

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет
«МИСИС»
(НИТУ МИСИС)

На правах рукописи

Чертова (Сытченко) Алина Дмитриевна

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
СИЛИЦИДА, НИТРИДА И КАРБИДА ТАНТАЛА МЕТОДОМ
МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ

2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
доцент кафедры ПМиФП,
Кирюханцев-Корнеев Филипп Владимирович

Москва - 2023

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Аналитический обзор литературы	10
1.1 Мировые тенденции в разработке оптических защитных покрытий.....	10
1.2 Современные износостойкие покрытия.....	15
1.3 Основные тенденции в разработке жаростойких покрытий.....	20
1.4 Методы получения покрытий	26
1.5 Выводы по литературному обзору	34
Глава 2. Материалы, оборудование, методы получения и исследования покрытий	35
2.1 Изготовление и подготовка СВС мишеней-катодов.....	35
Ta ₅ Si ₃ -TaN-Si ₃ N ₄	35
2.2 Подготовка подложек перед нанесением покрытий.....	36
2.3 Магнетронное распыление керамических СВС- мишеней	37
2.4 Методы исследования структуры и состава покрытий	39
2.5 Исследование оптических характеристик покрытий.....	41
2.6 Методы исследования физических, механических и триботехнических характеристик покрытий	43
2.7 Исследование жаростойкости и термической стабильности покрытий	48
Глава 3. Разработка покрытий в системе Ta-Si-N, полученных методом магнетронного распыления в режиме постоянно и импульсного токов.....	51
3.1 Влияние материала подложек на жаростойкость покрытий в системе Ta-Si-N, полученных методом МН.....	51
3.2 Исследование покрытий в системе Ta-Si-N, полученных методом магнетронного распыления на постоянном токе с использованием мишени TaSi ₂	55
3.3 Исследование покрытий в системе Ta-Si-N, полученных методом импульсного магнетронного распыления TaSi ₂	67
3.4 Исследование покрытий в системе Ta-Si-N, полученных методами магнетронного распыления в режиме постоянного и импульсного токов с использованием композиционной мишени Ta ₅ Si ₃ -TaN-Si ₃ N ₄	74
3.5 Выводы по покрытиям в системе Ta-Si-N	78
Глава 4. Покрытия в системе Ta-Si-B-C-N, полученные методом магнетронного распыления на постоянном токе	80
4.1 Исследование покрытий в системе Ta-Si-C-N, полученных методом магнетронного распыления на постоянном токе мишени TaSi ₂ -SiC.....	80
4.2 Исследование покрытий в системе Ta-Si-B-C-N, полученных методом магнетронного распыления на постоянном токе керамической мишени Ta+SiBC.....	87
4.3 Выводы по покрытиям в системе Ta-Si-B-C-N	91

Глава 5. Покрyтия в системе Ta-Zr-Si-B-N-C, полученные методом магнетронного распыления на постоянном токе мишени TaSi₂-Ta₃B₄-(Ta,Zr)B₂.....	92
5.1 Исследование влияния азота и углерода на структуру и свойства покрытий в системе Ta-Zr-Si-B-C-N	92
5.2 Термическая стабильность и структурно-фазовые превращения в покрытиях Ta-Zr-Si-B-N и Ta-Zr-Si-B-C	108
5.3 Выводы по о покрытиям в системе Ta-Zr-Si-B-C-N	117
Общие выводы по работе	119
Список использованных источников	121
Приложение А. Технологическая инструкция ТИ 55-11301236-2022	136
Приложение Б. Свидетельство о регистрации ноу-хау	137
Приложение В. Акт испытаний АО «НИТС им. В.Ф. Солинова».....	138
Приложение Г. Технологическая инструкция ТИ 57-11301236-2023.....	142
Приложение Д. Протокол испытаний 014/16 ИЛМЗ	143

Введение

В настоящее время во многих областях промышленности остро стоит проблема, связанная с защитой ответственных изделий техники, подверженных воздействию различных видов износа, а также высоких температур и агрессивных сред. Решением данной проблемы является осаждение наноструктурированных или аморфных покрытий, которые обеспечивают высокие износостойкость и стойкость к окислению, а также позволяют многократно повысить срок службы и рабочие характеристики изделий.

Широко используемыми износостойкими покрытиями являются покрытия на основе нитридов и карбидов переходных металлов MeN и MeC (Me - Ti, Cr, Zr, Ta и т.д.), среди которых TaN и TaC вызывают все больший интерес благодаря высоким механическим характеристикам, термической стабильности, коррозионной стойкости и химической инертности. Основным недостатком покрытий MeN и MeC является столбчатая структура, которая приводит к хрупкому разрушению при воздействии больших нагрузок, а также облегчает диффузию кислорода в условиях высоких температур, что ограничивает применение бинарных покрытий в качестве износостойких и жаростойких материалов.

Введение в состав покрытий TaN и TaC аморфизирующих элементов, таких как, Si и B, приводит к подавлению столбчатого роста зерен и образованию нанокompозитной структуры, обеспечивающей высокую твердость ≥ 30 ГПа и износостойкость. Легирование Si положительно влияет на стойкость покрытий к окислению, что обусловлено наличием аморфных фаз $\alpha\text{-SiN}_x$ и/или $\alpha\text{-SiC}$ с высокой термической стабильностью, при окислении которых образуется плотная оксидная пленка SiO_x , препятствующая проникновению кислорода вглубь покрытий. Дополнительно стойкость к окислению может быть улучшена путем введения циркония, при окислении которого формируется плотная оксидная пленка, содержащая дисперсные частицы ZrO_2 и/или ZrSiO_4 , характеризующиеся низкой кислородопроницаемостью и высокой термической стабильностью.

Содержание аморфной фазы, обладающей ярко выраженными диэлектрическими свойствам, имеет ключевое значение с точки зрения управления оптическими и электрическими характеристиками покрытий. Перспективным является разработка оптически прозрачных покрытий на основе Ta-Si-N с высокой концентрацией Si_3N_4 , для защиты солнечных элементов и других оптических устройств, которые по характеристикам могут превосходить известные оптические полупроводниковые покрытия.

Магнетронное распыление является наиболее подходящей технологией для изготовления износостойких, оптически прозрачных и жаростойких покрытий, поскольку

обеспечивает высокое качество поверхности, низкую дефектность, позволяет гибко управлять ключевыми структурными характеристиками. Дополнительные возможности открываются при распылении керамических катодов-мишеней, которые обеспечивают однородные атомарные потоки металлических и неметаллических элементов, позволяют экономить рабочее пространство вакуумной камеры, снижают нестабильность процесса реакционного распыления, связанного с отравлением поверхности мишени.

Потенциал известных покрытий на основе тугоплавких соединений тантала на настоящий момент не полностью реализован. Специфические особенности покрытий остаются невыясненными: существуют пробелы знаний в области их оптических характеристик, не изучены закономерности влияния легирующих элементов на поведение многокомпонентных покрытий в условиях износа при трибологическом контакте различного типа, высокотемпературного нагрева и воздействия агрессивных газовых сред.

Актуальность работы

Актуальность диссертационной работы подтверждается проведением работ в рамках проектов государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ и Российского научного фонда (РНФ):

1. Государственное задание Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 0718-2020-0034 (тема 3164024), 2020-2024.
2. Проект РНФ № 19-19-00117: «Перспективные функциональные композиционные материалы и покрытия для высокотемпературных областей применения» (тема 8340303), 2019-2023.
3. Проект РНФ № 23-49-00141: «Получение защитных гетерофазных покрытий методами импульсной плазменной и электроискровой обработки» (тема 8340307), 2023-2025.

Цель работы

Целью работы является разработка функциональных покрытий на основе силицида, карбида и нитрида тантала с повышенными износостойкостью, оптической прозрачностью и стойкостью к окислению, полученных методом магнетронного распыления керамических мишеней.

Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие задачи:

1. Получение покрытий на основе силицида, карбида и нитрида тантала методом магнетронного распыления при варьировании режимов электропитания.
2. Установление закономерностей влияния состава мишеней, рабочей газовой среды и энергетических режимов напыления на морфологию, химический и фазовый состав, механические и трибологические свойства покрытий.
3. Исследование механизмов разрушения покрытий в зависимости от их структуры и механических характеристик в условиях трения скольжения, а также эрозионного, абразивного и ударно-динамического воздействия.
4. Определение оптических коэффициентов пропускания и отражения, а также показателя преломления покрытий. Установление закономерности влияния фазового и химического состава покрытий на их оптические характеристики.
5. Исследование стойкости покрытий к высокотемпературному окислению, в том числе определение кинетики окисления и анализ состава и структуры поверхностных защитных оксидных слоёв.
6. Оценка термической стабильности покрытий, включая исследование структурно-фазовых превращений при нагреве в колонне просвечивающего электронного микроскопа.

Научная новизна

1. Разработаны износостойкие оптически прозрачные покрытия в системе Ta-Si-N, в которых высокий коэффициент пропускания 88% обусловлен образованием аморфной фазы на основе SiN_x в количестве не менее 60 ат.%.
2. Установлены закономерности влияния концентрации углерода на оптические характеристики и стойкость к окислению покрытий в системе Ta-Si-C-N. Образование связей Si-C при снижении доли связей Si-N приводит к снижению показателя преломления на 10%, а переход от покрытий Ta-Si-N к Ta-Si-C-N позволил повысить рабочую температуру с 1200 до 1400 °C.
3. Разработаны покрытия в системе Ta-Si-B-C-N с содержанием кремния более 40 ат.%, выдерживающие отжиг на воздухе при 1500 °C со скоростью окисления 0,32 мкм/мин, благодаря образованию защитной пленки Si:B:O и нанокристаллитов фазы α - Ta_2O_5 .
4. Доказано положительное влияние азота и углерода на структуру и свойства покрытий в системе Ta-Zr-Si-B-C-N, связанное с подавлением столбчатого роста, снижением размера кристаллитов фазы h - TaSi_2 в 3 раза и аморфизации структуры вследствие конкурирующего роста фаз. При этом модификация структуры способствует

повышению твердости на 40%, жаростойкости с 1000 до 1200 °С, снижению коэффициента трения до 0,2 в диапазоне температур 25-350 °С.

5. С помощью in-situ исследований фазовых превращений при нагреве в колонне просвечивающего электронного микроскопа установлены температуры начала кристаллизации аморфных покрытий в системах Ta-Zr-Si-B-C и Ta-Zr-Si-B-N, равные 600 и 1000 °С, при которых образуются фазы $h\text{-TaSi}_2$ + $c\text{-TaC}$ и $h\text{-Ta}_5\text{Si}_3$ + $c\text{-TaN}$, соответственно.

Практическая значимость

1. В депозитарии НИТУ МИСИС зарегистрировано ноу-хау «Разработаны ионно-плазменные твердые покрытия в системе Ta-Si-N для защиты деталей оптических устройств» № 04-732-2022 ОИС от 17 февраля 2022 г.

2. Разработана технологическая инструкция на процесс получения бескислородных оптически-прозрачных защитных и просветляющих покрытий методом магнетронного напыления (ТИ 55-11301236-2022). Оптически прозрачные износостойкие покрытия Ta-Si-N на линзах из стекла прошли испытания в АО «НИТС им. В.Ф. Солинова». Результаты показали, что устойчивость к абразивному износу покрытий Ta-Si-N превышает стойкость подложки из силикатного стекла в 1,5 раза.

3. Разработана технологическая инструкция на процесс получения жаростойких покрытий методом высокоомощного импульсного магнетронного напыления (технологическая инструкция ТИ 57-11301236-2023). Жаростойкие покрытия Ta-Si-B-C-N прошли испытания в ООО НПФ «УМГ» на изделиях из углерод-керамических композиционных материалов. Разработанные покрытия превосходят непокрытый углерод-керамический композиционный материал и базовые покрытия Si-B-C-N по стойкости к окислению на 45%.

4. Разработаны покрытия в системе Ta-Zr-Si-B-C с повышенной износостойкостью, которые прошли испытания в ООО «Предприятие «Сенсор» на стальных деталях запорных органов клиновой задвижки, работающих в условиях синергетического воздействия износа, коррозионной среды и давления. Установлен эффект повышения ресурса работы клиновой задвижки на 25% за счет осаждения покрытий Ta-Zr-Si-B-C.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Зависимости структуры и свойств покрытий от химического состава керамических мишеней и режимов магнетронного распыления: постоянного тока, импульсного и высокоомпульсного импульсного. Экспериментальные результаты, определяющие оптимальные условия получения покрытий с улучшенными рабочими характеристиками.

2. Закономерности влияния расходов реакционных газов на фазовый состав, механические и трибологические характеристики покрытий в системе Ta-Zr-Si-B-C-N.

3. Взаимосвязь состава, структуры и стойкости к окислению ионно-плазменных покрытий на основе TaSi₂. Механизмы формирования поверхностных защитных слоёв, обеспечивающих максимальный уровень рабочих температур.

4. Закономерности влияния легирующих элементов (N, C, B, Zr) на оптические коэффициенты пропускания и отражения, а также показатель преломления покрытий на основе TaSi₂.

5. Сравнительные результаты исследования структурно-фазовых превращений, происходящих в покрытиях Ta-Zr-Si-B-C-N при неизотермических отжигах в вакуумной печи и нагреве в колонне просвечивающего электронного микроскопа. Механизмы термоактивированного упрочнения реакционно-осажденных покрытий.

Апробация

Основные положения и результаты работы были представлены на следующих всероссийских и международных конференциях и форумах: VI Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии - ЛаПлаз-2020» (11-14 февраля 2020 г., Москва, Россия); VII Всероссийская конференция по наноматериалам. (18-22 мая 2020 г., Москва, Россия); VIII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (5-9 октября 2020 г., Суздаль., Россия); VII Всероссийский молодежный научный форум "Open Science 2020", (18–20 ноября 2020 г., г. Гатчина, Россия); VII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» ЛаПлаз-2021, (23 - 26 марта 2021 г., Москва, Россия); 12й Международный симпозиум «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка», (7-9 апреля 2021 г., Минск, Белоруссия); XXV международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью» (23-27 августа 2021, Ярославль, Россия); Девятая международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», (22-26 ноября 2021 г., Москва, Россия); VIII

Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» ЛаПлаз-2022, (22-25 марта 2022 г., Москва, Россия).

Публикации

По материалам диссертации имеется 21 публикации, в том числе 8 статей в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 11 тезисов докладов в сборниках трудов международных конференций, 1 «Ноу-хау» и 1 учебно-методическое издание.

Объём и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованных источников и 3 приложений. Диссертация изложена на 143 страницах, содержит 13 таблицы, 70 рисунков и список использованной литературы из 155 источников.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

1.1 Мировые тенденции в разработке оптических защитных покрытий

Оптические пленки широко применяются не только в таких небольших компонентах, как офтальмологические очки, объективы камер, светодиодное освещение и элементы биологической идентификации, но и в таких крупных компонентах, как архитектурное и автомобильное стекло, солнечные элементы, дисплеи на тонкопленочных транзисторах и проекторах, медицинские инструменты и устройства оптической связи. Оптические пленки находят особое применение в авиационной, аэрокосмической, оборонной и оборонной отраслях.

С развитием аэрокосмических и солнечных технологий возросла потребность в покрытиях, отражающих инфракрасное излучение для телескопов [1], поглощающих покрытиях для солнечных элементов (фотоэлектрических систем) [2], а также прозрачных теплорегулирующих покрытиях, наносимых на энергосберегающие окна [3] и т.д. Оптические покрытия широко используются на космических кораблях, причем не только в оптических приборах, где применяются практически все типы покрытий. Защитные покрытия защищают солнечные элементы от суровой солнечной среды, основной формы выработки электроэнергии на большинстве спутников. Оптические солнечные отражатели на радиаторах и внешних поверхностях спутника являются ключевым средством теплового контроля. На оптимальную работу солнечных элементов и других оптических устройств постоянно влияют различные внешние факторы. Воздействие пыли, влаги, песка на поверхность солнечных фотоэлектрических панелей (ФЭП) приводит к их износу и значительно ухудшает общую производительность [4]. Также было обнаружено, что частицы грязи отражают/рассеивают/поглощают солнечное излучение, падающее на стеклянные материалы, что приводит к недостаточному количеству солнечного света для достижения поверхности зеркал и покрытия солнечного стекла в ФЭП. Загрязнения и износ ФЭП приводит к значительным потерям мощности. Сообщалось, что к 2023 году ожидается потеря мощности, эквивалентная 4-7% мирового производства электроэнергии [5].

Для защиты ФЭП от воздействия абразивных частиц и влаги широко применяются тонкие стёкла. При абразивном и эрозионном воздействии на стекле в месте контакта с микрочастицами образуются трещины и сколы. Данные дефекты приводят к снижению производительности и срока службы ФЭП. Для защиты оптических устройств (иллюминаторов, ФЭП, солнечных коллекторов и др.) от пыли, переносимого ветром песка, влаги, кислотных дождей и соляного тумана [6] идеальные оптические покрытия

должны обладать не только оптическими свойствами (например, отражательная способность), но и высокой износостойкостью (высокая твердость, высокая стойкость к истиранию и износу, высокая износостойкость), термостойкостью и коррозионной стойкостью. Однако таких оптических покрытий очень мало, так как по-прежнему трудно одновременно получить хорошие оптические свойства и высокую стойкость.

В последние десятилетия информация о оптических покрытиях для солнечных элементов и других электронных и оптических устройств сконцентрирована на тонких полупроводниковых оксидных покрытиях. Эта группа материалов содержит элементарный кислород внутри атомной структуры. Качественно атомы кислорода в большинстве случаев легко превращаются в ионы O^{2-} , и притягивают электроны с очень большой кулоновской силой. Такие оптические слои обычно изготавливают из керамических материалов с низким и высоким показателем преломления. Большое количество оксидов металлов, таких как оксиды кремния (SiO_2), тантала (Ta_2O_5), титана (TiO_2), индия (In_2O_3) и т.д. используются при воздействии от ближнего ультрафиолетового до среднего инфракрасного диапазона спектра. Эти материалы часто наносят с помощью процессов вакуумного осаждения (ФОП), таких как магнетронное и ионно-лучевое распыление, а также химического осаждения из газовой фазы (ХОП). Помимо превосходных оптических свойств (низкое поглощение, четко определенный показатель преломления, высокий коэффициент пропускания), для этих слоев характерны высокие электрические свойства. Покрытия In_2O_3 представляют большой интерес из-за низкого удельного сопротивления порядка 10^{-4} Ом·см и высокой оптической прозрачности [7]. В работе [8] было проведено исследование влияния температуры подложки на структуру и свойства покрытий In_2O_3 , полученных методом импульсного магнетронного распыления. Покрытия, полученные при температуре подложки $400^\circ C$ имели максимальную кристалличность, минимальное электрическое сопротивление $1,28 \times 10^{-4}$ Ом·см и коэффициент пропускания в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, равный ~80-85%.

Оксид индия-олова (ITO) является одним из известных материалов, классифицируемых как прозрачный проводящий оксид. ITO имеет превосходное низкое удельное сопротивление порядка 10^{-5} Ом·см [9] по сравнению с другими TCO из-за высокой концентрации свободных электронов, обеспечиваемой легированием Sn. Прозрачность покрытия составляет более 80% в видимой области [10]. Отметим, что покрытия ITO с низким удельным сопротивлением и высокой прозрачностью могут быть получены только при высокой температуре подложки и/или высокотемпературной посттермической обработке, что ограничивает нанесение ITO на термочувствительные

подложки. В последнее время покрытия оксида индия, легированные цинком (IZO), рассматриваются как отличная альтернатива покрытиям ИТО из-за сочетания превосходных характеристик, включая низкое электрическое сопротивление 5×10^{-4} Ом·см, высокое оптическое пропускание 80% в видимом диапазоне и коэффициент отражения в инфракрасном диапазоне, значительная химическая инертность и низкая температура обработки [11].

Нелегированные покрытия SiO_2 , полученные золь-гель методом, характеризуются кристаллической структурой, высоким коэффициентом пропускания 92-99% в видимой и ближней инфракрасной области и адгезионной прочностью до 9 Н [12]. Покрытия SiO_2 , осажденные методом магнетронного распыления и состоящие из аморфных наночастиц, в зависимости от концентрации кислорода характеризуются высоким коэффициентом пропускания в пределах 90-93% и низким коэффициентом поглощения 0,03-0,04% [13].

Также яркими представителями ПОМ являются оксиды титана и ниобия. Однофазное покрытие TiO_2 обладает коэффициентом пропускания 80% при температурах 25°C и 500-800°C, и показателем преломления 2,7 до 2,1 при длине волны 300-1600 нм [14]. Значения пропускания тонких покрытий Nb_2O_5 достигают 92% в видимой области [15].

С точки зрения практического применения для защиты солнечных элементов важными характеристиками прозрачных покрытий являются высокая твердость, износо- и эрозионная стойкость. Оксидные оптически прозрачные покрытия обладают низкой твердостью 7 ГПа (Nb_2O_5) [16], 8 ГПа (TiO_2) [17], 10 ГПа (SiO_2) [18] и 13 ГПа (In_2O_3) [7]. Оксидные покрытия часто имеют плохую стойкость к царапинам, а также характеризуются довольно дефектной структурой, что оказывает негативное влияние на коррозионную стойкость [19]. Согласно литературным данным, покрытие ZnO характеризуется низкой адгезионной прочностью до 9 Н [20]. Известно, что адгезионная прочность является определяющим параметром износостойкости покрытий. Из литературных данных известно, что покрытие TiO_2 также обладает низкой адгезионной прочностью > 1 Н, коэффициентом терния 0,5 и низкой износостойкостью $2,8 \cdot 10^{-4}$ мм³/Нм [17].

Таким образом, повышение долговечности оптических устройств и покрытий остается актуальной задачей. Таким образом, необходимо разработать новые составы оптических покрытий с высокой износостойкостью.

В последнее время все большее внимание привлекают бинарные и тройные нитриды переходных металлов, таких как Ti, Zr, Cr, Nb, Mo, Ta, и т.д., которые обладают хорошей износостойкостью и оптическими свойствами (высокая отражательная способность в ИК-диапазоне вместе с краем в видимом диапазоне). Оптические свойства

покрытий на основе нитридов переходных металлов обусловлены их уникальной электронной структурой, в частности наличием *d*-орбитальных свободных электронов, которые не полностью заполнены с N-2р-электронами, и сильными ковалентными связями. Благодаря своей превосходной стойкости к износу нитриды являются перспективной альтернативой чувствительным к износу оксидным покрытиям. Среди нитридов большой интерес для исследователей представляет TiN: были проведены обширные исследования его структурных, оптических и электрических свойств [21]. В работе было показано, что поликристаллические пленки TiN демонстрируют лучшее поглощение в инфракрасном диапазоне спектра по сравнению с NbN [22]. Другой представитель семейства нитридов, ZrN, привлек мало внимания, так как лишь несколько сообщений касаются его оптических свойств. В работе [23] показано, покрытия ZrN характеризуются высокими механическими характеристиками и оптическими свойствами в видимом и ближнем ИК-диапазоне.

Также одним из ярких представителей является TaN, который относится к классу сложных нитридных фаз. Свойства данных фаз могут существенно различаться из-за отличий от стехиометрии в результате наличия вакансий в решетке. В зависимости от стехиометрии различают: гексагональные Ta₂N, TaN и Ta₂₆, кубический TaN, тетрагональный Ta₄N₅ и орторомбический Ta₃N₅ [24]. Покрытия TaN широко изучены с точки зрения структуры, механических характеристик, диффузионно-барьерных свойств и термической стабильности [25]. Однако их оптические свойства еще недостаточно изучены. В работе [26] было показано, что при максимальном расходе N₂ 12 см³/мин покрытия характеризуются самыми высокими значениями коэффициента пропускания, которые варьируются от 25% до примерно 75% в видимой области спектра (380-740 нм) и достигает более 85% для длин волн 1250-2500 нм. Коэффициент отражения покрытия составлял 15% в диапазоне длин волн от 750 до 2500 нм.

Несмотря на превосходные свойства нитридов переходных металлов, столбчатая микроструктура и наличие дефектов, таких как микротрещины и пористость, характерные особенности тонких пленок, нанесенных реактивным магнетронным напылением, ограничивают область применения покрытий MeN. Такие дефекты допускают прямой контакт между внешней средой и подложкой, что затрудняет применение покрытий MeN в условиях высоких температур и агрессивных жидкостей, требующих высокой стойкости к окислению и коррозии.

Улучшить эксплуатационные характеристики покрытий MeN можно путем их легирования различными компонентами, например, кремнием. Добавка Si к нитриду переходного металла MeN значительно улучшает твердость, термическую стабильность и

химическую инертность покрытий [27]. Даже в небольшом количестве Si играет решающую роль в модификации химической связи, морфологии и структуры покрытия. Добавление кремния к покрытиям MeN способствует формированию нанокомпозитной структуры, состоящей из кристаллитов с-MeN, заключенных в тонкий аморфный слой нитрида кремния a-SiN_x, сегрегированный по границам зерен. Среди нанокомпозитных оптических покрытий выделяют покрытия на основе кремния, такие как Ti-Si-N, Zr-Si-N и Al-Si-N [28–30]. П. Земан и др. [29] нанесли покрытия Zr-Si-N с методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе с высоким содержанием Si (20 ат.%) и обнаружили, что покрытия обладали аморфной структурой, более высокими твердостью около (30 ГПа) и жаростойкостью по сравнению с ZrN. Добавление кремния в покрытия на основе нитридов переходных металлов, таких как TiN и ZrN, может также повлиять на оптические свойства покрытий. Например, покрытия ZrN широко используются в декоративных целях благодаря их золотистому цвету. В работе [30] было исследовано влияние концентрации кремния на оптические свойства покрытия Zr-Si-N, полученного методом реактивного магнетронного распыления. Было выявлено, что введение кремния вызывает изменение цвета покрытия из-за снижения металлических свойств, а также приводит к росту показателя. Эти результаты объясняются образованием новых фаз, таких как Si₃N₄. Стоит отметить, что получение чистых покрытий Si₃N₄ методом магнетронного распыления затруднено, так как нитрид титана является диэлектриком. Исследование оптических свойств в зависимости от концентрации кремния также было проведено в работе [28]. Результаты показали, что коэффициент отражения покрытий Zr-Si-N сильно снижается с увеличением содержания Si от 0 до 8 ат.%. В то же время с увеличением содержания Si от 8 до 21 ат.%, коэффициент пропускания покрытий увеличивался с 60 до 70% (рисунок 1а).

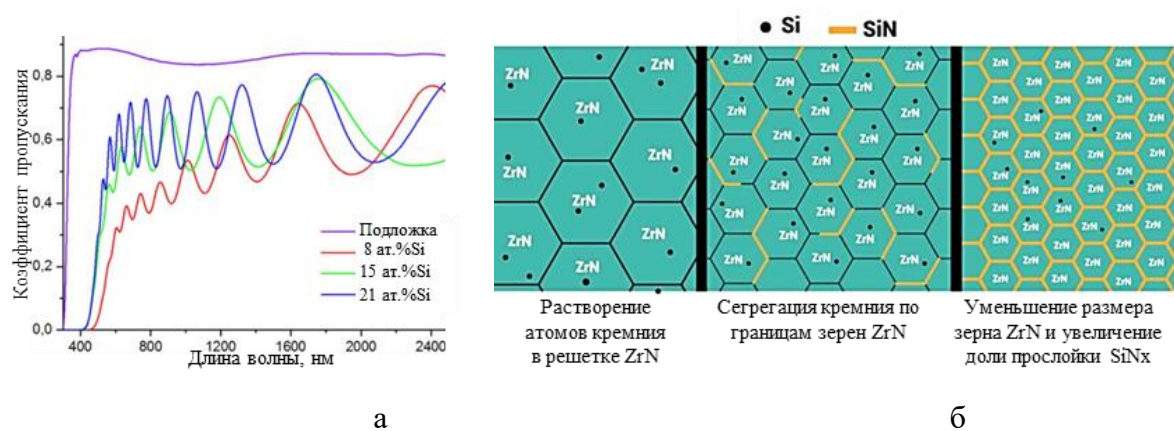


Рисунок 1 – Спектры пропускания подложки (стекло) и покрытий (а) и модель структуры покрытий Zr-Si-N при увеличении содержания Si (б) [28]

Высокий коэффициент пропускания объясняется изменением химического состава: при добавлении Si появляется фаза SiN_x (рисунок 1б) и наблюдается фазовый переход от ZrN к Zr_3N_4 . Эти фазы обладают прозрачностью в диапазоне от 300 до 2500 нм.

Оптически прозрачные покрытия были широко изучены группой ученых из Национальной металлургической лаборатории (Джамшедпур, Индия). Их идея заключалась в совместном осаждении оптически прозрачных AlN и Si_3N_4 для получения нанокompозитного покрытия с улучшенными механическими и оптическими свойствами [31,32]. Такие покрытия обладали твердостью на уровне 21 ГПа, упругом восстановлением до 50% и коэффициентом пропускания 80%.

Перспективным является получение нанокompозитного покрытия на основе оптически прозрачного износостойкого TaN и твердого, термически стабильного Si_3N_4 . Существует ограниченное количество работ, направленных на исследование оптически прозрачных покрытий Ta-Si-N , большинство из которых были сосредоточены в 1990-2000 года. В последнее десятилетие исследование оптических свойств покрытий Ta-Si-N ограничено, пожалуй, одной работой [33], в которой изучено влияние кремния на коэффициент отражения. Не смотря на ограниченные сведения в области оптических свойств, покрытия Ta-Si-N обладают твердостью на уровне 20-26 ГПа, высокой термической стабильностью и жаростойкостью [34–36].

Интересной и актуальной задачей является разработка покрытия в системе Ta-Si-N , обладающих совокупностью высоких оптических характеристик и износостойкости.

1.2 Современные износостойкие покрытия

Продолжающаяся промышленная революция требует внедрения высокоэффективных инженерных материалов, чтобы свести к минимуму потери энергии, улучшить производительность и экономическую эффективность [37]. Износ является постоянным явлением, связанным с деформацией, повреждением и/или удалением материала на контактных поверхностях, и сильно влияет на срок службы механических компонентов. Проблема износа в различных передовых областях промышленности, таких как горнодобывающая, нефтегазовая, автомобильная, обрабатывающая и т.д., делает необходимым разработку материалов с высокой износостойкостью, которые будут являть эффективным решением данной проблемы.

Процессы износа материала охватывают один или несколько механизмов, включая абразивный, коррозионный, адгезионный и усталостный износ, а также окисление и т.д. [38]. Уровень износа можно разделить на слабый, умеренный и сильный. Состояние слабого износа обычно находится на уровне напряжения ниже предела упругости, но

может характеризоваться локализованной деформацией. Микротрещины и локальные разрушения с мелкими частицами износа могут наблюдаться в состоянии умеренного износа, где уровень напряжения ниже предела пластичности. В состоянии сильного износа уровень напряжения приближается к критическому напряжению разрушения или превышает его. Могут быть обнаружены глубокие трещины и макроскопические разрушения с крупными частицами износа. Было предпринято множество попыток предотвратить переход от слабого износа к умеренному и к сильному износу. Поскольку износ является поверхностным явлением, и связан с поверхностными свойствами и структурой материалов, одной из наиболее эффективных стратегий снижения износа является обработка поверхностей. Она включает ряд физических и/или химических процессов модификации поверхности без изменения объемных свойств или структуры.

Методы, используемые для получения поверхностей с высокой износостойкостью, обычно включают лазерную, механическую, химическую и плазменную обработки, азотирование и ионную имплантацию [39,40]. Данные методы можно разделить на несколько основных подходов повышения износостойкости поверхности, которые включают в себя нанесение покрытий, поверхностное упрочнение, упрочнение матрицы и т.д.

Ключевые стратегии повышения износостойкости материалов обычно сосредоточены на инженерии поверхности. Тщательная модификация структуры и состава поверхности помогает получить более высокую износостойкость поверхностного слоя по сравнению с подложкой. Превосходные трибологические свойства покрытий, такие как высокая износостойкость и низкий коэффициент трения, в основном определяются высокой твердостью, улучшенной вязкостью разрушения и шероховатостью поверхности. Существует несколько основных механизмов повышения износостойкости покрытий:

1. *Измельчение зерна.* Одной из причин повышения износостойкости покрытий является измельчение структуры. Например, введение аморфизирующих добавок (Si, B, N) приводит к образованию нанокомпозитной структуры, содержащей кристаллиты и аморфную прослойку, которая предотвращая движение дислокаций и препятствуя зарождению и распространению микротрещин.

2. *Механизм фазового превращения.* Повышение износостойкости покрытия связано с механизмом фазового превращения. Например, ZrO_2 представляет собой многофазную систему (моноклинный, тетрагональный и кубический ZrO_2), которая под влиянием температуры подвергается обратимому фазовому переходу. Для получения прочного ZrO_2 необходимо присутствие метастабильной тетрагональной фазы.

3. *Наноэффекты.* Наноматериалы имеют большую площадь поверхности, поэтому атомы на поверхности расположены достаточно хаотично и легко мигрируют в условиях внешней силовой деформации. Данный эффект обеспечивает высокую ударную вязкость и пластичность.

Наиболее часто высокие механические и трибологические характеристики достигаются за счет модификации структуры.

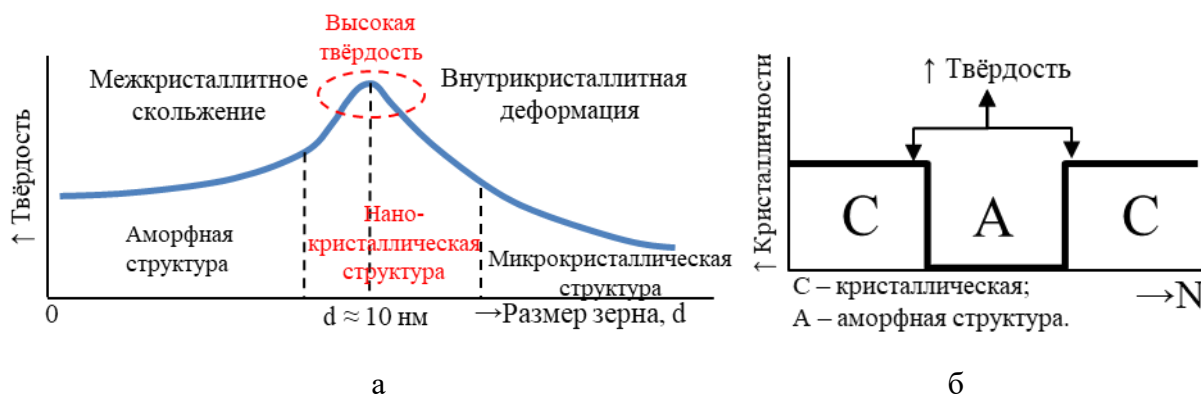


Рисунок 2 – Твёрдость покрытия в зависимости от размера зерен (а) и переход между зернами одного и того же материала с двумя различными предпочтительными кристаллографическими ориентациями (б) [41]

Например, твердость покрытий определяется и устойчивостью к искажению связи, образованию и распространению дислокаций, которые, в свою очередь, зависят от количества препятствий, таких как границы зерен и столбцов, частицы второй фазы и растворенные вещества в покрытиях. Согласно концепции [41] твердые нанкомпозитные покрытия можно разделить на две группы:

1. Покрытия типа $nc-Me_1N/a-Me_2N$, содержащие две твердые фазы.
2. Покрытия типа $nc-Me_1N/Me_3$, содержащие одну твердую и одну мягкую фазы.

Где $Me_1 = Ti, Zr, W, Ta, Cr, Mo, Al$ — элементы, образующие твердые нитриды, $Me_2 = Si, B$ и т. д., $Me_3 = Cu, Ni, Ag, Au, Y$ — мягкие металлы.

Возможность сформировать покрытия с повышенной твердостью как в композитных системах твердый-твердый, так и твердый-мягкий однозначно указывает на то, что повышенная твердость нанокompозитного покрытия является результатом изменения геометрии кристаллитов и, в частности, резкого уменьшения размера зерна. В свою очередь, уменьшение размера зерна приводит к снижению уровня шероховатости поверхности, что позволяет улучшить износостойкость достичь низких коэффициентов трения. Нанокompозитные покрытия широко применяются в условиях ударных нагрузок и абразивного воздействия. Стойкость к абразивному износу может быть в основном

связана с объемной долей частиц твердой фазы. В целом установлено, что более высокое содержание частиц твердой фазы приводит к повышению износостойкости покрытий. Прямая связь между объемной долей частиц твердой фазы и износостойкостью в основном объясняется уменьшением длины свободного пробега между твердыми частицами в металлической матрице, которая должна быть меньше, чем размер абразивных частиц. Как правило, при использовании мелкозернистых частиц твердой фазы достигается меньшая длина свободного пробега между твердыми частицами и более однородное распределение. Такие покрытия обладают повышенной износостойкостью по отношению к абразивным частицам.

В обоих типах покрытий роль твердой фазы играет нитрид переходного металла MeN. Покрытия MeN являются классом материалов для трибологических применений благодаря их превосходным физико-химическим, механическим и трибологическим свойствам. Покрытия TiN широко изучены с точки зрения механических свойств и износостойкости и широко применяются для защиты деталей пар трения и режущих инструментов [42]. Однако данные о микроструктуре, механических и трибологических свойствах других покрытий MeN (ZrN, HfN, TaN) ограничены [43]. Нитриды гафния и тантала обладают высокой твердостью, отличной химической и термической стабильностью, и являются потенциальными износостойкими материалами для покрытий. Сравнение покрытий HfN и TaN показало [44], что оба покрытия обладают близкими значениями твердости 24-25 ГПа и модуля упругости 280-290 ГПа. Однако коэффициент трения и скорость износа покрытия TaN в контакте с контртелом WC-Co в 2 и 4 раза ниже значений, полученных для покрытия HfN соответственно, что свидетельствует о более высоких трибологических свойствах TaN.

Покрытия TaN обладают химической инертностью, высокими коррозионной стойкостью и твердостью, удовлетворительной износостойкостью по сравнению с другими MeN. Однако хрупкое разрушение данных покрытий при больших нагрузках ограничивает их применение в качестве износостойких покрытий, используемых в суровых условиях эксплуатации. Недавние исследования показали, что легирование MeN может привести к образованию тройных нитридов или нанокompозитных покрытий, которые будут иметь более высокую ударную вязкость и большую износостойкость. В работе [45] было исследовано влияние добавки бора на свойства покрытий TaN, полученных методом магнетронного напыления. Увеличение концентрации бора с 0 до 5.8 ат.% приводило к снижению размера кристаллитов TaN с 48 до 12 нм, что связано с образованием аморфной фазы, прерывающей рост кристаллитов. Введение В привело к измельчению кристаллитов nc-TaN и созданию нанокompозитной структуры a-BN/nc-TaN,

что в свою очередь положительно сказалось на механических характеристиках. Твердость пленок Ta-B-N (1.5 ат.%B) составляла 33 ГПа по сравнению с 28 ГПа для нелегированных покрытий TaN. Однако дальнейшее увеличение концентрации бора приводит к росту объемной доли аморфной фазы, в результате чего наблюдается резкое снижение механических свойств. Сравнение износостойкости покрытий TaN и Ta-B-N (1.5 ат.%B) при температурах 25-600°C показало, что введение бора приводит к снижению скорости износа нелегированных покрытий в 2-3 раза, что связано с положительной ролью твердой смазки BN.

