using arc ion plating / J.T. Chang [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 200, N 5-6. – P. 1401–1406.

35. Structure and properties of protective coatings produced by vacuum arc deposition / S.A. Leontiev [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 1995. – Vol. 76. – P. 41–46.
36. Tay B.K. Review of metal oxide films deposited by filtered cathodic vacuum arc technique / B.K. Tay, Z.W. Zhao, D.H.C. Chua // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2006. – Vol. 52, N 1-3. – P. 1–48.
37. Boxman R.L. Macroparticle contamination in cathodic arc coatings: generation, transport and control / R.L. Boxman, S. Goldsmith // *Surface and Coatings Technology*. – 1992. – Vol. 52, N 1. – P. 39–50.
38. Аксёнов Д.С. Подавление эмиссии макрочастиц в вакуумно-дуговых источниках плазмы / Д.С. Аксёнов, И.И. Аксёнов, В.Е. Стрельницкий // *Вопросы атомной науки и техники*. – 2007. – № 6. – С. 106–115.
39. Choy K.L. Chemical vapor deposition of coatings / K.L. Choy // *Progress in materials science*. – 2003. – Vol. 48, N 2. – P. 57–170.
40. Garcia J.R.V. Thermal barrier coatings produced by chemical vapor deposition / J.R.V. Garcia, T. Goto // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2003. – Vol. 4, N 4. – P. 397–402.
41. Vapor deposition / C.F. Powell [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1966. – Vol. 113, N 10. – P. 266C.
42. Gas Turbine Power / G. Wahl [et al.] // *Trans. ASME*. – 2001. – Vol. 123. – P. 520.
43. Préaucht B. Properties of PECVD-deposited thermal barrier coatings / B. Préaucht, S. Drawin // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – Vol. 142. – P. 835–842.
44. Scott H.G. Phase relationships in the zirconia-yttria system / H.G. Scott // *Journal of Materials Science*. – 1975. – Vol. 10, N 9. – P. 1527–1535.
45. Technical and Economical Aspects of Current Thermal Barrier Coating Systems for Gas Turbine Engines by Thermal Spray and EBPVD: A Review / A. Feuerstein, J. Knapp, T. Taylor [et al.] // *J Therm Spray Tech*. – 2008. – Vol. 17. – P. 199–213.
46. Осаждение многослойного покрытия в газометаллическом пучково-плазменном образовании при низком давлении / В.В. Денисов, Ю.А. Денисова,

Э.Л. Варданын [и др.]. // Известия вузов. Физика. – 2021. – Т. 64, № 1(757). – С. 125–129.

47. Григорьев С.Н. Метод повышения энергоэффективности технологий вакуумно-плазменного нанесения покрытий / С.Н. Григорьев, Е.М. Шумихина, К.А. Змиева // Вестник МГТУ «Станкин». – 2010. – № 1(9). – С. 82–87.

48. Иванов А.И. Плазменное напыление покрытий / А.И. Иванов // Литье и металлургия : сб. науч. работ I Междунар. науч.-практ. конф. студентов и магистрантов, 15–16 ноября 2018 года / Белорусский национальный технический университет, Механико-технологический факультет ; ред. А. П. Бежок. – Минск : БНТУ, 2018. – С. 35–36.

49. Thermal Barrier Coatings – A State of the Art Review / J.G. Thakare, C Pandey., M.M. Mahapatra [et al.] // Met. Mater. – 2021. – Vol. 27. – P. 1947–1968.

50. Влияние режима плазменного напыления на микроструктуру и фазовый состав покрытий из материала $m\text{-ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ / П.А. Тырышкин, А.С. Тамбовцев, В.И. Кузьмин, И.П. Гуляев // Проблемы механики: теория, эксперимент и новые технологии : тез. докл. XVI Всероссийской шк.-конф. молодых ученых, Новосибирск. – Новосибирск : Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН. – 2022. – С. 140–141.

51. Пячин С.А. Новые технологии получения функциональных наноматериалов: лазерная абляция, электроискровое воздействие: учеб. пособие / С.А. Пячин, М.А. Пугачевский, А.Б. Пагубко. – Хабаровск: Тихоокеанский гос. ун-т, 2014. – 75 с.

52. A review of optical NDT technologies / Y.K. Zhu [et al.] // Sensors. – 2011. – Vol. 11, N 8. – P. 7773–7798.

53. Pawlowski L. Thick laser coatings: A review / L. Pawlowski // Journal of thermal spray technology. – 1999. – Vol. 8. – P. 279–295.

