

УДК 620.197

С.А. Будиновский¹, О.Н. Доронин¹, А.А. Косьмин¹, А.С. Бенклян¹**ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ МИШЕНИ СИСТЕМЫ Zr–Y–PЗМ
НА СКОРОСТЬ ЕЕ РАСПЫЛЕНИЯ ПРИ НАНЕСЕНИИ
КЕРАМИЧЕСКОГО СЛОЯ ТЗП С ПОМОЩЬЮ УСТАНОВКИ УОКС-3**

DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-85-92

Рассматриваются особенности работы магнетронной распылительной системы установки типа УОКС-3. Экспериментально полученные данные свидетельствуют о том, что скорость распыления подложки зависит от большого количества факторов, таких как парциальное давление рабочего и реакционного газов, расстояния между мишенью и обрабатываемым изделием и от глубины выработанной на рабочей поверхности мишени канавки. При комплексном изучении влияния каждого из этих факторов возможно более точное прогнозирование скорости осаждения керамического слоя теплозащитного покрытия на поверхности обрабатываемых изделий.

Ключевые слова: газотурбинный двигатель, теплозащитное покрытие, керамическое покрытие, магнетронное распыление, УОКС-3, мишень системы Zr–Y.

S.A. Budinovskiy¹, O.N. Doronin¹, A.A. Kosmin¹, A.S. Benklyan¹**INFLUENCE OF THE STATE OF THE YSZ TARGET
ON ITS SPUTTERING RATE DURING DEPOSITION
OF A TBC CERAMIC LAYER BY THE UOKS-3 UNIT**

The paper considers the operational features of the UOKS-3 magnetron sputtering system. The experimentally obtained data indicate that the sputtering rate of the substrate depends on a large number of factors, such as partial pressure of the working and reaction gases, distance between the target and the workpieces, and depth of the groove made on the working surface of the target. Using a comprehensive study of the influence of each of these factors, it is possible to more accurately predict the deposition rate of a ceramic layer of a thermal barrier coating on the surface of the processed products.

Keywords: gas turbine engine, thermal barrier coating, ceramic layer, magnetron sputtering, UOKS-3, Zr–Y target.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В настоящее время для современной авиационной промышленности требуется разработка новых жаропрочных материалов, так как широко используемые в газотурбинных двигателях (ГТД) жаропрочные материалы на никелевой основе эксплуатируются при температурах, близких к предельно допустимым [1–4]. Альтернативным вариантом для решения данной проблемы является совершенствование систем охлаждения деталей горячего тракта ГТД и применение систем теплозащитных (ТЗП) и жаростойких покрытий [5, 6].

Применение ТЗП позволяет повысить рабочую температуру изделий на 50–100 °С, что крайне существенно для современных высокоэффективных двигателей.

Самый эффективный и наиболее широко применяемый состав керамического слоя ТЗП – система $ZrO_2-8\%$ (по массе) Y_2O_3 (YSZ), обладающая следующими

свойствами: низким коэффициентом удельной теплопроводности при повышенной температуре – менее 2,3 Вт/(м·К) при температуре ~1000 °С, и достаточно высоким (для керамики) температурным коэффициентом линейного расширения, что дает возможным наносить керамические слои толщиной 30–100 мкм [7–9].

Ведется также активный поиск дополнительных компонентов состава керамики на основе YSZ. Перспективными являются составы на основе цирконатов редкоземельных металлов (РЗМ), таких как La, Sm, Gd и Nd, с теплопроводностью ~(1–1,5) Вт/(м·К) [10].

В настоящее время широко применяются два метода нанесения керамического слоя на металлическую подложку – атмосферное плазменное напыление (APS) и метод электронно-лучевого осаждения из паровой фазы (ЕВ-PVD). Полученная методом ЕВ-PVD керамика имеет столбчатую структуру, хорошую термостойкость на поверхности металлической подложки, необходимую в условиях эксплуатации ГТД. Промышленные электронно-лучевые установки крайне громоздки и сложны в исполнении – ввиду сложности конструкции электронной пушки, входящей в состав установки, и высоковольтного источника ее электропитания. Технология APS, наоборот, значительно проще в техническом исполнении, а полученные этим методом керамические покрытия имеют более низкую теплопроводность. Тем не менее получаемая методом APS керамика уступает по свойствам керамике, получаемой методом ЕВ-PVD: она не имеет столбчатой структуры и у нее более короткие сроки эксплуатации вследствие пониженной термостойкости [11, 12].