Еще одним аморфизирующим элементом является кремний. Введение кремния в состав покрытий TaN было исследовано в работах [46,47]. Покрытия Ta-Si-N были получены методом реакционного магнетронного распыления мишеней тантала и кремния. Твердость покрытий Ta-Si-N (6-30 ат.%Si) составляла от 16 до 24 ГПа. Причем покрытия Ta-Si-N с низким содержанием Si характеризовались более высокой твердостью, чем покрытия с высоким содержанием Si (≥ 20 ат.%), за счет меньшей доли мягкого аморфного SiN_x. В работе [48] был показан противоположный результат: твердость покрытий Ta-Si-N увеличивалась с 30 до 42 ГПа при увеличении доли аморфной фазы SiN_x. Данный эффект связан с образованием мелкозернистой структуры с тонкими прослойками аморфной фазы. Данные покрытия также характеризовались низкой скоростью износа порядка 7×10^{-6} мм³/(Н·м), что связано с их высокой твердостью и однородностью структуры.

Коллективом ученых под руководством Йиндриха Мусила были разработаны покрытия Ta-Si-N с высокой концентрацией кремния (>20 ат.% Si), полученные методом реакционного магнетронного напыления с использованием мишени TaSi₂ [49,50]. Аморфные покрытия Ta-Si-N содержали 66,5 об.% фазы Si₃N₄. Твердость покрытий достигала 30 ГПа, что значительно выше, чем у объемного материала Si₃N₄ твердостью 17 ГПа. Стоит отметить, что твердость покрытия Ta-Si-N не изменялась в диапазоне температур 20-800°C, что говорит о его высокой термической стабильности. Сравнение покрытий Ta-Si-N с содержанием кремния >20 ат.% и твердых покрытий на основе TiN, показало, что покрытия Ta-Si-N характеризуются жаростойкостью до температуры 1300°C по сравнению с твердыми покрытиями TiN, TiAlN, nc-TiN/a-Si₃N₄ с жаростойкостью до 700-1000°C [49]. Можно сделать вывод, что покрытия Ta-Si-N являются перспективным материалом для защиты деталей от износа в результате трения и воздействия высоких температур.

Улучшить трибологические характеристики покрытий Ta-Si-N можно путем введения в их состав углерода. В системе Ta-Si-C-N соотношение структура/свойства зависит от

концентрации Si или N [51]. Например, когда содержание Si превышает некоторое критическое значение (обычно 10–16 ат.%) наблюдается частичная аморфизация покрытия с образованием нанокомпозитной структуры, состоящей из нанокристаллических фаз TaN, TaC и/или Ta(C,N) и аморфных фаз a-SiC, a-C, a-SiN_x, a-CN_x. Образование вторичных аморфных фаз способствует повышению твердости и ударной вязкости [52], что в свою очередь является важным критерием для достижения высоких трибологических свойств. В контексте трибологии присутствие фазы на основе Si и Ta выгодно, поскольку их трибоактивированное окисление с образованием тройного оксида TaSiO_x происходит при комнатной и повышенных температурах и снижает трение [53]. В работах [54,55] было показано, что коэффициент трения покрытий Ta-Si-C-N снижается с 0,38 до 0,2 при увеличении температуры от 25 до 800°C, а их износостойкость увеличивается.

Еще одним классом твердых покрытий являются покрытия, содержащие аморфную фазу a-SiBCN. Такие покрытия обладают высокой твердостью на уровне 35-45 ГПа и упругим восстановлением до 88% [56]. Однако информация о трибологических характеристиках покрытий ограничена. Интересным также является введение металлических добавок Ta в состав покрытий a-Si-B-C-N для образования нанокомпозитной структуры с высокими механическими и трибологическими характеристиками.

1.3 Основные тенденции в разработке жаростойких покрытий

Последние разработки в автомобильной, энергетической и аэрокосмической промышленности привели к увеличению использования высокотемпературных материалов, таких как сплавы на основе титана, никеля, хрома, молибдена, вольфрама, а также углеродные материалы. Никелевые и титановые сплавы обычно используются в производстве компонентов для аэрокосмической, оборонной и морской техники из-за их уникального сочетания свойств, таких как высокие износостойкость, прочность при повышенных температурах и коррозионная стойкость.

Согласно литературным данным, около 50% материалов для авиационных двигателей составляют сплавы на основе никеля [57]. Данные сплавы используются в агрессивных средах из-за их способности поддерживать высокую устойчивость к коррозии, механическому и тепловому удару, ползучести и эрозии при повышенных температурах. Лопатка турбины является одним из ключевых компонентов авиадвигателя и обычно работает в условиях длительного воздействия высокотемпературного газа и горячей коррозии. Однако стойкость к синергетическому воздействию эрозии, окисления

и перегрева сплава на основе Ni ограничена температурой $\sim 900^{\circ}\text{C}$ [58]. Ряд компонентов газовой турбины подвергаются сильной коррозии, что приводит к сокращению их срока службы и отказу. Исследования подтвердили, что вывод из строя газовой турбины был вызван коррозией, при которой происходило обширное проникновение в материалы компонентов серы, кислорода, углерода с образованием сульфидов, оксидов и карбидов металлов. Это в свою очередь, привело к снижению эксплуатационных характеристик компонентов, приводящих к катастрофическим отказам. Использование высокопрочных сплавов на основе никеля в течение длительного времени при температурах выше $\sim 900^{\circ}\text{C}$ требует нанесения защитных покрытий для предотвращения чрезмерной деградации поверхности в результате окисления и связанных с ним процессов. В настоящее время общепризнано, что горячая коррозия сплавов, используемых для лопаток газовых турбин, вызывается отложением сульфата в результате попадания солей в двигатель и серы при сгорании топлива. Для повышения коррозионной стойкости сплавов разрабатываются защитные покрытия. Высокотемпературные защитные покрытия, применяемые в элементах газотурбинных установок, должны выдерживать чрезвычайно жесткие условия окружающей среды. Основной целью осаждения покрытий является возможность получения стабильного, медленно растущего поверхностного оксида, обеспечивающего барьер между сплавом с покрытием и окружающей средой. Фактически, покрытия играют важную роль в современных военных и газотурбинных двигателях для продления срока службы или повышения производительности компонентов. Известно, что около 75% всех компонентов реактивных двигателей имеют покрытие [59].

Применение титановых сплавов, в свою очередь, ограничено температурами ниже 800°C [60]. Это ограничение в основном связано с недостаточной стойкостью к ползучести при высокой температуре и охрупчиванием в результате окисления [61]. Исследование механизма окисления титановых сплавов показало, что основными факторами деградации при повышенных температурах являются окисление и диффузия кислорода, в результате которой образуется альфированный слой [62]. Решение данной проблемы является важной задачей, поскольку увеличение температурного допуска может позволить использовать титановые сплавы для компонентов, изготовленных в настоящее время из сплавов на основе никеля с последующим снижением веса компонентов. Нанесение защитных покрытий на титановый сплав может устранить образование альфированного слоя и предотвратить окисление сплава в целом.

Для увеличения адгезионной прочности и минимизации влияния диффузионного взаимодействия были разработаны покрытия на основе никеля NiCr_x , NiCrAl_x [63,64] и титана TiAl , TiAlCr [65,66], обладающие высокой химической совместимости с

никелевыми и титановыми сплавами соответственно. Химическая совместимость обеспечивает хорошую адгезию подложки к покрытию. Покрытия типа NiCrAlX (где X – Y, Co) широко используются для улучшения коррозионной стойкости и продления срока службы жаропрочных сплавов на основе никеля и титановых сплавов при высоких рабочих температурах. Такие покрытия обычно наносят на лопатки турбин из жаропрочных сплавов на основе никеля методами плазменного напыления (ПН) [63], высокоскоростного газопламенного напыления (ВГН) [64] и т.д.. Однако, такие покрытия разрушаются в процессе длительной эксплуатации из-за окисления и горячей коррозии, а также в результате растрескивания и отслоения самого покрытия из-за несоответствия коэффициентов термического расширения между покрытием и подложкой. Снижение эксплуатационных характеристик также может быть вызвано с локальным отслоением оксидных пленок. Для устранения данных недостатков и увеличения адгезионной прочности перспективно использовать ионно-плазменные методы, такие как дуговое испарения и магнетронное напыление (МН) [67]. Авторами было показано, что нанокристаллическое МН-покрытие успешно противостояло окислению при 1000°C за счет быстрой диффузии Al по границам столбчатых зерен и образования стабильно оксида $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на его поверхности [67]. Использование покрытий NiCrAlX для защиты сплавов на основе титана ограничено их диффузионно-барьерными свойствами. Для решения этих проблем были специально разработаны покрытия TiAl и TiAlCr для защиты коммерческих сплавов на основе титана. Покрытия TiAl могут обеспечить хорошую защиту благодаря их способности образовывать защитную пленку на основе оксида алюминия при повышенных температурах.

Другим способом защиты титановых и никелевых сплавов, также основанном на образовании плотной оксидной пленки на основе Al_2O_3 , является разработка ионно-плазменных покрытий в системе Me-Al(N) (где Me = Ti, Cr, Ta и др.) [68]. Ранее было показано, что лучшими эксплуатационными характеристиками обладают покрытия Me-Al(N) с содержанием алюминия до 65 ат.% [69–71]. Осаждение нитрида Ti-Al-N способствует залечиванию дефектов поверхности Ni-сплава, росту износостойкости на 25% и жаростойкости за счет подавления образования хрупкого оксидного слоя Cr_2O_3 при 1000°C [72]. Покрытия на основе системы Ti-Al-N также перспективно применяются для защиты титановых сплавов, так как они подавляют диффузию кислорода в титановую подложку и обеспечивают низкую взаимную диффузию между покрытием и подложкой [73]. Однако покрытия Ti-Al-N теряют свои защитные свойства при температуре 800°C из-за образования хрупкого оксидного слоя, богатого титаном.

Многослойные покрытия Ti-Al/TiAlN, осажденные на цилиндры из сплавов на основе Ti и испытанные в условиях эксплуатации деталей газотурбинных двигателей, эффективно защищают подложку от окисления при 1000°C за счет высокой адгезионной прочности, отсутствия дефектов поверхности и образования оксидного слоя на основе Al₂O₃ и TiO_x [74]. В НИЦ «Курчатовский институт» (ВИАМ) активно ведутся работы по получению износостойких покрытий на основе нитридов металлов, предназначенных для защиты деталей авиационных газотурбинных двигателей [75,76]. Установлено, что покрытие TiN/CrN до 38 раз повышает эрозионную стойкость лопаток компрессора ГТД [75]. Многослойные гетерогенные ионно-плазменные покрытия на основе нитридов металлов типа (Me₁–Me₂–Me₃)N/(Me₄)N (Me = Ti, Cr, Al, Mo) могут быть использованы для повышения жаростойкости, коррозионной стойкости и износостойкости деталей авиационных ГТД из титановых сплавов, работающих в диапазоне температур до 800°C. Можно отметить недостаток научных данных о применении гетерофазных покрытий на основе силицидов, карбидов и боридов тугоплавких металлов для защиты Ti-сплавов.

Исследования, посвященные защите сплавов на основе никеля, хрома и титана, в основном сконцентрированы на разработке интерметаллидных и нитридных покрытий. В тоже время перспективным является разработка новых составов гетерофазных силицидных покрытий, полученных методом магнетронного распыления.

Эффективным методом повышения жаростойкости нитридных покрытий является введение в их состав кремния. Исследование влияния концентрации кремния (до 20 ат.%) на жаростойкость покрытий MeN (Me = Zr, Ti, Cr, Nb, W) была изучена в работах [77–80]. Покрытия в системе Me-Si-N обычно обладают нанокомпозитной структурой содержащей мелкие кристаллиты MeN и аморфную прослойку Si₃N₄. В случае покрытий Ti-Si-N, фаза TiN легко окисляется на воздухе при температурах до 500 °C, в то время как Si₃N₄ является отличным диффузионным барьером, выдерживающим окисление до 1400 °C [81]. В работе [77] показано, что введение 10 ат.% Si способствовало росту максимальной рабочей температуры покрытия TiN с 500 до 700°C. Аналогичная тенденция была также зарегистрирована для покрытий Zr-Si-N [78], Cr-Si-N [78], Hf-Si-N [79] и др. с низким содержанием Si до 20 ат.%. В общем случае, рост жаростойкости с увеличением концентрации Si связан со снижением размера зерен MeN, увеличением количества границ зерен, наличием аморфной матрицы SiN_x, снижающей скорость диффузии кислорода [77]. Так, увеличение содержания кремния в покрытиях свыше 20 ат.% может оказать положительное влияние на стойкость покрытий Me-Si-N к окислению. Однако исследованию жаростойкости покрытий с относительно высоким количеством Si (>20 ат.%) уделено недостаточное внимание, за исключением нескольких работ проведённых

коллективом под руководством Йи. Мусила [82]. На примере систем Zr–Si–N, W–Si–N и Mo–Si–N было показано, что введение Si в покрытия позволяет: а) образовать фазу Si_3N_4 , которая сильно снижает температуру плавления покрытия, и б) стабилизирует рентгеноаморфную структуру покрытия Me–Si–N. Вторым эффектом сильно повышает термическую стабильность покрытий. Например, покрытия Zr–Si–N, состоящие из смеси фаз $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{c-ZrN}_{x>1}$ с высоким (≥ 25 об.%) содержанием фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, обладают жаростойкостью до 1300 °С. Высокая стойкость к окислению обусловлена образованием очень тонкого (всего 115 нм) оксидного поверхностного слоя на основе SiO_2 .

Таким образом, решающими факторами, определяющими стойкость к окислению, являются: 1. фазовый состав покрытий; 2. термическая стабильность отдельных фаз и их оксидов; 3. структура.

Исследование влияния типа структуры на стойкость покрытий к окислению показало, что в случае кристаллических покрытий происходит интенсивная диффузия кислорода по границам зерен. В то время как аморфные композиционные покрытия эффективно защищают подложку от окисления, поскольку отсутствует контакт внешней атмосферы с подложкой через межзеренные границы. Как было описано выше, композиционные покрытия $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{MeN}_x$ характеризуются высокой жаростойкостью. Причем, стоит отметить, что сверхстехиометрические нитриды $\text{MeN}_x > 1$ более устойчивы к окислению по сравнению с субстехиометрическими $\text{MeN}_x < 1$ [83].

Помимо перечисленных покрытий Zr–Si–N, Cr–Si–N, Ti–Si–N с высоким содержанием кремния интересным является исследование покрытий в системе Ta–Si–N. До сих пор, исследованию высокотемпературной стойкости к окислению покрытий на основе Ta, Si и N уделялось слабое внимание. Известна, пожалуй, пара исследований, посвященных изучению структуры и свойств покрытий Ta–Si–N с содержанием кремния 20-26 ат.% [46]. Покрытия Ta–Si–N с аморфной структурой были широко изучены для применения в электронных устройствах в качестве диффузионных барьеров [84]. Покрытия Ta–Si–N с высоким содержанием Si (≥ 20 ат.%), полученные магнетронным напылением, по сравнению с твердыми и сверхтвердыми покрытиями, используемыми в настоящее время, демонстрируют отличную высокотемпературную стойкость к окислению на воздухе до температуры 1300 °С, что свидетельствует об их высокой перспективности (рисунок 3). Высокая жаростойкость обусловлена образованием тонкого гладкого оксидного слоя со стекловидной микроструктурой на поверхности покрытия. Поверхностный оксидный слой состоит преимущественно из орторомбической фазы Ta_2O_5 , которая начинает кристаллизоваться при 1080 °С и образует барьер против

проникновения кислорода вглубь покрытия Ta-Si-N. Толщина оксидного слоя почти не изменяется с увеличением времени отжига при постоянной температуре 1300 °С [85].

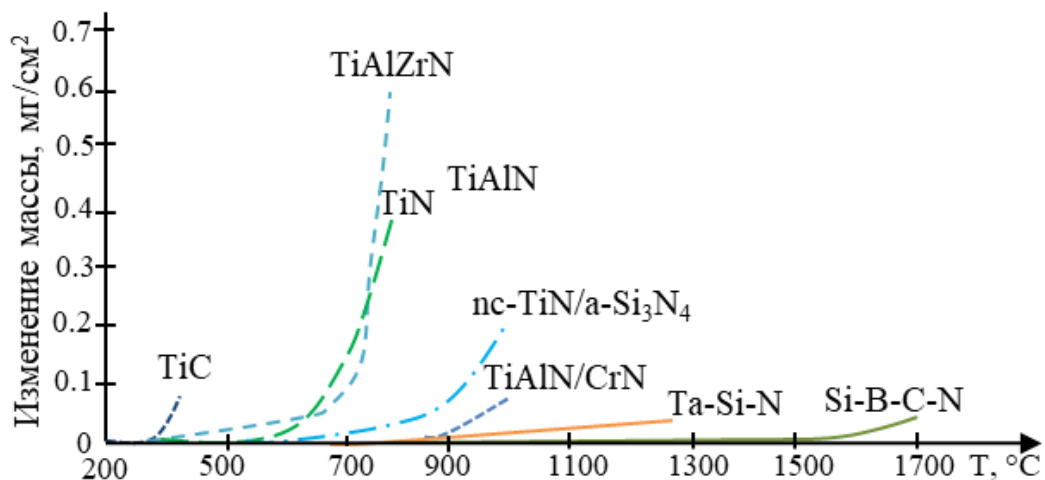


Рисунок 3 – Стойкость к окислению нитридных покрытий [41,85]

Таким образом, главную роль в обеспечении высокой жаростойкости играет наличие силицидных фаз, таких как Si_3N_4 , TaSi_2 , SiC , и композиционная структура поэтому актуальной задачей является разработка покрытий с высокой долей кремнийсодержащих фаз. К таким покрытиям можно отнести не только покрытия Ta-Si-N, а также Ta-Si-C, Ta-Si-C-N и т.д. Отметим, что необходимая структура может достигаться не только за счет увеличения концентрации кремния, а также при варьировании содержания азота или углерода в покрытиях на основе Ta-Si-N, Ta-Si-C, и Ta-Si-C-N. Например, рост концентрации азота в покрытиях Ta-Si-(N) приводит к изменению кристаллической структуры на нанокомпозитную, состоящую из нанокристаллитов Ta(Si)N и аморфной прослойки Si_3N_4 , или полностью аморфную. Образование аморфных фаз в тройных системах способствует повышению твердости и прочности покрытий [53]. Введение азота способствует росту диффузионно-барьерных свойств и термической стабильности покрытий за счет уменьшения доли металлических связей и роста количества связей Ta-N, Si-N, в результате чего покрытие с высоким содержанием азота 40-55 ат.% сохраняет свою аморфную структуру до 1100°C [36]. Присутствие фазы на основе кремния выгодно, поскольку ее окисление при комнатной и повышенных температурах приводит к образованию тройного оксида TaSiO_x в зоне контакта, что в свою очередь снижает трение [86].

Покрытия Ta-Si-C обладают более высокой твердостью (26-30 ГПа) и износостойкостью по сравнению с Ta-Si-N и обычно используются в качестве

антифрикционных покрытий. В работах [34,54] было исследовано влияние добавки азота в состав покрытий Ta-Si-C. Такие покрытия характеризуются значениями твёрдости до 20 ГПа и коэффициента трения менее 0,3 при температурах свыше 600°C [34]. Отметим, что работ, посвященных исследованию жаростойкости покрытий Ta-Si-C и Ta-Si-C-N свыше 1000°C в литературе, нет.

Введение добавки бора в силицидные покрытия позволяет повысить их стойкость к окислению за счёт снижения вязкости образующегося при высокотемпературном нагреве защитного слоя на основе боросиликатного стекла. Легирование боридом циркония покрытий Ta-Si-C [87,88] способствует повышению адгезионной и когезионной прочности. Образцы демонстрируют хорошую стойкость к окислению при температуре 1500°C, что может быть связано с образованием защитного оксидного слоя ZrO_2-SiO_2 , препятствующего проникновению кислорода.

1.4 Методы получения покрытий

Технологии обработки поверхностей, такие как осаждение покрытий, быстро и непрерывно развиваются. Для улучшения свойств поверхности технических материалов путем осаждения тонкого слоя металлических, неметаллических, органических и неорганических материалов используются методы химического (ХОП или CVD, chemical vapour deposition) и физического осаждения из паровой фазы (ФОП или PVD, physical vapour deposition). В обоих методах скорость роста, размер и форма кристаллитов, а также текстурированность покрытия зависят от пересыщения паров и температуры подложки. Варьируя оба фактора можно добиться необходимой структуры. Например, при низком пересыщении пара и высокой температуре подложки осаждаются преимущественно кристаллические покрытия. В то время как высокое пересыщение газа и низкая температура подложки способствует образованию аморфных покрытий.

Химическое осаждение из пара

Технология ХОП широко используется в производстве оптических покрытий для высокоэффективных солнечных элементов и защитных покрытий для электронных схем, лопаток турбин, и т.д. Практическое и распространенное определение ХОП состоит в том, что это метод осаждения твердого материала путем образования тонкой пленки из газообразного материала при высокой температуре в результате химической реакции. Он используется для получения специальных тонких покрытий высокой чистоты. В этом

процессе поток газа, содержащий летучие соединения элемента или элементов, подлежащих осаждению, вводят в реакционную камеру. Условия внутри камеры контролируются, чтобы обеспечить протекание соответствующей химической реакции, которая приводит к образованию покрытия на поверхности подложки. Летучие продукты реакции удаляются из камеры в процессе. ХОП может происходить при нормальном атмосферном давлении или при низком давлении < 100 МПа, но обычно для протекания необходимых реакций требуются высокие температуры $> 900^{\circ}\text{C}$ [89].

Хотя метод ХОП представляет собой сложную химическую систему, он имеет следующие отличительные преимущества [90]:

- Возможность производства очень плотных и чистых материалов;
- Образует однородные пленки с хорошей воспроизводимостью и адгезией;
- Можно использовать для получения равномерного покрытия на компонентах сложной формы;
- Возможность контролировать кристаллическую структуру и морфологию поверхности, контролируя параметры процесса ХОП;
- Скорость осаждения может быть легко отрегулирована. Низкая скорость осаждения благоприятна для роста эпитаксиальных тонких пленок для микроэлектроники. Однако для нанесения толстых защитных покрытий предпочтительна высокая скорость осаждения, которая может превышать десятки мм в час.
- Разумная стоимость обработки;
- Гибкость использования широкого спектра химических прекурсоров, таких как галогениды, гидриды, металлоорганические соединения, которые позволяют наносить широкий спектр материалов, включая металлы, карбиды, нитриды, оксиды, сульфиды, материалы III–V и II–VI.

Однако к недостаткам ХОП, ограничивающим их широкое применение, относятся:

- Химическая опасность и опасность, связанная с использованием токсичных, коррозионно-активных, легковоспламеняющихся и/или взрывоопасных газов-прекурсоров. Эти недостатки можно свести к минимуму при использовании вариантов ХОП, таких как электростатическое напыление из паровой фазы и химическое осаждение из паровой фазы при сжигании, в которых используются более безопасные для окружающей среды прекурсоры;
- Трудно наносить многокомпонентные материалы с хорошо контролируемой стехиометрией с использованием прекурсоров из нескольких источников, поскольку разные прекурсоры имеют разную скорость испарения;

- Использование более сложного реактора и/или вакуумной системы в вариантах ХОП, таких как ХОП низкого давления или сверхвысокого вакуума, ХОП с плазменной поддержкой и ХОП с фотоактивацией, как правило, увеличивает стоимость изготовления. А также использование дополнительного оборудования для утилизации продуктов реакции;

- Загрязнённость покрытий галогенами (хлорсодержащие прекурсоры) или углеродом при использовании метода ХОП с термическим разложением;

- Высокие температуры процесса (свыше 900°C) существенно ограничивают возможности применения метода, например, он не может быть использован для защиты термочувствительных подложек, а также для упрочнения термообработанных сталей;

- Износ вакуумного оборудования в результате коррозионного воздействия галогеносодержащих веществ;

- Повышенные меры безопасности, связанные с использованием токсичных и взрывоопасных газов-прекурсоров.

В целом, ХОП является универсальным методом и используется для осаждения аморфных, монокристаллических, поликристаллических тонких пленок и покрытий для широкого спектра применений, например: (а) полупроводники (Si, Ge, и т.д.) для микроэлектроники, оптоэлектроники, солнечных элементов; (б) диэлектрики (например, SiO_2 , AlN , Si_3N_4 и т. д.) для микроэлектроники; в) металлические пленки (W, Pt, Mo, Al, Cu и др.) для электроники; (г) тугоплавкие керамические материалы (TiB_2 , SiC , TiN , Al_2O_3 , ZrO_2), используемые для твердых износостойких покрытий; и т.д. Однако стоит отметить, что получение нанокомпозитных покрытий и покрытий сложного состава методом ХОП затруднено.

Таким образом, применение метода ХОП и его разновидностей для получения покрытий ограничено. Предпочтительными процессами для этого является нанесение покрытий методом физического осаждения из паровой фазы.

Физическое осаждение из пара

Физическое осаждение из паровой фазы (ФОП) представляет собой процесс нанесения покрытия, при котором материал покрытия конденсируется в вакууме на подложке из паровой фазы, образуя тонкую пленку. В методах ХОП используются физические процессы, такие как испарение и распыление. Данная технология очень универсальна и позволяет наносить практически все типы неорганических материалов,

таких как металлы, сплавы, соединения и смеси, а также некоторые органические материалы.

При ФОП наносимый материал испаряется из твердой фазы. Пар достигает подложки, проходя через область низкого давления (вакуум). В общем случае, осаждение и рост покрытия начинаются со случайного зарождения кристаллитов, каждый из которых растет, конкурируя друг с другом. Этот процесс зародышеобразования и роста будет зависеть от поверхностной энергии подложки, наличия центров зародышеобразования, подвижности осажденных частиц и атомной структуры покрытия. На начальных стадиях роста образующиеся микрокристаллиты имеют произвольную ориентацию. Однако по мере роста пленки эти области конденсации будут выступать в качестве предпочтительных центров зародышеобразования, из которых будут расти столбики текстурированного материала [91].

Существует несколько методов ФОП для производства тонкопленочных и наноструктурированных материалов в вакууме, которые можно разделить на три группы:

- Термическое испарение: материал нагревается в вакууме до тех пор, пока давление его паров не превысит давление окружающей среды (резистивное, индукционное, электронно-лучевое испарение и т.д.).
- Ионное распыление (например, катодно-дуговое испарение и магнетронное распыление): высокоэнергетические ионы ударяются о мишень (распыляемый материал) и выбивают атомы с его поверхности.
- Абляция или испарение лазерными импульсами (например, импульсное лазерное напыление и т.д.).

В первой группе методов, основанных на термическом испарении, используется высокая температура для плавления или сублимации материала мишени в парообразное состояние. Атомы или молекулы мишени при воздействии высокой температуры отрываются от ее поверхности, проходят вакуумное пространство и конденсируются на поверхности подложки [92]. Вакуум необходим для того, чтобы молекулы могли испаряться и свободно перемещаться в камере, прежде чем конденсироваться на подложке. Несмотря на простоту и дешевизну процесса, практическое применение метода термического испарения ограничено из-за (а) ограниченного количества материалов, осаждаемых данным методом, (б) наличия примесей в покрытиях в результате реакции материала резистора с мишенью при высоких температурах, (в) низкой скорости осаждения, (г) низкой твердости и дефектности осаждаемых покрытий.

Наиболее распространенным методом ФОП является магнетронное напыление (МН). МН - это высокоскоростной метод нанесения покрытий в вакууме для осаждения

металлов, сплавов и соединений на широкий спектр материалов толщиной до миллиметра. Методом МН можно распылять практически все виды материалов, включая металлы и сплавы, простые и сложные диэлектрики, полупроводники и керамику. Осаждаемые материалы могут сочетаться в различных комбинациях и в виде многослойных покрытий.

При магнетронном распылении магнитное поле используется для поддержания разряда в непосредственной близости от распыляемого катода (мишени). Обычно магнитная система состоит из внешнего кольцевого магнита и внутреннего магнита противоположной полярности. Образующееся магнитное поле содержит силовые линии, которые проходят от поверхности мишени и возвращаются к ней, образуя арку над областью эрозии. В этом замкнутом магнитном поле плазма удерживается, и благодаря дрейфу электронов вдоль оси магнитного поля распыляемый газ очень эффективно ионизируется, образуя плотный тлеющий разряд. Мишень, бомбардируется энергичными ионами инертных газов (например, аргона). Мощное столкновение этих энергичных ионов с мишенью выбивает атомы мишени. После чего атомы материала мишени осаждаются на подложку, образуя покрытие. В такой системе плазма концентрируется вблизи поверхности распыляемой мишени, где магнитное поле наиболее сильное. Это позволяет поместить подложку в плазму низкой плотности или даже полностью вне разряда. В результате чего можно избежать перегрева подложки в результате воздействия вторичных ионов. Это позволяет наносить пленки также на термочувствительные подложки.

Метод МН обладает несколькими важными преимуществами по сравнению с другими методами ФОП, что привело к развитию большого количества коммерческих предложений. К основным преимуществам относятся: а) высокая скорость осаждения; б) простота процесса напыления; в) отсутствие ограничений по распыляемым материалам; г) можно наносить покрытия на термочувствительные подложки; д) высокая однородность покрытий и отсутствие дефектов; е) высокая адгезия и ж) простота автоматизации процесса.

Для осаждения покрытий оксидов, нитридов и других соединений газообразных химических элементов с металлами и полупроводниками распыление проводится в среде реакционного газа (кислорода, азота и т.д.). Такой процесс называется реакционное напыление. Напуск реакционного газа в вакуумную камеру и его ионизация в тлеющем разряде способствуют получению покрытий с химическим составом, близким к стехиометрическому (например, TiO_2 , SiO_2 , TaN , Si_3N_4 и т.д.). Однако типичной характеристикой реактивного магнетронного напыления является низкая скорость осаждения покрытий по сравнению со скоростью осаждения чисто металлических или керамических покрытий в обычном режиме. Снижение скорости распыления связано с

отравлением мишени в результате реакции реакционного газа с поверхностью мишени с образованием оксида или нитрида. Образование слоя измененного состава приводит к снижению коэффициента распыления и увеличению эффекта гистерезиса [93].

Многие ограничения, возникающие при получении пленок реактивным напылением, связаны с эффектом гистерезиса. Этот эффект возникает вследствие двух конкурирующих процессов: а) распыления поверхности мишени и б) образование на поверхности мишени продуктов реакции. Гистерезис возникает только при наличии разряда. Увеличение скорости потока реакционного газа приводит к росту его парциального давления и снижению скорости осаждения. При достижении предельных значений давления и скорости потока газа скорость осаждения становится постоянной. Уменьшение потока газа должно приводить к снижению парциального давления. Однако давление остается высоким до тех пор, пока слой соединения на поверхности напыляемой мишени не будет полностью удален и металл снова не подвергнется напылению. В результате расход газа увеличивается, а давление снижается до фонового уровня. Таким образом, образуется замкнутая петля гистерезиса. Гистерезис является нежелательным явлением, поскольку он препятствует образованию покрытий стехиометрического состава, и приводит к неустойчивости процесса распыления [94].

Увеличить скорость осаждения при реакционном распылении, а также предотвратить образование дуг на мишени из-за осаждения на ней диэлектрических слоев, можно путем использования импульсного источника питания средней частоты (10-1000кГц) [95]. При использовании импульсного режима питания магнетрона (ИМР) можно снизить тепловую нагрузку на подложку и мишень, существенно увеличить плотность тока и повысить степень ионизации распыляемого материала до 30-40%. Диапазон параметров в импульсной системе намного шире по сравнению с обычной работой на постоянном токе, а пульсация разряда обеспечивает гораздо большую гибкость благодаря дополнительным параметрам управления, таким как длительность и частота импульсов, скважность и т.д. Многие свойства покрытий зависят от скорости осаждения. При ИМР можно увеличить скорость распыления без перегрева мишени или подложки, сохраняя постоянной среднюю мощность разряда.

Применение высокоомощного импульсного режима магнетронного распыления (ВИМР) открывает дополнительные возможности для нанесения покрытий. В ВИМР используются импульсные разряды с пиковой плотностью мощности в диапазоне 0,5 – 10 кВт/см² при малой скважности в диапазоне 0,5 – 5 %, что значительно ниже чем 50-90% при ИМР (рисунок 4). Разряд ВИМР работает путем подачи прямоугольных импульсов напряжением около 500–2000 В, которые генерируют пиковые плотности тока до 3–5

А/см². Частота при этом может варьироваться в диапазоне 50–5000 Гц. При ВИМР пиковая мощность обычно превышает усредненную по времени мощность на два порядка. Благодаря использованию очень высоких пиковых значений плотностей мощности, приложенных к мишени, происходит значительное увеличение плотности плазмы от $\sim 10^{10}$ ион/см³ (для МР) до 10^{13} – 10^{14} ион/см³ для ВИМР [96].

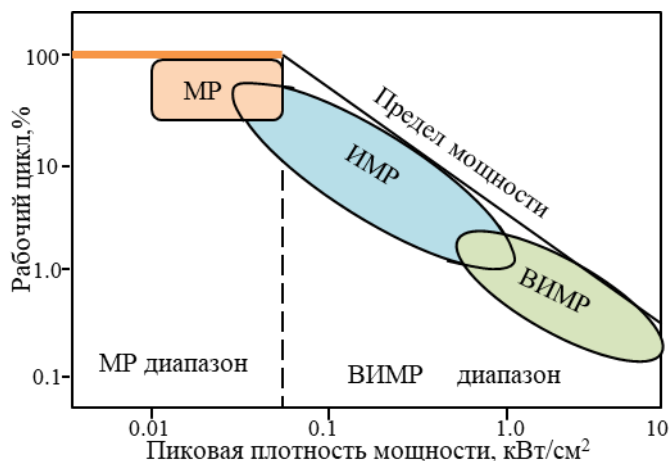


Рисунок 4 – Обзор разрядов постоянного и импульсного магнетронного распыления на основе пиковой плотности мощности и рабочего цикла

В случае ВИМР распыленные атомы интенсивно ионизируются во время прохождения через плазму, и поток состоит преимущественно из ионов, а не атомов, как в случае обычного МР. Увеличение соотношения ион/атом в потоке, присущее ВИМР, приводит к значительному повышению адгезионной прочности осаждаемых покрытий за счет образования псевдодиффузионных слоев и эффектов ионной имплантации на этапе предварительного травления поверхности подложки [97]. За счет повышенной плотности структуры и адгезионной прочности улучшаются механические свойства, износостойкость и жаростойкость покрытий. Управлять структурой и свойствами ВИМР покрытий можно путем изменения параметров процесса напыления, таких как ток и частота импульсов [98]. В тоже время известно, что высокая частота способствует усилению травления мишени и уменьшению реакции между химически активным газом и мишенью, что эффективно предотвращает отравление мишени и приводит к получению гладкой поверхности покрытий. Важно отметить, что получение покрытий методом ВИМР при распылении керамических многофазных мишеней изучено недостаточно. При получении покрытий сложного состава, как правило, применяется несколько мишеней, причём режим HIPIMS реализуется на металлической мишени, керамические мишени при этом распыляются при постоянном токе или в режиме ИМР [99].

Способы получения катодов-мишеней для магнетронного напыления

Альтернативным способом получения покрытий на основе оксидов, нитридов, и т.д. металлов является использование многокомпонентных мишеней, содержащих в составе необходимые соединения. Ранее данная методика осаждения была применена к покрытиям Ti-Si-N, Ti-B-N и Ti-Al-Si-B-N, осажденных с помощью многокомпонентных мишеней Ti_5Si_3+TiN , TiB_2+TiN и $TiB_2+Ti_5Si_3+TiAl+Ti_2AlN$ соответственно [100,101]. Отметим, что работ по осаждению покрытий на основе Ta-Si-N методом магнетронного распыления азотсодержащих мишеней ранее не проводилось.

Основными методом получения таких многокомпонентных мишеней для магнетронного распыления являются горячее прессование (ГП) и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

ГП объединяет в себе процессы прессования и спекания порошков металлов и их соединений. Прессование порошковой смеси в пресс-форме происходит при одновременном воздействии высоких температур. Причем чем выше температура нагрева пресс-формы, тем ниже прикладываемое давление. Суть метода состоит в том, что при нагреве и подаче давления частицы порошка затекают в поры образуя тем самым материал с низкой пористостью. Данный метод чаще всего используется для получения материалов с высокой плотностью, когда методами прессования и спекания получить данный материал невозможно. ГП успешно применяется для получения таких мишеней, как ZrB_2-MoSi_2-MoB , $MoSi_2-MoB-HfB_2$, $ZrSi_2-ZrB_2-MoSi_2$ и т.д.. Однако ввиду использования углеродных пресс-форм, готовые изделия могут быть загрязнены свободным углеродом или карбидами, что является основным недостатком метода ГП.

СВС - метод получения неорганических и органических соединений путем экзотермических реакций горения в твердых телах различной природы [102]. Реакции могут происходить между твердым реагентом, газом или жидкостью. Высокая температура в процессе горения обеспечивает формирование заданного фазового состава материала непосредственно в волне горения. Кроме того, готовый продукт получается за короткий промежуток времени, а образование большого количества газов при СВС предотвращает рост размера частиц и позволяет получить наноразмерный продукт. Метод СВС в зависимости от решаемых задач, может быть реализован как: технология получения СВС-порошков, СВС-спекание, СВС-компактирование, СВС-металлургия, СВСсварка, технология газотранспортных СВС-покрытий.

Процесс СВС отличается высокой эффективностью и экологичностью процесса, низким энергопотреблением и низкой стоимостью, а также позволяет получать широкий спектр материалов. СВС широко применяется для получения неорганических соединений, таких как бориды, карбиды, силициды и нитриды и их комбинаций. Элементный синтез в многокомпонентных системах выгоден для получения многофазных борид-силицидных керамик [103,104]. В этом методе силицидная фаза образуется непосредственно в волне горения, что обеспечивает более равномерное распределение фаз и упрощает производственный цикл.

1.5 Выводы по литературному обзору

Проведённый анализ литературных данных показывает востребованность перспективность дальнейших разработок новых составов наноструктурных композиционных и/или аморфных покрытий, обладающих повышенными износостойкостью, эрозионной и абразивной стойкостью наряду с высокими оптическими характеристиками и стойкостью к окислению. Тугоплавкие соединения тантала, такие как $TaSi_2$, TaN и TaC , являются многообещающим материалом-основой на многофункциональных покрытий. Для повышения эксплуатационных характеристик покрытий на основе тугоплавких соединений тантала необходимо введение в их состав легирующих элементов. Для выбора легирующих добавок был проведен детальный анализ литературы, в результате которого установлено, что введение N, C, B, Zr в состав покрытий $TaSi_2$, позволяет улучшить износостойкость и стойкость к окислению за счет модификации структуры. Стоит отметить, что работ по получению многокомпонентных покрытий в системе Ta-Zr-Si-B-C-N методами импульсного магнетронного напыления и высокомоощного импульсного магнетронного напыления с использованием керамических СВС-мишеней ранее не проводилось. Ограниченная информация об оптических характеристиках и износостойкости (в условиях трения скольжения при повышенных температурах, абразивного и эрозионной воздействия, а также циклического ударно-динамического нагружения) многокомпонентных покрытий на основе $TaSi_2$ свидетельствует о необходимости проведения дополнительных исследований и разработки новых составов с улучшенными характеристиками.

Глава 2. Материалы, оборудование, методы получения и исследования покрытий

2.1 Изготовление и подготовка СВС мишеней-катодов

Композиционные керамические мишени-катоды размером $\varnothing 120 \times 10$ мм, применяемые в настоящей работе, были изготовлены методами СВС-компактирования и горячего прессования и являлись двухслойными: верхний керамический рабочий слой и несущий слой толщиной 5 мм каждый. Также для получения покрытий использовались мишени-катоды, в зону эрозии которой помещались металлические сегменты.

Для получения рабочего слоя композиционных мишеней-катодов в качестве исходных шихтовых материалов использовались порошки тантала марки ТаПМ, углерода марки П804-Т, циркония марки ПЦрК-1 и бора марки Б-99А. Порошок кремния с размером частиц менее 63 мкм, изготавливался из пластин монокристаллического кремния марки КЭФ-100. Несущий слой композиционных керамических мишеней-катодов изготавливался из порошка молибдена марки ПМ99,95. Состав экзотермических смесей и фазовый состав катодов-мишеней представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав шихты для получения мишеней-катодов.