54. Laser Assisted Plasma Coatings at Atmospheric Pressure (LAPCAP) / Z. Ouyang [et al.] // APS Division of Plasma Physics Meeting Abstracts. – 2009. – Vol. 54, N 15.

55. Laser-assisted plasma coating at atmospheric pressure: production of yttria-stabilized zirconia thermal barriers / Z. Ouyang, L. Meng, P. Raman [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2011. – Vol. 44, N 26. – P. 265202.

56. Harsha K.S.S. Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films / K.S.S. Harsha // Elsevier, Great Britain. – 2006. – P. 1176.

57. Fuke I. Computational model for predicting coating thickness in electron beam physical vapor deposition / I. Fuke, V. Prabhu, S. Baek // Journal of Manufacturing Processes. – 2005. – Vol. 7, N 2. – P. 140–152.

58. Tailored microstructure of EB-PVD 8YSZ thermal barrier coatings with low thermal conductivity and high thermal reflectivity for turbine applications / D.E. Wolfe, J. Singh, R.A. Miller [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 190, N 1. – P. 132–149.

59. Rahmani H. Development of alloy coatings by electron beam physical vapour deposition method / H. Rahmani, I.L. Cabanas // Surface Engineering. – 2021. – Vol. 37, N 3. – P. 325.

60. Schulz U. Correlation between process parameters, micro-structure and properties of EB-PVD thermal barrier coating systems / U. Schulz, B. Saruhan-Brings, K. Fritscher // International Workshop Coatings, 19–23 September, Kyiv, Ukraine. – 2004.

61. Тюньков А.В., Андронов А.А., Золотухин Д.Б. и др. Методы формирования теплозащитных покрытий лопаток турбин (обзор) // Авиационные материалы и технологии. – 2024. – № 4 (77). – Ст. 10. DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-4-140-168.

62. Rahmani H. Development of alloy coatings by electron beam physical vapour deposition method / H. Rahmani, I.L. Cabanas // Surface Engineering. – 2021. – Vol. 37, N 3. – P. 325–333.

63. Качанов Е.Б. Технология, структура, свойства теплозащитных покрытий рабочих лопаток турбин / Е.Б. Качанов, Ю.А. Тамарин // Технология легких сплавов. – 2010. – № 2. – С. 16–27.

64. Electron-Beam Synthesis of Dielectric Coatings Using Forevacuum Plasma Electron Sources (Review) / Y.G. Yushkov, E.M. Oks, A.V. Tyunkov, D. B. Zolotukhin // Coatings. – 2022. – Vol. 12, N 1. – P. 82.

65. Deposition of boron-containing coatings by electron-beam evaporation of boron-containing targets / Y.G. Yushkov, E.M. Oks, A.V. Tyunkov [et al] /. Ceramics International. – 2020. – Vol. 46, N 4. – P. 4519.

66. Компенсация заряда изолированной мишени при облучении импульсным электронным пучком в форвакуумной области давлений / В.А. Бурдовицин,

В.С. Гулькина, А.В. Медовник, Е.М. Окс // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83, № 12. – С. 134.

67. Бурдовицин В.А. О возможности электронно-лучевой обработки диэлектриков плазменным источником электронов в форвакуумной области давлений / В.А. Бурдовицин // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35, № 11. – С. 61–66.

68. Electron-beam synthesis of ceramic- and boron-based coatings / A.V. Tyunkov, A.A. Andronov, D.B. Zolotukhin, Yu.G. Yushkov // Physica Scripta. – 2023. – Vol. 98, N 6. – P. 065930. DOI 10.1088/1402-4896/acd08d.

69. Ceramic coating deposition by electron beam evaporation / E.M. Oks [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2017. – Vol. 325. – P. 1–6.

70. Forevacuum electron beam plasma synthesis of multilayer metal-ceramic coatings / Y.G. Yushkov [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1145, N 1. – P. 012011.

71. An experimental test-stand for investigation of electron-beam synthesis of dielectric coatings in medium vacuum pressure range / A.V. Tyunkov, V.A. Burdovitsin, E.M. Oks [et al.] // Vacuum. – 2019. – Vol. 163. – P. 31–36.

72. Соотношение ионного и атомного компонентов бора в процессе формирования покрытия методами магнетронного распыления и электронно-лучевого испарения / Г.Ю. Юшков [и др.] // Прикладная физика. – 2022. – № 4. – С. 22–28.

73. Singh J. Review Nano and macro-structured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD) / J. Singh, D.E. Wolfe // Journal of materials Science. – 2005. – Vol. 40. – С. 1–26.