Существует альтернативный способ нанесения столбчатого керамического покрытия – метод магнетронного плазмохимического осаждения. Суть метода заключается в магнетронном (поатомном) распылении металлической подложки в аргонокислородной среде с последующей химической реакцией образования оксида материала подложки на поверхности обрабатываемого изделия. Данный способ позволяет получать керамические покрытия сложного состава (за счет состава распыляемой мишени), но с меньшими, по сравнению с методом ЕВ-PVD, скоростями осаждения покрытия.

Материалы и методы

Для нанесения керамических покрытий системы Zr–Y–РЗМ плазмохимическим среднечастотным магнетронным методом во ФГУП «ВИАМ» разработаны две магнетронные распылительные системы – опытная ионно-плазменная установка УОКС-2 (установка для осаждения керамических слоев) и на ее основе опытно-промышленная ионно-плазменная установка УОКС-3. На рис. 1, *а* представлен внешний вид установки УОКС-2, на рис. 1, *б* – установки УОКС-3, а на рис. 2 – принципиальные схемы этих установок соответственно.



Рис. 1. Опытная ионно-плазменная установка УОКС-2 (*а*) и опытно-промышленная ионно-плазменная установка УОКС-3 (*б*)

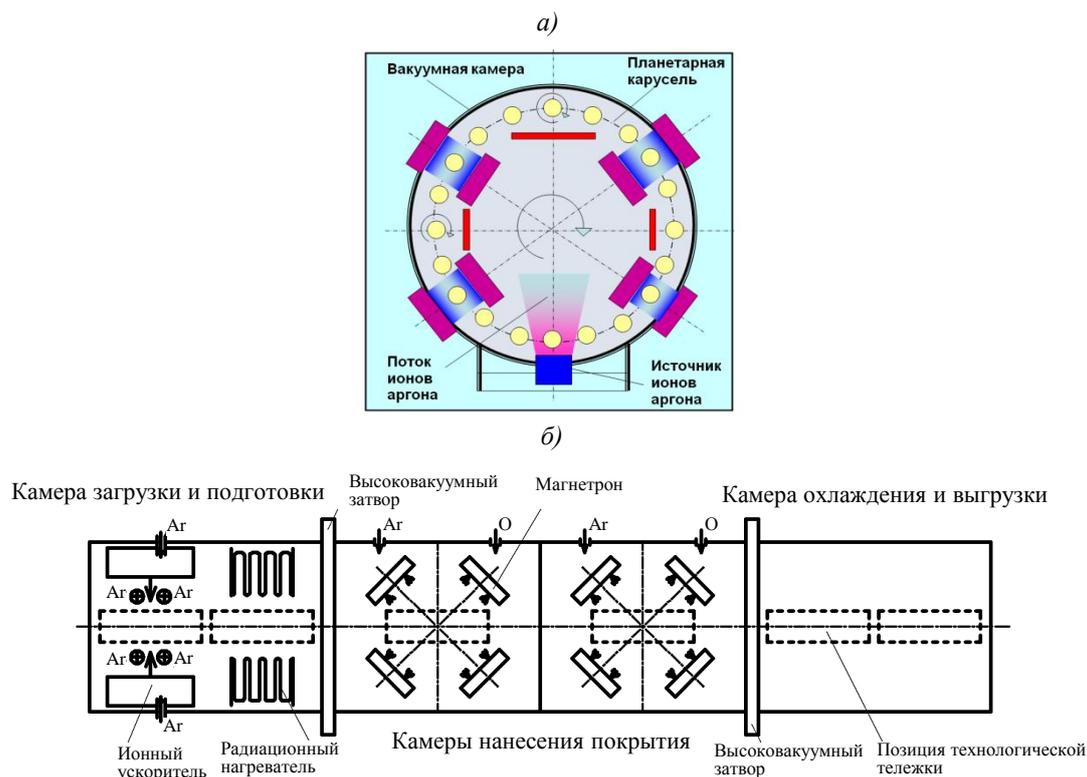


Рис. 2. Принципиальные схемы опытной ионно-плазменной установки УОКС-2 (а) и опытно-промышленной ионно-плазменной установки УОКС-3 (б)