Фазовый состав мишени-катада	Химический состав, вес.%					
	Ta	Si	C	Zr	B	N
TaSi ₂	76,4	23,6	-	-	-	-
Ta ₅ Si ₃ -TaN-Si ₃ N ₄	74,6	16,3	-	-	-	9,1
TaSi ₂ -SiC	53,4	37,6	9,0	-	-	-
TaSi ₂ -SiC-BN	52,1	36,8	9,1	-	1,0	1,0
SiBC	-	70,0	15,0	-	15,0	-
TaSi ₂ -Ta ₃ B ₄ -(Ta,Zr)B ₂	68,0	16,6	-	11,0	4,4	-

При синтезе мишеней-катодов (применялось механическое активирование шихты планетарной центробежной мельнице «Активатор-2S». После чего полученные смеси прессовались с помощью гидравлического пресса ДА-1532Б при давлении 70 кгс/см². Синтез полученных брикетов производился на гидравлическом прессе с максимальным усилием прессования 160 тс. Перед иницированием процесса горения на пресс-форму прикладывают давление подпрессовки величина которого составляет не более 15 кгс/см². После чего происходило горение смеси, напряжение иницирования при этом составляло 20-25 В. После синтеза готовые спеки очищались и размалывались в щековой дробилке до

получения порошка фракции 1-4 мм и затем в шаровой вращающейся мельнице до размера порошка не более 63 мкм. После химической отмывки, фильтрации и сушка полученного порошка проводилось горячее прессование с использованием горячего пресса Dr. Fritsch DSP-515 SA. Процесс горячего прессования проводился со скоростью нагрева 10°C/мин, температура и продолжительность изотермической выдержки составляли 1300–1600°C и 10 мин соответственно. Давление прессования не превышало 30 МПа.

Шлифовка поверхности полученных мишеней-катодов осуществлялась с использованием плоскошлифовального полуавтоматического станка модели 3E 711B. Мишень шлифовалась до толщины 10 ± 2 мм.

Крепление мишени-катода на магнетроне осуществлялось прижимным кольцом с помощью 6 винтов с потайной головкой. Между мишенью-катодом и водоохлаждаемой пластиной магнетрона устанавливалась токопроводящая и теплоизолирующая прокладка в виде кольца с внешним диаметром 110 мм, внутренним диаметром 40 мм и толщиной 1 мм из пористого графита. Все операции по монтажу подложек проводились не более 10 мин при выключенном охлаждении магнетрона и колпака камеры, во избежание конденсации паров воды на холодных поверхностях. Тренировка мишени-катода проводилась при постепенном повышении тока до 2,5 А в течение 2 часов с шагом 0,5 А. Тренировка мишени осуществлялась до достижения стабильного давления в вакуумной камере.

2.2 Подготовка подложек перед нанесением покрытий

Покрyтия наносились на модельные подложки и натурные изделия для последующих лабораторных исследований и промышленных испытаний соответственно. В качестве подложек использовались пластины из монокристаллического кремния марки КЭФ-4,5 (100), поликристаллического оксида алюминия марки ВОК-100-1 и молибдена марки МЧ-1, диски из оксида алюминия ВОК-130, никелевого ХН65ВМТЮ и титанового сплавов ВТ-1-0 размером $\varnothing 30 \times 5$ мм, а также оптического стекла К8 и кварца.

Подготовка подложек из оксида алюминия ВОК-130, никелевого и титанового сплавов заключалась в шлифовке и полировке их опорных поверхностей с использованием шлифовально-полировальной машины Struers RotoPol-21 с приставкой для работы в автоматическом режиме RotoForce-1. Шлифовка подложек проводилась с использованием шлифовальной бумаги из карбида кремния (лист диаметром 230 мм) с зернистостью абразивной фракции 220, 800 и 1200. В процессе шлифовки подложки охлаждались струей холодной воды. При шлифовке нагрузка на каждую подложку

составляла 15 Н. Скорость вращения диска со шлифовальной бумагой составляла 150 об./мин, продолжительность шлифования на каждой шлифовальной бумаге – 10 мин. После окончания шлифовки подложки промывались струей холодной воды.

Последующая полировка подложек проводилась с использованием сукна для тонкого шлифования и полирования MD-Rap, на поверхность которой первоначально наносилась алмазная суспензия DiaPro с дисперсностью поликристаллических алмазов 3 мкм в количестве 0,5 мл. Полировка осуществлялась при нагрузке на каждую подложку 30 Н. Скорость вращения диска составляла 150 об./мин. Продолжительность полировки составляет 10 мин. По окончании подложки промывались струей воды. После чего процесс полировки осуществлялся с использованием алмазной суспензии DiaPro с дисперсностью поликристаллических алмазов 1 мкм при аналогичных режимах. При этом использовалось сукно MD-Rap, предназначенное для данной полировальной суспензии. По окончании подложки также промывались струей воды и обезжиривались с использованием изопропилового спирта. Контроль конечных размеров подложек проводился с помощью штангенциркуля и микрометра.

Ультразвуковая очистка поверхности подложек из монокристаллического кремния, поликристаллического оксида алюминия, молибдена, никелевого и титанового сплавов, оптического стекла и кварца осуществлялась с использованием установки УЗДН-2Т в изопропиловом спирте при частоте ультразвуковых колебаний 22 кГц в течение 5 мин. Для этого каждую подложку помещали в емкость, заполненную изопропиловым спиртом в количестве 100 мл. Затем в данную емкость опускался волновод на расстояние не более 5 мм от поверхности подложки. По окончании очистки удаление пленки спирта с поверхности подложки проводилось путем обдува струей азота от центра к периферии.

Перед осаждением непосредственно в вакуумной камере проводилась очистка подложек ионами Ar^+ с использованием ионного источника щелевого типа в течение 10-40 мин.

2.3 Магнетронное распыление керамических СВС- мишеней

Покрытия были получены методами магнетронного напыления в режиме постоянного (МН) и импульсного токов (ИМР), а также, высокомощного импульсного магнетронного напыления (ВИМР).

Для нанесения покрытий применялась установка колпачного типа марки УВН-2М с установленной в ней магнетроном, ионным источником для ионного травления и

вращающимся столиком для подложек с находящимися в нём нагревателем и термопарой (рисунок 5).

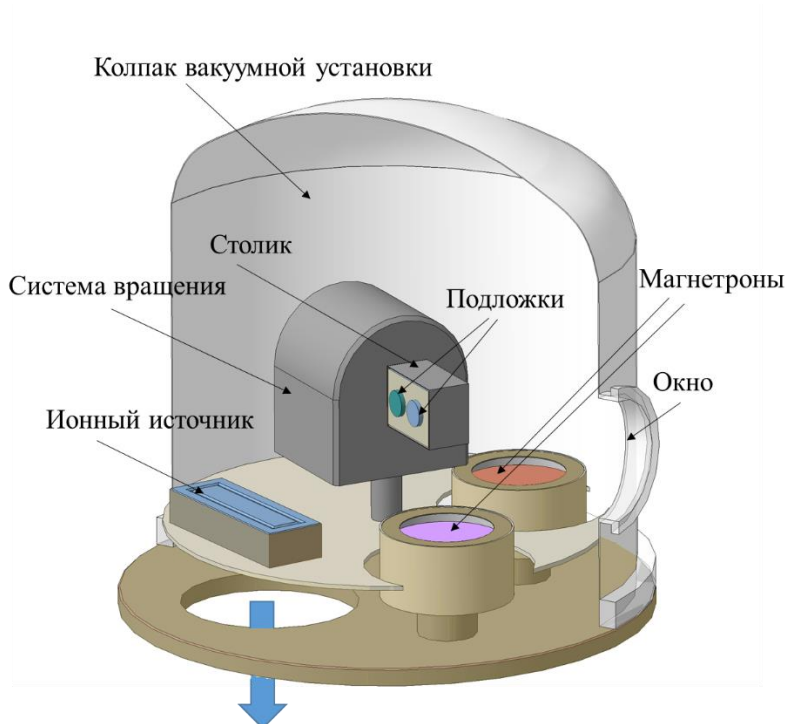


Рисунок 5 – Схема установки для магнетронного распыления

Откачка осуществлялась до остаточного давления порядка 10^{-3} Па с использованием пластинчато-роторного форвакуумного и паромасляного диффузионного насосов. Монтаж подложек из оксида алюминия, никелевого и титанового сплавов в виде дисков на столике в вакуумной камере установки осуществлялся механическим прижимом с использованием болтов (М6×15). Подложки из монокристаллического кремния, оксида алюминия и молибдена в виде пластин крепились на предметном столике путем прижима в одной или нескольких точках с использованием никелевой или молибденовой проволоки диаметром 0,5 мм. При этом на поверхность болтов и проволоки должно быть предварительно нанесено покрытие аналогичного состава.

В качестве рабочих газов применялись Ar (99,995 %), N₂ (99,995 %) и C₂H₄ (99.95%). Прямая подача аргона осуществлялась с использованием газового натекавателя. В случае газовых смесей для контроля расхода газов применялась трёхканальная система газонапуска фирмы ООО Элточприбор, оснащённая расходомерами РРГ-12.

В случае методов МН и ИМР электропитание осуществлялось с использованием блока 5x5 Pinnacle+ (Advanced Energy, США). При этом мощность, напряжения и ток были одинаковыми и составляли 1 кВт, 500 В и 2 А. Удельная мощность, подаваемая на мишень, составляла 8.8 Вт/см². В случае ИМР варьировались длительность и частота

импульсов в пределах 0.5–5 мкс и 5–350 кГц соответственно. Время осаждения покрытий методами МН и ИМР составляло 40 и 15 мин соответственно.

Электропитание при осаждении методом ВИМР осуществлялось с помощью блока питания TruPlasma Highpulse 4002 G2 (Hüttinger, Германия). Покрытия наносились при следующих электрических и частотно-временных параметрах: импульсный ток 14,2 А, импульсное напряжение 1000 В, мощность 17 кВт, частота импульсов 200 Гц, длительность импульсов 200 мкс, соотношение расхода газов $\text{Ar:N}_2=1:2$.

Общими характеристиками для методов МН, ИМР и ВИМР являлись: давление рабочего газа 0.1–0.2 Па и остаточное давление $\sim 10^{-3}$ Па. Дистанция между мишенью и подложкой составляла ~ 80 мм. На подложки в процессе осаждения напряжение смещения не подавалось, принудительный нагрев подложек не использовался. Температура подложек, достигаемая за счет горения плазмы, не превышала 300 °С.

Исследование плазмы в случае магнетронного распыления в режимах постоянного импульсного токов при варьировании состава рабочей среды и частоты импульсов осуществлялось с помощью оптического спектрометра PlasmaScore Horiba JY. Для снятия спектров плазмы в вакуумную камеру вблизи магнетрона устанавливался кварцевый световод. Расшифровка спектров проводилась с использованием базы данных программ PlasmaScore и Quantum XP от Horiba JY.

2.4 Методы исследования структуры и состава покрытий

Элементный состав и структура покрытий исследовалась с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа S-3400 («Hitachi», Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Съемка поверхности и поперечных изломов покрытий проводилась во вторичных и обратно-рассеянных электронах. Картирование и исследование состава отдельных областей проводилось методом энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС) с помощью приставки Noran 7 (Thermo Scientific, Япония).

Диаграммы состояния тройных систем были получены с помощью программы ThermoCalc.

Распределение элементов по толщине покрытий и их концентрации определялись методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) с использованием спектрометра Profiler 2 (Horiba JY, Франция). Для проведения анализа образец устанавливался в разрядный промежуток и фиксировался пневматическим упором через медный водоохлаждаемый токоподвод, затем из разрядного промежутка откачивался воздух. Съемка химического состава проводилась с использованием методик

Hard-Coating-FULL и Glasses-0. Продолжительность съемки (травления покрытия) составляло не менее 10 мин, что обеспечивает достижение материала подложки.

Исследование топографии и шероховатости покрытий осуществлялось методом оптической профилометрии с использованием установки WYKO-NT1100 (Veeco, США). В процессе контроля определялось среднее арифметическое отклонение профиля (R_a) в соответствии с ГОСТ 2789: Съемка поверхности образцов осуществлялась в режиме вертикальной сканирующей интерферометрии при оптическом увеличении системы 5 крат. Поле зрения при этом составляло $1,2 \times 0,9$ мм. Диапазон сканирования по вертикальной оси составлял 100 мкм.

Фазовый состав покрытий был исследован методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра D2 Phaser Bruker. Снятие рентгенограмм проводилось при следующих условиях: излучение $\text{CuK}\alpha$ с длиной волны 0,154 нм и мощностью 300 Вт, скорость вращения образца 13 об/мин, шаг сканирования $2\theta = 0.02^\circ$, экспозиция 0.6 с. Межплоскостное расстояние определялось по уравнению Вульфа-Брэгга. Размер кристаллитов вычислялся по формуле Дебая-Шеррера. Для обработки рентгенограмм использовались программные обеспечения MagicPlot и Diffraction.EVA и базы данных ICDD, PDF-2, PDF-4.

Светлопольные изображения структуры, а также электронограммы покрытий были получены с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM 2100 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для исследования состава и тонкой структуры образцов использовался специальный держатель 650 Single Tilt Rotation Analytical Specimen Holder (Gatan, США). Исследование элементного состава в точках и картирование проводились методом энергодисперсионного анализа с помощью детектора X-Max80 T (Oxford Inst., Великобритания). Анализ данных ПЭМ был проведен с помощью программных обеспечений Olympus Radius и ImageJ с определением межплоскостных расстояний, вычислением параметра FWHM (full width at half maximum, полная ширина на уровне половины высоты) и быстрого преобразования Фурье.

Ламели для изучения тонкой структуры покрытий были изготовлены методами ионно-лучевого травления PIPS II System (Gatan, США) и фокусированного ионного пучка на растровом электронно-ионном микроскопе FIB Quanta 200 3D (FEI, США). В случае подготовки ламели методом фокусированного ионного пучка на поверхность образца предварительно наносили защитную Pt-маску. Травление проводили ионами Ga^+ при ускоряющем напряжении 30 эВ и ионном токе от 0,01 до 3 нА. После чего образцы подвергали ионной очистке при напряжении и токе ионного пучка 5 кВ и 48 пА соответственно. Толщина ламелей не превышала 150 нм.

В случае ионно-лучевого травления травление проводилось с под углом 4° к поверхности фольги при ускоряющем напряжении 5,5 кВ и скорости вращения образца 6 об/мин. В качестве рабочего газа использовался аргон. Давление газа составляло 0,2 МПа, расход газа не превышал $0,1 \text{ см}^3/\text{ч}$, рабочее давление - $8 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$.

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на приборе Kratos (Shimadzu, Япония). Источником возбуждения служило монохроматизированное Al K α излучение ($h\nu = 1486,6 \text{ эВ}$), мощность составляла 50 Вт. Во время измерений давление внутри камеры поддерживалось постоянным на уровне около $5 \times 10^{-9} \text{ Торр}$. Травление покрытий проводилось с использованием источника кластерных ионов аргона в режиме кластеров Ar500+ при напряжении 20 кВ. Размер кратера травления и время каждого шага травления составляли $1,9 \times 1,0 \text{ мм}$ и 300 с соответственно. Съёмка образца проходила до и после ионного травления. Полученные РФЭС-спектры были дополнительно откалиброваны путем сдвига шкалы энергии связи, чтобы центрировать пик C1s при 284,8 эВ с использованием программного обеспечения CasaXPS. Расшифровка полученных результатов проводилась с помощью базы данных LaSurface XPS.

В дополнение к перечисленным методам для анализа был применён метод спектроскопии комбинационного рассеяния света. Запись спектров проводилась на приборе LabRam HR800 Horiba JY при возбуждении лазером с длиной волны 514 нм.

2.5 Исследование оптических характеристик покрытий

Предварительная оценка коэффициента пропускания проводилась в диапазоне длин волн от 350 до 950 нм с использованием спектрофотометра КФК-3. Спектральные и угловые характеристики коэффициентов пропускания и отражения в диапазоне длин волн от 400 до 2500 нм измерялись в Аккредитованной испытательной лаборатории «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ «МИСиС» методом многоугловой спектрофотометрии на спектрофотометре «Cary 5000» фирмы «Varian» (Австралия) с измерительной приставкой Agilent Cary Universal Measurement Accessory (UMA). Приставка UMA сочетает в себе фиксированный источник света, вращающийся на 360° стол объектива и независимый детектор, перемещающийся на $10\text{--}350^\circ$ в горизонтальной плоскости вокруг стола объектива. На рисунке 6 представлена схема спектрофотометра «Cary 5000».

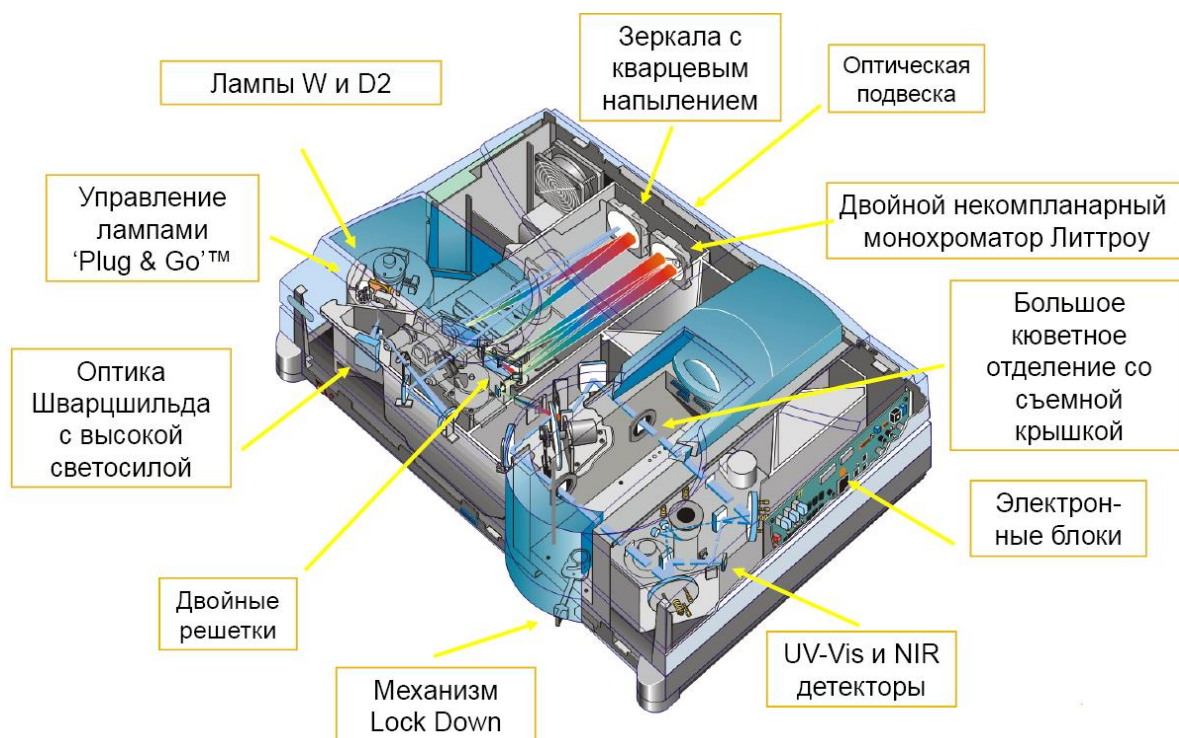


Рисунок 6 – Схема спектрофотометра Cary 5000 UV-Vis-NiR

«Cary 5000» обладает дуолучевой схемой, которая позволяет проводить измерения в широком диапазоне длин волн от 175 до 3300 нм. Прибор оснащен галогенным с вольфрамовой нитью накаливания (видимая и ближняя инфракрасная (БЛИК) область), дейтериевым (ультрафиолетовым (УФ)) источниками света и ртутной лампой для автоматизированного контроля воспроизводимости по волновому числу, точной проверки характеристик и юстировки. Светособирающая оптика Шварцшильда обеспечивает максимальную чувствительность спектрофотометра, повышая светоотдачу, что позволяет более точно проводить измерения при высоком поглощении образца. Фотометрический диапазон спектрофотометра определяется монохроматором, включающий в себя входную щель, коллиматорный объектив, диспергирующее устройство и выходную щель, которая выделяет излучение, принадлежащее узкому интервалу длин волн. Изменяемая ширина щели позволяет оптимально контролировать разрешение спектров.

Диспергирующими устройствами в спектрофотометре Cary 5000 являются две вогнутые дифракционные решетки с фокусным расстоянием 400 мм. Для Вид и БЛУФ области спектра - 1200 линий/мм, для БЛИК - 300 линий/мм. Вогнутая отражательная дифракционная решетка является одновременно диспергирующим и фокусирующим устройством. С подобными дифракционными решетками и двойным некомпланарным

монохроматором Литтроу, разрешающая способность прибора достигает 0,035 нм в Вид-БЛУФ области спектра, и 0,14 нм в БЛИК.

Световой луч в спектрофотометре Cary 5000 разделяется на измерительный и референтный при помощи чоппера.

В Cary 5000 применяются два вида детекторов:

- Высокочувствительный фотоэлектронный умножитель ФЭУ R928 (БЛУФ и Вид);
- Пельтье – контролируемый (охлаждаемый) фоторезистор PbS (БЛИК)

Благодаря инновационной технологии PbSmart™, спектральный диапазон спектрофотометра расширяется в ближнюю ИК область - до 3300 нм. Система PbSmart™ оптимизирует характеристики PbS - детектора в режиме реального времени, обеспечивая низкий уровень шума и улучшая линейность отклика.

Спектральные зависимости коэффициентов пропускания измерялись в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях. Съемка спектральных и угловых зависимостей коэффициентов пропускания и отражения в диапазоне 400–2500 нм с минимальным шагом 0,02 град. Показатели преломления покрытий рассчитывались спектрофотометрическим методом отражения при двух углах падения в диапазоне 400–1200 нм путем определения положений интерференционных максимумов в спектральных откликах отражательной способности. Угловые зависимости в таком случае имеют вид интерференционных кривых, характеризующихся наличием интерференционных экстремумов, положение которых и используется для расчета искомых параметров. Этот метод применим только к области спектра, в которой покрытие прозрачно или ее поглощение достаточно мало, чтобы им можно было пренебречь.

Для оценки показателя преломления нанесенного слоя использовали спектральные зависимости отражения света, полученные при двух различных углах падения неполяризованного света при ϕ_1 и ϕ_2 . На полученных спектрах отражения выбирают длины волн λ_{ϕ_1} и λ_{ϕ_2} , соответствующие одному и тому же интерференционному экстремуму при углах падения ϕ_1 и ϕ_2 соответственно, и определяют показатель преломления пленки по формуле [105]:

$$\left(\frac{n}{n_0}\right)^2 = \frac{\sin^2 \phi_1 - \beta \sin^2 \phi_2}{1 - \beta}, \quad (1)$$

где n_0 — показатель преломления среды, в рассматриваемом случае воздуха, $n_0 = 1$; β — коэффициент, который определяется соотношением:

$$\beta = \left(\frac{\lambda_{\phi_1}}{\lambda_{\phi_2}}\right)^2, \quad (2)$$

2.6 Методы исследования физических, механических и триботехнических характеристик покрытий

Толщина покрытий оценивалась несколькими методами: а) по профилям распределения элементов по глубине покрытий, полученных методом ОЭСТР; б) по результатам сканирующей электронной микроскопии поперечных изломов образцов; в) с помощью установки Calowear tester, работающей по схеме «шарик-шлиф» (рис. 7).

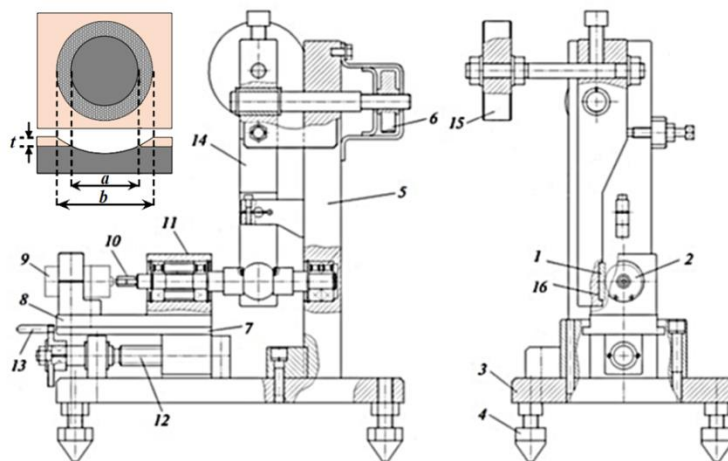


Рисунок 7 – Схема прибора Calowear tester ОАО «НИИТАвтопром» для определения стойкости покрытий к абразивному износу: 1 – образец; 2 – стальной шарик; 3 – основание; 4 – регулирующие ножки; 5 – стойка; 6 – регулировочный винт; 7 – направляющие полозья; 8 – площадка; 9 – мотор; 10 – муфта; 11 – редуктор; 12 – шкив; 13 – вращательная ручка; 14 – штанга; 15 – набор грузов; 16 – выточка. На вставке представлена схема определения толщины покрытий.

В последнем случае материал покрытия подвергался воздействию абразивной суспензии DiaPro с дисперсностью поликристаллических алмазов 1 мкм, подаваемой в зазор между вращающимся стальным шариком ШХ-15 диаметром 27 мм и поверхностью неподвижного образца. Скорость вращения шарика составляла 13 об/мин, нагрузка – 1,5 Н. Для исследования толщины время воздействия подбиралось так, чтобы контртело достигло подложки.

По полученным данным рассчитывалась толщина покрытий (t) (рис. 7) по формуле:

$$t = \frac{b^2 - a^2}{8R}, \text{ мкм} \quad (3)$$

где b – внешний диаметр кратера, мм;

a – внутренний диаметр кратера, мм;

R – радиус шарика, мм.

Исследования механических и трибологических свойств проводились в аккредитованной Испытательной лаборатории функциональных поверхностей НУЦ СВС НИТУ «МИСиС».

Для определения адгезионной прочности покрытия были исследованы методом измерительного царапания с использованием прибора Revetest CSM Instr. Царапание поверхности проводилось с использованием алмазного индентора типа Роквелл радиусом 0.2 мм. Нагрузка при этом линейно возрастала с 1 до 31 Н. По результатам испытаний определялась критическая нагрузка – наименьшая величина нагрузки, при которой происходит разрушение материала (трещины, сколы и отслоения). Величина критической нагрузки фиксировалась по изменению акустической эмиссии, глубины проникновения индентора и с помощью наблюдения на оптическом микроскопе при увеличении $\times 200$ и $\times 800$. С использованием данного метода можно сделать вывод о трещиностойкости покрытий (образование первой трещины при нагрузке L_{c1}) и адгезионной прочности (первое отслоение при нагрузке L_{c2}), а также определить критическую нагрузку L_{c3} , при которой индентор достигает подложки

Механические свойства покрытий были определены с помощью прецизионного нанотвердомера Nano-hardness tester (CSM Instruments, Швейцария), оснащённого индентором Берковича, при нагрузках 2 и 4 мН. Данная нагрузка выбиралась исходя из следующего условия: глубина проникновения индентора $< 10\%$ от толщины покрытия. Для каждого образца проводилось не менее 9 измерений. Расчет параметров проводили по методу Оливера-Фарра. Значения твердости (Н) рассчитывались как отношение максимальной нагрузки к площади проекции восстановленного отпечатка, модуль упругости (Е) определялся исходя из площади проекции отпечатка, контактной жесткости, рассчитываемой по наклону верхней трети кривой разгрузки, коэффициента Пуассона и параметров индентора. Упругое восстановление (W) было рассчитано исходя из глубины проникновения индентора и остаточной глубины после снятия нагрузки. Также были вычислены сопротивление упругой деформации (Н/Е), сопротивление пластической деформации разрушения (H^3/E^2).

Определение уровня напряжений проводились для покрытий, полученных на тонких подложках (обычно кремний или оксид алюминия). Для определения напряжений используют формулу Стони, для которой необходимо измерить радиус кривизны изогнутой подложки:

$$\sigma = \frac{E_s h_s}{6 R h_c}, \quad (4)$$

где E_s – модуль упругости материала подложки; h_s – толщина подложки; R – радиус кривизны подложки; h_c – толщина покрытия.

Отметим, что данная формула применима в том случае, когда толщина покрытия меньше толщины подложки. Радиус кривизны покрытий определялся по двумерным профилям, полученным методом оптической интерференционной профилометрии на приборе Wyko NT1100.

Трещиностойкость покрытий исследовалась методом микроиндентирования на микротвердомере DuraScan-70, оснащенном алмазным индентором, при нагрузках 0.2-20 Н. Микрофотографии отпечатков были получены с помощью цифровой камеры, установленной в микротвердомере. Вязкость разрушения K_{Ic} (МПа·м^{-1/2}) определялась по формуле:

$$K_{Ic} = 0.16 \times (c/a)^{-3/2} \times (H \times a^{1/2}) \quad (5)$$

где H – твердость по Виккерсу (ГПа), c – средняя полудлина трещины, образованной в вершинах отпечатков (м), a – средняя полудлина диагонали отпечатка (м).

Трибологические испытания покрытий проводились на автоматизированной машине трения HT Tribometer (CSM Instruments, Швейцария), работающей по схеме «стержень-диск». Испытания соответствовали стандартам для вращательного скольжения ASTM G 99–95. Были апробированы шарики из оксида алюминия Al_2O_3 и стали 100Cr6 диаметром 6 мм. Испытания проводились как при комнатной температуре ~25°C, так и в процессе нагрева до 500°C. Нагрузка в обоих случаях составляла нагрузку 1 Н, скорость вращения – 10 см/с. В процессе испытаний регистрировалась зависимость коэффициента трения покрытий от дистанции, пройденной шариком, количества циклов и температуры в случае высокотемпературного нагрева. Нагрев образца от температуры 25 до 500°C осуществлялся со скоростью ~14 °C/мин. В качестве контртела использовался термически стабильный шарик Al_2O_3 .

Для определения приведенного износа покрытий дорожки трибоконтакта исследовались методом оптической профилометрии на приборе WYKO NT1100. Приведенный износ рассчитывался исходя из двумерных профилей по формуле:

$$V_w = S \times 2\pi R / (P \times l), \quad (6)$$

где S – площадь поперечного сечения дорожки износа, определенная по профилометрическим измерениям поверхности, R – радиус износа, P – нормальная нагрузка, l – расстояние.

Диаметр пятна износа контртела определялся с помощью оптического микроскопа Axiovert-25. Износ контртела вычислялся по формуле:

$$\Delta V_{\text{шар}} = \pi \cdot h^2 \cdot \left(R - \frac{1}{3} \cdot h \right), \quad (7)$$

Циклические ударно-динамические испытания проводились на приборе Impact Tester CemeCon (рис. 8).

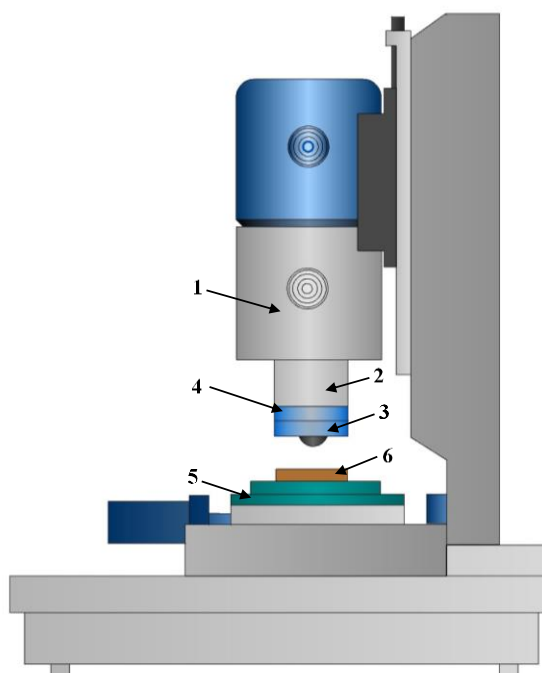


Рисунок 8 – Схема установки Impact tester 1- подвижный блок установки; 2 – поршень; 3 – держатель для шарика-индентора; 4 – пьезодатчик; 5 – двухпозиционный столик; 6 – исследуемый образец.

Управление установкой осуществлялось с помощью персонального компьютера и программного обеспечения *ИТЕС*, которое позволяет определить усталостные свойства покрытий в форме диаграмм Смита и Велера, в случае проведения компьютерного моделирования методом конечных элементов перпендикулярного процесса испытания на удар. Режим испытания задавались с помощью программного обеспечения *ITControl* (*CemeCon*) путем варьирования двух основных характеристик – силы удара и количества ударов. Принцип действия прибора основан на ударном, однократном или циклическом воздействии на исследуемую поверхность индентором (шариком из сплава типа ВК6 диаметром 5 мм) с фиксированной нагрузкой и частотой. В процессе испытания на подвижный блок подается переменное напряжение частотой 50 Гц. Перемещая весь блок по вертикальной оси, устанавливается необходимая максимальная нагрузка, которая контролируется с помощью пьезодатчика. В результате чего возникают колебательные движения в вертикальной плоскости с амплитудой 1 мм. При касании поверхности образца механические колебания переходят в импульсную нагрузку, т.е. кинетическая

энергия переходит в энергию деформации. В настоящей работе нагрузка на образец варьировалась в диапазоне 100-700 Н в зависимости от толщины покрытия и материала подложки. Количество ударов при этом составляло 10^5 . Кратеры после ударно-динамических испытаний исследовались методом оптической профилометрии. По полученным двумерным профилям определялась глубина и ширина кратера. Объем (V) кратера вычислялся по формуле:

$$V = (2/3) \times \pi R^2 \times h, \quad (8)$$

где h - высота сегмента (мкм); R – радиус шарика (мкм).

Эрозионные испытания проводили с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т, состоящего из блока генерации ультразвуковых волн, рабочей камеры с защитными дверцами, в которую введены два вибратора различной длины, панели контрольно-измерительных приборов и системы охлаждения блока питания. В рабочей камере располагается ячейка, представляющая собой цилиндр из пластика с диаметром, близким к диаметру измеряемых образцов, в которую закладывается вначале образец, затем заливается рабочая жидкость и засыпается абразив. После чего внутрь нее опускается вибратор, при этом расстояние от вибратора до поверхности покрытия контролируется линейкой на уровне 1-2 мм. Далее проводится само испытание при установленной частоте ультразвуковых колебаний и фиксированной экспозиции. Эрозионная стойкость определяется по изменению массы образцов и/или с помощью прямого наблюдения зон эрозии с использованием оптического микроскопа. В качестве абразива использовался порошок Si_3N_4 массой 5 г. Количество используемой жидкости (воды) составлял 20 мл. Частота устанавливалась на уровне 20 кГц, время эрозионного воздействия составляло 15–60 мин.

Абразивная стойкость покрытий исследовалась с использованием установки Calowear tester при нагрузке 1,5 Н и скорости вращения стального контртела – 13 об/мин. По результатам испытаний определялись глубина и ширина отпечатка, а также объем удаленного материала покрытия (V_c):

$$V_c = \frac{\pi}{64R} (b^4 - a^4), \quad (9)$$

где R – радиус шарика, мм; b – внешний диаметр отпечатка, мм; a – внутренний диаметр отпечатка, мм.

2.7 Исследование жаростойкости и термической стабильности покрытий

Для оценки жаростойкости покрытий проводились отжиги на воздухе в муфельной печи SNOL 7.2/1200 при температуре 1000°C и выдержках 10, 30, 60 и 180 мин. Для определения кинетики окисления измерялась масса образцов до и после отжигов с использованием весов GR-202 (AND, Япония). Удельное изменение массы образцов рассчитывалось с учётом их площади. По результатам были построены зависимости удельного привеса от температуры и длительности отжига, определены законы и скорости окисления покрытий.

Для ряда образцов кинетика окисления оценивалась при температурах 700-1000°C с шагом 100°C и выдержкой 60 мин при каждой температуре. Образцы загружались в разогретую до 700°C печь, по окончании выдержки извлекались и после охлаждения до комнатной температуры взвешивались на аналитических весах. Затем печь нагревалась до температуры 800°C, образцы загружались в нагретую печь. После выдержки и взвешивания все операции повторялись при остальных температурах отжига. Также были проведены одноступенчатые изотермические отжиги при температурах 1000 и 1200°C с выдержкой 60 мин.

На результаты исследования жаростойкости покрытий весовым методом могут влиять испарение оксидов примесей на поверхности покрытий (CO_x , NO_x), образование оксидных слоев, частичные когезионные и адгезионные отслоения покрытий. Все эти факторы могут приводить как в росту, так и убыли массы исследуемых образцов. Поэтому для оценки жаростойкости покрытия были исследованы методами РЭМ, ЭДС и РФА. По данным РЭМ определялась толщина оксидного слоя.

Эксперименты по термоциклированию заключались в следующем: подложки с покрытиями помещались в печь, предварительно разогретую до 1000 °C. Спустя 5 мин их вынимали и охлаждали на воздухе в течение 5 мин до комнатной температуры, после чего цикл повторялся. После каждой серии испытаний оценивался внешний вид образца. Появление прозрачности образцов в видимом диапазоне вследствие образования системы $\text{MeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, соответствовало полному окислению покрытий. Образцы после термоциклирования также исследовались методами СЭМ, ЭДС и РФА.

Высоотемпературные отжиги проводились с использованием муфельной печи ТК 15.1800.ДМ.1Ф (ООО «Термокерамика», Россия) при температурах 1500-1700°C.

Для определения термической стабильности были проведены исследования покрытий при нагреве в колонне просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100. Подготовленные ламели нагревали со скоростью 100°C/мин в держателе Gatan 652. При каждой температуре производилась запись микроизображений, картин электронной дифракции (SAED), а также Фурье-анализ (FTT). Структуру регистрировали после

изотермической выдержки в течение 15–30 мин при температурах 20, 200, 400, 600, 800, 900 и 1000°C. Элементный состав наноразмерных фаз, образовавшихся при нагревании ламели, измеряли с помощью энергодисперсионного анализатора. Анализ данных ПЭМ был проведен с помощью программного обеспечения Olympus Radius и ImageJ с определением межплоскостных расстояний, вычислением параметра FWHM. Данный эксперимент также позволил исследовать структурно-фазовые превращения, происходящие в покрытиях в процессе нагрева.

На следующей стадии исследований были проведены вакуумные отжиги в печи «Термионик Т1» при температурах 200, 400, 600, 800, 900 и 1000°C и выдержке 15-30 мин, что аналогично режимам нагрева в колонне ПЭМ. Скорость нагрева и охлаждения составляла 15°C/мин. После вакуумных отжигов покрытия были исследованы методами РФА и наноиндентирования.

Глава 3. Разработка покрытий в системе Ta-Si-N, полученных методом магнетронного распыления в режиме постоянно и импульсного токов

3.1 Влияние материала подложек на жаростойкость покрытий в системе Ta-Si-N, полученных методом МН

Известно, что подложка оказывает существенное влияние на стойкость покрытий к окислению. Для выбора оптимальной подложки, не оказывающей влияния на характеристики покрытий, были проведены испытания покрытий в системе Ta-Si-N, полученных методом МН на подложках из оксида алюминия ВОК-130, молибдена МЧ-1 и никелевого сплава ХН65ВМТЮ. Режимы осаждения покрытий представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Номера, режимы осаждения, состав и скорость роста покрытий

№	Расход газа, см ³ /мин		Элементный состав, ат.%			Скорость роста, мкм/мин
	Ar	N ₂	Ta	Si	N	
30Ar	30	0	41	59	0	0,22
15N	15	15	24	38	38	0,21
30N	0	30	16	35	49	0,07

Согласно типичным профилям ОЭСТР (рисунок 9 а,б), все основные элементы (Ta, Si, N) были распределены равномерно по толщине покрытий, полученных на разных типах подложек. Состав покрытий представлен в таблице 2.