74. Investigation of plasma flow in vacuum arc with hot cathode / R. Amirov, N. Vorona, A. Gavrikov [et al.] // J. Phys. Conf. – 2014. – Vol. 550, N 1. – P. 012014.

75. Ильвес В.Г. Применение импульсного электронного пучка для получения нанопорошков некоторых оксидов металлов : дис. ... канд. техн. наук / В.Г. Ильвес. – 2010.

76. Jin J.M. The finite element method in electromagnetics / J.M. Jin. – 3th ed. – John Wiley & Sons, 2015. – 876 p.

77. Double-coil magnetic focusing of the electron beam generated by a plasma-cathode electron source / I.Y. Bakeev [et al.] // Review of Scientific Instruments. – 2019. – Vol. 90, N 2.

78. Features of Ceramic Material Welding by Ribbon Electron Beam under Forevacuum Pressure / V.A. Burdovitsin, E.M. Oks., A.S. Klimov, A.K. Goreev // Proceedings of 10th Conference on Modification of Materials with Particle beams and Plasma Flows. – Tomsk, Russia. – 2010. – P. 239–242.

79. Формирование упрочняющих покрытий методом наплавки в пучке релятивистских электронов / И.М. Полетика, М.Г. Голковский, М.Д. Борисов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 5. – С. 29–41.

80. Форвакуумные плазменные источники электронов : моногр. / Е.М. Окс, В.А. Бурдовицин, А.С. Климов [и др.]. – Томск : Нац. исслед. Томск. гос. ун-т, 2014. – 288 с.

81. Жирков И.С. О влиянии продольного магнитного поля в ускоряющем промежутке на предельные параметры плазменного источника электронов в форвакуумной области давлений / И.С. Жирков, В.А. Бурдовицин, Е.М. Окс // Журнал технической физики. – 2007. – Т. 77, № 9. – С. 115.

82. Расширение рабочего диапазона форвакуумных плазменных источников электронов в область более высоких давлений / В.А. Бурдовицин [и др.] // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82, № 8. – С. 62–66.

83. Использование разряда с неоднородным протяженным полым катодом для повышения плотности тока в форвакуумном плазменном источнике ленточного пучка электронов / А.С. Климов [и др.] // Журнал технической физики. – 2008. – Т. 78, № 4. – С. 43–46.

84. Deposition of boron-containing coatings by electron-beam evaporation of boron-containing targets / Yu.G. Yushkov, E.M. Oks, C. Corbella [et al.] // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46, N 4. – P. 4519–4525.

85. Electron-beam deposition of heat-conducting ceramic coatings in the forevacuum pressure range / Y.G. Yushkov, E.M. Oks, A.V. Tyunkov [et al.] // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46, N 13. – P. 21190–21195.

86. Nitriding of titanium in electron beam excited plasma in medium vacuum / D.A. Golosov, D.B. Zolotukhin, A.V. Nikonenko [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2020. – Vol. 383. – P. 125241-1–125241-8.

87. Beam-plasma discharge in a dielectric cavity by electron beam injection / D.B. Zolotukhin, M.I. Lomaev, E.M. Oks [et al.] // Plasma Sources Science and Technology. – 2019. – Vol. 28, N 3. – P. 035018-1–035018-11.

88. Local ion-plasma etching of dielectrics initiated and controlled by the electron beam in fore-vacuum pressure range / A.V. Tyunkov, D.B. Zolotukhin, Yu.G. Yushkov, E.V. Yakovlev // Vacuum. – 2020. – Vol. 180. – P. 109573-1–109573-5.

89. Paul W. Electromagnetic traps for charged and neutral particles / W. Paul // Reviews of modern physics. – 1990. – Vol. 62, N 3. – P. 531.

90. Paternoster C. Structural and mechanical characterization of nanostructured titanium oxide thin films deposited by filtered cathodic vacuum arc / C. Paternoster, I. Zhirkov, M.P. Delplancke-Ogletree // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 227. – P. 42–47.

91. Solid nanocrystalline fullerite-containing carbon coatings / K.V. Oskomov [et al.] // Technical Physics Letters. – 2009. – Vol. 35. – P. 889–892.

92. Ion Composition of the Beam Plasma Generated by Electron-Beam Evaporation of Metals and Ceramic in the Forevacuum Range of Pressure / A.V. Tyunkov, E.M. Oks, Y.G. Yushkov, D.B. Zolotukhin // Catalysts. – 2022. – Vol. 12, N 5.