Установки УОКС-2 и УОКС-3 содержат устройства подготовки поверхности изделий – газоразрядные ионные ускорители холловского типа (бомбардировка ускоренными в скрещенных электрическом и магнитном полях ионами аргона) и радиационные нагреватели (для термоактивации поверхности изделия). В установке УОКС-2 реализована планетарная схема перемещения и вращения обрабатываемых изделий. Изделие (или группа изделий) высотой до 250 мм движется, совершая вращательное движение вокруг своей оси и вокруг оси камеры установки. Привод установки УОКС-2 имеет две степени свободы, что позволяет дополнительно вращать изделия только вокруг своей оси без вращения вокруг оси камеры. Установка УОКС-2 укомплектована четырьмя парами дуальных среднечастотных магнетронов.

В установке УОКС-3 реализована конвейерная схема обработки изделий: имеются три независимые вакуумные камеры, отделенные друг от друга высоковакуумными затворами [13]. Каждая камера оборудована своей системой откачки вакуума (высокий вакуум – для первой и второй камер, форвакуум – для третьей). Первая камера является камерой загрузки для предварительной вакуумной подготовки изделий (бомбардировка высокоэнергетическими ионами и термоактивация поверхности изделия). Во второй камере располагаются две квадрупольные распылительные среднечастотные магнетронные системы. Третья камера предназначена для охлаждения и выгрузки изделий. Все камеры оснащены устройствами контроля температуры изделий – термопарами и ИК-пирометрами. Изделия перемещаются между камерами посредством технической тележки. Одновременно могут обрабатываться изделия, расположенные на двух технологических тележках – все камеры двухпозиционные. Каждая позиция имеет свой независимый подвод вращения к технологической тележке. На одной технологической тележке возможно размещение до двух изделий (или группы изделий) высотой до 400 мм.

Установки УОКС-2 и УОКС-3 оборудованы современными инверторами питания магнетронных систем с устройствами активного дугогашения (дуальный электрический ключ, предназначенный для переключения полярности напряжения между магнетронами с частотой до 40 кГц), что позволяет магнетронам работать в смеси «аргон+кислород».

Магнитная система обеих установок реализована на постоянных магнитах. Система охлаждения мишеней косвенная (мишени охлаждаются от водоохлаждаемого корпуса магнетрона), что позволяет быстро сменять мишени.

Для работы установки УОКС-2 используются плоские мишени размером 400×100×8 мм, а для УОКС-3 – плоские мишени размером 500×100×8 мм.

Результаты и обсуждение

Одной из важнейших характеристик процесса нанесения керамического слоя ТЗП является скорость осаждения покрытия, которая влияет на структуру покрытия. На установке УОКС-3 получены скорости осаждения ТЗП – до 15 мкм/ч. Отметим, что с ростом скорости осаждения ТЗП структура менялась от более пористой и мелко столбчатой к монолитной и крупностолбчатой. Сама скорость осаждения керамического покрытия складывается из целого ряда факторов. В первую очередь на скорость осаждения керамического слоя ТЗП влияет скорость магнетронного распыления мишени (подложки) системы Zr–Y–PЗМ. Скорость осаждения керамического слоя ТЗП составляет 40–80 % от скорости распыления подложки системы Zr–Y–PЗМ. Существенное влияние на скорость осаждения ТЗП оказывает парциальное давление кислорода в камере при нанесении покрытия. Очевидно также, что скорость осаждения керамического слоя ТЗП на поверхности изделий будет зависеть от расстояния между мишенью и напыляемым изделием. Еще одним важным фактором, влияющим на скорость осаждения покрытия, является остаточное давление аргона в камере при нанесении покрытия [14].

Применяемый на установке УОКС-3 метод плазмохимического магнетронного осаждения керамики требует периодической «очистки» мишени. Заключается данная очистка в удалении образовавшегося на поверхности мишени тонкого оксидного слоя, так как химическое образование оксида протекает не только на поверхности детали, но и на поверхности распыляемой мишени. Во время нанесения покрытия протекают процессы как образования оксида на поверхности мишени, так и его распыления ускоренными ионами аргона. При этом вольтамперная характеристика разряда описывается N-образной кривой [15]. Экспериментально установлено, что, при работе магнетрона в режиме стабилизации напряжения разряда, рост значений тока (и, соответственно, мощности разряда), связанный с образованием оксидной пленки на поверхности мишени, является естественной и неотъемлемой частью нанесения покрытия – отсутствие роста значений тока свидетельствует о недостатке кислорода для образования оксида на поверхности изделия. Отмечено также, что при сильном росте значений тока (>(400–500) мА/ч) происходит резкое снижение скорости нанесения керамического слоя ТЗП. Процесс образования и разрушения оксидной пленки на поверхности мишени имеет квазистационарный характер на определенном временном участке, в дальнейшем происходит лавинообразный рост значений тока и мощности разряда, что приводит к необходимости очистки мишени.