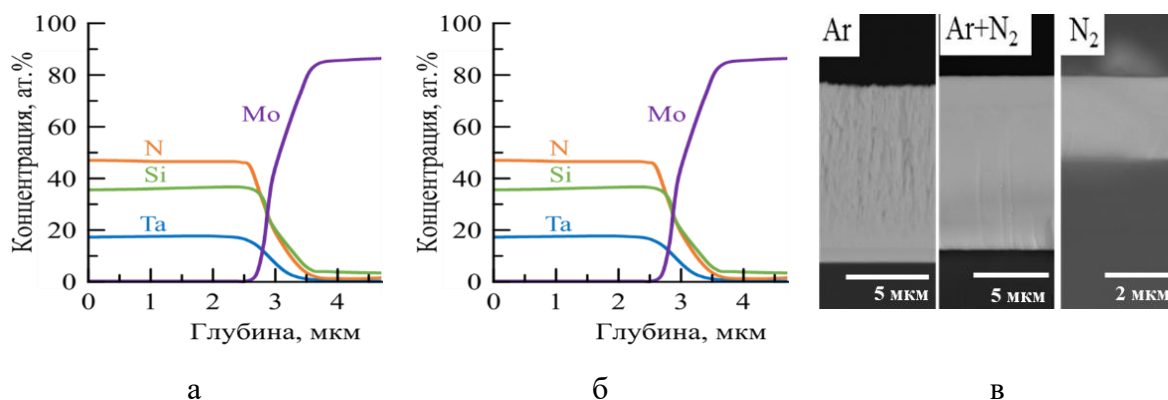


Рисунок 9 – Элементные профили покрытий 30Ar (а) и 30N (б), полученных на подложках из Мо и Ni-сплава; РЭМ изображения поперечных изломов покрытий (в)

Видно, что введение азота приводило к росту концентрации N от 0 до 38 и 49 ат.% соответственно. Для базового покрытия 30Ar наблюдалось отклонение от стехиометрического состава, отношение Ta:Si = 0,7, в то время как мишень TaSi₂

характеризовалась стехиометрическим составом. Данное отклонение связано близким коэффициентом распыления Ta (85 Å/с) и Si (80 Å/с) [106]. РЭМ изображения изломов покрытий показаны на рис. 9в. Для образца, полученного в Ar, наблюдалось столбчатая структура. Следует отметить, что колонная структура неблагоприятна с точки зрения механических свойств, износо- и жаростойкости [107]. Покрытия 12 и 30N обладали плотной малодефектной структурой без выраженных столбчатых элементов. Скорости роста для образцов 30Ar и 12 были близки и составляли 0,22 и 0,21 мкм/мин. При осаждении покрытий в 100% N_2 скорость роста снизилась до 0,07 мкм/мин.

Стойкость к окислению покрытий Ta-Si(N), полученных на подложках из никелевого сплава ХН65ВМТЮ, оценивалась при температуре 1000°C , поскольку выше данной температуры никелевый сплав окисляется [108]. На рисунке 10 представлены профили распределения элементов по глубине для покрытий 1-3, полученных на подложках из ХН65ВМТЮ.

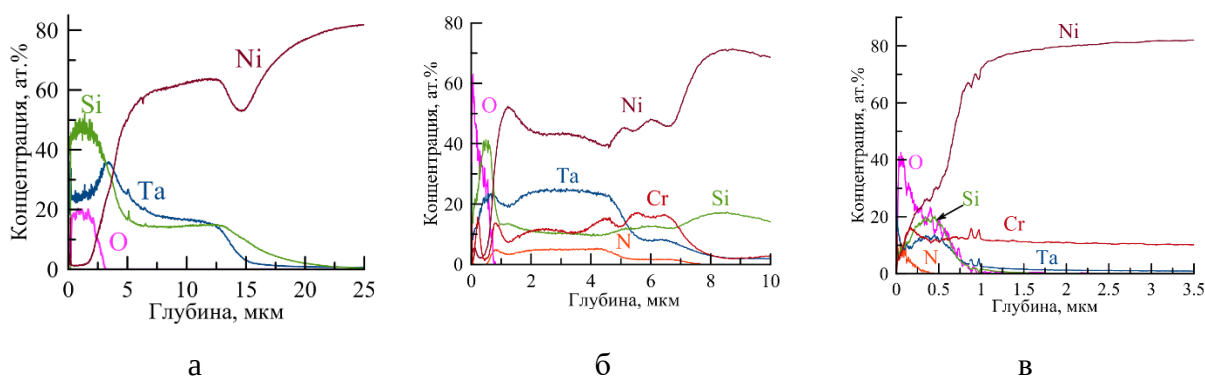


Рисунок 10 – Элементные профили покрытий 30Ar (а), 15N (б) и 30N (в) после отжигов при 1000°C в течение 60 мин

Видно, что отжиги при 1000°C привели к диффузии Ni и Cr в состав как нереакционных (в среде Ar), так и реакционных ($\text{Ar} + \text{N}_2$, N_2) покрытий. Таким образом, оценка жаростойкости была затруднена из-за изменения состава покрытий.

В результате одноступенчатых изотермических отжигов при температуре 1000°C было выявлено, что покрытия, осажденные на подложках из Mo, имели различный механизм окисления. По границам образца, полученного в Ar, наблюдались области полного окисления молибденовой подложки, которые занимали ~10 % от общей площади образца (рисунок 11).

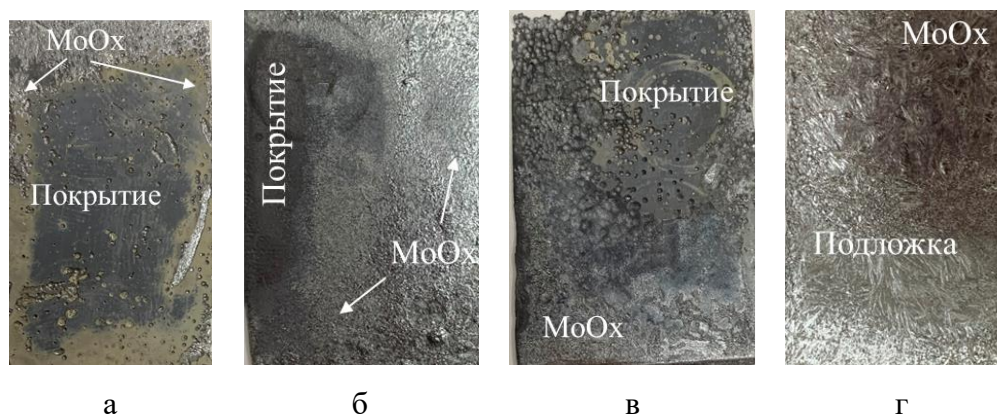


Рисунок 11 – Внешний вид покрытий 30Ag (а), 15N (б) и 30N (в) и подложки из Мо (г) после отжигов при 1000°C в течение 60 мин.

Это можно объяснить проникновением кислорода по границам колонн, вследствие чего на границе покрытие-подложка наблюдалось образование оксида молибдена (рис. 12а). В свою очередь окисленные области азотсодержащих покрытий 15N и 30N составили ~70 и 75 % от всей площади образцов. Вероятно, во время отжигов кислород реагирует с азотом и испаряется, в результате чего наблюдается образование пор в оксидном слое. Можно отметить, что подложка полностью окисляется в аналогичных условиях (рис. 11г)

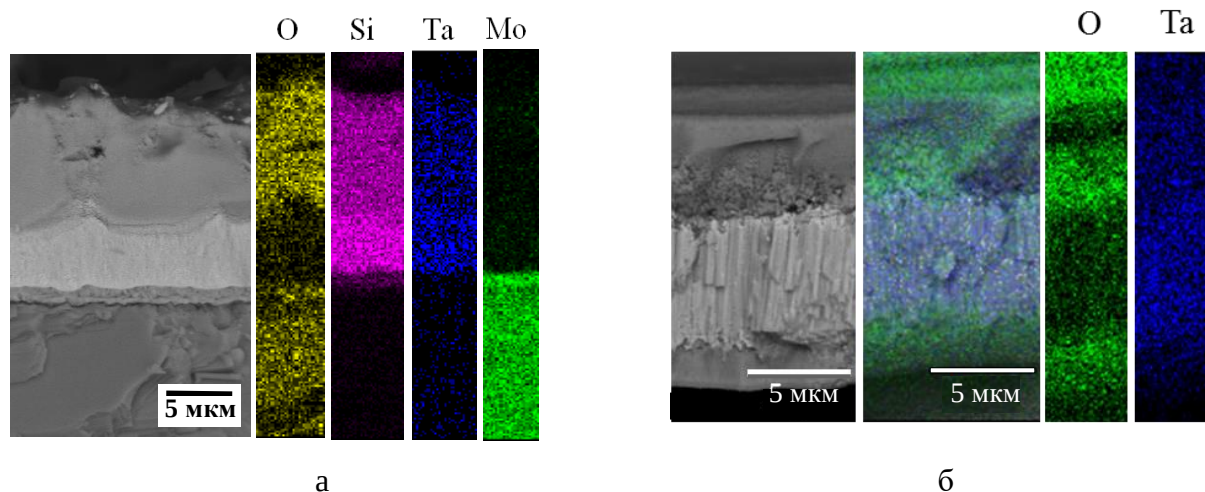


Рисунок 12 – РЭМ изображения поперечных изломов и карты распределения элементов для покрытия 30Ag, полученного на подложке из Мо, после отжигов при 1000°C в течение 60 мин (а) и полученного на подложке из Si (б) после отжигов при 1200°C

РЭМ изображение поперечного излома покрытия 30Ag, полученного на подложке из монокристаллического кремния, после отжига при 1200 °C показано на рис.12б. Кислород диффундирует по границам столбчатых зерен вглубь покрытия, в результате чего происходит окисление подложки и отслоение покрытия.

РЭМ изображения покрытий, осажденных на подложках Al_2O_3 , после отжигов при температуре 1200 °С в течение 60 мин показаны на рис.13.

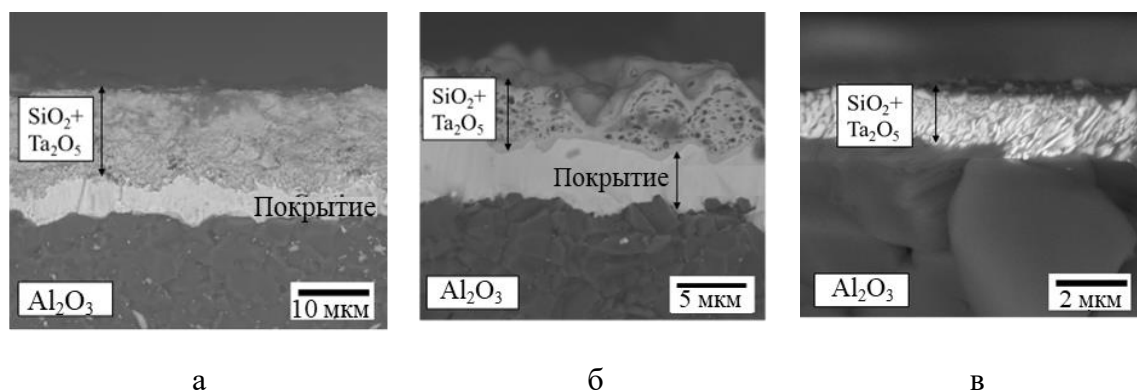


Рисунок 13 – РЭМ-изображения поперечных изломов для покрытий 30Ar (а), 12 (б) и 30N (в) после отжига при температуре 1200 °С (подложка из Al_2O_3)

В результате отжига на поверхности нереакционного покрытия 30Ar образовался оксидный слой SiO_2 с более плотной структурой на поверхности и рыхлой на границе с покрытием. Толщина оксидного слоя составила ~12 мкм. Оксидный слой на поверхности покрытия 15N, полученного в среде $\text{Ar}+\text{N}_2$, имел пористую структуру. Толщина слоя SiO_2 находилась в пределах ~10 мкм. Покрытие с максимальной концентрацией азота полностью окислилось, наблюдалось образование светлых зерен Ta_2O_5 , расположенных в аморфной матрице SiO_2 .

Можно предположить, что кислород диффундирует через колонны нереакционного покрытия аналогично описанным выше образцам. Покрытие, полученное $\text{Ar}+\text{N}_2$, эффективно защищает подложку Al_2O_3 от окисления при 1200°С благодаря подавлению столбчатой структуры. Однако увеличение концентрации азота привело к полному окислению покрытия за счет взаимодействия азота и кислорода в процессе окисления.

Таким образом, отжиги покрытий, полученных на разных типах подложек, показало, что в случае никелевого сплава ХН65ВМТЮ наблюдается диффузионное взаимодействие материала подложки с материалом покрытия, что оказывает существенную роль на жаростойкость исследуемых покрытий в результате изменения их состава. В случае использования в качестве подложек пластин из молибдена наблюдалось окисление молибдена с образованием летучего оксида MoO_x . Для исключения влияния окисления подложки необходимо наносить покрытия на все стороны пластины из Мо. Лучшей подложкой, с точки зрения исследования жаростойкости покрытий, является Al_2O_3 .

Данный материал химически инертен, обладает высокой жаростойкостью и не оказывает влияния на стойкость покрытий к окислению.

3.2 Исследование покрытий в системе Ta-Si-N, полученных методом магнетронного распыления на постоянном токе с использованием мишени TaSi₂

Для установления закономерностей влияния азота на структуру, механические и трибологические характеристики, а также жаростойкость покрытий в системе Ta-Si-N были исследованы покрытия, полученные методом МН с использованием мишени TaSi₂ в среде чистых газов Ar (99,9995%) и N₂ (99,9995%), а также газовых смесях Ar:N₂ при соотношении расходов газов 2:1 и 1:2 (табл.1).

Таблица 3 – Элементный состав, толщина, скорость роста и шероховатость покрытий

№	Расход газа, см ³ /мин		Элементный состав, ат.%			Скорость роста, мкм/мин	Ra, нм
	Ar	N ₂	Ta	Si	N		
1	30	0	41,7	58,3	-	0,222	19
2	20	10	33,4	47,5	19,2	0,217	20
3	10	20	16,2	24,9	58,9	0,210	16
4	0	30	9,3	26,9	63,8	0,073	14

Согласно элементным профилям, полученным методом ОЭСТР все элементы были равномерно распределены по толщине покрытий (рис. 14).

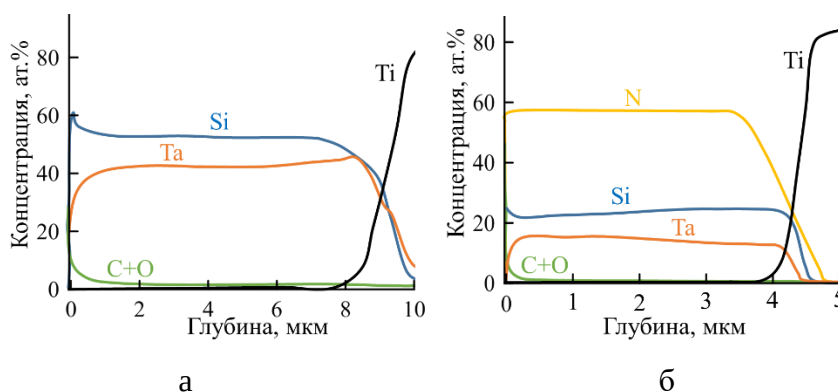


Рисунок 14 – Типичные элементные профили покрытий 1 (а) и 3 (б).

Покрытия содержали примеси углерода и кислорода на уровне 3-5% ат.%. Полученные покрытия, согласно данным ЭДС, имели следующий состав: Ta_{41,7}Si_{58,3}, покрытие 2 – Ta_{33,4}Si_{47,2}N_{19,2}, покрытие 3 – Ta_{16,2}Si_{24,9}N_{58,9} покрытие 4 – Ta_{9,3}Si_{26,9}N_{63,8} (табл. 3). При увеличении расхода N₂ концентрация металлических элементов Ta, Si в покрытиях снижается, а концентрация N закономерно возрастает.

Составы покрытий, полученных методом ЭДС, показаны на упрощенной равновесной фазовой диаграмме (рис. 15). Для покрытия 1 наблюдалось отклонение от стехиометрического состава $\text{Ta}:\text{Si} = 1:1.4$, что, вероятно, связано с разницей коэффициентов распыления Ta и Si. Составы реакционных покрытий незначительно отклонялись от прямой линии, соединяющей точку N с составом мишени TaSi_2 (рис.15). Покрытие 2 попадает в область $\text{TaSi}_2\text{--TaN--Si}_3\text{N}_4$, что говорит о возможном присутствии данных фаз в составе покрытия.

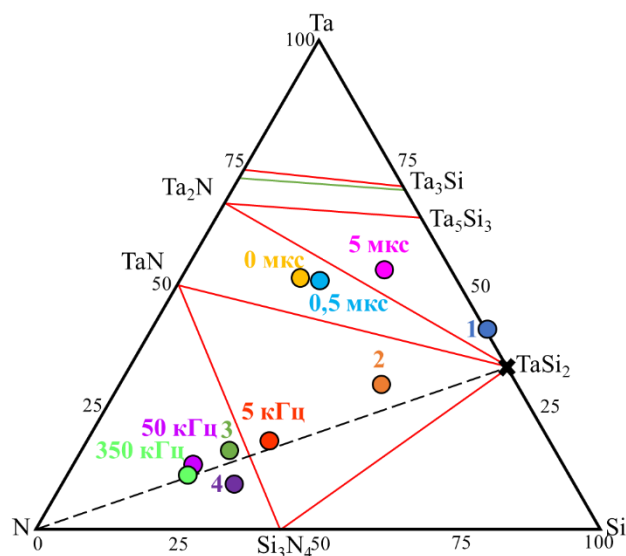


Рисунок 15 – Равновесная фазовая диаграмма Ta-Si-N

Покрyтия 3 и 4 располагаются в области N–TaN–Si₃N₄, т.е. можно прогнозировать, что покрытия будут содержать фазы TaN и Si₃N₄.

Покрyтие 1 обладало столбчатой структурой (рис.16), что характерно для ионно-плазменных нереакционных покрытий TaSi₂ [109]. Покрyтия 2-4 показали плотную однородную структуру. Известно, что увеличение концентрации азота способствует подавлению столбчатого роста зерна за счет образования азотсодержащей аморфной фазы [110]. Толщины и скорости роста покрытий, определенные по изображениям поперечных изломов, составили 8.9 мкм и 0.222 мкм/мин, 8.7 мкм и 0.217 мкм/мин, 8.4 мкм и 0.210 мкм/мин, 4.4 мкм и 0.073 мкм/мин для покрытий 1, 2, 3 и 4 соответственно (табл. 3).

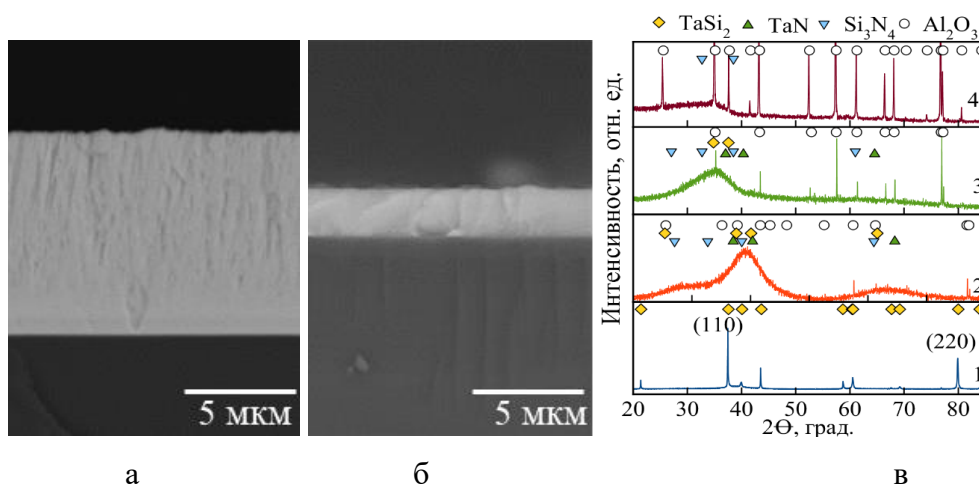


Рисунок 16 – РЭМ изображения поперечных изломов покрытий 1 ($\text{Ta}_{41.7}\text{Si}_{58.3}$) и 4 ($\text{Ta}_{9.3}\text{Si}_{26.9}\text{N}_{63.8}$), рентгенограммы покрытий (в)

Увеличение концентрации азота сопровождалось снижением скорости роста. Падение скорости роста может быть связано с отравлением мишени реакционным газом и образованием на ее поверхности азотсодержащего слоя [50], а также с более низким коэффициентом ионизации азота по сравнению с Ag и сильным рассеянием распыленных элементов на более тяжелых молекулах азота [111].

Шероховатость (R_a) покрытий 1 и 2 была близка и составила 19 и 20 нм соответственно, что свидетельствует об отсутствии заметного влияния малых добавок азота на топографию покрытий. Для покрытий 3 и 4 $R_a = 16$ и 14 нм соответственно. Введение 58-64 ат.% азота приводило к снижению шероховатости на 15-26% в результате подавления столбчатой структуры покрытия [111].

На рис. 16в представлены рентгенограммы покрытий Ta-Si-N в диапазоне углов $2\theta = 20-90^\circ$. Для всех покрытий были найдены пики от подложки Al_2O_3 (JCPDS 88–0826). На дифрактограмме покрытия 1 наблюдались основные пики в положениях $2\theta = 21.4, 37.6, 43.6, 58.8, 60.5$, соответствующие отражениям от фазы h-TaSi₂ (JCPDS 89–2941). Наблюдалась текстура в направлении [110]. Текстура (110) свидетельствует о преимущественном росте в этом направлении и формировании столбчатой структуры. Размер кристаллитов h-TaSi₂, определенный по формуле Шеррера по самой интенсивной линии (110), составил ~75 нм. Для покрытия 2 помимо пиков от подложки, на дифрактограммах обнаружены сильно уширенные пики при $2\theta = 30$ и 40° , что говорит о частичной аморфизации покрытия. Положение максимумов данных пиков близко к положению фаз h-Si₃N₄ (JCPDS 83–0700) и c-TaN (JCPDS 081–8423). Для покрытий 3 и 4 наблюдался уширенный пик в диапазоне $2\theta = 25-40^\circ$. Можно сделать вывод, что покрытия 3 и 4, полученные при соотношении Ar:N₂ = 1:2 и в чистом азоте, являлись

рентгеноаморфными. Точки максимальной интенсивности пика при $2\Theta = 25-40^\circ$ одинаково близки к положению линий гексагональной $h\text{-Si}_3\text{N}_4$ и кубической $c\text{-TaN}$ фаз.

Наиболее интересные с точки зрения структуры покрытия 1 и 3 были исследованы методом ПЭМ. На рисунке 17 представлены светлопольные изображения структуры (съёмка в режиме «вид сверху») и электронограммы покрытий.

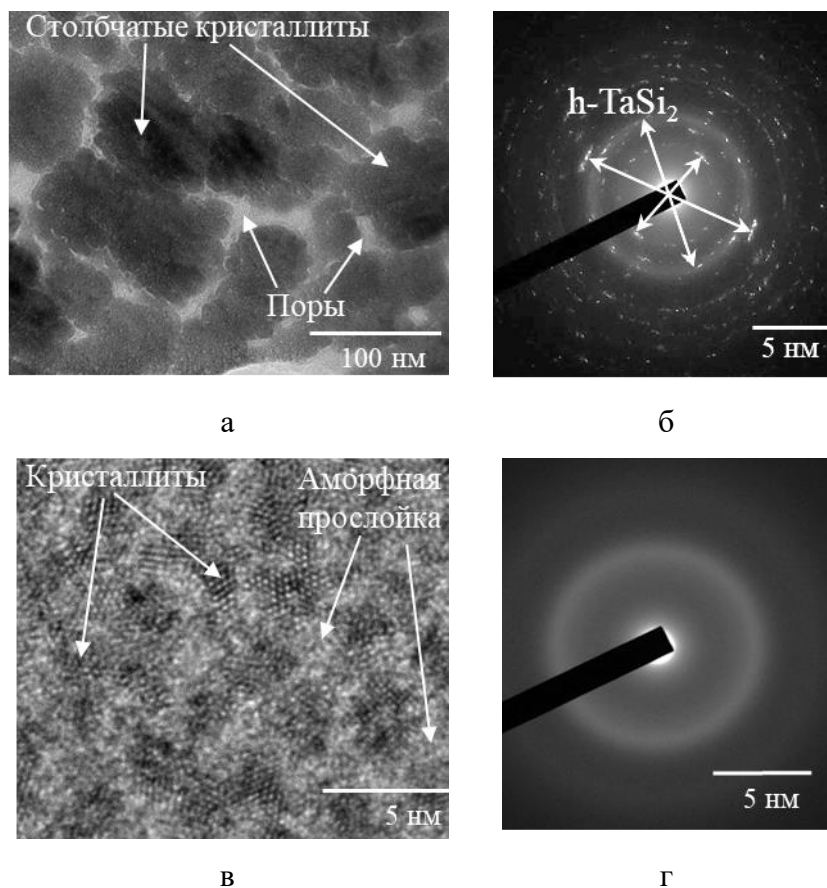


Рисунок 17 – Светлопольные изображения структуры (а, в) и электронограммы (б, г) покрытий 1 (а, б) и 3 (в, г).

Видно, что нереакционное покрытие обладало столбчатой структурой; диаметр столбчатых зёрен находился в диапазоне 40-100 нм. Покрытие 1 было пористым: максимальное расстояние между столбчатыми элементами составляло 35 нм, поры занимали до 40% площади поперечного шлифа. На электронограммах наблюдались узкие точечные отражения, соответствующие межплоскостным расстояниям 0,348, 0,222 и 0,189 нм, что близко к данным ($d/n = 0,350, 0,224$ и $0,193$ нм) для гексагональной фазы $h\text{-TaSi}_2$. Покрытие 3 обладало нанокристаллической структурой (рис.17б). Межплоскостное расстояние, определенное по светлопольным изображениям структуры, составляло 0,265 нм, что близко к значению $d/n = 0,264$ нм для кубической фазы $c\text{-TaN}$. На

электронограммах наблюдались широкие кольца, что свидетельствует о наличии аморфной фазы в покрытии. Средние межплоскостные расстояния, оцененные по широким отражениям, составили 0,232 и 0,142 нм, что близко к значениям $d/p = 0,232$ и 0,142 нм для гексагональной фазы $h\text{-Si}_3\text{N}_4$. По данным ПЭМ можно сделать вывод, что покрытие 3 состоит из зерен $c\text{-TaN}$ размером 1-3 нм и аморфной прослойкой $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ толщиной 1,0-1,5 нм.

Данные ЭДС, РФА и ПЭМ хорошо коррелируют с тройной фазовой диаграммой (рис.15): покрытие 1 содержит фазу $h\text{-TaSi}_2$, в составе покрытия 2 преобладает фаза TaSi_2 , а также возможно присутствие как фазы Si_3N_4 , так и TaN . Покрытия 3 и 4 содержат фазы $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ и fcc-TaN . Таким образом, введение азота приводит к подавлению столбчатого роста, образованию кубической фазы TaN и увеличению объёмной доли аморфной фазы, характеризующейся химическими связями Si-N.

Результаты скратч-тестирования покрытий 1-4 показаны на рисунке 18.

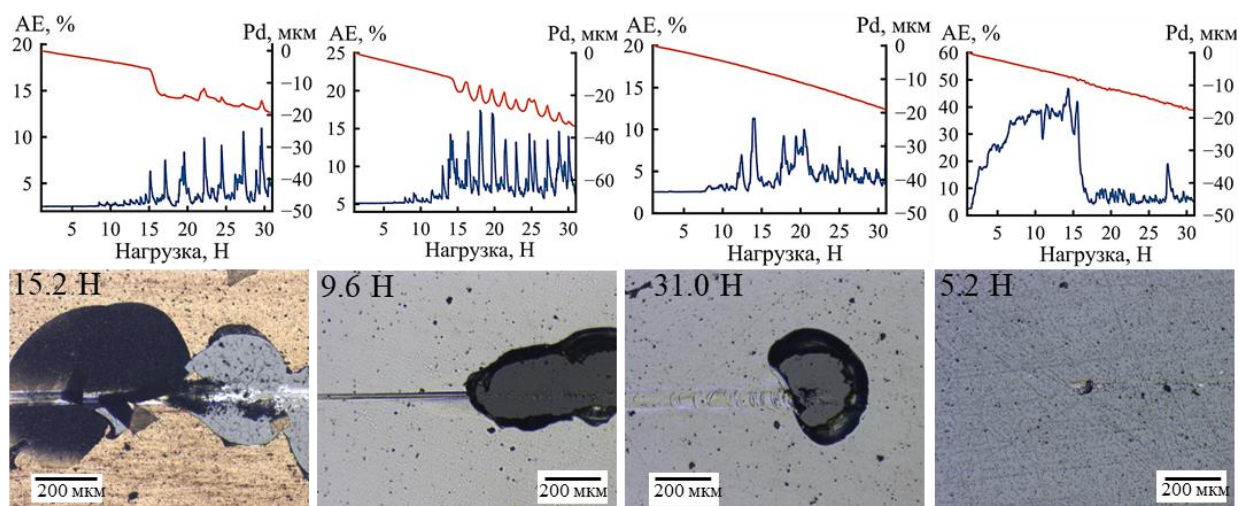


Рисунок 18 – Зависимость акустической эмиссии и глубины проникновения индентора от нагрузки, а также микрофотографии поверхности покрытий после скратч-тестирования

Были определены значения критической нагрузки разрушения (L_{c2}), соответствующие моменту возникновения первого отслоения (рис.6, табл.2). Для покрытия 1 при достижении нагрузки 7 Н, на кривой акустической эмиссии (АЭ) наблюдались всплески (рис.18а), связанные с растрескиванием покрытия. Первое отслоение покрытия 1 наблюдалось при нагрузке $L_{c2} = 15.2$ Н и сопровождалось резким скачком АЭ, коэффициента трения и глубины проникновения индентора. Покрытие 2 показало аналогичное поведение кривых АЭ, коэффициента трения и глубины

проникновения индентора. Первое отслоение покрытия 2 было выявлено при нагрузке $L_{c2} = 9.6$ Н. Отметим, что отслоения происходят по всей толщине покрытий 1 и 2, что говорит об адгезионном характере разрушения. Увеличение концентрации азота в покрытии привело к улучшению адгезионной прочности. Так, для покрытия 3, всплески на кривой АЭ при нагрузках 7-31 Н связаны с образованием микротрещин в зоне контакта. Разрушение (единичное отслоение) покрытия 3 произошло в момент снятия нагрузки, следовательно, можно сделать вывод, что $L_{c2} > 31$ Н. Для покрытия 4, полученного в 100% N_2 , образование микротрещин наблюдалось во всем диапазоне нагрузок 1-31 Н. Первое отслоение произошло при нагрузке 5,2 Н. Таким образом, наилучшие результаты, $L_{c2} > 31$ Н, были достигнуты для соотношения расходов газов $Ar:N_2=1:2$.

Для покрытия 1 при нагрузках $L = 0.5-3$ Н не наблюдалось разрушений (рис.19).

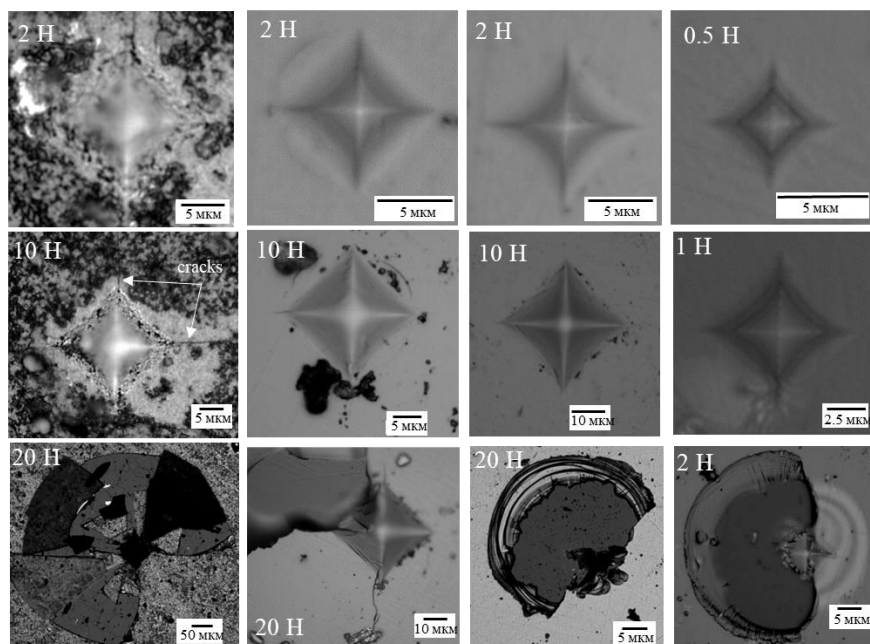


Рисунок 19 – Микрофотографии отпечатков после микроиндентирования покрытий 1-4

Образование радиальных трещин в углах отпечатка покрытия 1 было выявлено начиная с 5 Н. При нагрузке 20 Н покрытие 1, характеризующееся столбчатой структурой, разрушилось с образованием кольцевых трещин и отслоений (рис.19а). Известно, что столбчатая структура при механическом нагружении достаточно легко разрушается вследствие интенсивного распространения микротрещин по границам столбчатых элементов [112]. При нагрузках 0.5-2 Н на поверхности покрытия 2 образовывались кольцевые трещины. Увеличение L до 3-10 Н привело к вспучиванию покрытия и

образованию как кольцевых, так и радиальных трещин (рис.19б). При нагрузке 20 Н покрытие 2 отслоилось. Для покрытия 3 следов разрушения не было выявлено до нагрузки 10 Н включительно (рис.19в). При $L = 20$ Н покрытие отслоилось. Для покрытия 4, полученного в чистом азоте, при нагрузках 0.5-1 Н разрушений не наблюдалось. Увеличение нагрузки до 2 Н сопровождалось адгезионным разрушением покрытия.

Можно сделать вывод, что лучшей трещиностойкостью характеризовалось покрытие 3, обладающее максимальными твердостью 26,7 ГПа и $H^3/E^2 = 0,369$ ГПа. Известно, что трещиностойкость твердых покрытий улучшается за счет формирования нанокompозитной структуры; при этом полностью аморфная структура является неблагоприятной [113–115].

Для покрытий 1-4 была обнаружена экстремальная зависимость механических свойств: твердости (H), упругого восстановления (W), стойкости к упругой деформации разрушения (H/E) и сопротивления пластической деформации (H^3/E^2) от расхода азота (табл.4).

Таблица 4 – Результаты наноиндентирования и скратч-тестирования покрытий

	H, ГПа	E, ГПа	W, %	H/E	H^3/E^2 , ГПа	σ , ГПа	L_{C2} , Н	$V_w \times 10^{-4}$, мм ³ Н ⁻¹ м ⁻¹	$V \times 10^3$, мкм ³
1	10	193	38	0,051	0,026	0	15,2	< 0.2	35.0
2	21	241	72	0,086	0,153	1.33	9,6	5.6	22.5
3	27	227	80	0,118	0,369	1.82	31	9.3	25.3
4	20	175	75	0,114	0,261	0.91	5,2	28	33.6

Максимальные значения $H = 27$ ГПа, $W = 80$ %, $H/E = 0,118$, $H^3/E^2 = 0,369$ ГПа показал образец 3, осажденный при соотношении $Ar:N_2 = 1:2$. Экстремальная зависимость механических свойств от расхода азота связана с изменением структуры покрытия и уровня сжимающих напряжений [43]. Данный эффект может быть объяснён внутренними сжимающими напряжениями, которые составляли 0, 1.33, 1.82 и 0.91 ГПа для покрытий 1, 2, 3 и 4 соответственно (табл. 4). В работе [116] наблюдалась аналогичная экстремальная зависимость с максимумом твердости $H = 18.5$ ГПа, достигаемом при оптимальном расходе газа N_2 . Отметим, что твердость покрытия 3 ($Ta_{16.2}Si_{24.9}N_{58.9}$) на 40-50% выше значений $H = 14-16$ ГПа для покрытий близкого состава $Ta_{18}Si_{22.57}$ и $Ta_{19}Si_{23}N_{58}$, полученных в работе [117].

Результаты испытаний по определению коэффициента трения покрытий, осаждённых на подложки из титанового сплава, показаны на рис. 20.

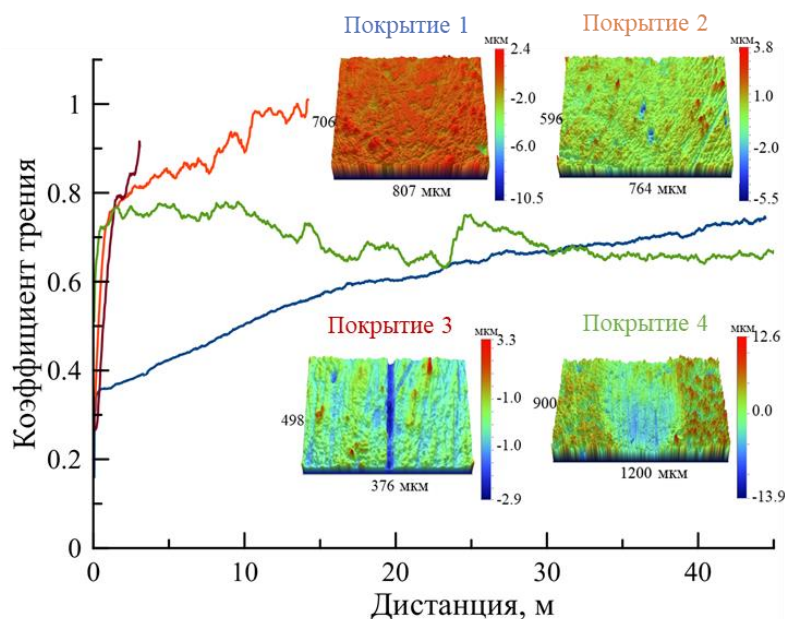


Рисунок 20 – Коэффициент трения в зависимости от дистанции и трехмерные профили дорожек износа покрытий 1-4

Для покрытия 1 наблюдался низкий коэффициент трения $\mu = 0,16$, на начальном этапе, который плавно возрастал на протяжении всей дистанции до 0,75. Коэффициент трения в случае покрытия 2, на дистанции 0-14 м увеличивался с 0,25 до 1,0. Однако при достижении дистанции 14 м машина трения автоматически остановила измерение из-за превышения допустимого коэффициента трения ($>1,1$), и резкого повышения усилия, необходимого для вращения диска. Эффект повышения коэффициента трения до значений, близких к 1 связан, по-видимому, с налипанием относительно мягкого материала покрытия и подложки на поверхность значительно более твёрдого контртела Al_2O_3 . Аналогичный эффект наблюдался для покрытия 3. Значения коэффициента трения покрытия 4, полученного в чистом азоте, колебались в пределах $\mu = 0,68-0,81$ на протяжении дистанции 0-45 м. Покрытия TaN, осажденные методом магнетронного распыления, обладают коэффициентом трения на уровне 0,6-0,7, что близко к значениям μ для покрытия 4, полученного в среде 100% N_2 [118]. Покрытия Ta-Si-C-N, испытанные в аналогичных условиях, характеризовались коэффициентом трения в диапазоне 0,4-0,5 [34].

Исследование дорожек износа с помощью оптической профилометрии показали, что приведённый износ V_w нереакционного покрытия был менее $0,2 \times 10^{-4} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$.