93. Патент на полезную модель № 227238 U1 Российская Федерация, МПК G01R 33/02. Конденсационный зонд с поперечным магнитным полем : № 2024106368 : заявл. 12.03.2024 : опубл. 11.07.2024 / А.А. Андронов, Г.Ю. Юшков, А.А. Зенин [и др.] ; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники».

94. Патент на полезную модель № 227582 U1 Российская Федерация, МПК G01R 33/02. Конденсационный зонд с поперечным магнитным полем, экранированный тепловым экраном : № 2024117462 : заявл. 25.06.2024 : опубл. 25.07.2024 / А.А. Андронов, Г.Ю. Юшков, А.А. Зенин [и др.] ; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники».

95. Механизм ионизации пучковой плазмы, генерируемой электронным пучком в среднем вакууме / А.В. Тюньков, А.А. Андронов, Ю.Г. Юшков, Д.Б. Золотухин // Письма в Журнал технической физики. – 2023. – Т. 49, № 10. – С. 13–16. DOI 10.21883/PJTF.2023.10.55427.19539.

96. Ion composition of beam plasma formed by electron beam evaporation of YSZ ceramic in medium vacuum / D.B. Zolotukhin, A.A. Andronov, A.V. Tyunkov, Yushkov Y.G. // Vacuum. – 2025. – Vol. 234. – P. 114102. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2025.114102>.

97. Determination of the degree of ionization of vapors of conducting and dielectric materials during electron-beam evaporation in the forevacuum range of pressure / A.V. Tyunkov, A.A. Andronov, E.M. Oks [et al.] // Vacuum. – 2023. – Vol. 208. – P. 111722. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111722>.

98. Влияние состава рабочего газа на масс-зарядовый состав ионов пучковой плазмы при испарении YSZ-мишени электронным пучком / А.В. Тюньков, А.А. Андронов, Д.Б. Золотухин. [и др.] // Прикладная физика. – 2025. – № 1. – С. 24–30. – DOI 10.51368/1996-0948-2025-1-24-30.

99. Chase M.W. NIST-JANAF thermochemical tables / M.W. Chase // J. Phys. Chem. Ref. – 1998. – P. 1–1951.

100. Rosman K.J.R. Naturally occurring isotope abundances: Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances report for the International Union of Pure and Applied Chemistry in Isotopic Compositions of the Elements 1989 / K.J.R. Rosman, P.D.P. Taylor // Pure and Applied Chemistry. – 1998. – Vol. 70. – P. 217.

101. Plante I. Cross sections for the interactions of 1 eV–100MeV electrons in liquid water and application to Monte-Carlo simulation of HZE radiation tracks / I. Plante, F.A. Cucinotta // New Journal of Physics. – 2009. – Vol. 11. – P. 063047.

102. Montanari C.C. Electron-impact multiple ionization of Ne, Ar, Kr and Xe / C.C. Montanari, J.E. Miraglia // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. – 2014. – Vol. 47, N 10. – P. 105203.

103. Куликов И.С. Термическая диссоциация соединений / И.С. Куликов. – 2-е изд. – М. : Металлургия, 1969. – 576 с.

104. Качанов Е.Б. Технология, структура, свойства теплозащитных покрытий рабочих лопаток турбин / Е.Б. Качанов, Ю.А. Тамарин // Технология легких сплавов. – 2010. – № 2. – С. 16–28.
105. Mass-spectrometric study of vaporization of high refractory ceramics / E.N. Kablov, Y.I. Folomeikin, V.L. Stolyarova, S.I. Lopatin. // Doklady Physical Chemistry. – 2015. – Vol. 463, N 1. – P. 150–153.
106. Murad E. Thermochemical properties of gaseous ZrO and ZrO₂ / E. Murad // Journal of Chemical Physics. – 1975. – Vol. 63. – P. 1133–1139.
107. Вакуумный (безгазовый) непрерывный магнетронный разряд с холодным плоским катодом-мишенью / М.В. Шандриков [и др.] // Письма в Журнал технической физики. – 2023. – Т. 49, № 22. – С. 19–22.
108. Rossnagel S.M. Metal ion deposition from ionized magnetron sputtering discharge / S.M. Rossnagel, J. Hopwood // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 1994. – Vol. 12, N 1. – P. 449–453.
109. Christou C. Ionization of sputtering material in planar magnetron discharge / C. Christou, Z.H. Barber // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2000. – Vol. 18, N 6. – P. 2897–2907.
110. Measurement of ionic and neutral densities in amplified magnetron discharges by pulsed absorption spectroscopy / S. Konstantinidis, A. Ricard, M. Ganciu [et al.] // Journal of applied physics. – 2004. – Vol. 95, N 5. – P. 2900–2905.
111. Ion Composition of the Beam Plasma Generated by Electron-Beam Evaporation of Metals and Ceramic in the Forevacuum Range of Pressure / A.V. Tyunkov, E.M. Oks, Y.G. Yushkov, D.B. Zolotukhin // Catalysts. – 2022. – Vol. 12, N 5. – P. 574.
112. Электронно-лучевое осаждение покрытий из циркониевой керамики форвакуумным плазменным источником электронов / А.А. Андронов, Д.Б. Золотухин, А.Ю. Назаров [и др.] // Прикладная физика. – 2023. – № 5. – С. 91–96. – DOI 10.51368/1996-0948-2023-5-91-96.
113. Effects of the substrate rotation speed on the structure and uniformity of YSZ coatings fabricated by electron-beam synthesis in the forevacuum pressure range / A.A. Andronov, A.A. Zenin, D.B. Zolotukhin [et al.] // High Temperature Material