В зависимости от необходимой толщины покрытия процесс нанесения керамического слоя ТЗП может занимать как несколько, так и десятки часов, поэтому процесс очистки мишени проводится без развакуумирования вакуумного объема. Процесс очистки мишени заключается в следующем: рамка с изделиями перемещается

в камеру подготовки изделий, отключается подача кислорода и вручную устанавливается максимально допустимая для мишеней мощность магнетронного разряда. Наблюдается большое количество пробоев на поверхности мишени. Прекращение образования пробоев свидетельствует о завершении процесса очистки мишени, который занимает от 5 до 15 мин.

Распыление мишени протекает преимущественно в определенной области, определяемой геометрической конфигурацией магнитного поля магнетронной распылительной системы. На рис. 3, *а* приведен характерный вид «наработанной» мишени. Условно мишень можно разделить на рабочую и «паразитную» области. На рис. 3, *б* показан внешний вид «наработанной» мишени.

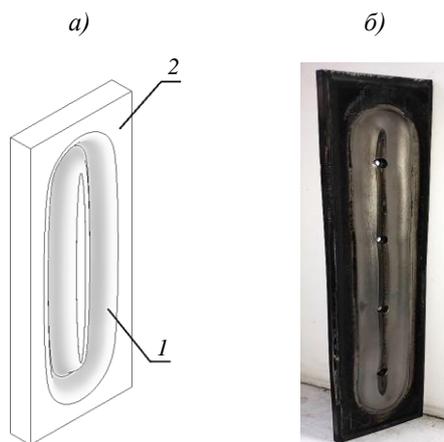


Рис. 3. Характерный вид «наработанной» мишени (*а*): 1 – рабочая область; 2 – «паразитная» область; внешний вид «наработанной» мишени из материала системы Zr–Y (*б*)

Ускоренные ионы практически не распыляют материал «паразитной» области мишени, поэтому она быстро покрывается оксидным слоем и в процессе распыления этот материал не участвует.

Рабочая зона мишени представляет собой канавку, имеющую профиль нормального распределения (рис. 4, *а*). Важно отметить, что канавки несимметричны – одна из канавок каждой мишени квадрупольной магнетронной системы имеет на ~ (10–15) % бóльшую глубину. На рис. 4, *б* изображена условная схема расположения мишеней установки УОКС-3 относительно друг друга (буквами *а* и *б* обозначены канавки каждой мишени).

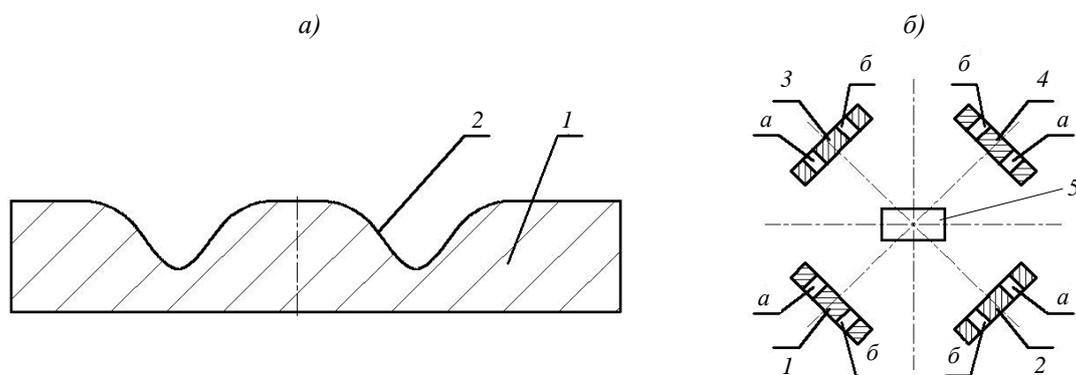


Рис. 4. Профиль канавки мишени (*а*; 1 – мишень; 2 – линия профиля) и схема расположения мишеней установки УОКС-3 относительно друг друга (*б*; 1–4 – мишени; 5 – позиция технологической тележки с обрабатываемыми изделиями; *а* и *б* – канавки)

Отметим, что для всех мишеней глубина канавки a больше глубины канавки b . Считается, что данное явление связано с локально более высокой концентрацией плазмы вблизи канавок a , что обусловлено, вероятно, взаимным влиянием электромагнитных полей соседних мишеней и, соответственно, большей скоростью распыления этих канавок.