Покрyтия 2 и 3 имели промежуточные значения $V_w = 5,6 \times 10^{-4}$ и $9,3 \times 10^{-4} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$. Покрyтие 4, осаждённое в чистом азоте, показало значительный износ: $V_w = 28,0 \times 10^{-4} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$.

Таким образом, покрытие, осаждённое в аргоне, показало низкий коэффициент трения и высокую износостойкость. В работе [119] было показано, что покрытия со столбчатой структурой характеризуются высоким демпфированием при трибологических испытаниях. Также нельзя исключать положительное влияние твердой смазки TaSiO_x , образующийся в результате трения, на трибологические характеристики покрытия [54]. Легирование азотом приводит к увеличению скорости изнашивания покрытий за счет хрупкого разрушения и абразивного действия образующихся продуктов износа. Аморфное покрытие 4 с максимальным содержанием азота оказалось наиболее хрупким и, следовательно, наименее износостойким.

При ударно-динамических испытаниях нереакционного покрытия 1 наблюдался выраженный износ и растрескивание в зоне контакта (рис.21). При этом объем кратера (V) составил $35,0 \text{ мкм}^3$ (табл. 4). Низкую стойкость к ударно-динамическому нагружению нереакционного покрытия 1 можно объяснить его столбчатой структурой, низкими адгезионной прочностью и трещиностойкостью. Для покрытий, осаждённых в азотсодержащей атмосфере, растрескиваний обнаружено не было.

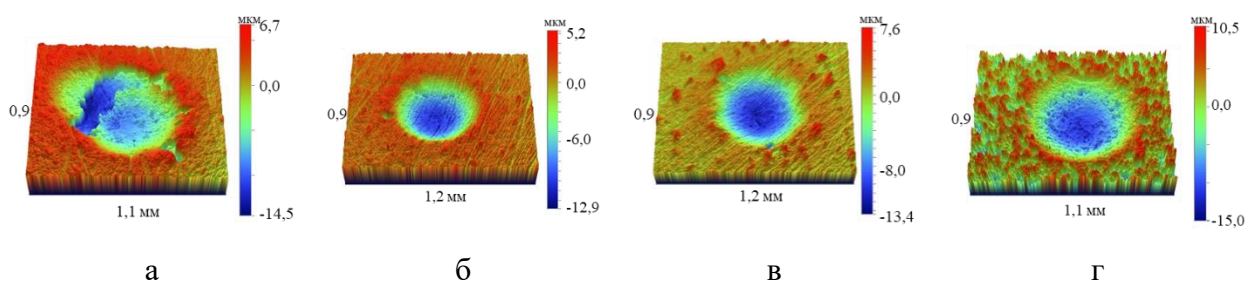


Рисунок 21 – Трехмерные изображения кратеров после динамических ударных испытаний покрытий 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (г)

Объём кратера для покрытий 2 и 3, осаждённых в смесях $\text{Ag}+\text{N}_2$, составил 22,5 и $25,3 \text{ мкм}^3$, что на $\sim 30\%$ ниже, чем в случае нереакционного покрытия. Образец 4 характеризовался значением $V = 33,6 \text{ мкм}^3$, близким к V покрытия 1. Рост износостойкости при переходе к реакционному распылению может быть связан с подавлением колонного роста и положительной ролью аморфной фазы [120].

Таким образом, покрытия, полученные в среде чистых газов, Ag и N_2 , показали максимальный объём кратера. Лучшей стойкостью к ударно-динамическому нагружению

характеризовались покрытия с нанокompозитной структурой, осажденные в газовых смесях Ar+N₂.

СЭМ-изображения поперечных изломов и ЭДС-карты покрытий 1-4 после одноступенчатого отжига при температуре 1200°C показаны на рис. 22.

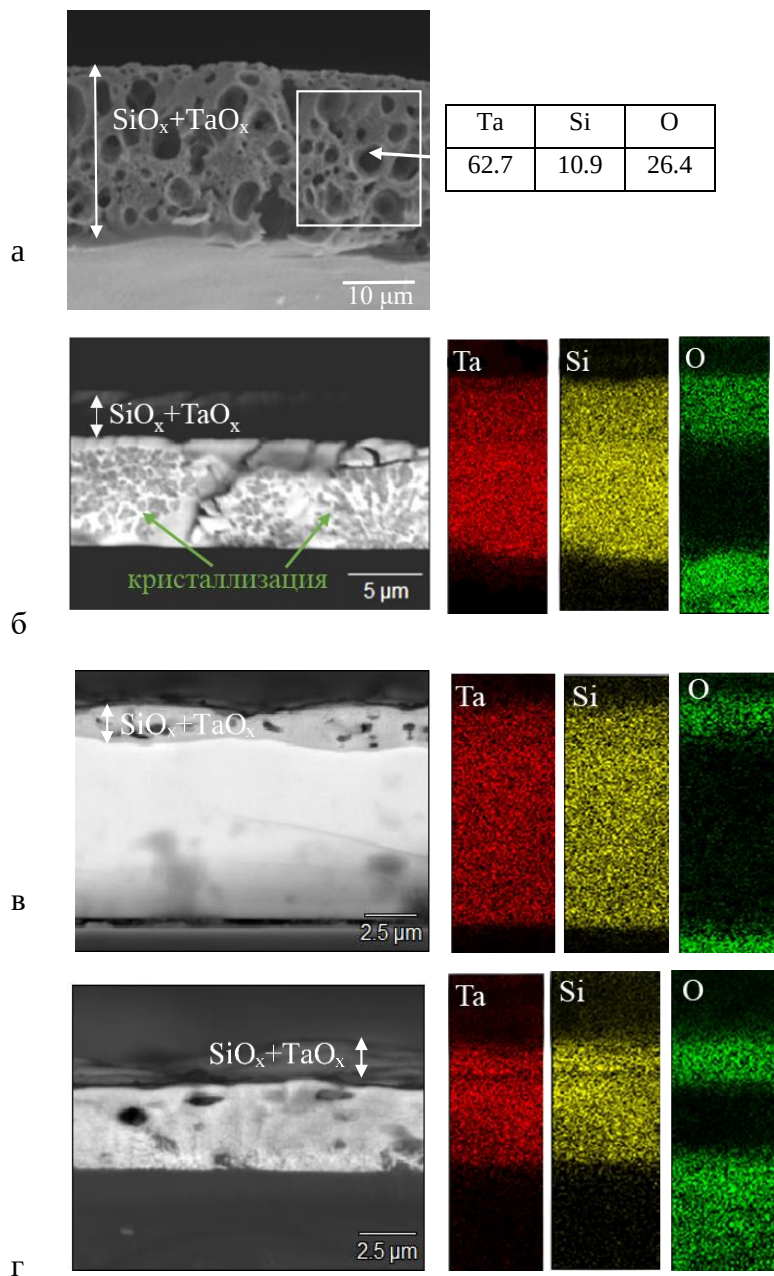


Рисунок 22 – РЭМ-изображения поперечных изломов и ЭДС карты элементов после отжига при T=1200°C для покрытий 1(а), 2(б), 3(в), 4(г)

Видно, что покрытие 1 полностью окислилось при T=1200°C с образованием пористого оксидного слоя на основе SiO_x+TaO_x. На поверхности покрытия 2 образовался плотный однородный оксидный слой толщиной ~3.1 мкм. Также наблюдались участки

кристаллизации покрытия 2. Отжиг покрытия 3 сопровождался образованием слоя оксида толщиной 2,1 мкм и порами размером 0,1–0,5 мкм. Оксидный слой покрытия 4 толщиной 2,3 мкм был плотный и содержал фазы SiO_x и TaO_x .

На рисунке 23 представлены рентгенограммы покрытий 2-4.

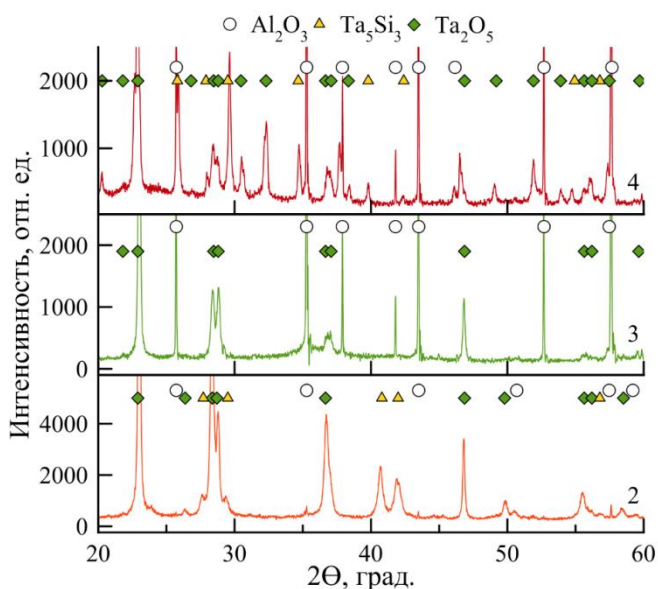


Рисунок 23 – Рентгенограммы покрытий 2–4 после отжига при $T = 1200^\circ\text{C}$

Для покрытия 2 помимо низкоинтенсивных пиков от подложки Al_2O_3 и высокоинтенсивных пиков оксида Ta_2O_5 (JCPDS 79-1375), наблюдались рефлексы в положениях $2\Theta = 27,7, 29,5, 40,8$ и $42,0^\circ$, соответствующие гексагональной фазе Ta_5Si_3 (JCPDS 06-0594). Можно сделать вывод, что зоны кристаллизации, наблюдаемые на СЭМ микрофотографиях покрытия 2 (рис.22б), свидетельствуют о выделении зерен h- Ta_5Si_3 . На рентгенограмме покрытия 3 были выявлены пики, соответствующие отражениям от фаз Al_2O_3 и Ta_2O_5 . Пиков от фаз TaSi_x выявлено не было. Суммируя данные СЭМ и РФА, можно сделать вывод, что покрытие не кристаллизуется при температуре 1200°C , что говорит о его высокой термической стабильности. Фазовый состав покрытия 4 был аналогичен покрытию 2: на рентгенограммах выявлялись рефлексы от фаз Al_2O_3 , Ta_2O_5 и Ta_5Si_3 , что также говорит о частичной кристаллизации покрытия.

Таким образом, минимальной толщиной оксидного слоя характеризовалось покрытие 4 с плотной аморфной структурой. В то же время покрытие 3 с нанокompозитной структурой показало хорошую жаростойкость и высокую термическую стабильность при температуре 1200°C . По сравнению с кристаллическими покрытиями, в этом случае отсутствует интенсивная реакционная диффузия кислорода через межзеренные границы и прямой контакт подложки с агрессивной газовой средой [121].

Покрyтия в системе Ta-Si-N, полученные методом реакционного магнетронного напыления в режиме постоянного тока в среде 100%N₂ на подложках из силикатного стекла размером $\varnothing 60 \times 10$ мм были исследованы в лаборатории АО «Научно-исследовательский институт технического стекла им. В.Ф. Солинова». В качестве образцов сравнения использовались оксидные покрyтия 90%In₂O₃+10%SnO₂ (ITO), Nb₂O₃ и подложка из силикатного стекла.

Результаты проведенных исследований показали, что коэффициенты пропускания (K_T) и отражения (R) покрyтий Ta-Si-N сопоставимы с оксидными покрyтиями и составляют 88% и 9% при длине волны 589 нм (рис. 24). Показатель преломления покрyтий снижался с 2,440 до 2,093 при увеличении длины волны с 406 до 694 нм (рис.24в).

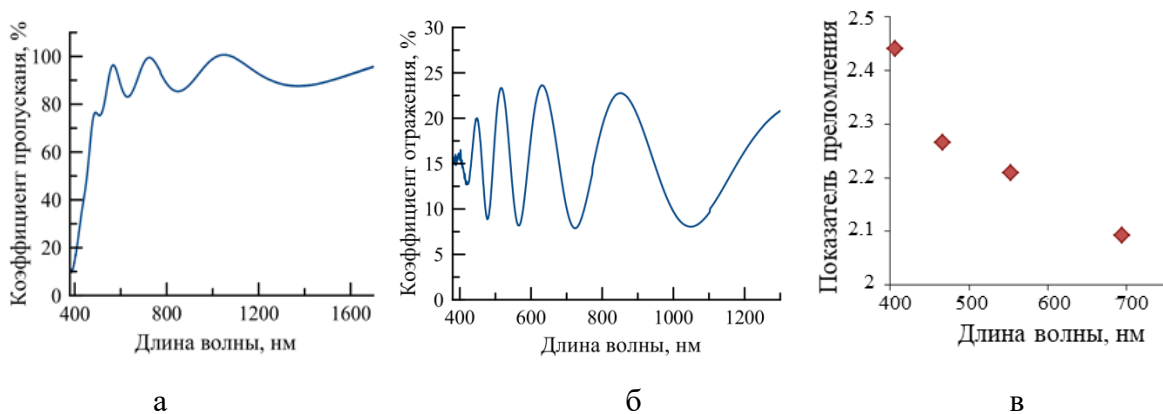


Рисунок 24 – Зависимость коэффициентов пропускания (а) и отражения (б), а также показателя преломления (в) от длины волны для покрyтия 4

Стоит отметить, что оптическая прозрачность покрyтия 4 связана с его аморфной структурой и преобладанием связей Si-N. Известно, что повышение парциального давления азота приводит к структурной модификации, увеличению связей Si-N и улучшению оптических характеристик [32].

Преимуществами данных покрyтий, по сравнению с оксидными, являются более высокие скорости роста (около 70 нм/мин) по сравнению с 5-30 нм/мин для покрyтий Nb₂O₃ и ITO (рис. 26а). Было установлено, что устойчивость к абразивному износу покрyтий Ta-Si-N превышает стойкость подложки из силикатного стекла, оксидных покрyтий ITO и Nb₂O₅, в 1,5, 2,7 и 4,3 раза соответственно (рис. 25б).

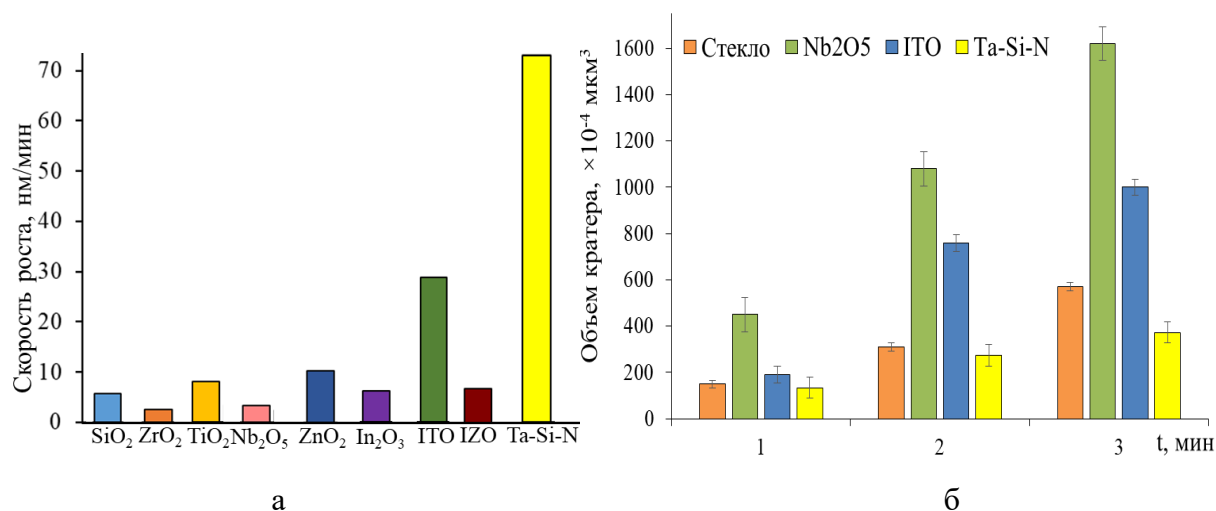


Рисунок 25 – Скорости роста покрытий (а) и абразивная стойкость покрытия Ta-Si-N, оксидных покрытий и стекла (б)

В депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС» 17 февраля 2022 г зарегистрировано Ноу хау № 04-732-2022 ОИС «Ионно-плазменные твердые покрытия в системе Ta-Si-N для защиты деталей оптических устройств», Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Д, Сытченко, Е.А. Левашов (приложение А).

Разработан технологический процесс получения бескислородных оптически-прозрачных защитных и просветляющих покрытий методом магнетронного напыления (технологическая инструкция ТИ 55-11301236-2022) (Приложение Б).

Покрытия Ta-Si-N могут быть рекомендованы как износостойкие и просветляющие для различных изделий конструкционной оптики (иллюминаторы, зеркала, линзы и т.д.). Оформлен акт испытаний (Приложение В).

3.3 Исследование покрытий в системе Ta-Si-N, полученных методом импульсного магнетронного распыления TaSi₂

Известно, что эксплуатационные характеристики магнетронных покрытий могут быть существенно повышены за счёт подачи мощности в импульсном режиме. Здесь можно выделить технологию ИМР, рабочая частота при котором обычно составляет от 10 до 400 кГц. Импульсное электропитание, за счёт кратковременной подачи обратного импульса и электронной бомбардировки катода позволяет минимизировать отравление мишени реакционным газом (азотом, кислородом). Такой эффект приводит к структурным изменениям, включая измельчение зерна и снижение уровня шероховатости покрытий, а также повышению таких характеристик как твердость, адгезионная прочность, износо- и коррозионная стойкость.

Целью настоящей части работы является исследование влияния частоты импульсов при магнетронном напылении на особенности формирования, структурные характеристики, механические свойства и жаростойкость покрытий в системе Ta-Si-N.

Магнетронное распыление мишени TaSi₂ проводилось в режиме импульсного тока при соотношении расходов газов Ar:N₂=1:2 и частоте следования импульсов 5, 50 и 350 кГц. Покрытия осаждались в течение 15 мин. В качестве подложек использовались пластины из монокристаллического Si (100). Было исследовано влияние частоты следования импульсов на микроструктуру, элементный состав, топографию поверхности, фазовый состав, механические характеристики и жаростойкость покрытий [122].

В таблице 5 приведены результаты измерения элементного состава покрытий методом ЭДС, толщины и скорости роста, определённые из микрофотографий поперечных изломов, а также шероховатость (среднее арифметическое отклонение профиля Ra) покрытий.

Таблица 5 – Состав, толщина, скорость роста и шероховатость покрытий

Частота, кГц	Концентрации, ат.%			Скорость роста, нм/мин	Ra, нм
	Ta	Si	N		
5	20	31	49	213	5,3
50	14	24	62	147	7,0
350	14	24	62	60	9,8

Для покрытия, осажденного при 5 кГц, концентрации Ta, Si и N составили 19,7, 31,5 и 48,8 ат.% соответственно. Образцы, полученные при 50 и 350 кГц, показали близкие концентрации основных элементов: Ta (13,9-14,3 ат.%), Si (24,1-24,3 ат.%) и N (61,6-61,8 ат.%). Увеличение частоты от 5 до 350 кГц привело к снижению концентрации Ta и Si на 40 и 30% соответственно, и росту концентрации N на ~20%. Известно, что увеличение частоты приводит к росту энергии ионов N₂⁺, в результате чего наблюдается повышенная концентрация азота в покрытии. При этом содержание металлических ионов в потоке снижается [123]. Отметим, что при анализе покрытий методом ЭДС есть вероятность повышенной ошибки определения лёгких элементов, таких как азот, бор и др.

Согласно тройной фазовой диаграмме (рис.15) составы реакционных покрытий незначительно отклонялись от прямой линии, соединяющей точку N с составом мишени TaSi₂. Покрытие, полученное при 5 кГц, попадает в область TaSi₂-Ta₃N-Si₃N₄, что говорит о возможном присутствии данных фаз в составе покрытия. Покрытия, осажденные при 50 и 350 кГц, располагаются в области N-Ta₃N-Si₃N₄. Таким образом, можно прогнозировать,

что покрытия будут содержать фазы TaN и Si₃N₄. Отметим, что расположение покрытий, полученных при 50 и 350 кГц, хорошо соотносится с положением покрытия 3, полученного при соотношении расходов газов Ar:N₂=1:2 методом МН.

Исследование поперечных изломов образцов с помощью РЭМ показало, что все покрытия Ta-Si-N имели бездефектную структуру с высокой плотностью, однородностью и отсутствием столбчатых зерен, типичных для ионно-плазменных покрытий (рис. 26).

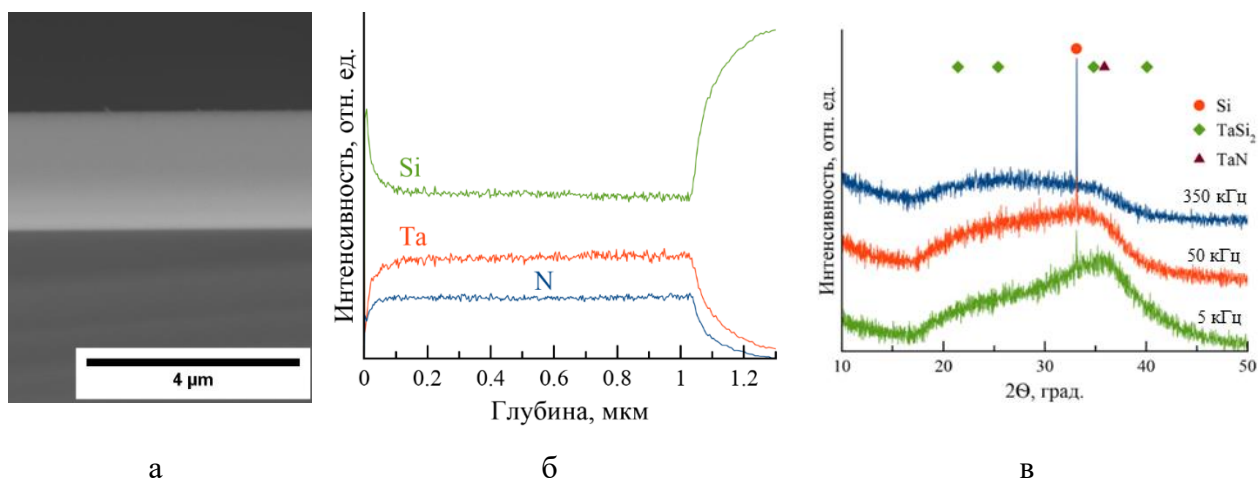


Рисунок 26 – РЭМ-изображение поперечного излома (а) и элементный профиль покрытия, полученного при частоте 50 кГц (б), рентгенограммы покрытий (в)

Толщина покрытий, полученных при частоте 5, 50 и 350 кГц, составила 3,2, 2,2 и 0,9 мкм соответственно (табл. 5). Скорость роста покрытия, полученного при 5 кГц, составляла 213 нм/мин. Увеличение частоты до 50 и 350 кГц привело к падению скорости роста на ~31 и 72 % соответственно. Уменьшение толщины и скорости роста при увеличении частоты может быть связано со снижением времени действия прямого импульса [124]. Также отметим, что увеличение частоты сопровождалось ростом шероховатости покрытий (табл.5).

Согласно данным ОЭСТР, элементы Ta, Si и N были равномерно распределены по толщине покрытий 5-350 кГц. Типичный элементный профиль представлен на рисунке 26. Можно наблюдать плавный переход от покрытия к подложке на глубине ~1,1 мкм. На рис. 26 представлены участки рентгенограмм покрытий Ta-Si-N в диапазоне углов $2\Theta = 10-50^\circ$. Помимо пиков от подложки Si (JCPDS 17-0901), наблюдаемых при $2\Theta = 33,1^\circ$, обнаружены сильно уширенные пики при $2\Theta = 25$ и 35° , близкие к отражению от фаз TaSi₂ (JCPDS 89-2941) и TaN (JCPDS 32-1283) соответственно. Можно сделать вывод, что покрытия рентгеноаморфные. Рост частоты сопровождался снижением интенсивности линий в результате уменьшения толщины покрытий.

Были проведены сравнительные эксперименты по диагностике плазмы методом оптической эмиссионной спектроскопии [59] при осаждении покрытий Ta-Si-N методами МН (0 кГц) и ИМР (5, 50 и 350 кГц) при соотношении расходов газов $\text{Ar}:\text{N}_2=1:2$. Спектры плазмы показаны на рисунке 27.

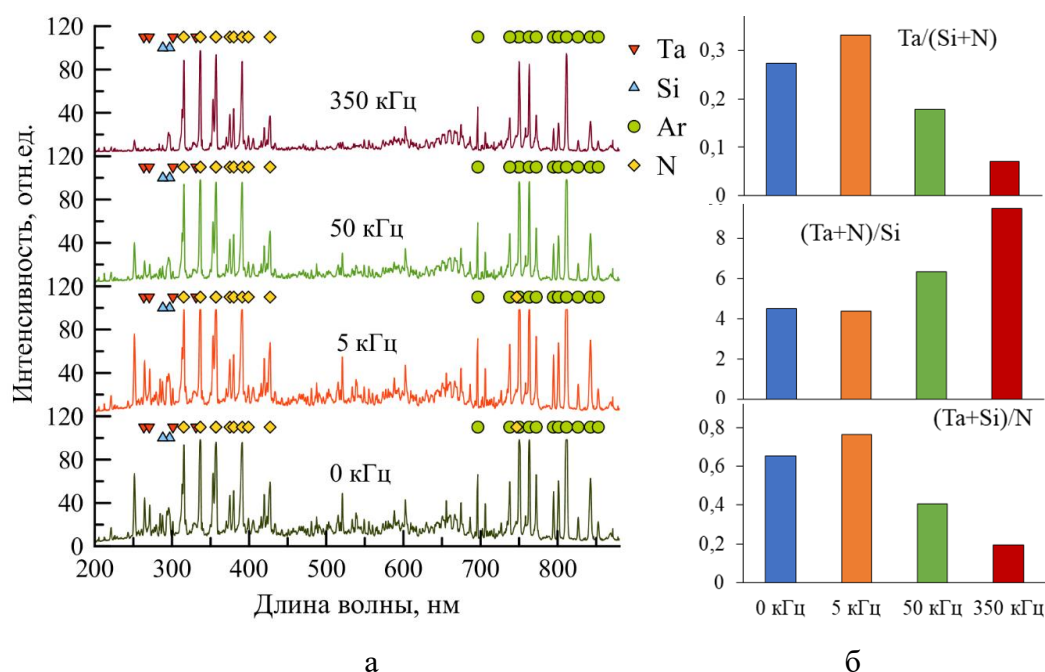


Рисунок 27 – Спектры плазмы (а) и отношение концентрации ионов в плазме (б)

На всех спектрах выявлялись пики Ta при длине волны 260, 271 и 301 нм и Si при 288 и 297 нм. Высокоинтенсивные пики в диапазоне 300-450 и 680-820 нм относились к азоту и аргону соответственно. Причем интенсивность пиков N и Ar была одинаковой. При переходе от МН на постоянном токе (0 кГц) к ИМР (5 кГц) наблюдался рост интенсивности пиков Ta, Si и N на 30, 15 и 5% соответственно. Рост интенсивности привел к росту соотношений $\text{Ta}/(\text{Si}+\text{N})$ и $(\text{Ta}+\text{Si})/\text{N}$, в то время как соотношение $(\text{Ta}+\text{N})/\text{Si}$ не изменялось (рис. 28б). Можно сделать вывод, что переход от источника постоянного тока к импульсному приводит к росту компонентов мишени (Ta, Si) в плазме. Увеличение частоты импульсов с 5 до 50 и 350 кГц приводило к снижению интенсивности линий Ta, Si и Ar. Интенсивность линий азота при этом менялась незначительно. Снижение количества ионов Ta и Si в плазме привело к уменьшению концентрации данных элементов в покрытия, полученных при 50 и 350 кГц (табл. 5). В работе [126] было показано, что максимальная ионизация элементов наблюдается при оптимальной частоте следования импульсов.

Механические свойства покрытий, такие как твердость (H), модуль упругости (E), упругое восстановление (W), индекс пластичности (H/E) и сопротивление пластической деформации (H^3/E^2), сведены в таблицу 6.

Таблица 6 – Механические свойства покрытий Ta-Si-N, полученных методом ИМП

Частота, кГц	H, ГПа	E, ГПа	W, %	H/E	H^3/E^2 , ГПа
5	23	214	75	0,106	0,255
50	24	211	77	0,111	0,292
350	15	138	65	0,109	0,181

Покрyтия Ta-Si-N, осажденные при 5 и 50 кГц показали близкие значения твердости на уровне 23-24 ГПа, модуля упругости 211-214 ГПа и упругого восстановления 75-77%. Увеличение частоты до 350 кГц привело к снижению H, E на 35% и W на 13%. Высокая твердость покрытий 1 и 2 может быть объяснена наличием сжимающих напряжений -2,1 и -2,0 ГПа, соответственно. Для покрытия 3 $\sigma = 0$ ГПа. Снижение механических характеристик при увеличении частоты можно также связать с меньшей толщиной покрытий. Для покрытий, осажденных при 5 и 50 кГц, глубина проникновения индентора составила 78 нм при толщине образцов 2,2-3,2 мкм. В случае покрытия, полученного при частоте 350 кГц, глубина проникновения равна 108 нм, что составляет ~12% от толщины покрытия. Следовательно, для образца 350 кГц не исключено влияние менее твердой подложки Si (H = 12 ГПа).

Структура и состав поверхности (ат.%) и поперечных изломов покрытий после отжига при 1200 °C представлены на рисунке 28. Согласно данным РЭМ на поверхности покрытия, полученного при минимальной частоте 5 кГц, образовался оксидный слой с мелкозернистой структурой следующего состава: 10,3 Ta, 20,1 Si, 2,0 N и 67,6 ат.% O. На поверхности покрытия, осажденного при 50 кГц, после отжига наблюдались зерна игольчатой формы. Концентрация основных элементов Ta, Si, N, O составили 11,2, 17,9, 1,7 и 69,2 ат.% соответственно. Для покрытия, полученного при максимальной частоте 350 кГц, были найдены 3 характерные зоны различного состава: 1 – области вздутия покрытия составом 11,0 Ta, 13,0 Si, 1,8 N и 74,2 ат.% O; 2 – область скопления мелких пор (11,8 Ta, 16,9 Si, 2,0 N и 69,3 ат.% O); 3 – бездефектные участки оксидного слоя с концентрацией Ta, Si, N, O = 11,1, 16,9, 1,4 и 70,6 ат. %. Отметим, что поры являются следствием окисления азотсодержащих фаз до газообразных продуктов реакции (N_2 , NO_x) [35].

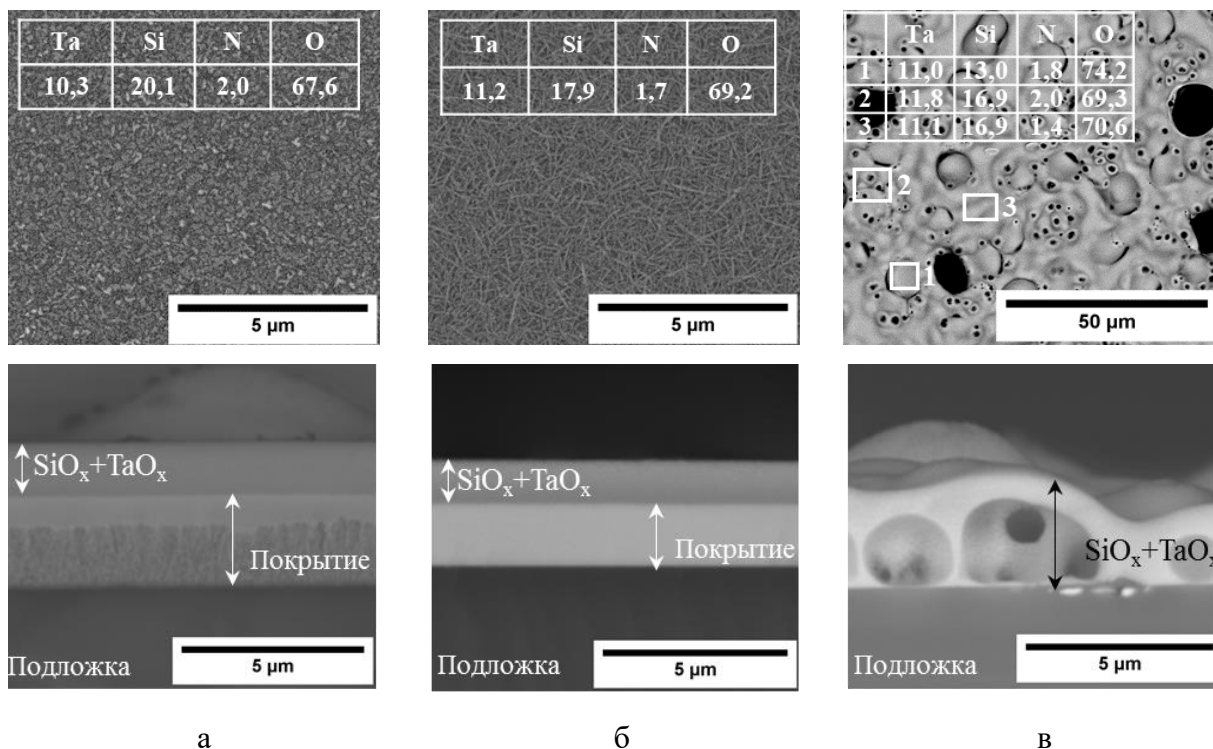


Рисунок 28 – Данные РЭМ и ЭДС для покрытий, осажденных при 5 (а), 50 (б) и 350 кГц (в) после отжига при температуре 1200 °С в течение 60 мин

Согласно данным РЭМ и ЭДС поперечных изломов, оксидный слой покрытия 5 кГц, толщиной ~0,9 мкм, был беспористым и состоял в основном из SiO_x и TaO_x . На границе покрытие-подложка наблюдались участки кристаллизации. Нагрев образца, полученного при 50 кГц, сопровождался образованием плотного оксидного слоя $\text{SiO}_x\text{-TaO}_x$ толщиной ~1,1 мкм. Покрытие, осажденное при максимальной частоте, полностью окислилось с образованием пористого слоя $\text{SiO}_x\text{-TaO}_x$.

Для более полного понимания процесса окисления для покрытий, отожженных при 1200 °С, были проведены исследования методом РФА (рис. 29). В результате отжига на поверхности формировались оксиды: были обнаружены пики фаз TaO_2 (JCPDS 77-2304) и Ta_2O_5 (JCPDS 89-2843). Оксид кремния при $T=1200$ °С является аморфным, поэтому рефлексов SiO_2 не наблюдалось [35]. Рентгенограмма покрытия, полученного при 5 кГц, отличалась от данных для образцов, осажденных при 50 и 350 кГц: аморфная или высокодисперсная фаза TaN, наблюдаемая до отжига (рис.26), сохранилась практически без изменений.

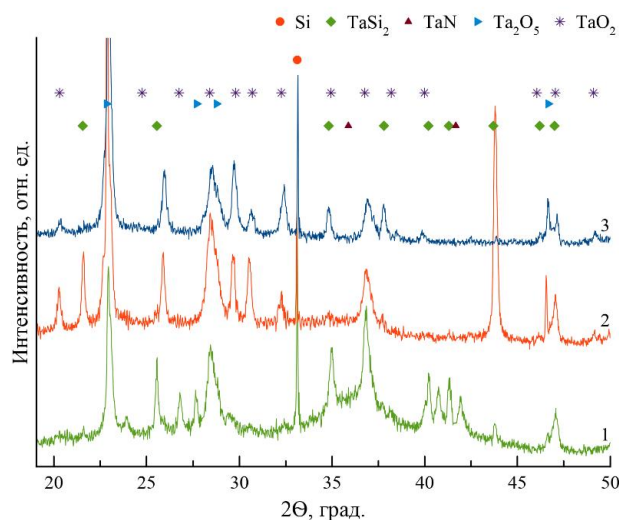


Рисунок 29 – Рентгенограммы покрытий после отжигов при 1200 °С

При этом наблюдалась выраженная кристаллизация фазы h-TaSi₂, линии которой обнаруживались в положениях $2\Theta = 21,5, 25,6, 34,8, 37,8, 40,1, 41,3$ и $43,7^\circ$. Наиболее характерный пик h-TaSi₂ (101) был выявлен в положении $2\Theta = 25,6^\circ$. Размер кристаллитов дисилицида тантала, определенный по уширению линии (101), составил ~50 нм. Остальные пики могут быть отнесены к фазе Si₃N₄. Для покрытий, полученных при 50 и 350 кГц, пиков аморфной фазы TaN обнаружено не было. Были найдены пики, связанные с отражениями от плоскостей (100), (101), (102), (110) и (200) гексагональной фазы h-TaSi₂. Размер кристаллитов h-TaSi₂ (101) составил ~37 нм для образцов 2 и 3. Отметим, что для покрытия 50 кГц наблюдались более высокая интенсивность линий h-TaSi₂ и изменение текстуры на (100). Важно заметить, что наши покрытия обладали хорошей стойкостью к окислению при $T=1200^\circ\text{C}$ и превосходили покрытия TaSiN, полученные ранее методом магнетронного распыления, которые характеризовались жаростойкостью и термической стабильностью до 900 °C [127].

Таким образом, по данным РЭМ и ЭДС видно, что покрытия, осажденные при 5 и 50 кГц, показали лучшую стойкость к высокотемпературному воздействию.

Применение метода ВИМР открывает дополнительные возможности для нанесения покрытий: за счет увеличения энергии и плотности плазмы можно получать покрытия с улучшенными адгезионной прочностью и жаростойкостью. Было проведено сравнение стойкости к окислению покрытий Ta-Si-N, полученных методами МР, ИМР и ВИМР при соотношении расходов газов $\text{Ar:N}_2=1:2$ (рис.30)

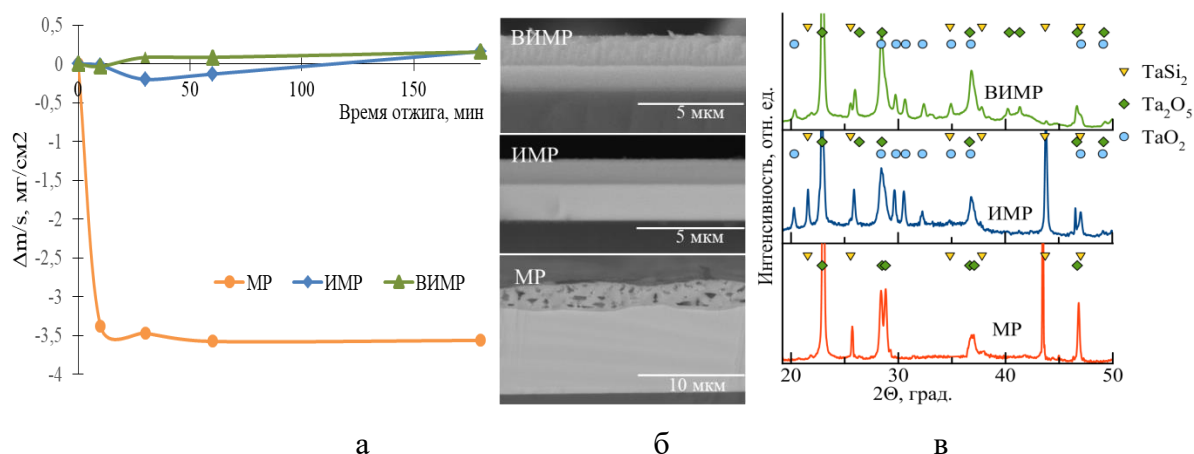


Рисунок 30 – Кинетические кривые при 1000°C (а), микрофотографии поперечных изломов (б) и рентгенограммы (в) после отжигов при 1200°C для покрытий Ta-Si-N, полученных методами МР, ИМР и ВИМР

Видно, что максимальным изменением удельной массы характеризуется покрытие, полученное методом МР. Переход к импульсным источникам питания (ИМР, ВИМР) привел к снижению $\Delta m/S$ в 3,5 раза. Стоит отметить, что покрытия Ta-Si-N, полученные методами ИМР и ВИМР показали близкие результаты.