Processes. – 2025. – Vol. 29, N 1. – P. 89–98. – DOI 10.1615/hightempmatproc.2024054462.

114. The effect of substrate roughness on the morphology and adhesive strength of YSZ coatings deposited with a forevacuum plasma-cathode electron source / Andronov A. A., Zolotukhin D. B., Tyunkov A. V. [et al.]. // High Temperature Material Processes. – 2026. – Vol. 30, N 1. – P. 39-46. 2026. DOI 10.1615/HighTempMatProc.2025058338.

115. Optimization of electron-beam deposition of YSZ coatings: the effect of the substrate rotation speed / Andronov A. A., Zolotukhin D. B., Tyunkov A. V. [et al.]. // High Temperature Material Processes. – DOI 10.1615/HighTempMatProc.2025059247.

116. Синтез термобарьерных покрытий из диоксида циркония в форвакуумной области давлений / А.А. Андронов, А.В. Тюньков, А.Ю. Назаров [и др.] // Электронные средства и системы управления: материалы докл. Междунар. науч.-практ. конф. – 2023. – № 1-1. – С. 250–252.

117. Influence of bias voltage on the crystallographic orientation and morphology of sputter deposited yttria stabilized zirconia (YSZ) thin films / C. Amaya, J. Caicedo, G. Bejarano [et al.]. // Physica Status Solidi. – 2007. – Vol. 4, N 11. – P. 4288–4293.

118. Effects of substrate rotation speed during deposition on the thermal cycle life of thermal barrier coatings fabricated by electron beam physical vapor deposition / M. Matsumoto, K. Wada, N. Yamaguchi [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202, N 15. – P. 3507–3512.

119. Schulz M.P.U. EB-PVD Y_2O_3 and CeO_2/Y_2O_3 -stabilized zirconia thermal barrier coatings-crystal habit and phase composition / M.P.U. Schulz, K. Fritscher // Surface and Coatings Technology. – 1996. – Vol. 82, N 3. – P. 259–269.

120. Schulz R.U. Thermal conductivity issues of EB-PVD thermal barrier coatings / R.U. Schulz, H.J. Ratzer-Scheibe, B. Saruhan // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Entwicklung, Fertigung, Prüfung, Eigenschaften und Anwendungen technischer Werkstoffe. – 2007. – Vol. 38, N 9. – P. 659–666.

121. Effect of substrate rotation on the phase evolution and microstructure of 8YSZ coatings fabricated by EB-PVD / C. Park, S Choi., J. Chae [et al.] // Journal of the Korean Ceramic Society. – 2016. – Vol. 53, N 1. – P. 81–86.

122. Effect of bond coat surface roughness on the thermal cyclic behavior of thermal barrier coatings / D. Zhang, S. Gong, H. Xu, Z. Wu // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 201, N 3-4. – P. 649–653.

123. Ралло Ф.Н. Современные методы улучшения показателя равномерности толщины вакуумных покрытий / Ф.Н. Ралло // Инженерно-педагогическое образование в XXI веке: материалы республиканской науч.-практ. конф. молодых ученых и студентов (25 ноября 2022 г.). – Минск: БНТУ. – 2023. – Ч. 2. – С. 111–114.

124. Effects of substrate rotation speed during deposition on the thermal cycle life of thermal barrier coatings fabricated by electron beam physical vapor deposition / M. Matsumoto, K. Wada, N. Yamaguchi [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 202, N 15. – P. 3507–3512.