С «наработкой» мишени наблюдается влияние глубины канавки как на скорость распыления мишени, так и на продолжительность квазистационарной работы мишени без очистки.

Предполагается, что рост скорости распыления подложки связан с тем, что в образовавшейся канавке величина магнитного поля больше, чем у поверхности мишени, а это приводит к локальному повышению концентрации заряженных частиц непосредственно в канавке и более интенсивной ионной бомбардировке поверхности канавки распыляемой мишени (рис. 5, где n_i – концентрация ионов аргона).

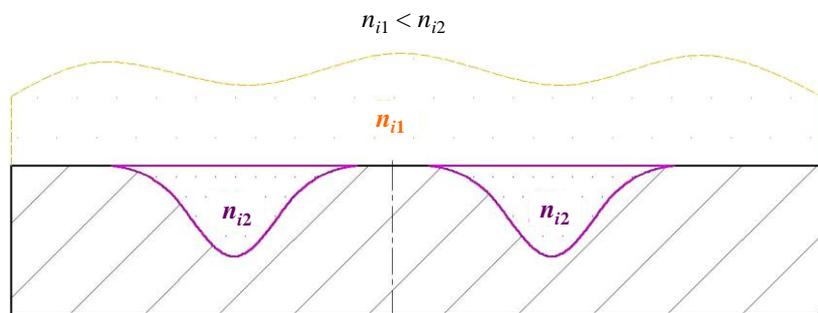


Рис. 5. Распределение концентрации заряженных частиц

При постоянных значениях вольтамперной характеристики магнетронного разряда и расходах аргона и кислорода, подаваемых в камеру, с увеличением глубины канавки скорость возрастала в 1,5–2 раза.

Уменьшение продолжительности работы мишени без очистки с ростом глубины канавки объясняется увеличением площади поверхности канавки по мере ее углубления. На рис. 6, a обозначен профиль канавки новой мишени, а на рис. 6, b – «наработанной» мишени.

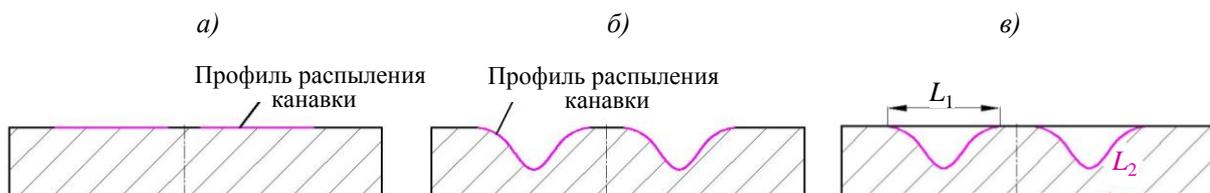


Рис. 6. Профиль распыления канавки новой (a) и «наработанной» (b) мишени и сравнение профилеобразующих линий канавок ($в$) новой и «наработанной» мишеней

Очевидно, что площадь поверхности распыления для новой мишени меньше, чем для «наработанной» (рис. 6, $в$: длина профилеобразующей линии L_1 канавки новой мишени меньше длины профилеобразующей линии L_2 канавки «наработанной» мишени). Таким образом, площадь распыления возрастает с выработкой мишени, и вследствие этого возрастает площадь, на которой идет образование оксидной пленки, что приводит к менее эффективному распылению оксидной пленки в процессе нанесения покрытия и к уменьшению продолжительности работы мишени без очистки.

При постоянных значениях вольтамперной характеристики магнетронного разряда и расхода аргона и кислорода, подаваемых в камеру, с увеличением глубины канавки продолжительность работы без очистки уменьшалась в 2–4 раза.

Заключения

В настоящее время технология нанесения ТЗП является одной из основных для повышения рабочей температуры ГТД. Исследования по поиску оптимального состава керамического слоя ТЗП позволяют получить существенные результаты и открывают возможности для совершенствования в дальнейшем состава керамики.