Результаты СЭМ и РФА после отжигов при температуре 1200°C (рис. 30) показали, что переход от МР к ИМР и ВИМР приводит к снижению толщины оксидного слоя в ~2 раза за счет образования плотного беспористого оксидного слоя на основе SiO₂+Ta₂O₅+TaO₂.

3.4 Исследование покрытий в системе Ta-Si-N, полученных методами магнетронного распыления в режиме постоянного и импульсного токов с использованием композиционной мишени Ta₅Si₃-TaN-Si₃N₄

Азотсодержащие ионно-плазменные покрытия можно получать по двум технологиям. Первая технология, описанная в разделах 3.1-3.3, является стандартной и заключается в введении азота в состав покрытий при магнетронном распылении путем напуска реакционного газа N₂ в вакуумную камеру. При этом происходит химическое взаимодействие атомов тантала и кремния с атомами азота. Вторым способом введения газообразных элементов в состав покрытий является использование для распыления многофазных мишеней, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и содержащих соответствующие керамические фазы. Ранее этот подход использовался для нанесения покрытий Ti-Si-N, Ti-B-N, Ti-Al-Si-B-N и Ti-Si-Ca-C-O-N методом распыления многокомпонентных мишеней Ti₅Si₃+TiN,

TiB₂+TiN, TiB₂+Ti₅Si₃+TiAl+Ti₂AlN и TiC_{0,5}+CaO+Si₃N₄ соответственно [100,128]. Этот подход был применен для изготовления покрытий в системе Ta-Si-N. Важно отметить, что в литературе отсутствуют данные о неактивном осаждении покрытий в системе Ta-Si-N.

Покрытия Ta-Si-N были получены методом магнетронного распыления многокомпонентной мишени Ta₅Si₃-TaN-Si₃N₄. Распыление проводилось в режиме постоянного (МР) и импульсного токов (ИМР) в среде 100%Ar при следующих параметрах: сила тока 2 А, напряжение 500 В, мощность 1 кВт, время осаждения составляло 15-40 мин. В случае ИМР частота следования импульсов составляла 50 кГц. Длительность импульсов варьировалась от 0 (МР) до 0,5 и 5 мкс (ИМР). В качестве подложек использовались пластины из монокристаллического кремния (100). Полученные покрытия были исследованы с точки зрения состава и структуры, механических характеристик и жаростойкости.

Элементные профили покрытий представлены на рисунке 31.

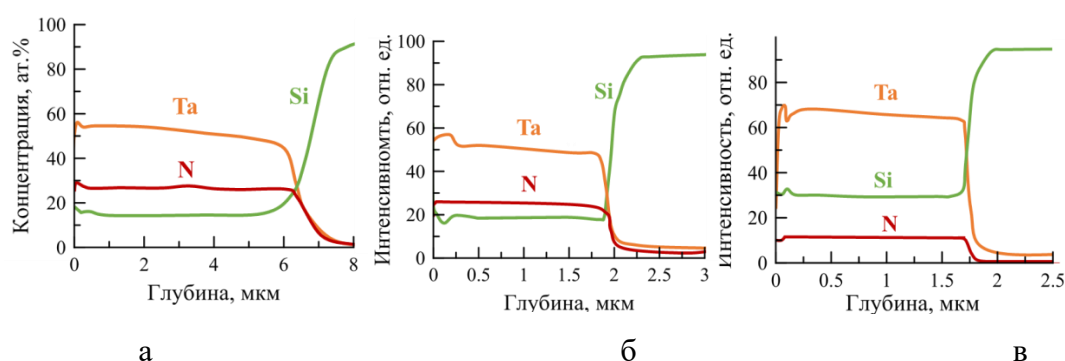


Рисунок 31 – Элементные профили покрытий, полученных при длительности импульсов 0 мкс (а), 0,5 мкс (б) и 5,0 мкс (в)

Согласно элементным профилям, основные элементы Ta, Si и N были распределены равномерно по толщине покрытий. Усредненные концентрации элементов, полученные методом ОЭСТР, сведены в табл. 7.

Таблица 7 – Элементный состав и скорость роста покрытий Ta-Si-N, полученных с использованием азотсодержащей мишени

Длительность импульсов, мкс	Элементный состав, ат.%			Скорость роста, мкм/мин
	Ta	Si	N	
0	55,1	16,9	28,0	0,155
0,5	55,6	20,5	23,9	0,160
5	57,2	31,7	11,1	0,127

Покрытие, осажденное методом МР, имело следующий состав: 55,1 ат.% Ta, 16,9 ат.% Si и 28,0 N. При переходе от МР к ИМР наблюдалось незначительное изменение концентрации Ta, рост концентрации Si на 20% и снижение содержания N на 15%. Увеличение длительности импульсов от 0,5 до 5 мкс привело к росту концентрации металлических элементов Ta и Si на 3 и 55% соответственно и снижению N на 54%.

Таким образом, минимальную концентрацию металлических элементов и максимальное содержание азота показало покрытие, осажденное методом МР при длительности импульсов 0 мкс. Увеличение длительности импульсов приводило к росту снижению концентрации азота в покрытии. Данный эффект связан с тем, что при увеличении длительности импульсов время бомбардировки мишени увеличивается и количество азота в распыляемом слое уменьшается в результате его вытравливания как более легкого элемента [129]. Отметим, что покрытия Ta-Si-N, полученные с использованием многокомпонентной мишени $Ta_5Si_3-TaN-Si_3N_4$, характеризуются высоким содержанием тантала (55-57 ат.%) и низкой концентрацией азота (11-28 ат.% N) в отличие от покрытий (9-33 ат.% Ta, 19-64 ат.% N), полученных методом реакционного распыления мишени $TaSi_2$.

Покрытия, полученные при длительности импульсов 0 и 0,5 мкс, обладают близким элементным составом и согласно тройной фазовой диаграмме (рис.15), попадают в область $TaSi_2-TaN-Ta_2N$. Покрытие, осажденные при 5 мкс, располагается в области $TaSi_2-Ta_2N-Ta_5Si_3$. Согласно равновесной тройной фазовой диаграмме изменение длительности импульсов с 0 до 0,5 мкс не влияло на фазовый состав покрытий. В то время как увеличение длительности импульсов до 5 мкс привело к изменению элементного состава и положения покрытия на тройной фазовой диаграмме, что свидетельствует об изменении фазового состава.

Согласно данным СЭМ, все покрытия показали плотную однородную структуру (рис.32). Скорости роста, рассчитанные путем измерения толщины покрытий по данным СЭМ, сведены в табл.7. Покрытия, полученные при 0 и 0,5 мкс, показали близкие скорости роста 0,155 и 0,160 мкм/мин. Увеличение длительности импульсов до 5 мкс привело к снижению скорости роста на ~20 %. Снижение скорости роста может быть связано с уменьшением длительности прямого импульса, при действии которого происходит осаждение покрытия [130].

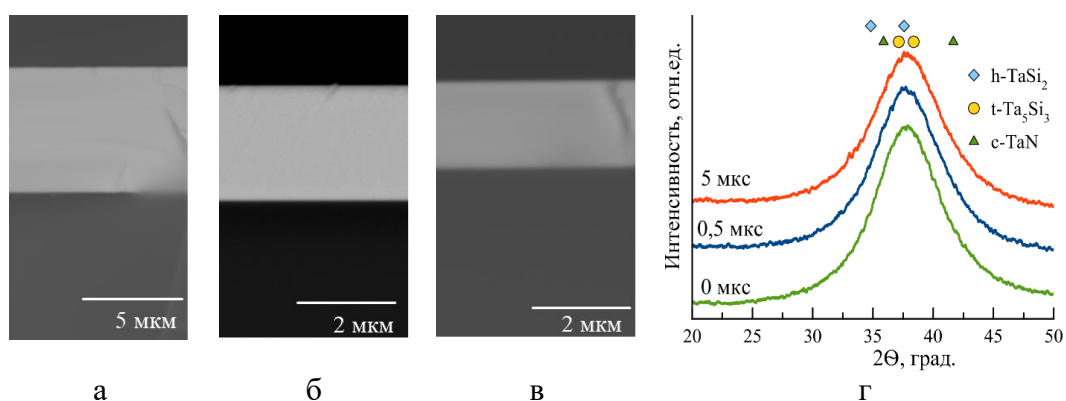


Рисунок 32 – РЭМ изображения поперечных изломов покрытий, полученных при 0 (а), 0,5 (б) и 5 мкс (в); рентгенограммы покрытий 0-5 мкс (г)

Согласно данным РФА, покрытия 1-3 рентгеноаморфные (рис. 34г). На рентгенограммах всех покрытий выявляется сильно уширенный пик в диапазоне $2\Theta = 30-45^\circ$, близкий к отражению от гексагональной $h\text{-TaSi}_2$, тетрагональной $t\text{-Ta}_5\text{Si}_3$ (JCPDS 82–9452) и кубической фазы $c\text{-TaN}$. Таким образом, в покрытиях с равной вероятностью присутствуют связи Ta-Si и Ta-N.

Механические характеристики покрытий указаны в таблице 8.

Таблица 8 – Механические характеристики покрытий Ta-Si-N, полученных с использованием азотсодержащей мишени

Длительность импульсов, мкс	H, ГПа	E, ГПа	W, %	H/E	H^3/E^2 , ГПа
0	22	250	65	0,088	0,170
0,5	21	224	65	0,094	0,184
5	20	215	65	0,093	0,173

Покрытия Ta-Si-N показали близкие значения твердости (H) в промежутке 20-22 ГПа и одинаковое упругое восстановление $W = 65\%$. При этом модуль упругости (E) снижался при увеличении длительности импульсов и составил 250, 224 и 215 ГПа для покрытий, полученных при 0, 0,5 и 5 мкс, соответственно. Согласно литературным данным, покрытия Ta-Si-N, полученные методом магнетронного распыления в смеси N_2/Ar , характеризовались твердостью в диапазоне 14–18 ГПа [116], что на ~20-50% ниже значений, полученных для образцов 0–5 мкс.

Так как длительность импульсов не влияет на структуру и свойства покрытий, стойкость к окислению определялась для покрытия, осажденного при средней длительности импульсов 0,5 мкс. Кривая кинетики окисления покрытия 0,5 мкс,

отожжённого при температурах 700–1000 °С и выдержке 60 мин при каждой температуре, показана на рисунке 34.

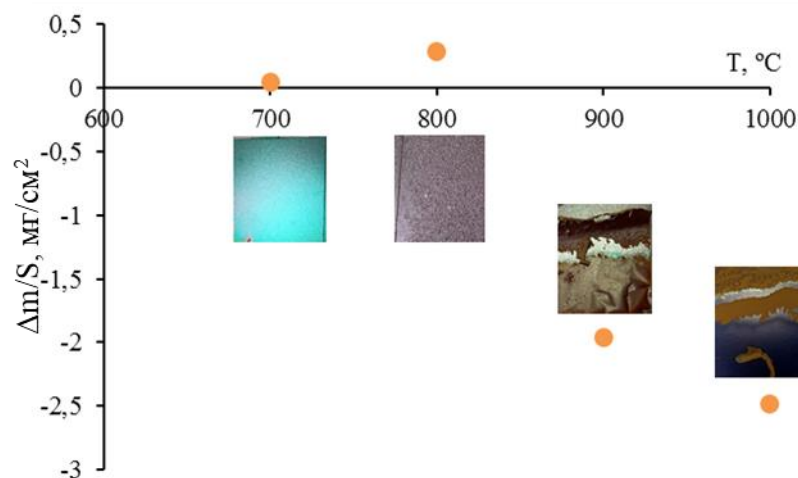


Рисунок 33 – Кривая зависимости потери массы от температуры для покрытия, полученного при 0,5 мкс

При температурах 700 и 800°С наблюдалось увеличение массы образца ($\Delta m/s$) на 0.05 и 0.29 мг/см², связанное с образованием оксидного слоя на основе Ta₂O₅. Разница в цвете образца при данных температурах связана с разной толщиной оксидного слоя. При увеличении температуры до 900 и 1000°С масса образца резко снизилась в результате полного окисления и отслоения покрытия. Также снижение массы может быть связано с испарением азота.

3.5 Выводы по покрытиям в системе Ta-Si-N

Введение азота в состав покрытий Ta-Si-N, полученных методом МР, приводит к подавлению колонного роста зерен h-TaSi₂ за счет образования аморфной фазы, характеризующейся химическими связями Si-N. Максимальные значения твердости 27 ГПа и упругого восстановления 80% достигаются для покрытия, полученного при соотношении расходов газов Ar:N₂ = 1:2. Лучшие адгезионную прочность, трещиностойкость, стойкость к ударно-динамическому воздействию, стойкость к окислению и термическую стабильность при 1000 и 1200°С также показало покрытие, полученное при расходе газа Ar: N₂ = 1:2. Высокая стойкость к окислению покрытия Ta-Si-N, полученного при соотношении расходов газов Ar:N₂ = 1:2, связана с образованием нанокомпозитной структуры и защитных оксидных слоёв SiO₂-Ta₂O₅. В свою очередь нереакционное покрытие TaSi₂ обладало минимальным коэффициентом трения и лучшей

износостойкостью, что связано с его столбчатой структурой, характеризующейся высоким демпфированием при трибологических испытаниях

Исследование оптических свойств и абразивной стойкости покрытий Ta-Si-N, полученных методом МН в среде 100% N₂, в лаборатории АО «НИИТ стекла им. В.Ф. Солинова» показало, что покрытия Ta-Si-N характеризуются высоким коэффициентом пропускания 78% и абразивной стойкостью, превышающей стойкость оксидных покрытий ИТО и Nb₂O₅, в 2,7-4,3 раза.

Осаждение лучшего покрытия Ta-Si-N, полученного при соотношении расходов газов Ar:N₂=1:2, методом ИМР при варьировании частоты следования импульсов от 5 до 350 кГц показало, что все покрытия обладали плотной однородной структурой без выраженных столбчатых элементов. Наиболее высокие значения твердости 23-24 ГПа и упругого восстановления 75-77% показали покрытия, осажденные при частоте 5 и 50 кГц. Данные образцы также характеризовались хорошей жаростойкостью при температуре 1200 °С. Переход от МР к ИМР и ВИМР приводил к снижению толщины оксидного слоя в ~2 раза за счет образования плотного беспористого оксидного слоя на основе SiO₂+Ta₂O₅+TaO₂.

Был апробирован новый подход для получения азот содержащих покрытий в системе Ta-Si-N методами МР и ИМР с использованием многокомпонентной мишени Ta₅Si₃-TaN-Si₃N₄. Результаты показали, что полученные покрытия характеризуются аморфной структурой, твердостью на уровне 20-22 ГПа, упругим восстановлением 65% и хорошей стойкостью к окислению при температуре 800°С. Более низкие свойства покрытий, полученных с использованием многокомпонентной мишени Ta₅Si₃-TaN-Si₃N₄, по сравнению с покрытиями, полученными методом реакционного магнетронного распыления мишени TaSi₂, связаны с повышенным содержанием тантала (55-57 ат.% против 10-20 ат.%) и различием в фазовом составе.

Глава 4. Покрытия в системе Ta-Si-B-C-N, полученные методом магнетронного распыления на постоянном токе

4.1 Исследование покрытий в системе Ta-Si-C-N, полученных методом магнетронного распыления на постоянном токе мишени TaSi₂-SiC

РЭМ изображения изломов покрытий Ta-Si-C-N представлены на рисунке 34.

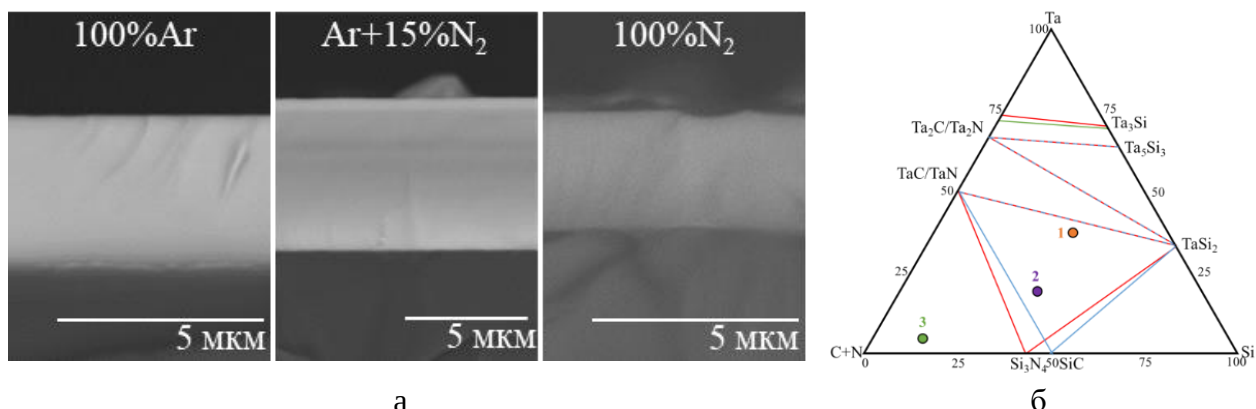


Рисунок 34 – РЭМ изображения поперечных изломов покрытий Ta-Si-C-N (а) и равновесная фазовая диаграмма Ta-Si-(N+C) (б)

Все покрытия обладали плотной малодефектной структурой без выраженных столбчатых элементов, характерных для ионно-плазменных покрытий Ta-C-N [131]. Скорость роста, рассчитанная на основе данных РЭМ, для нереакционного покрытия Ta-Si-C составила 95 нм/мин (табл.9).

Таблица 9 – Элементный состав, толщина и скорость роста покрытий

Атмосфера	Элементный состав, ат.%				Толщина, мкм	Скорость роста, нм/мин
	Ta	Si	C	N		
100%Ar	36	35	29	0	3,8	95
Ar+15%N ₂	17	35	30	18	6,2	155
100%N ₂	4	12	35	49	2,9	73

Введение 15% N₂ в газовую среду привело к увеличению скорости роста до 155 нм. При осаждении в среде 100% N₂ скорость роста покрытий составила 73 нм. Обычно реакционное напыление снижает скорость роста покрытия из-за отравления мишени и более низкого выхода ионов Nⁿ⁺ при распылении по сравнению с Ar⁺ [50,111]. Стоит отметить, что увеличение скорости роста с введением 15% N₂ является необычным

эффектом и может быть связано с вовлечением атомов азота в образование азотсодержащих фаз.

Состав покрытий, определенный методом ЭДС, представлен в таблице 9. Видно, что введение азота приводило к росту концентрации N от 0 до 18 и 49 ат.% соответственно. Составы покрытий, полученный методом ЭДС, показаны на упрощенной равновесной фазовой диаграмме (рис. 34б). Нереакционное покрытие, полученное в аргоне, попадает в область $TaSi_2$ – TaC – SiC , что говорит о возможном присутствии данных фаз в составе покрытия.

Однако близость положения к $TaSi_2$ и TaC и удаленность от SiC , свидетельствуют о преимущественном содержании фаз $TaSi_2$ и TaC в покрытии. Покрытие, полученное в среде $Ar+15\%N_2$, располагается в области $TaSi_2$ – TaC/TaN – SiC/Si_3N_4 . По разнице энергий Гиббса, определенных с помощью программы FactWeb для фаз TaC ($\Delta G_0 = -140,1$ кДж/моль), TaN ($\Delta G_0 = -252,6$ кДж/моль), SiC ($\Delta G_0 = -64,7$ кДж/моль) и Si_3N_4 ($\Delta G_0 = -647,7$ кДж/моль), преимущественно должна образовываться азотсодержащие фазы Si_3N_4 и TaN . Покрытие, полученное в $100\%N_2$, располагается в области N/C – TaC/TaN – Si_3N_4 , т.е. можно прогнозировать, что покрытия будут содержать преимущественно нитридные фазы.

На рисунке 35 представлены рентгенограммы покрытий Ta-Si-C-N. Все покрытия были рентгеноаморфными.

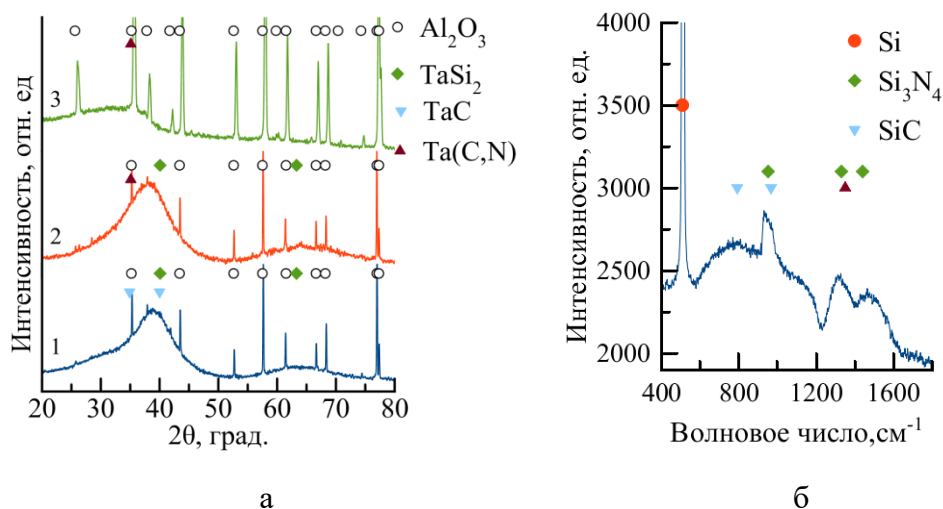


Рисунок 35 – Рентгенограммы покрытий Ta-Si-C-N и спектры комбинационного рассеяния света для покрытия, полученного в среде $100\%N_2$

Для покрытий, полученных в среде Ar и $Ar+15\%N_2$, помимо пиков от подложки Al_2O_3 выявлялись широкие пики в положениях $2\Theta = 30-45^\circ$ и $2\Theta = 60-70^\circ$. Максимальное положение данных пиков близко к положению кристаллических фаз $TaSi_2$ и TaC (JCPDS

89-3831). Для покрытия, полученного в 100% N₂, наблюдалось смещение пика в сторону меньших углов $2\Theta = 25-40^\circ$, что может быть связано с образованием фазы Ta(C,N) (JCPDS 89-3691), богатой азотом. Для уточнения фазового состава покрытия, полученного в 100% N₂, были проведены исследования методом комбинационного рассеяния света (рис. 366). Самый интенсивный пик в положении 521 см⁻¹ соответствовал кремниевой подложке [132]. Пики при 794 и 965 см⁻¹ можно отнести к фазе SiC [132]. Пики при 951, 1330 и 1440 см⁻¹ соответствовали Si₃N₄ [133].

Чтобы получить дополнительную информацию о химическом и фазовом составе покрытий был проведен анализ методом РФЭС. На рисунке 36 представлены РФЭС спектры Ta4f, Si2p, C1s и N1s, снятые для покрытий Ta-Si-C-N после травления.

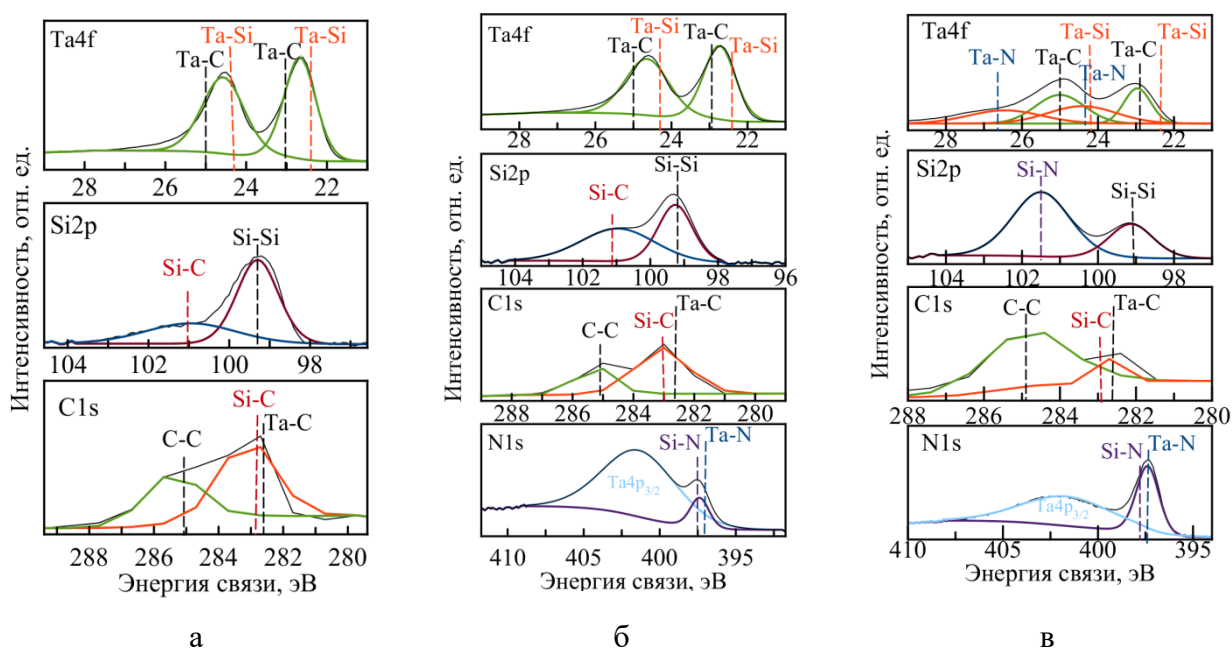


Рисунок 36 – РФЭС спектры Ta4f, Si2p, C1s и N1s, снятые для покрытий Ta-Si-C-N, полученных в среде Ar (а), Ar+15%N₂ (б) и N₂ (в)

На спектре Ta4f покрытия Ta-Si-C наблюдался дуплет в положении 22,7 и 24,7 эВ, который можно отнести к связи Ta-Si-C, которая находится между связями Ta-Si и Ta-C [52]. На спектре Si2p пики в положении 99,3 и 101,0 эВ соответствуют связям Si-Si и Si-C [134]. На спектре C1s пик при 283 эВ свидетельствует о наличии связей Ta-C и Si-C; пик в положении 285,1 эВ можно отнести к связи C-C [52]. Спектры Ta4f, Si2p, C1s покрытия, полученного в среде Ar+15%N₂, были идентичны нереакционному покрытию Ta-Si-C. Спектр N1s продемонстрировал интенсивный пик при 397,3 эВ, соответствующий связям Ta-N [25] и Si-N [135]. Для покрытия, полученного в среде 100% N₂, на спектре Ta4f выявлялось два дуплета с центрами при 23,0 и 25,0 и 24,3 и 26,5 эВ, которые относятся к

связям Ta-C и Ta-N, соответственно. Отметим, что энергия связи Ta-N соответствует богатой азотом фазе, которая может образовываться в покрытиях TaN с высоким расходом азота в процессе напыления [136]. Пики в положении 99,3 и 101,6 эВ на спектре Si2p относятся к связям Si-Si и Si-N [137]. На спектре C1s выявляются пики, соответствующие связям Ta-C, Si-C и C-C, причем максимальной интенсивностью характеризуется пик C-C. Спектр N1s показал наличие пика, относящегося к связям Ta-N и Si-N.

Таким образом, РФЭС анализ показал, что покрытия Ta-Si-C-N характеризуются следующим химическим составом: а) покрытие Ta-Si-C состоит из карбида тантала, карбида кремния и свободного кремния и углерода; б) покрытие, полученное в среде Ar+15%N₂, состоит из карбидов и нитридов тантала и кремния, а также свободного кремния и углерода; в) покрытие, полученное в среде 100% N₂, состоит из карбонитрида тантала, нитрида кремния и небольшого количества свободного кремния и углерода.

Покрытия Ta-Si-C и Ta-Si-C-N, полученное в среде Ar+15%N₂, были непрозрачными, коэффициент пропускания был близок к нулю во всем диапазоне длин волн. Поэтому оптические характеристики исследовались только для прозрачного покрытия Ta-Si-C-N, полученного в среде 100%N₂. Оптическая прозрачность покрытия Ta-Si-C-N, полученного в среде 100% N₂, связана с его аморфной структурой и преобладанием связей Si-N, по аналогии с покрытиями Ta-Si-N.

Коэффициент оптического пропускания (K_T) покрытия Ta-Si-C-N, осажденного в 100%N₂ на подложку из кварца, при углах падения 0-50° показан на рисунке 37а.

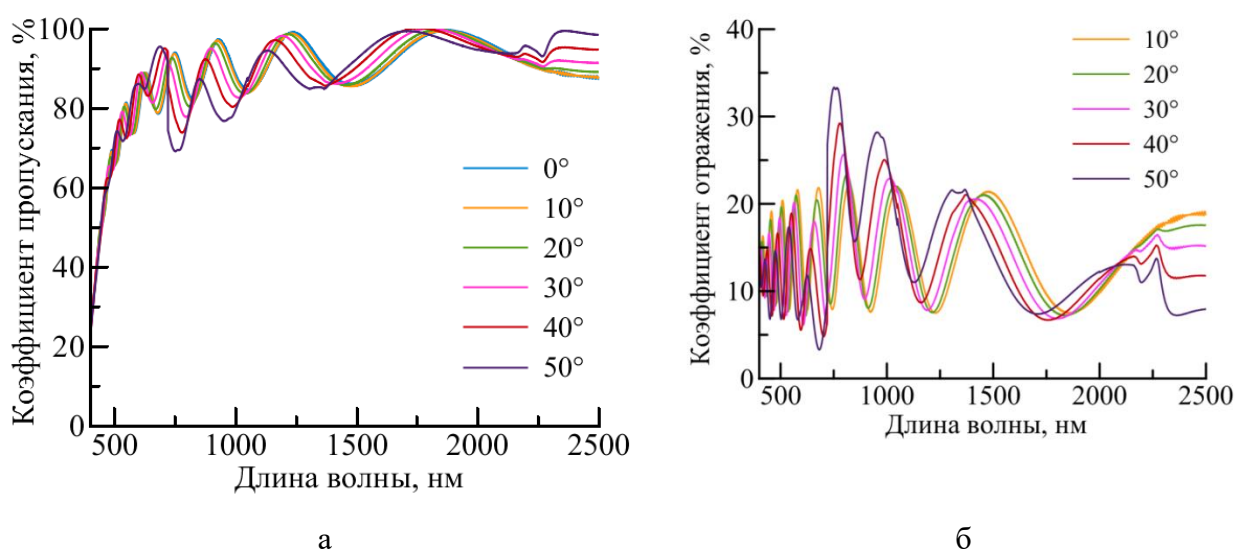


Рисунок 37 – Коэффициенты пропускания (а) и отражения (б) покрытия Ta-Si-C-N, осажденного в 100%N₂, при углах падения света 0-50°

На участке 500-1500 нм наблюдалось скачкообразное поведение кривых K_T . Колебательный характер кривых связан с интерференцией покрытия [138]. В видимом диапазоне спектра при длине волны 500-780 нм K_T находился в пределах 60-85%. Коэффициент пропускания при длине волны 589 нм, соответствующей эталонной желтой спектральной линии натрия, составил 78%. Максимальное значение $K_T = 90\%$ наблюдалось в инфракрасном диапазоне $\lambda = 900-1900$ нм. Более низкие значения $K_T = 78\%$ ($\lambda = 589$ нм) для покрытия Ta-Si-C-N по сравнению с Ta-Si-N ($K_T = 88\%$) могут быть связаны с разницей в объемной доле связей Si-N [32].

Спектры отражения (R) покрытия, снятые при различных углах падения света, показаны на рисунке 37б. Отметим, что поведение кривых при смене углов падения света не изменяется, а разница в значениях незначительна. В видимом диапазоне спектра (400-780 нм) R находился в пределах 4-29%. В инфракрасном диапазоне 780-2000 нм наблюдалось максимальное значение $R = 33\%$.

Интерференционный характер кривых пропускания и отражения покрытий позволили определить дисперсионные зависимости показателя преломления (рис.38).

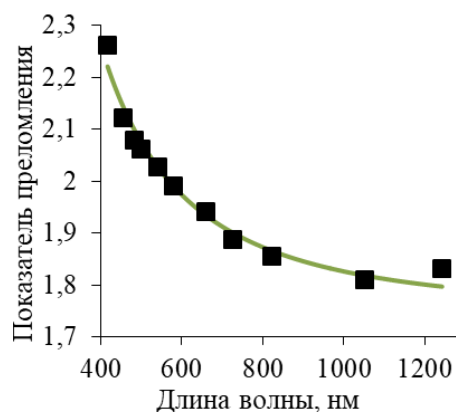


Рисунок 38 – Зависимость показателя преломления от длины волны

Значения показателя преломления (n) пленки определялись на основании измеренных спектрально-угловых зависимостей пропускания светового потока при падении на поверхность со стороны пленки. По мере увеличения длины волны от 410 до 1250 нм показатель преломления постепенно уменьшался с 2,2 до 1,8, что свидетельствует о достаточно высоком поглощении в видимом диапазоне за счет свободных электронов. Стоит отметить, что для покрытия Ta-Si-N максимальный показатель преломления $n = 2,45$ при длине волны 400 нм, что на 10% выше данных, полученных для покрытия Ta-Si-C-N.

Таким образом, покрытие Ta-Si-C-N, осажденное в среде 100%N₂, характеризуется высоким коэффициентом пропускания 78-90% в видимом и ближнем инфракрасном

диапазоне спектра. Результаты определения оптических характеристик покрытий в системе Ta-Si-C-N оформлены в аккредитованной испытательной лаборатории «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ «МИСиС» в виде протокола 160/2019.

Покрывание Ta-Si-C характеризовалось максимальными значениями $H = 27$ ГПа, $E = 265$ ГПа и $W = 75\%$. Переход к реакционному распылению в среде $Ar+15\%N_2$ привел к снижению твердости до 24 ГПа, модуля упругости до 200 ГПа и упругого восстановления до 67%. Минимальными $H = 16$ ГПа и $E = 160$ ГПа характеризовалось покрытие, полученное в среде $100\%N_2$. Упругое восстановление при этом составило 69%.

Кривые зависимости удельного изменения массы $\Delta m/S$ от времени выдержки при температуре $1000^\circ C$ показаны на рисунке 39.

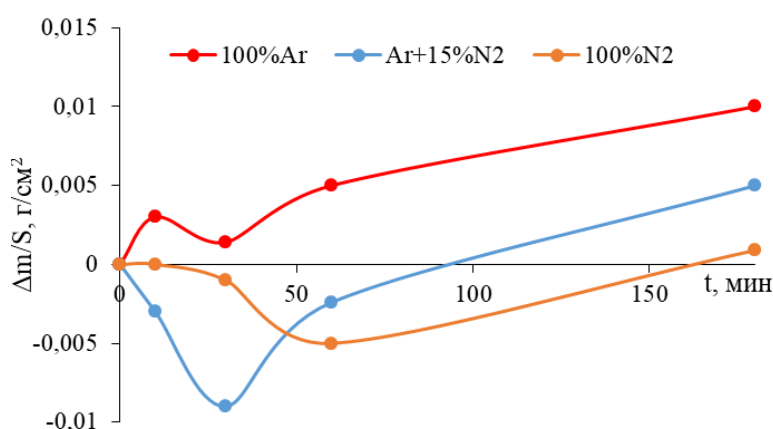


Рисунок 39 – Изменение массы в зависимости от времени выдержки при $1000^\circ C$ для покрытий Ta-Si-C-N, полученных в среде $100\%Ar$, $Ar+15\%N_2$ и $100\%N_2$

Для покрытия Ta-Si-C наблюдался рост $\Delta m/S$ до 10 мг/см^2 при выдержках 10-180 мин, что связано с образованием оксидного слоя. Снижение $\Delta m/S$ для азотсодержащих покрытий может быть связано с испарением оксида азота. Удельная масса образца, полученного в среде $Ar+15\%N_2$, при максимальном времени выдержки 180 мин составила 5 мг/см^2 . Минимальную $\Delta m/S = 1 \text{ мг/см}^2$ при 180 мин показало покрытие, полученное в среде $100\%N_2$. Аналогичные результаты были получены для покрытий Zr-Si-N, в которых наименьшее изменение массы наблюдалось при максимальном содержании азота в покрытиях [125]. Данный эффект напрямую связан с ростом объемной доли фазы Si_3N_4 в покрытии при увеличении концентрации азота по аналогии с покрытиями Ta-Si-N.

РЭМ-изображения поперечных изломов и ЭДС-карты покрытий Ta-Si-C-N после одноступенчатого отжига при температуре $1200^\circ C$ показаны на рисунке 40.

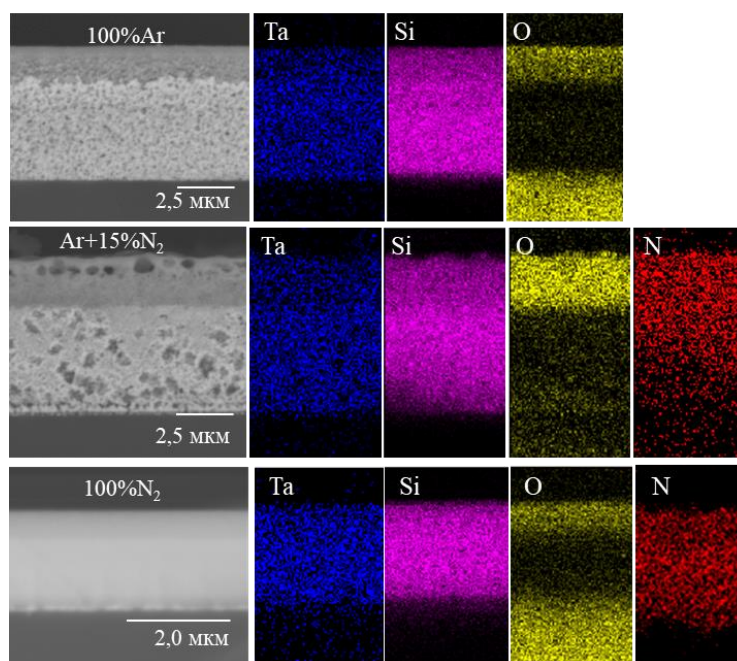


Рисунок 40 – РЭМ-изображения поперечных изломов и ЭДС карты элементов после отжига при температуре 1200°C для покрытий Ta-Si-C-N

Толщина оксидного слоя на основе $\text{SiO}_x + \text{TaO}_x$ для покрытия Ta-Si-C составляла 1,3 мкм. На поверхности покрытия, полученного в среде $\text{Ar} + 15\% \text{N}_2$, образовался оксидный слой толщиной 2,3 мкм, в верхней части которого наблюдались поры диаметром 0,4-1,0 мкм, образовавшиеся в результате испарения газообразных продуктов окисления. Минимальной толщиной оксидного слоя 0,6 мкм характеризовалось покрытие, полученное при максимальном расходе азота. Стоит отметить, что данное покрытие характеризовалось лучшей термической стабильностью при 1200°C, так как исходная аморфная структура покрытия сохранилась.

На рисунке 41 представлены РЭМ-изображение поперечного излома и ЭДС-карта покрытия Ta-Si-C после отжига при температуре 1400°C в течение 10 мин.