125. Relationships between residual stress, microstructure and mechanical properties of electron beam-physical vapor deposition thermal barrier coatings / C.A. Johnson [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 1998. – Vol. 108. – P. 80–85.

126. Ostadi A. The effect of temperature and roughness of the substrate surface on the microstructure and adhesion strength of EB-PVD ZrO_2 -8wt% Y_2O_3 coating / A. Ostadi, S.H. Hosseini, M.E. Fordoei // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46, N 2. – P. 2287–2293.

127. Microstructure and phase stability of suspension high velocity oxy-fuel sprayed yttria stabilised zirconia coatings from aqueous and ethanol based suspensions / M. Bai, H. Maher, Z. Pala, T. Hussain // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38, N 4. – P. 1878.

128. Elastic, electronic and thermal properties of YSZ from first principles / L. Jin, Q. Yu, A. Rauf, C. Zhou // *Solid State Sciences*. – 2012. – Vol. 14, N 1. – P. 106–110.

129. Aruna S.T. Phase transformation and wear studies of plasma sprayed yttria stabilized zirconia coatings containing various mol% of yttria / S.T. Aruna, N. Balaji, K.S. Rajam // *Materials Characterization*. – 2011. – Vol. 62, N 7. – P. 697–705.

130. Booser R.E. Monitoring, materials, synthetic lubricants, and applications Florida / R.E. Booser // CRC Press. – 1993. – P. 587.

131. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings / U. Schulz, C. Leyens, K. Fritscher [et al.] // *Aerospace Science and Technology*. – 2003. – Vol. 7, N 1. – P. 73–80.

132. Будиновский С.А. Современное состояние и основные тенденции развития высокотемпературных теплозащитных покрытий для рабочих лопаток турбин авиационных ГТД / С.А. Будиновский, С.А. Мубояджян, А.М. Гаямов // Авиационная промышленность. – 2008. – № 4. – С. 33–37.

133. Патент № 2851904 С1 Российская Федерация, МПК С23С 14/30, F02С 7/24. Способ формирования теплозащитных покрытий на основе YSZ-керамики в форвакуумной области давлений : заявл. 25.01.2025: опубл. 01.12.2025 / Рамазанов К.Н., Назаров А.Ю., Тюньков А.В. [и др.] ; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники».

134. Патент № 2851919 С1 Российская Федерация, МПК С23С 14/30, F02С 7/24. Система для формирования теплозащитных покрытий на основе YSZ-керамики в форвакуумной области давлений: заявл. 25.01.2025: опубл. 01.12.2025 / Рамазанов К.Н., Назаров А.Ю., Тюньков А.В. [и др.] ; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники».

Приложение А

Документы, подтверждающие результаты диссертационного исследования

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»

Утверждаю

Проректор по инновационной
деятельности

Агеев Г.К.

«___» _____ 2023 г.

АКТ

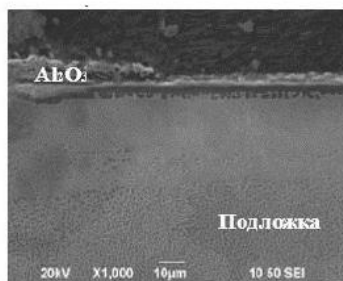
проведения испытаний покрытий на основе YSZ синтезированных на жаропрочной стали электронно-лучевым методом в форвакуумной области давлений.

В августе 2023 года в ФГБОУ ВО «УУНиТ» проведены испытания партии образцов из жаропрочной стали с жаростойким и термобарьерным покрытием на основе диоксида циркония, частично стабилизированных оксидом иттрия (YSZ). Жаростойкий слой на основе ВСДП11 был нанесен в Уфимском университете науки и технологий, в лаборатории технологии покрытий и специальных свойств поверхности, термобарьерный слой был нанесен в Томском государственном университете систем управления и радиоэлектроники, в лаборатории Пучково-плазменной модификации диэлектриков. Испытания проводились на сертифицированном оборудовании ЦКП «Нанотех» ФГБОУ ВО «УУНиТ», в муфельной печи при температуре 1100°C, в течение 25, 50, 100 часов.

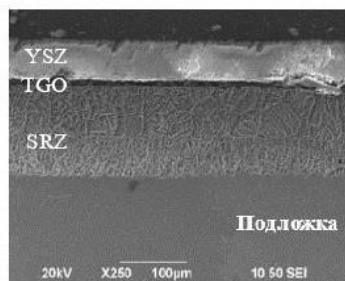
Обрабатывались следующие детали:

Образцы 20*10*4 мм, подложка-ВСДП-11, верхний слой YSZ, толщиной 100 мкм. Испытания проводились на образцах без покрытия и с покрытием.