В современной науке существует всего несколько методов, позволяющих наносить керамику с необходимыми для ТЗП свойствами. Освоенный во ФГУП «ВИАМ» метод среднечастотного плазмохимического осаждения, применяемый на установках типа УОКС-2 и УОКС-3, позволяет не только наносить керамический слой ТЗП, но и является базой для исследования различных вариантов состава такой керамики.

Главными отличительными особенностями плазмохимического среднечастотного магнетронного осаждения керамики являются относительная простота установки, существенно меньшие энергозатраты по сравнению с методом электронно-лучевого распыления, возможность наносить различные составы керамики даже при проведении одного процесса. Основным недостатком метода является сложность сочетания протекающего физического процесса распыления мишени системы Zr–Y–PЗМ с химическим процессом формирования оксида материала мишени на поверхности обрабатываемого изделия.

При комплексном опытно-теоретическом исследовании результатов работ, проведенных на установке типа УОКС-3, обнаружены факторы, влияющие на скорость осаждения ТЗП. Продолжительность «наработки» мишени оказывает существенное влияние на скорость распыления мишени. С ростом глубины канавки мишени на скорость распыления начинают влиять такие факторы, как локальное увеличение концентрации заряженных частиц вблизи распыляемой поверхности и рост ее площади.

Полученные представления об изменении скорости нанесения керамического слоя ТЗП с выработкой мишени позволяют проводить более точную предварительную оценку продолжительности нанесения покрытия на перспективной опытно-промышленной установке типа УОКС-3.

На основе проанализированных явлений можно сделать вывод о целесообразности перехода к магнетронной распылительной системе с вращающейся трубной мишенью, имеющей равномерную выработку по всей рабочей поверхности. Возможно также применять системы с регулируемой конфигурацией магнитного поля для расширения зоны испарения плоской мишени и, соответственно, более равномерной выработкой рабочей зоны.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Ечин А.Б., Бондаренко Ю.А. История развития технологии направленной кристаллизации и оборудования для литья лопаток газотурбинных двигателей // Труды ВИАМ. 2020. № 3 (87). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.11.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.

3. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. № 7–8. С. 54–58.
4. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. науч.-информ. материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
5. Каблов Е.Н., Онищенко Г.Г., Иванов В.В. Научно-технологическое развитие России в контексте достижения национальных целей: проблемы и решения // Инновации. 2020. № 6 (260). С. 3–16.
6. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // Труды ВИАМ. 2013. № 2. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.11.2020).
7. Кашин Д.С., Стехов П.А. Современные теплозащитные покрытия, полученные методом электронно-лучевого напыления (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 2 (62). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.11.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-10-10.
8. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Теплозащитные покрытия для лопаток турбин высокого давления перспективных ГТД // Металлы. 2012. № 1. С. 5–13.
9. Александров Д.А., Артеменко Н.И. Износостойкие покрытия для защиты деталей трения современных ГТД // Труды ВИАМ. 2016. № 10 (46). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.11.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-6-6.
10. Чубаров Д.А., Будиновский С.А. Выбор керамического материала для теплозащитных покрытий лопаток авиационных турбин на рабочие температуры до 1400 °С // Труды ВИАМ. 2015. № 4. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.11.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-4-7-7.
11. Будиновский С.А., Чубаров Д.А., Матвеев П.В. Современные способы нанесения теплозащитных покрытий на лопатки газотурбинных двигателей (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2014. № S5. С. 38–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2 014-0-S5-38-44.
12. Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М., Смирнов А.А. Получение керамических теплозащитных покрытий для рабочих лопаток турбин авиационных ГТД магнетронным методом // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 4. С. 3–8.
13. Александров Д.А., Мубояджян С.А., Журавлева П.Л., Горлов Д.С. Исследование влияния подготовки поверхности и ассистированного осаждения на структуру и свойства эрозионностойкого ионно-плазменного покрытия // Труды ВИАМ. 2018. № 10 (70). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.04.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-10-62-73.
14. Рогов А.В., Капустин Ю.В., Мартыненко Ю.В. Факторы, определяющие эффективность магнетронного распыления. Критерии оптимизации // Журнал технической физики. 2015. Т. 85. № 2. С. 126–134.
15. Духопельников Д.В. Магнетронные распылительные системы. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. Ч. 1: Устройство, принципы работы, применение. 55 с.