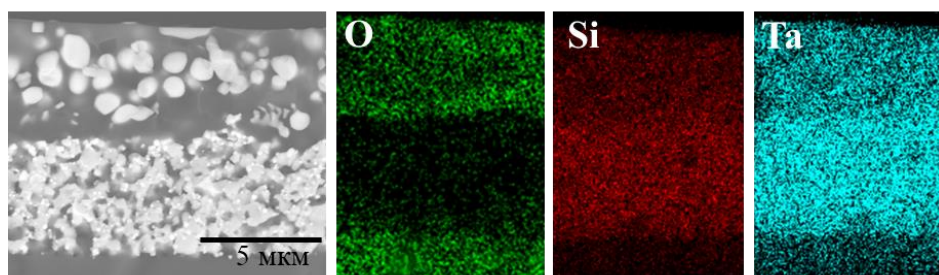


Рисунок 41 – РЭМ-изображение поперечного излома и ЭДС карта элементов после отжига при температуре 1400°C для покрытия Ta-Si-C

На поверхности покрытия Ta-Si-C образуется защитный оксидный слой на основе SiO_2 , содержащий зерна оксида тантала размером 0,2-1,5 мкм. Толщина оксидного слоя составила 4,6 мкм.

Таким образом, лучшей стойкостью к окислению при температурах 1200 и 1400°C обладало покрытие Ta-Si-C. В то время как покрытие Ta-Si-C-N, полученное в 100% N_2 , обладало лучшей термической стабильностью при 1200°C за счет высокого содержания стабильной фазы Si_3N_4 .

4.2 Исследование покрытий в системе Ta-Si-B-C-N, полученных методом магнетронного распыления на постоянном токе керамической мишени Ta+SiBC

Введение бора в состав покрытий повышает стойкость к окислению за счет уменьшения вязкости оксидного слоя $\alpha\text{-SiO}_x$ и увеличения самозалечивающего эффекта.

Важные с точки зрения практического применения результаты были получены при разработке покрытий Me-Si-B-C [139] и Me-Si-B-N (Me = Hf, Zr, Ti) [140,141]. Группой ученых под руководством проф. J. Vlcek были разработаны аморфные покрытия на основе Si-B-C-N, легированные тугоплавкими металлами, обладающие высокой термической стабильностью и стойкостью к окислению при температурах 1400-1700°C [140,141]. Актуальным является получение и исследование жаростойкости покрытий Ta-Si-B-C-N.

Согласно РЭМ-микрофотографиям все покрытия обладали плотной бездефектной структурой (рис. 42а). По данным ОЭСТР, все элементы были распределены равномерно по толщине покрытий (рисунок 42б). Концентрация примесей кислорода не превышала 2 ат.%.

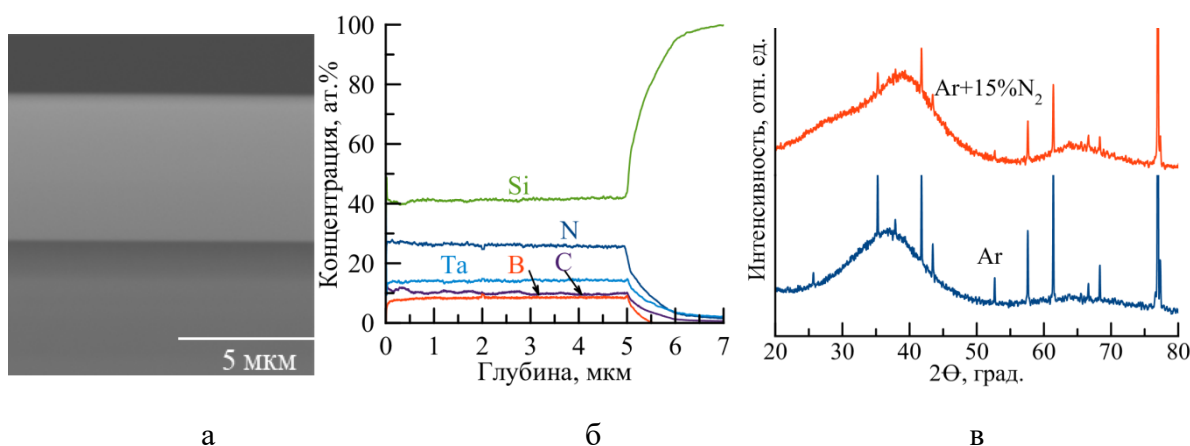


Рисунок 42 – РЭМ изображение поперечного излома (а) и элементный профиль покрытия Ta-Si-B-C (а), рентгенограмма покрытий Ta-Si-B-C-(N) (в)

Состав покрытий Si-B-C и Si-B-C-N был подробно описан ранее в работе [139]. Усреднённые по глубине значения концентраций для покрытий Ta-Si-B-C-(N) представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Элементный состав и скорость роста покрытий

Мишень	Атмосфера	Элементный состав, ат.%					Скорость роста, нм/мин
		Ta	Si	B	C	N	
Si ₇₀ B ₁₅ C ₁₅	Ar	-	81	7	12	0	33
	Ar+15%N ₂	-	67	6	10	17	35
Si ₇₀ B ₁₅ C ₁₅ +Ta	Ar	24	55	9	13	0	37
	Ar+15%N ₂	15	40	8	10	27	42

Концентрация тантала в покрытия находилась в пределах 15-24 ат%, кремния – 40-55 ат.%. Пониженное содержание 10-13 ат.% C и 9-8 ат.% B по сравнению с мишенью может быть связано с разницей в коэффициентах распыления компонентов мишени. Скорости роста, рассчитанные по элементным профилям покрытий, представлены в табл.10. Скорость роста покрытий Ta-Si-B-C и Ta-Si-B-C-N составили 37 и 42 нм/мин. Введение азота привело к росту скорости осаждения по аналогии с покрытиями Ta-Si-C-N. Стоит отметить, что более высокая скорость роста танталсодержащих покрытий Ta-Si-B-C-(N) по сравнению с покрытиями Si-B-C-(N) связана с высоким коэффициентом распыления тантала [106].

Измерение массы образцов до и после высокотемпературных отжигов покрытий при температуре 1500°C показало, что минимальным изменением массы характеризуется покрытие Ta-Si-B-C (рис. 43). Анализ внешнего вида отожжённых покрытий показал, что на поверхности образцов Si-B-C, Si-B-C-N и Ta-Si-B-C-N наблюдалось образование прозрачного оксидного слоя, что говорит о полном окислении покрытий. В то время как внешний вид покрытия Ta-Si-B-C практически не изменился после отжига.

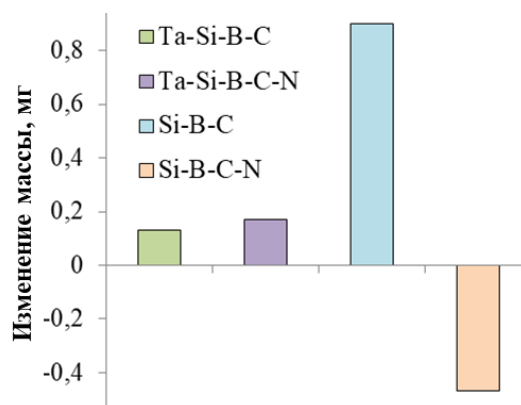


Рисунок 43 – Изменение массы покрытий после отжигов при температуре 1500°C

РЭМ микрофотографии отожженных покрытий Si-B-C и Ta-Si-B-C представлены на рисунке 44. Данные СЭМ и ЭДС подтвердили полное окисление покрытия Si-B-C (рис. 44а). В случае покрытия Ta-Si-B-C на поверхности образовалась аморфная оксидная пленка на основе SiO_x . Было также обнаружено локальные скопления зерен TaO_x игольчатой формы (рис. 44б). Согласно ЭДС картированию (рис. 44в), толщина оксидного слоя составила 3,2 мкм. Наблюдалась кристаллизация сохранившегося покрытия.

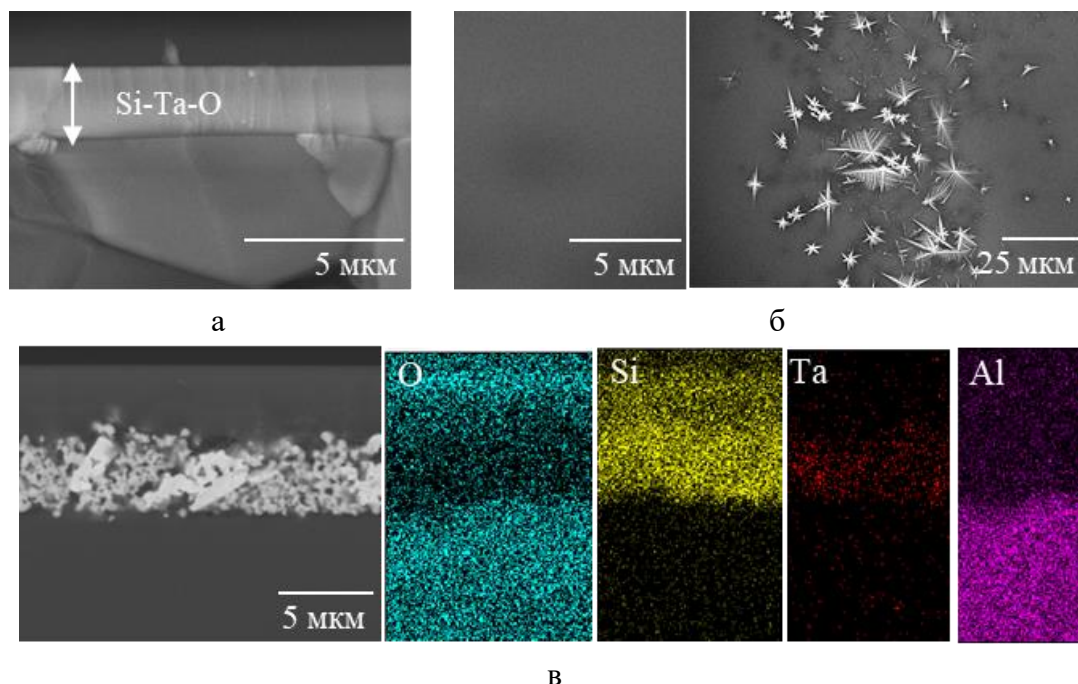


Рисунок 44 – РЭМ микрофотографии поперечного излома покрытия Si-B-C (а) и поверхности покрытия Ta-Si-B-C (б), а также данные ЭДС картирования покрытия Ta-Si-B-C (в) после отжига при 1500°C

Для лучшего понимания фазового состава покрытия Ta-Si-B-C после отжига и образовавшегося оксидного слоя были проведены исследования методом РФА (рис. 45). На рентгенограмме покрытия Ta-Si-B-C помимо пиков от подложки Al_2O_3 , выявляются основные высокоинтенсивные пики h-TaSi_2 в положении $2\Theta = 25,4, 40,1$ и $46,9^\circ$, o-TaB (JCPDS 65-7805) при $2\Theta = 35,1, 41,0$ и $41,6^\circ$ и $\text{o-Ta}_3\text{B}_4$ (JCPDS 65-2552) при $2\Theta = 27,9, 34,5$ и $41,9^\circ$. Размер кристаллитов h-TaSi_2 , определенный по самой интенсивной линии (101), составил 45 нм. В положении $2\Theta = 18-25^\circ$ наблюдалось аморфное гало, что, вероятно, связано с образованием аморфной оксидной пленки на основе SiO_2 (JCPDS 74-9378).

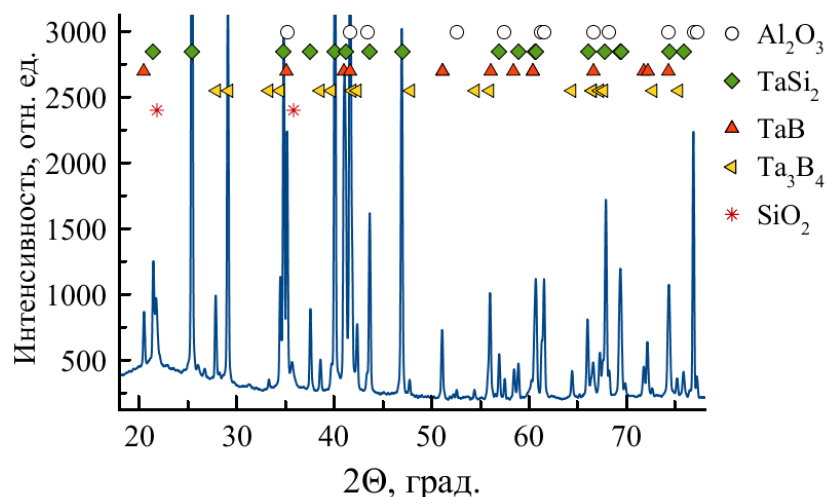


Рисунок 45 – Рентгенограмма покрытия Ta-Si-B-C, отожженного при 1500°C

Разработанные покрытия были нанесены на подложки из жаропрочного углерод-керамического композиционного материала SiC/C (УККМ) и испытаны в ООО НПФ «УНГ». Образцы УККМ без покрытия и с покрытиями Si-B-C-N и Ta-Si-B-C-N подвергались ступенчатому изотермическому отжигам на воздухе при 1200°C и выдержке 1-4 ч. Результаты испытаний показали, что непокрытый УККМ и покрытие Si-B-C-N разрушаются в данных условиях и характеризуются максимальной потерей массы (рис. 47).

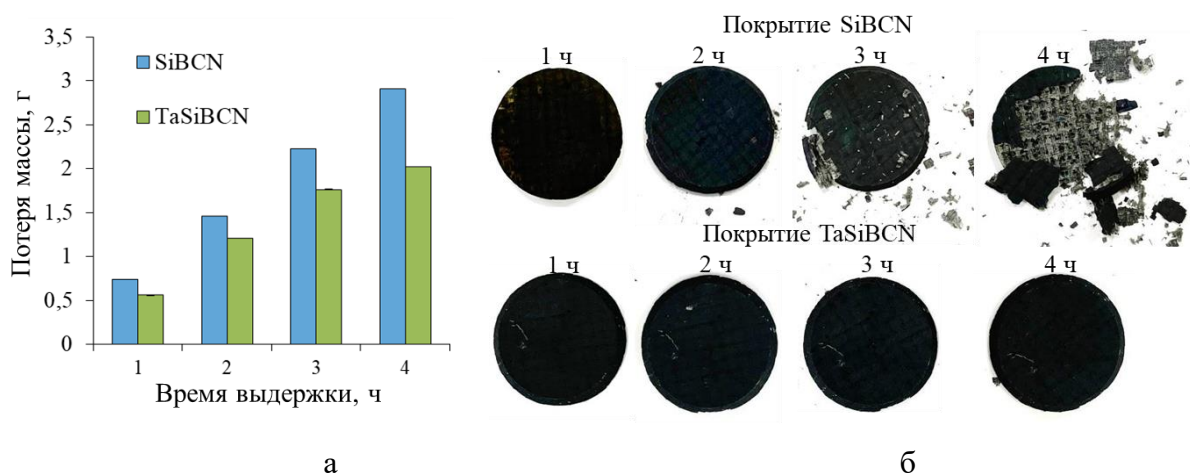


Рисунок 46 – Потеря массы образцов УККМ, Si-B-C-N и Ta-Si-B-C-N от времени отжига при 1200°C (а) и фотографии образцов после испытаний (б)

Лучшие результаты показало покрытие Ta-Si-B-C-N, осаждение которого позволяет снизить потерю массы УККМ на 45% по сравнению с базовыми покрытиями Si-B-C-N. На основании данных результатов оформлен акт испытаний.

4.3 Выводы по покрытиям в системе Ta-Si-B-C-N

Покрyтия Ta-Si-C-N обладают плотной малодефектной аморфной структурой. Покрyтие Ta-Si-C состоит из карбида тантала, карбида кремния и свободного кремния и углерода. Введение азота в состав покрyтий Ta-Si-C приводит к образованию карбонитрида тантала и нитрида кремния, который обеспечивает высокие оптические характеристики (коэффициент пропускания ~80%) и стойкость к окислению при температурах 1000 и 1200°C для покрyтия Ta-Si-C-N, полученного в 100%N₂.

Аморфные покрyтия в системе Ta-Si-B-C-(N), полученные методом МР с использованием мозаичной мишени, обладают высокой стойкостью к окислению при температуре 1500°C, что связано с высокой концентрацией кремния в их составе и положительной ролью тантала. В результате нагрева образца на воздухе образуется оксидный слой Ta-Si-O толщиной 3,2 мкм, а покрyтие кристаллизуется с образованием силицидов и боридов тантала. Осаждение покрyтий Ta-Si-B-C-N позволяет снизить потерю массы при окислительном нагреве углерод-керамических композиционных материалов на 45% по сравнению с известными покрyтиями Si-B-C-N. Разработана технологическая инструкция на процесс получения жаростойких покрyтий (Приложение Г).

Глава 5. Покрытия в системе Ta-Zr-Si-B-N-C, полученные методом магнетронного распыления на постоянном токе мишени TaSi₂-Ta₃B₄-(Ta,Zr)B₂

5.1 Исследование влияния азота и углерода на структуру и свойства покрытий в системе Ta-Zr-Si-B-C-N

Принимая во внимание высокую жаростойкость покрытий Ta-Si-B-C-N, а также положительное влияние циркония на жаростойкость и термическую стабильность силицидных покрытий [141], были разработаны покрытия в системе Ta-Zr-Si-B-C-N.

Было проведено детальное исследование влияния расходов газов Ar, N₂ и C₂H₄ на состав, структуру, механические и трибологические характеристики, абразивную и эрозионную стойкость, а также жаростойкость покрытий в системе Ta-Zr-Si-B-C-N. Покрытия были нанесены методом магнетронного распыления в режиме постоянного тока в среде рабочего газа Ar (99,9995%), а также его смесях с N₂ (99,999%) и C₂H₄ (99.95%). Расходы газов представлены в таблице 11. В качестве модельных подложек для нанесения покрытий использовались пластины и диски из оксида алюминия и титановый сплав. Время осаждения покрытий составляло 40 мин.

Таблица 11 – Расходы газов, элементный состав, толщина и скорость распыления покрытий Ta-Zr-Si-B-C-N

№	Расход газа, см ³ /мин			Элементный состав, ат. %						Толщина, мкм	Скорость осаждения, нм/мин
	Ar	N ₂	C ₂ H ₄	Ta	Zr	Si	B	N	C		
1	25	0	0	40	8	28	25	0	0	7,3	182
2	20	5	0	27	8	22	22	20	0	7,2	180
3	15	10	0	19	5	17	16	42	0	8,0	200
4	20	0	5	28	10	26	24	0	12	6,3	157
5	15	0	10	22	8	21	18	0	30	7,0	175

На рисунке 47 представлены характерные элементные профили на примере покрытий 3 и 5 с максимальным содержанием азота и углерода, соответственно. По данным ОЭСТР все элементы в покрытиях были равномерно распределены по толщине. Концентрации примеси кислорода составляли не более 1 ат. %.

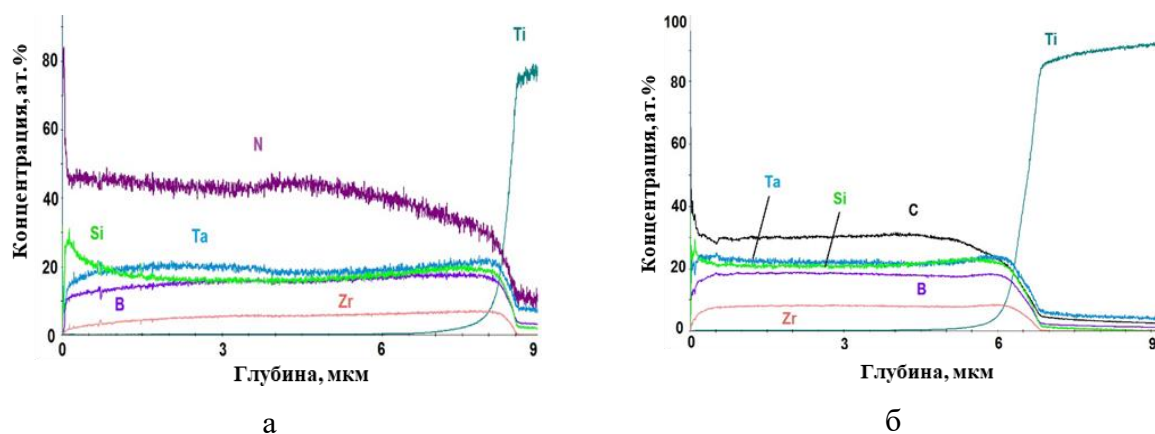


Рисунок 47 – Типичные элементные профили для покрытий 3 (а) и 5 (б)

Наличие кислорода можно объяснить его присутствием, как в составе мишеней, так и в составе рабочего газа. Средние по толщине покрытий концентрации основных элементов представлены в таблице 11. При распылении мишени в аргоне, содержание металлов и неметаллов в покрытии составляет 48 и 52 ат.% соответственно, то есть их соотношение близко к 1. Концентрации всех элементов, входящих в состав мишени, за исключением Zr, закономерно снижаются при повышении содержания азота или углерода. Концентрация N и C в покрытиях увеличивается с ростом расхода реакционных газов, достигая максимальных значений уровне 42 и 30 ат. % при 10 см³/мин, соответственно.

Нереакционное покрытие 1 обладало плотной структурой с выраженными столбчатыми зёрнами, типичными для ионно-плазменных покрытий (рис. 48а).

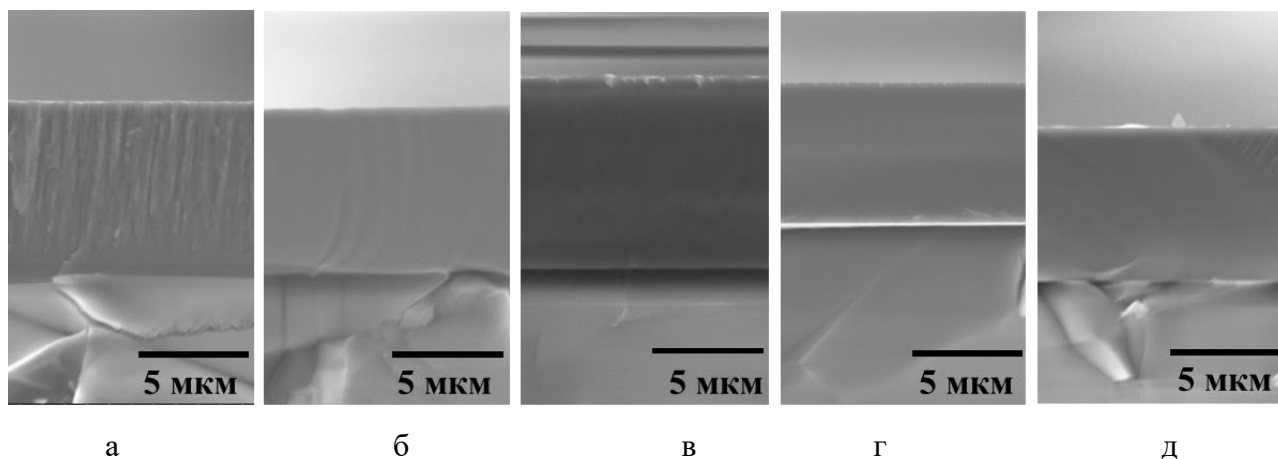


Рисунок 48 – РЭМ микрофотографии поперечных изломов покрытий 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) и 5 (д).

При введении в состав рабочего газа N_2 и C_2H_4 колонная структура становилась менее выраженной или полностью исчезала. Можно отметить низкий уровень дефектности полученных реакционных покрытий.

Толщины покрытий в зависимости от режимов составляли от 6,3 до 8,0 мкм (табл.11). Скорость роста при введении в состав малых количеств азота (покрытие 2) практически не изменилась и составила 180 нм/мин. С ростом концентрации азота (покрытие 3) наблюдалось увеличение скорости роста до 200 нм/мин. При введении в состав покрытий углерода, скорость роста снижалась до 157 нм/мин (покрытие 4) или до 175 нм/мин (покрытие 5). Снижение скорости роста покрытий можно связать со сложностью ионизации многоатомных молекул газа по сравнению с Ar и повышенным рассеиванием выбитых атомов мишени на молекулах N_2 и C_2H_4 . Повышение скорости роста, наблюдаемое для покрытия 3, свидетельствует о том, что атомы реакционного газа (N_2) участвуют в образовании азотсодержащих фаз.

Рентгенограммы покрытий представлены на рисунке 49а. Для всех покрытий обнаруживался сигнал от подложки Al_2O_3 . На рентгенограмме покрытия 1 наблюдались пики, соответствующие гексагональной фазе $h-TaSi_2$. Размер кристаллитов $h-TaSi_2$, определённый по формуле Шеррера для покрытия 1, составлял около 11 нм. При переходе к реакционному распылению (N_2 и C_2H_4) формировались покрытия с высокодисперсной структурой. Реакционные покрытия были рентгеноаморфными.

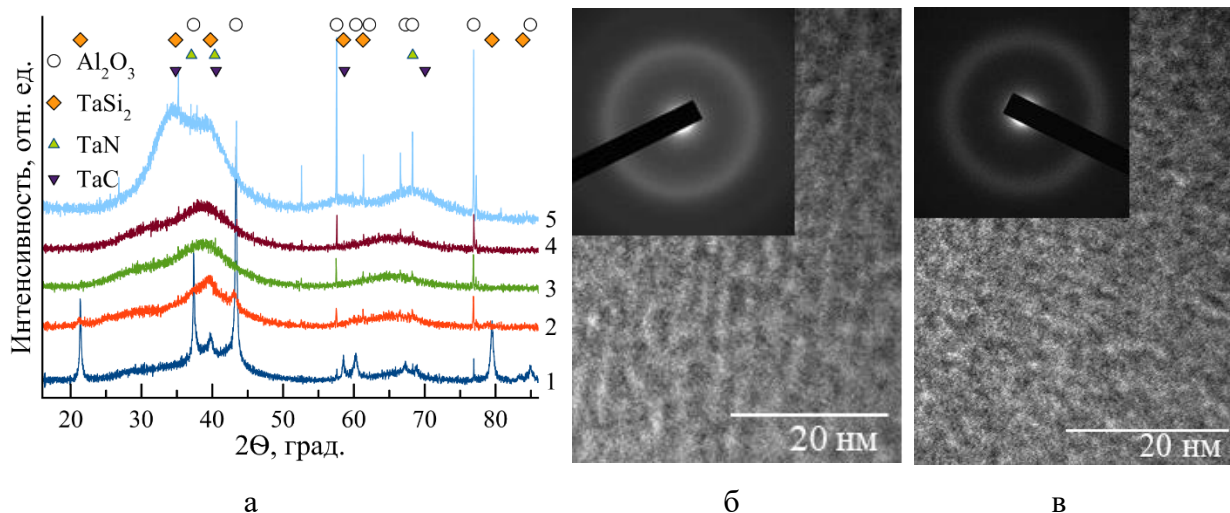


Рисунок 49 – Рентгенограммы покрытий 1, 2, 3, 4 и 5 (а), электронограммы и светлопольные изображения структуры покрытий 2 (б) и 4 (в)

Согласно электронограммам и светлопольным изображениям структуры (рис. 49б,в) реакционные покрытия со средними концентрациями углерода и азота имели аморфную

или высокодисперстную структуру. На электронограммах покрытия 2 наблюдалось широкое кольцо. Межплоскостное расстояние, определенное по середине ширины кольца, составляло 0,226 нм, что близко к табличным данным $d/n = 0,221$ нм для кубической фазы TaN (200). На электронограмме покрытия 4 наблюдалось широкое кольцо с $d/n = 0,236$ нм, что соответствует гексагональной фазе h-TaSi₂ (111).

Чтобы получить дополнительную информацию о химическом и фазовом составе покрытий был проведен анализ методом РФЭС. Спектры Ta4f, Zr3d, N1s и Si2p, снятые для покрытий 2 после травления, представлены на рисунке 50.

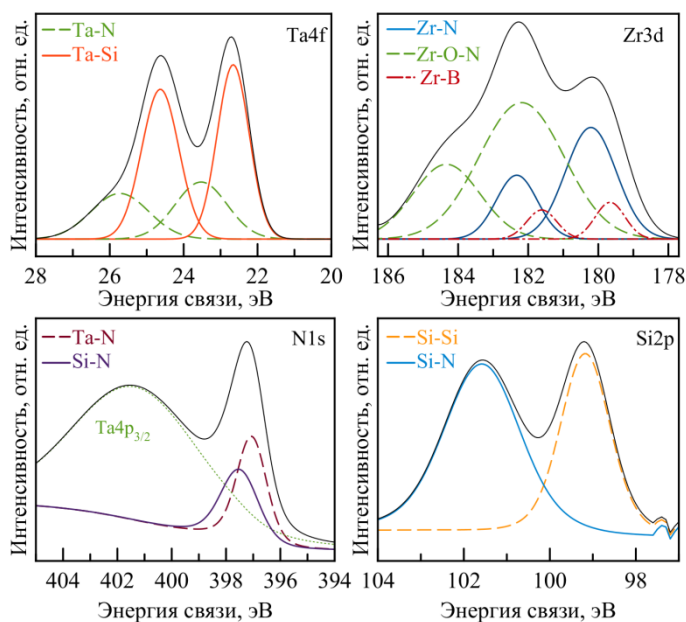


Рисунок 50 – РФЭС-спектры Ta4f, Zr3d, N1s и Si2p для покрытий 2, снятые после травления в течение 5 мин

На спектре Ta4f покрытия 2 наблюдался дуплет в положении 22,7 и 24,7 эВ, соответствующий связи Ta-Si [52]. Низкоинтенсивные пики в положениях 23,7 и 25,7 эВ, что соответствует химическому состоянию Ta в кубической или гексагональной фазе Ta-N [136]. Также нельзя исключать наличие связей Ta-Si-N. На спектре Zr3d выявлялись три дуплета, которые можно отнести к связям Zr-B, Zr-N и Zr-O-N соответственно [142]. Спектры N1s демонстрируют интенсивный пик при 397,3 эВ, полученный в результате перекрытия Ta-N [25] и Si-N [137]. Также нельзя исключать присутствие связей B-N при энергии связи 396,7-397,5 эВ [143]. Пики в положении 99,3 и 101,6 эВ на спектре Si2p соответствуют связям Si-Si и Si-N [137].

На рисунке 51 представлены спектры Ta4f, Zr3d, C1s и Si2p, снятые для покрытия 4 после травления. На спектрах Ta4f исходного покрытия выявляются дуплеты в

положениях 22,7 и 24,7 эВ, 23,4 и 25,5 эВ, соответствующие связям Ta-Si и Ta-C соответственно [52]. Низкоинтенсивный пик в положении 26,5 эВ можно отнести к связям Ta-O [52].

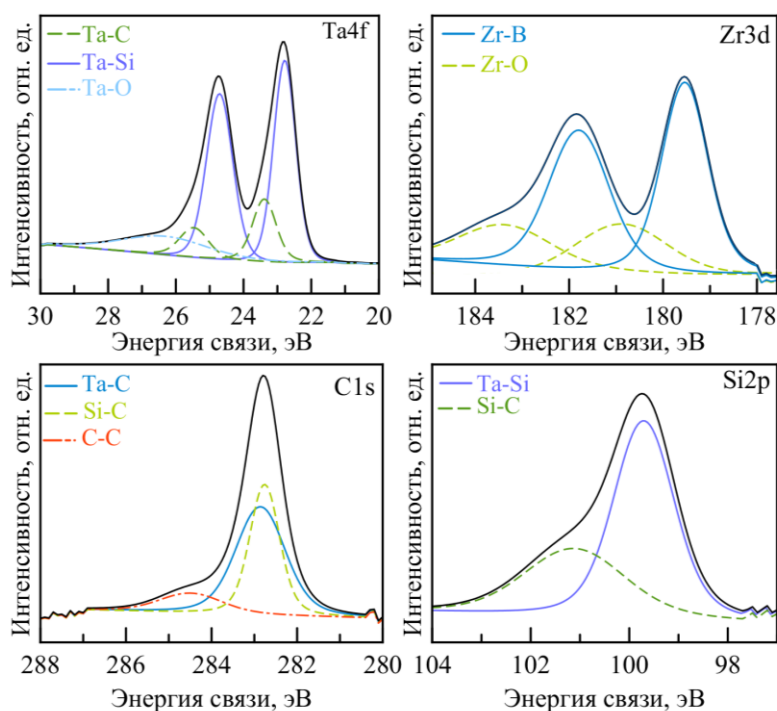


Рисунок 51 – РФЭС-спектры Ta4f, Zr3d, C1s и Si2p для покрытий 4, снятые после травления в течение 5 мин

Высокая интенсивность пиков Ta-Si свидетельствует о преобладании данной связи в покрытии. Согласно спектрам Zr3d, дуплет при энергиях связи 179,5 и 181,9 эВ свидетельствует о наличии связи Zr-B [144]. Пики при 181,0 и 183,3 эВ соответствует связи циркония с кислородом [144]. На спектре C1s пики в диапазоне 282-284 эВ свидетельствуют о наличии связей Ta-C и Si-C; также присутствует низкоинтенсивный пик C-C [52]. Спектр Si2p подтверждает наличие связей Si-C и Ta-Si [134].

Таким образом, данные РФЭС показали наличие в азотсодержащих покрытиях связей Ta-Si, Ta-N, Zr-N, Zr-B и Si-N. В случае углеродсодержащих покрытий выявлялись связи Ta-Si, Ta-C, Si-C и Zr-B.

Механические свойства покрытия, такие как твердость, модуль упругости, восстановление упругости, индекс пластичности и сопротивление пластической деформации, и остаточные напряжения представлены в таблице 12. Покрытие 1, полученное в среде Ar, показало $H = 12$ ГПа, $E = 208$ ГПа, и $W = 43\%$. Переход к реактивному распылению при расходе $5 \text{ см}^3/\text{мин}$ N_2 привел к росту H на 46%, увеличению

Е и W на 12% и 32% соответственно. При повышении расхода N_2 до 10 см³/мин Н возросла в дальнейшем до 29 ГПа, Е и W увеличились до 279 ГПа и 78%.

Таблица 12 – Механические характеристики покрытий и толщины оксидного слоя после отжига при $T = 1000$ и 1200°C

Покрытие	Н, ГПа	Е, ГПа	Н/Е	H^3/E^2 , ГПа	W, %	σ , ГПа	Толщина оксидного слоя, мкм	
							T=1000°C	T=1200°C
1	12	208	0,060	0,045	43	0	3,5	12,2*
2	18	233	0,078	0,111	57	0	4,4	8,2
3	29	279	0,105	0,320	78	-0,53	3,4	8,0
4	21	267	0,080	0,136	62	-0,77	3,6	3,6
5	28	288	0,098	0,273	76	-0,72	3,8	6,9

* полное окисление

Рост механических свойств может быть связан с положительным влиянием азота и образованием кристаллической фазы на основе TaN [145], а также снижением размера кристаллитов [146]. Введение в состав покрытий атомов углерода также привело к росту механических свойств. Покрытие 4 обладало $H = 21$ ГПа, $E = 267$ ГПа и $W = 62$ %, что на 70 %, 28 % и 44 % выше значений, полученных для нереакционного образца. Покрытие 5 продемонстрировало твердость $H = 28$ ГПа, модуль Юнга $E = 288$ ГПа и упругое восстановление $W = 76$ %. Механические свойства покрытий возрастали с увеличением концентрации углерода аналогично результатам, полученным в работе [147]. Вероятно, увеличение твердости связано с образованием твердой керамической фазы на основе карбида тантала, также нельзя исключить положительный эффект модификации структуры при введении углерода в состав. Также рост механических свойств может быть частично связан с увеличением сжимающих напряжений в покрытиях с углеродом, по сравнению с нереакционным покрытием (табл. 12). Покрытия, обладающие H^3/E^2 менее 0,5 ГПа в условиях индентирования демонстрируют в зоне контакта негомогенную деформацию с образованием полос сдвига, тогда как в случае H^3/E^2 более 0,6 ГПа идёт гомогенная деформация без проявления каких-либо изменений структуры поверхности.

Одной из ключевых характеристик, определяющих характер разрушения покрытий в условиях трибологического контакта и воздействия агрессивных сред, является трещиностойкость, напрямую зависящая от структурного типа покрытий. Трещиностойкость была определена с помощью микроиндентирования поверхности

покрытий при нагрузках 1 и 5 Н. Микрофотографии поверхностей, при нагрузках, соответствующих наиболее характерным типам разрушений, показаны на рисунке 52.

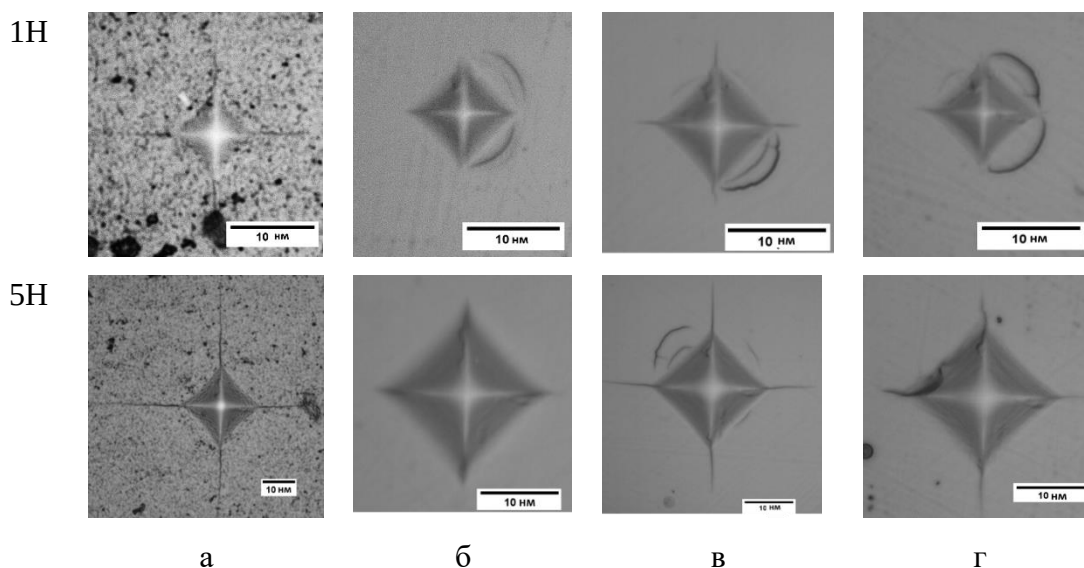


Рисунок 52 – Микрофотографии областей деформации покрытий в системе Ta-Zr-Si-B-C-N: 1 (а), 3 (б), 4 (в), 5 (г) при разных нагрузках

Было установлено, что в случае покрытия 1 с выраженной колонной структурой первые радиальные трещины начинали появляться при нагрузке 500 мН, в то время как для покрытий реакционных покрытий, имеющих нанокристаллическую или аморфную структуру, растрескивания не наблюдалось. С повышением нагрузки до 1 Н при индентировании нереакционного покрытия длина трещины закономерно возрастала (рисунок 52). Для покрытий 2 и 4 с минимальными добавками азота и углерода также образовывались радиальные трещины, однако их длины были в 1,5-2 раза меньше, чем для покрытия 1. В случае покрытий 3 и 5, содержащих более 30 ат.% азота или углерода, при 1 Н радиальных трещин не образовывалось, но формировались кольцевые трещины. При 5 Н указанные закономерности сохранялись. Наилучшие результаты показали покрытия 4 и 5. Таким образом, в покрытиях с грубой столбчатой структурой, распространение трещины интенсивно проходит между колонных зёрен основной фазы, модификация структуры, связанная со снижением размера кристаллитов, подавлении столбчатого роста, а также повышении объёмной доли аморфной фазы приводит к повышению трещиностойкости. Изменение характера разрушения при переходе от покрытий 2 и 4 к 3 и 5, соответственно, связано с эффектом сильной аморфизации структуры. Образование кольцевых трещин в большей мере свойственно аморфным материалам, чем нанокристаллическим или нанокомпозитным.

Зависимость изменения массы образцов от времени эрозионного воздействия представлена на рисунке 53.