Результаты испытаний: в ходе исследований были проведены испытания образцов на жаропрочном сплаве без покрытия и с комбинацией ВСДП-11+YSZ, которые подвергались испытанием на высокотемпературное окисление в течение 25, 50 и 100 часов. После испытаний поперечный шлиф образцов исследовали на растровом электронном микроскопе, для исследования структурных изменений покрытия и основы образца. Результаты показали, что нанесенное покрытие позволяет защитить основу жаропрочного сплава от окисления, а также от воздействия высоких температур, так как не происходит изменение структуры основы. После проведения исследований установлено, что покрытие сплошное, без трещин и отслоений.



Образец без покрытия после 100 часов
испытания при 1100°C



Образец с покрытием ВСДП11+YSZ
после 100 часов испытаний при
температуре 1100°C

Заключение: по результатам испытаний сделан вывод, что покрытие на основе YSZ, синтезируемое электронно-лучевым методом в форвакуумной области давлений можно применять для защиты от высокотемпературного воздействия деталей газотурбинного двигателя.

От ФГБОУ ВО «УУНиТ»

Зав. кафедрой ТМ, д.т.н.

С.н.с. кафедры ТМ, к.т.н.

Рамазанов К.Н.

Назаров А.Ю.

От ФГБОУ ВО «ТУСУР»

Зав. кафедрой Физики, д.т.н.

Зав. лабораторией «ППМД», д.т.н.

Окс Е.М.

Юшков Ю.Г.

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ



БАЗОВОЕ МАШИНОСТРОЕНИЕ

Юридический адрес: 625019, г. Тюмень, ул. 2 км Старого
Тобольского тракта, д. 8, стр. 8, офис 201
Фактический адрес: 625014, г. Тюмень, ул. 2 км Старого
Тобольского тракта, д. 8, стр. 8, офис 201
Телефон: (3452) 69-39-30, 69-39-39
e-mail: office@npobazmash.ru
web-сайт: <http://www.npobazmash.ru>

ИНН 7203310064, КПП 720301001,
ОГРН 1147232024147,
Р/с 40702810738290005977,
Филиал «Екатеринбургский» АО «Альфа-Банк»,
К/с 30101810100000000964 в Уральское ГУ Банка России,
БИК 046577964

АКТ

проведения испытаний покрытий на основе YSZ синтезированных на жаропрочном сплаве электронно-лучевым методом в форвакуумной области давлений

В 2025–2026 годах на предприятии ООО НПО «БМ» проведены испытания партии образцов из жаропрочного сплава ЧС88У-ВИ, на которые методом электроосаждения были нанесены рений-никель-алюминидные покрытия с микродобавкой циркония, толщиной 65–75 мкм. Заключительный керамический слой на основе диоксида циркония частично стабилизированного оксидом иттрия синтезирован электронно-лучевым методом в форвакуумной области давлений в Томском государственном университете систем управления и радиоэлектроники на кафедре физики в лаборатории «Пучково-плазменной модификации диэлектриков».

Проведены термоциклические испытания образцов с покрытиями при температуре 1100°C в количестве 100 циклов по одному часу каждый. После проведения испытаний керамическое покрытие сохранилось. Термические исследования полученных покрытий выявили их высокую термическую стабильность.

Считаем, что результаты работ по электронно-лучевому синтезу керамических покрытий в форвакуумной области давлений, полученные сотрудниками ТУСУРа: зав. лаб. Юшковым Ю.Г., с.н.с. Тюньковым А.В., с.н.с. Зениным А.А., м.н.с. Андроновым А.А., Сальниковым С.А., на изделиях из жаропрочных сплавов используемых в производстве лопаток газотурбинных двигателей и готовых изделиях являются перспективными для дальнейшего использования на нашем предприятии.

Технический директор ООО НПО БМ

М.С. Белов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 227238**Конденсационный зонд с поперечным магнитным полем**

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники" (RU)*

Авторы: *Андронов Артем Андреевич (RU), Юшков Георгий Юрьевич (RU), Зенин Алексей Александрович (RU), Тюньков Андрей Владимирович (RU), Золотухин Денис Борисович (RU)*

Заявка № **2024106368**Приоритет полезной модели **12 марта 2024 г.**

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации **11 июля 2024 г.**

Срок действия исключительного права

на полезную модель истекает **12 марта 2034 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью
Сертификат: 4290652067057164aaf9618307304aa7
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 19.07.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 227582**Конденсационный зонд с поперечным магнитным
полем, экранированный тепловым экраном**

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники" (РУ)*

Авторы: *Андронов Артем Андреевич (RU), Юшков Георгий Юрьевич (RU), Зенин Алексей Александрович (RU), Тюньков Андрей Владимирович (RU), Золотухин Денис Борисович (RU)*

Заявка № 2024117462

Приоритет полезной модели 12 марта 2024 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре полезных

моделей Российской Федерации 25 июля 2024 г.

Срок действия исключительного права

на полезную модель истекает 12 марта 2034 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

документ подписан электронной подписью
Сертификат 4291644781851164196183b73b4aa7
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 19.08.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 238619

**Устройство извлечения ионов испаряемой мишени из
пучковой плазмы**

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
"Томский государственный университет систем
управления и радиоэлектроники" (RU)*

Авторы: *Тюньков Андрей Владимирович (RU), Андронов
Артем Андреевич (RU), Золотухин Денис Борисович
(RU), Юшков Юрий Георгиевич (RU)*

Заявка № 2025117150

Приоритет полезной модели 21 июня 2025 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре полезных

моделей Российской Федерации 05 ноября 2025 г.

Срок действия исключительного права

на полезную модель истекает 21 июня 2035 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью
Сертификат 00a570e4f72a03d531b4e8818e75d29506
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 01.04.2025 по 28.11.2026

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2025610281

Вычисление характеристик теплозащитных покрытий

Правообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (РУ)*

Авторы: *Нестеренко Алексей Константинович (РУ), Климкин Тимур Олегович (РУ), Сальников Сергей Алексеевич (РУ), Тюньков Андрей Владимирович (РУ), Андронов Артем Андреевич (РУ)*



Заявка № 2024691855

Дата поступления 14 декабря 2024 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 09 января 2025 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

документ подписан электронной подписью
Сертификат: 6692e7d3630065b1240c100002026
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 01.01.2024 по 01.10.2025

Ю.С. Зубов



о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2025661671

Вычисление коэффициента теплопроводности теплозащитных покрытий

Правообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (РУ)*

Авторы: Сальников Сергей Алексеевич (RU), Нестеренко Алексей Константинович (RU), Климкин Тимур Олегович (RU), Тюньков Андрей Владимирович (RU), Андронов Артем Андреевич (RU)

Заявка № 2025619275

Дата поступления **19 апреля 2025 г.**

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ **12 мая 2025 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Сертификат: 0692e7a1b300c5fa240c70c0c020e
Владелец: Зубов Юрий Сергеевич
Действителен с: 01.01.2014 по: 31.12.2020

Ю.С. Зубов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2851904

**Способ формирования теплозащитных покрытий на
основе YSZ керамики в форвакуумной области
давлений**

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования "Томский
государственный университет систем управления и
радиоэлектроники" (RU)*

Авторы: *Рамазанов Камиль Нуруллаевич (RU), Назаров Алмаз
Юнирович (RU), Тюньков Андрей Владимирович (RU), Зенин
Алексей Александрович (RU), Юшков Юрий Георгиевич (RU), Окс
Ефим Михайлович (RU), Андронов Артем Андреевич (RU),
Золотухин Денис Борисович (RU)*

Заявка № 2025101521

Приоритет изобретения **25 января 2025 г.**

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **01 декабря 2025 г.**

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **25 января 2045 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью
Сертификат: 00a57b6a17ad9d521b4c8818e75d29506
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 04.05.2025 по 28.11.2026

Ю. С. Зубов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2851919

**Система для формирования теплозащитных покрытий
на основе YSZ керамики в форвакуумной области
давлений**

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования "Томский
государственный университет систем управления и
радиоэлектроники" (RU)*

Авторы: *Рамазанов Камиль Нуруллаевич (RU), Назаров Алмаз
Юнирович (RU), Тюньков Андрей Владимирович (RU), Зенин
Алексей Александрович (RU), Юшков Юрий Георгиевич (RU), Окс
Ефим Михайлович (RU), Андронов Артем Андреевич (RU),
Золотухин Денис Борисович (RU)*

Заявка № 2025101522

Приоритет изобретения 25 января 2025 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 01 декабря 2025 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 25 января 2045 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью
Сертификат 00a57064173ad8d531b4b8818e75d29506
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 04.09.2025 по 28.11.2026

Ю.С. Зубов