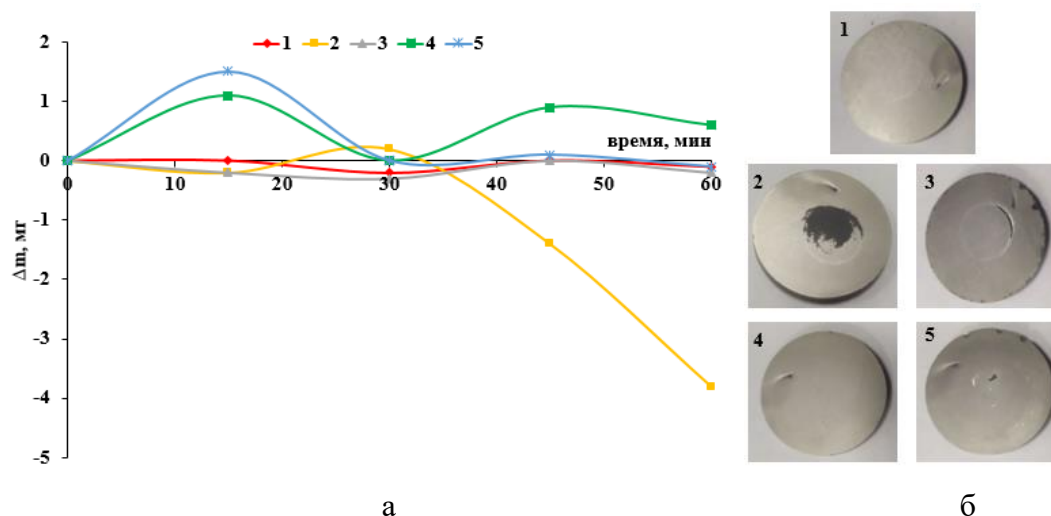


Рисунок 53 – График зависимости изменения массы от времени воздействия абразивных частиц Si_3N_4 (а) и фотографии после 60 мин воздействия (б) для образцов 1-5

Для нереакционного покрытия 1 и покрытий 3 и 5 с максимальным содержанием азота и углерода наблюдалось минимальное изменение массы $\Delta m = -0,2 \pm 0,1$ мг при максимальном времени воздействия 60 мин. Для покрытия 2 на участке от 0 до 30 мин Δm изменялась в $\pm 0,2$ мг. Резкое снижение массы ($\Delta m = -3,8$ мг) на участке 30–60 мин связано с износом покрытия (рис. 53б). Для покрытия 4 наблюдалось увеличение Δm на 1,0 мг на участке 0-15 мин, что, вероятно, связано с налипанием продуктов износа и абразивных частиц на поверхность образца. При 15-30 мин воздействия масса снизилась до исходных значений и на участке 30-60 мин Δm составила 0,8 мг. Оценка внешнего вида покрытий после эрозионного воздействия в течение 60 мин (рис. 53б) показала, что на поверхности покрытий 1, 2, 3 выявлялась круглая граница износа, соответствующая диаметру волновода. Отметим, что покрытие 2 изнашивалось до подложки. На поверхности покрытий 4 и 5 следы износа были менее выражены, участков, соответствующих подложке, не наблюдалось. Суммируя данные об изменении массы и внешний вид покрытий после эрозионного воздействия, можно сделать вывод, лучшей эрозионной стойкостью характеризовались покрытия 4 и 5, полученные в этилене. Максимальную эрозионную стойкость углеродсодержащих покрытий можно объяснить более высокой твердостью карбидной фазы TaC, по сравнению с фазами TaN и TaSi₂ [145,147].

По двухмерным профилям отпечатков после абразивного воздействия были определены глубины и объемы отпечатков. На рисунке 54 представлены глубина

отпечатков (а) и толщина (h) для каждого покрытия, а также зависимость объема отпечатка (V) от времени воздействия абразивных алмазных частиц.

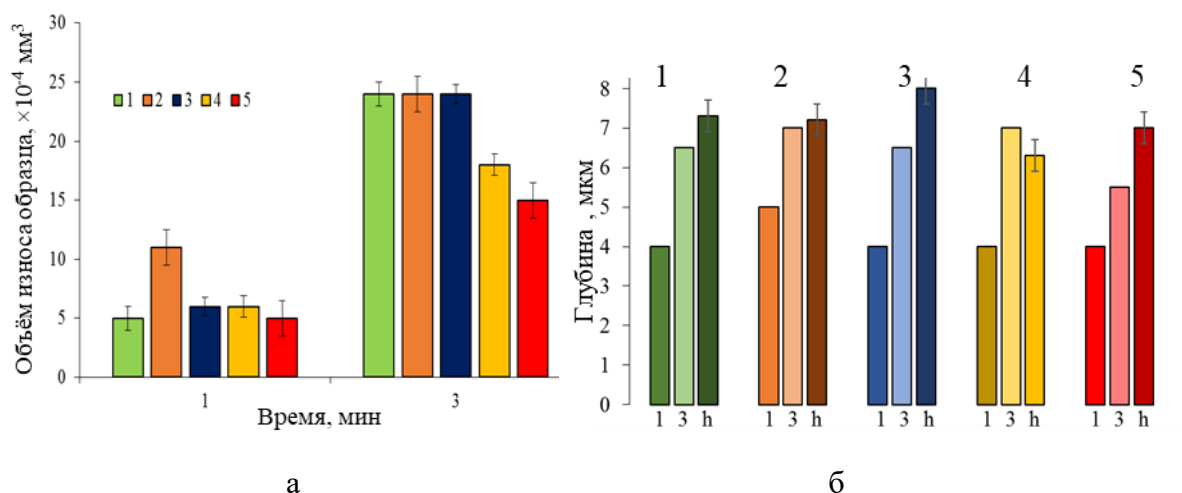


Рисунок 54 – Объем (а) и глубина отпечатка (б) после абразивного воздействия в течение 1 и 3 мин, а также толщина покрытий h (б)

Покрытия 1, 3, 4 и 5 показали близкие глубины (4-5 мкм) и объем отпечатков $V = 5-6 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ при 1 мин воздействия. Покрытие 2 характеризовалось максимальными значениями $a = 5 \text{ мкм}$ и $V = 11 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$. С увеличением времени воздействия до 3 мин покрытия 1, 2 и 3 показали максимальные значения $V = 24 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ при средних значениях глубины отпечатков (6,5-7,0 мкм). Стоит отметить, что глубина кратеров не превышала толщину покрытий. В то время как для покрытия 4 при 3 мин воздействия контртело достигло подложки $a > h$. При этом образец характеризовался более низким $V = 18 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ по сравнению с нереакционным и азотсодержащим покрытиями, что может быть связано с влиянием твердой подложки Al_2O_3 . Минимальные $a = 5,5 \text{ мкм}$ и $V = 15 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ наблюдались для покрытия 5, полученного при максимальном расходе этилена.

Таким образом, покрытие 5 с максимальной концентрацией углерода характеризовалось лучшей абразивной стойкостью, что может быть связано с положительной ролью углерода, играющего роль твердой смазки в процессе трения [148].

Результаты испытаний по определению коэффициента трения (контртело Al_2O_3) покрытий показаны на рис. 55. При использовании в качестве контртела шарика 100Cr6 поведение покрытий 1-3 было схожим. Коэффициент трения возрастал от начальных значений 0.2-0.3 до 0.9-1.1 на дистанции 10-20 м и затем стабилизировался на уровне 1,04 (покрытие 1), 0,98 (покрытие 2), 0,92 (покрытие 3) и незначительно изменялся до конца измерений при дистанции 50 м.

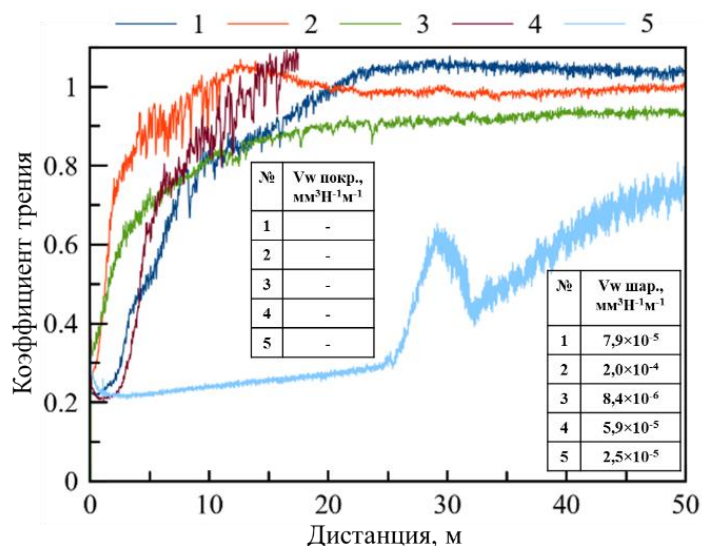


Рисунок 55 – Зависимость коэффициента трения от дистанции при испытаниях покрытий в контакте с контртелом из 100Cr6. На вставках показаны значения скорости износа покрытий и контртел

Поведение покрытия 4, полученного при $5 \text{ см}^3/\text{мин}$ C_2H_4 , в начальный момент испытания было аналогичным образцам 1-3. Однако при достижении дистанции 17,5 м машина трения автоматически остановила измерение из-за превышения допустимого коэффициента трения ($>1,1$). Эффект повышения коэффициента трения до значений близких к 1 связан, по-видимому, с натиранием относительно мягкого материала контртела (сталь 100Cr6, $H = 2,03 \text{ ГПа}$) на поверхность значительно более твердого покрытия ($H = 12\text{-}30 \text{ ГПа}$) и дальнейшим трением стали по стали, сопровождающимся адгезионным взаимодействием. Подобный процесс был детально описан в работе [149]. Образец 5 с максимальным содержанием углерода, показал самый низкий и стабильный $\mu \sim 0,3$ на дистанции до 25,7 м. Далее (25,8 - 32,4 м) следовал скачок на 0,65 и дальнейший рост μ от 0,39 до 0,76 на дистанции от 32,4 до 50 м. Отличное от других покрытий поведение покрытия 5 на малой дистанции можно связать с положительной ролью свободного углерода, который в ряде случаев может выделяться при пересыщении кристаллической карбидной фазы и играть при трении роль твердой смазки.

Согласно трехмерным изображениям зон трибоконтакта, ни в одном из покрытий не было видно следов износа поверхности, однако присутствовали навалы из продуктов износа. Данные результаты подтверждают предположение о том, что при испытаниях происходит преимущественно износ и налипание на поверхность покрытия материала стального шарика. Важно отметить, что покрытия 1, 2 и 4 имели выраженные участки

скопления продуктов износа, сконцентрированные в локальных зонах и имеющих высоту 3-5 мкм. В случае покрытий 3 и 5 с максимальной концентрацией азота и углерода, продукты износа были более равномерно распределены в зоне трибоконтакта и имели высоту 2-3 мкм. Приведенный износ (V_w) стального шарика при испытании покрытия 1 составила $7,9 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$ (рис. 61а, вставка). Максимальный ($2,0 \times 10^{-4} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$) и минимальный ($8,4 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$) приведенный износ шарика наблюдались для азотсодержащих покрытий 2 и 3 соответственно. Увеличение содержания углерода в покрытии привело к снижению V_w с $5,9 \times 10^{-5}$ (покрытие 4) до $2,5 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$ (покрытие 5). Можно сделать вывод, что переход к реакционному распылению приводит к снижению скорости износа покрытий, что совпадает с результатами других работ [150].

Также было исследовано поведение покрытий в процессе трения-скольжения при плавно возрастающей от 23 до 500°C температуре (рис. 56).

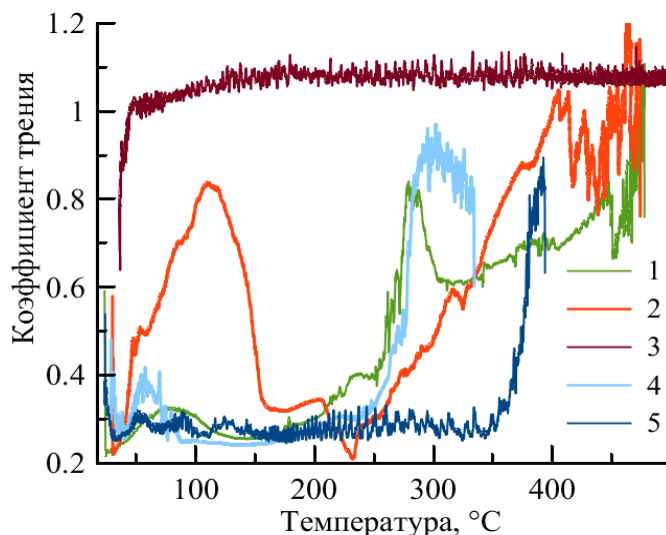


Рисунок 56 – Зависимость коэффициента трения покрытий 1-5 от температуры

Покрытие 1 показало стабильный коэффициент трения $\mu \sim 0,3$ до температуры 225°C. Выше данной температуры значение μ возросло до $>0,8$, что свидетельствует об износе покрытия. Для покрытия 2 при увеличении температуры с 25 до 110°C наблюдался скачок μ от 0,2 до 0,82, что может быть связано с наработкой продуктов износа в процессе трения. Дальнейшее снижение μ до 0,3 связано с удалением продуктов износа из зоны трибологического контакта. После стабильного участка 150-210°C μ плавно возрастал и при температуре 400°C достиг значений $>0,8$. Покрытие 3 при нагреве с 25 до 50°C показало резкий рост μ до ~ 1 .

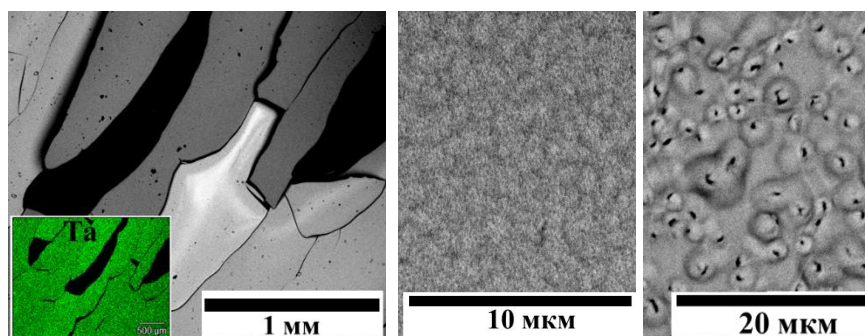
Эффект повышения коэффициента трения до значений, близких к 1, может быть связан с выходом на подложку и адгезионным взаимодействием материала шарика (Al_2O_3)

и подложки из Al_2O_3 . Подобный эффект был детально описан в работе [149] на примере трибологического контакта в системе «стальное контртело - стальная подложка». Образец 4 характеризовался стабильным $\mu \sim 0,3$ до температуры 250°C . На участке $250\text{--}350^\circ\text{C}$ наблюдался рост μ до значений $0,9\text{--}1,0$. Наилучший результат продемонстрировало покрытие 5 с максимальной концентрацией углерода: μ сохранялся на уровне $0,25$ до температуры 350°C . Согласно литературным данным, покрытие Ta-Si-C-N характеризуется высоким коэффициентом трения $0,6$ при температурах $300\text{--}400^\circ\text{C}$ [26]. Отметим, что значения $\mu = 0,25$ для лучшего покрытия 5 в ~ 2 раза меньше значений, полученных ранее для покрытия Ta-Si-C-N ($\mu = 0,6$).

Таким образом, минимальным коэффициентом трения $0,25$ и максимальной рабочей температурой 350°C обладало покрытие, полученное при расходе C_2H_4 $10\text{ см}^3/\text{мин}$. Эффект снижения коэффициента трения при увеличении концентрации углерода в покрытии может быть связан с положительной ролью свободного углерода, который в ряде случаев может выделяться при пересыщении кристаллической карбидной фазы и играть при трении роль твёрдой смазки [29]. Также нельзя исключать влияние карбидной фазы MeC , обладающей более низким коэффициентом трения по сравнению с нитридной фазой MeN [30].

Лучшее с точки зрения износостойкости в условиях трения скольжения, эрозионного и абразивного износа покрытие 5 было нанесено на клиновые задвижки и испытано в предприятии ООО «Предприятие «Сенсор». Установлено, что осаждение разработанного покрытия привело к повышению ресурса работы детали на 25% . Получен акт производственных стендовых испытаний, подтверждающий перспективность ионно-плазменных покрытий Ta-Zr-Si-B-C (Приложение Д).

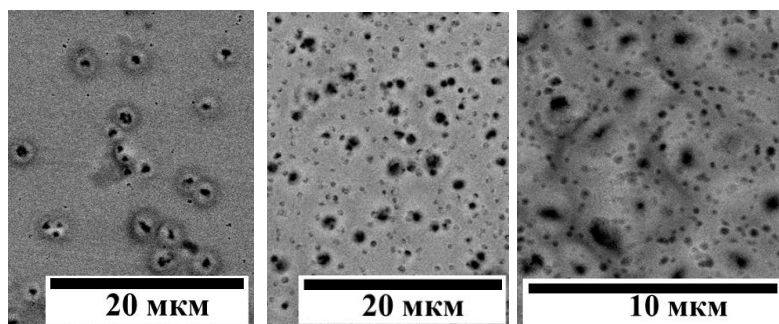
РЭМ-изображения поверхности покрытий, подвергнутых отжигу при 1000°C , представлены на рис. 57. На поверхности покрытия 1, полученного в Ag, наблюдалось образование трещин, сколов и пор с максимальным размером 25 мкм . Однако при увеличении $\times 2000$ видно, что локально структура равномерная без видимых дефектов.



а

б

в



г

д

е

Рисунок 57 – РЭМ-изображения поверхности покрытий 1 (а, б), 2 (в), 3 (г), 4 (д) и 5 (е) после отжига на воздухе при температуре 1000°C. На вставке (а) показана карта ЭДС сигнала Ta для покрытия 1.

Для покрытия 2 наблюдалось большая концентрация пузырьков, образование которых может быть объяснено разницей коэффициентов теплового расширения между покрытием и подложкой. В результате развиваются растягивающие напряжения по периметру дефекта, что приводит к разрушению покрытия. Также образование полостей или пор может быть связано с выделением N_2 при высоких температурах [117]. Пузырьки занимали около 85% от всей поверхности покрытия 2. При увеличении расхода N_2 до 10 $см^3/мин$ наблюдалось снижение количества пузырьков, общая площадь дефектов составила ~10% от общей площади покрытия 3. Образцы 4 и 5 показали одинаковую дефектную структуру: наблюдались поры размером ~0,1-2 мкм, площадь которых составила ~75% от всей поверхности покрытий 4 и 5. Возникновение пор обусловлено накоплением газа (CO_x) в покрытии, который образует пузырь. При достижении определенного давления газа пузырь лопается и на поверхности образуются поры [152].

РЭМ-изображения поперечных изломов покрытий Ta-Zr-Si-B-C-N представлены на рис. 58. Покрытие 1 в процессе отжига при 1000 °C отслоилось (рис.58а), что может быть связано с возникновением дополнительных напряжений в результате проникновения кислорода по границам колонн вглубь покрытия.

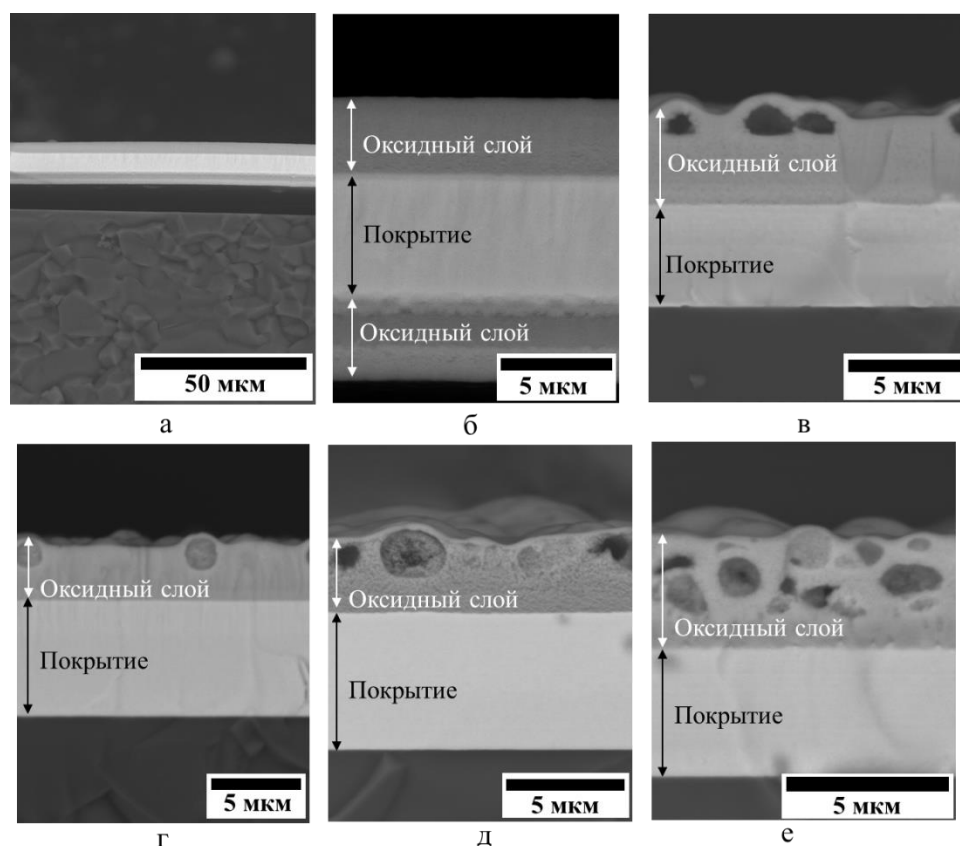


Рисунок 58 – РЭМ-изображения поперечных изломов покрытий 1 (а, б), 2 (в), 3 (г), 4 (д) и 5 (е) после отжига на воздухе с максимальной температурой 1000°C.

В результате отслоение оксидный слой сформировался с обеих сторон покрытия. Максимальная толщина слоя SiO_x составила 3,5 мкм. РЭМ-изображения поперечного излома покрытия 2 показали, что на его поверхности образовался пористый оксидный слой толщиной 4,4 мкм. При увеличении содержания азота толщина оксидного слоя уменьшилась на 23%. Покрытие 4 показало толщину оксидного слоя 3,6 мкм. Образовавшийся SiO_x слой имел рыхлую структуру с размером пор до ~2,6 мкм. Оксидный слой образца 5 толщиной 3,8 мкм также имел пористую структуру.

Таким образом, поведение покрытия 1 при окислении было лучше, чем у других покрытий, поскольку сформированный оксидный слой был плотным и не содержал ни пор, ни пузырей. Сублимация оксида бора является известной проблемой для тугоплавких боридов [153], поэтому отсутствие газовой пористости в покрытиях Ta-Zr-Si-B примечательно. Несмотря на предотвращение расслоения и улучшение механических и трибологических характеристик, реактивное напыление явно привело к выраженному порообразованию в сформированном оксидном слое при отжиге. Поры образовались в результате окисления азот- и углеродсодержащих фаз до газообразных оксидов. Вздутия оксидного слоя следует избегать, чтобы получить покрытия с максимально возможной

стойкостью к окислению. Наилучшее соотношение трибологических характеристик и пористости оксидного слоя было достигнуто для покрытия 4. Это покрытие характеризовалось наименьшей скоростью изнашивания и склонностью к порообразованию при окислении среди исследованных реактивно-осаждаемых покрытий. Дальнейшее улучшение может быть достигнуто за счет нанесения функционально-градиентных покрытий с нижним слоем, полученным реактивным напылением, и верхним слоем, нанесенным в Ar [120].

Кроме того, также был проведен кратковременный отжиг на воздухе при 1200 °С в течение 10 мин для оценки максимальной рабочей температуры (рис. 59). Было установлено, что нерреакционное покрытие 1 полностью окисляется в этих условиях. Толщина оксидного слоя для азотсодержащих покрытий 2 и 3 составляла около 8 мкм (табл. 12). Из данных РЭМ-ЭДС видно, что на поверхности покрытия формируется верхний слой, состоящий в основном из оксидов кремния и тантала. Под оксидной пленкой находится бескислородный слой, содержащий все основные элементы покрытия, не подвергшийся заметной рекристаллизации. На поверхности покрытия 5 с максимальным содержанием углерода сформировался оксидный слой толщиной 6,9 мкм. Наименьшая толщина оксида 3,6 мкм и максимальная толщина не окисленного слоя 6,2 мкм наблюдались для покрытия 4 (рис. 64), что соответствует результатам при 1000°С.

Для более детального понимания процесса окисления для покрытий Ta-Zr-Si-B-C-N, отожженных при 1200 °С в течение 10 мин, были проведены исследования методом РФА (рисунок 60). После отжига при 1200 °С для реакционных покрытий обнаруживался сигнал от подложки Al_2O_3 . Были найдены пики, соответствующие гексагональной фазе h-TaSi₂. Наиболее характерные пики h-TaSi₂ (111) и (200) наблюдались в положениях $2\theta = 40,1$ и $43,7^\circ$. Интенсивные пики в положениях $2\theta = 23,0, 28,3, 36,7$ и $47,0^\circ$ соответствуют фазе Ta₂O₅, образовавшейся в процессе окисления реакционных покрытий. В случае азотсодержащих покрытий 2 и 3 найдены пики кубической фазы c-TaN, наиболее характерный пик наблюдается при $2\theta = 41,7^\circ$ (рис.60б). Для покрытий, осажденных в среде C₂H₄, на дифрактограммах регистрировались пики, связанные с отражениями от плоскостей (111) и (200) ГЦК-фазы TaC. Положение максимума пика, расположенного при $2\theta=34,8^\circ$, было близко к положению наиболее интенсивного пика фазы c-TaC (рис.64б). Размер кристаллитов фазы h-TaSi₂, определенный по уширению пика (111), для всех покрытий находился в пределах 6-10 нм. Данные РФА подтверждают, что реакционные покрытия достаточно стабильны и обладают хорошей жаростойкостью при температуре 1200 °С.

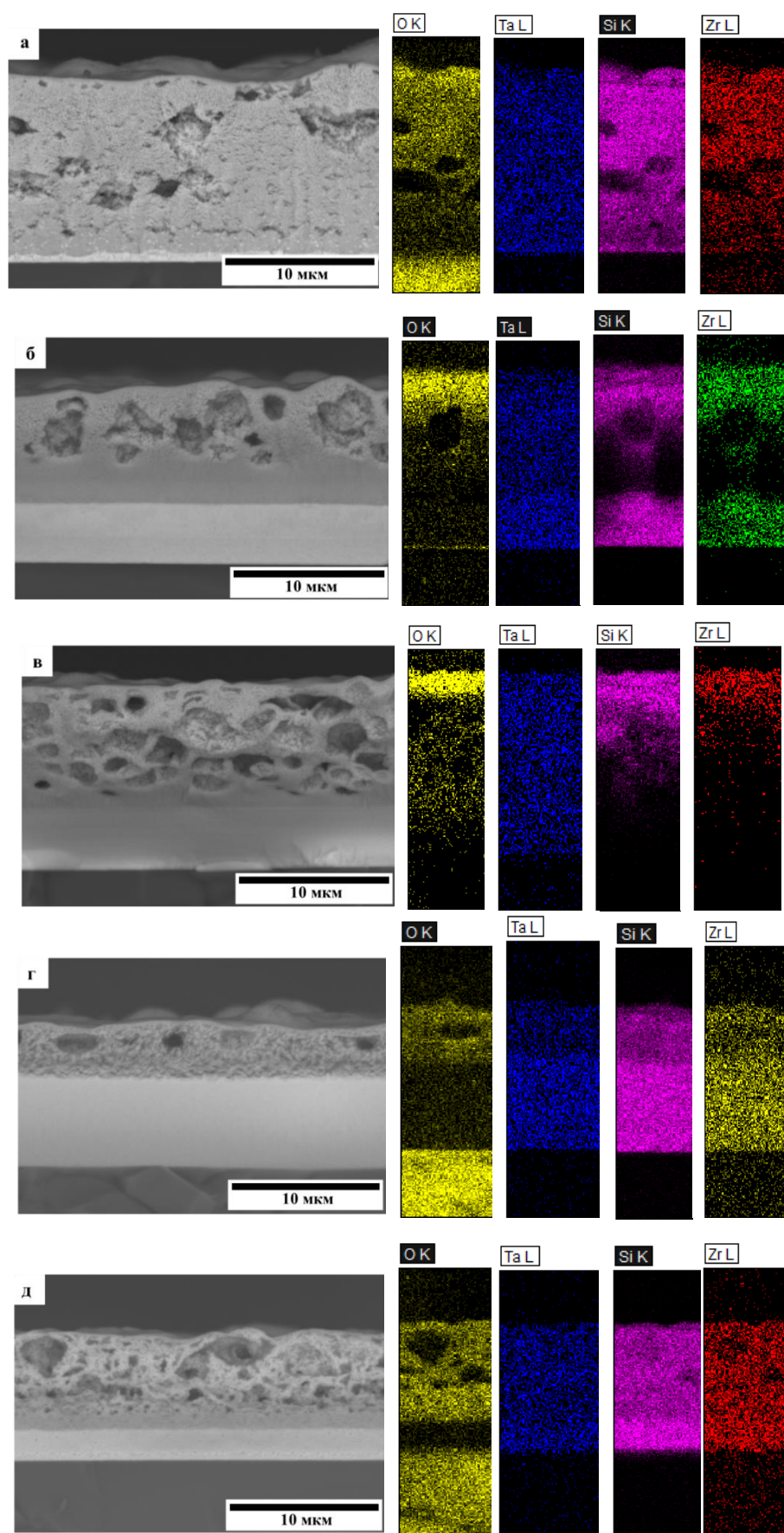


Рисунок 59 – Данные РЭМ и ЭДС для покрытий после кратковременных отжигов при 1200 °С: 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г), 5 (д)

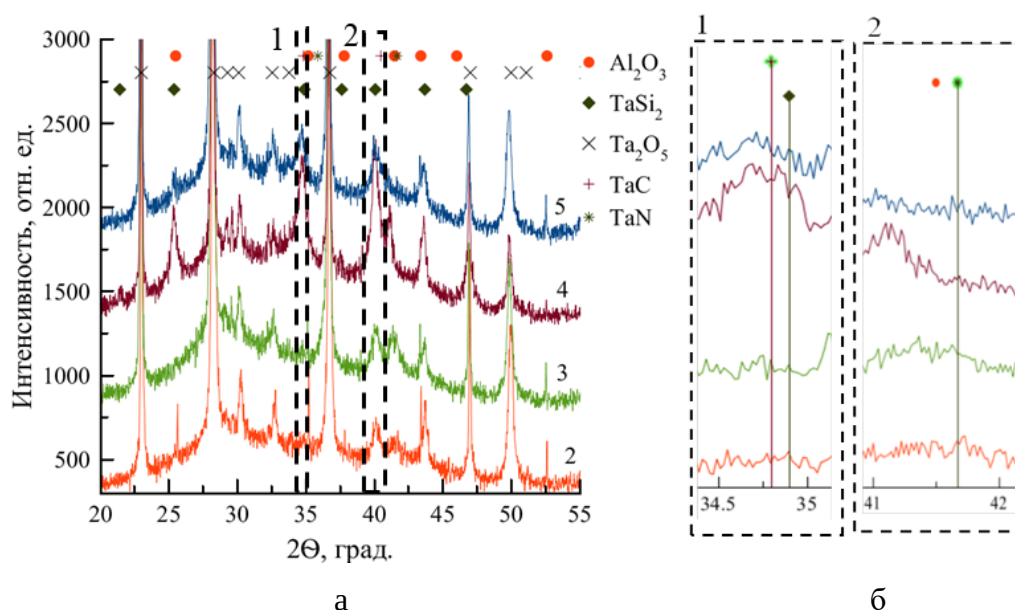


Рисунок 60 – Рентгенограммы после кратковременных отжигов реакционных покрытий при 1200 °С: обзорная съёмка (а), увеличенный фрагмент (б)

5.2 Термическая стабильность и структурно-фазовые превращения в покрытиях Ta-Zr-Si-B-N и Ta-Zr-Si-B-C

Покрyтия Ta-Zr-Si-B-N и Ta-Zr-Si-B-C, характеризующиеся оптимальным комплексом свойств, были исследованы с точки зрения термической стабильности и структурно-фазовых превращений при нагреве в колонне ПЭМ до температур 200-1000°С. Результаты исследований показали, что нагрев и выдержки при 200-800 °С не приводили к изменению структурно-фазового состояния покрытия Ta-Zr-Si-B-N (рис. 61).

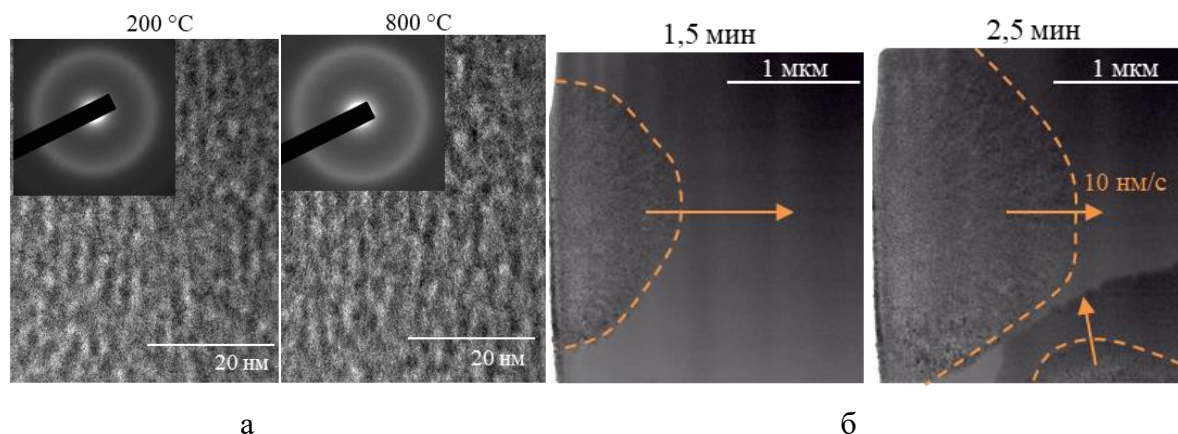


Рисунок 61 – Электронограммы и светлопольные изображения структуры для покрытия Ta-Zr-Si-B-N при температурах 200-800°С (а) и светлопольные изображения, полученные при 1000°С при разных временных экспозициях (б)

Во всех случаях на электронограммах присутствовали широкие пики, типичные для аморфных материалов. Межплоскостное расстояние составляло 0,226 нм, что аналогично исходному состоянию покрытия. Аморфное состояние покрытий подтверждают и светлопольные изображения структуры. Нагрев до 1000°C сопровождался кристаллизацией покрытия. На малом увеличении ПЭМ было заметно формирование и движение фронта кристаллизации (рис. 61б). Скорость фронта кристаллизации составляла 10 нм/с. Процесс кристаллизации и роста зерна хорошо описывают электронограммы, снятые с шагом 2,5 мин при 1000 °C (рис. 62).

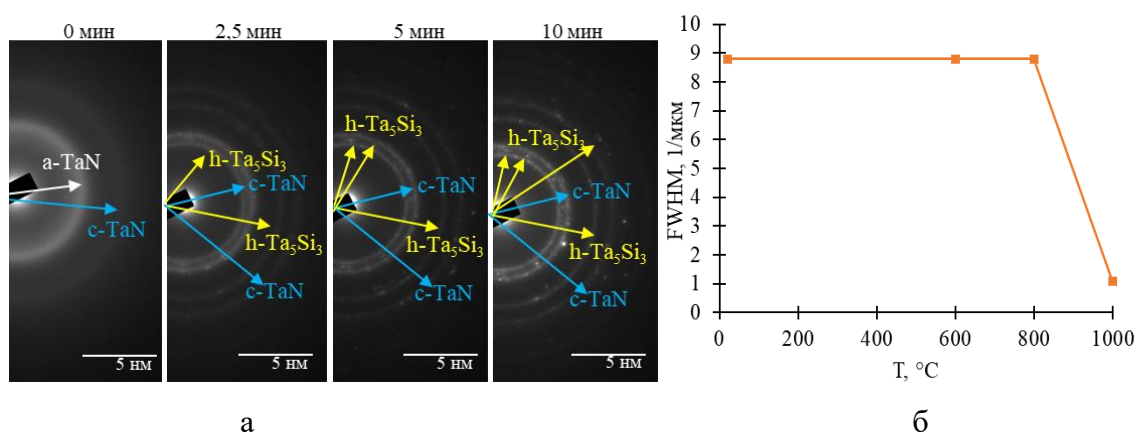


Рисунок 62 – Электронограммы, записанные в процессе выдержки при температуре 1000°C (а) и параметр FWHM (б) для покрытия Ta-Zr-Si-B-N

В начальный момент времени формируются мелкие кристаллиты, дающие рефлексы в виде сплошных колец, порядок которых соответствует ГЦК-структуре. Далее при увеличении выдержки появляются точечные рефлексы, от отдельных зёрен большего размера. Количество рефлексов возрастает со временем. То есть при наблюдении в режиме in-situ на ПЭМ чётко прослеживаются процессы начала кристаллизации и роста кристаллитов. Межплоскостные расстояния, оцененные по узким отражениям, составили 0,245, 0,214, 0,166 и 0,154 нм, что соответствует гексагональной фазе h-Ta₅Si₃, и d/n = 0,234 и 0,131 нм, которые можно отнести к фазе c-TaN.

Для лучшего понимания процессов структурно-фазовых превращений в покрытии Ta-Zr-Si-B-N был проведен анализ электронограмм с помощью программного обеспечения Olympus Radius с вычислением параметра FWHM (full width at half maximum, полная ширина на уровне половины высоты) (рис. 62,б). Для азотсодержащего покрытия Ta-Zr-Si-B-N в диапазоне 20-800°C изменения FWHM не наблюдалось: структура

оставалась аморфной вплоть до 800°C. При 1000 °C резкое уменьшение параметра FWHM говорит о кристаллизации покрытия и росте кристаллитов.

На рисунке 63 представлены светлопольные изображения структуры покрытия Ta-Zr-Si-B-N, полученные при разном увеличении после 10 мин выдержки при 1000 °C. Видно, что на поверхности покрытия присутствуют скопления зерен (темные участки на ПЭМ-изображениях). Согласно электронограмме, снятой с области кристаллизации покрытия, выявлялись линии, соответствующие фазам h-Ta₅Si₃ и c-TaN. Значение $d/n = 0,1406$ нм можно отнести к платине. Важно отметить, что Pt применялась в процессе пробподготовки. Платина диффундировала в покрытие в результате его кристаллизации в процессе выдержки при температуре 1000°C. Аморфная структура с отсутствием границ зерен препятствовала диффузии платины до 1000°C.

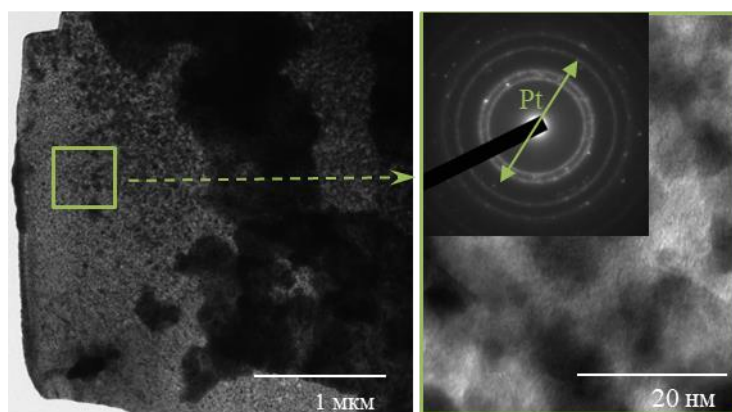


Рисунок 63 – Светлопольные изображения структуры и электронограммы покрытия Ta-Zr-Si-B-N, полученные после 10 мин выдержки при 1000 °C в колонне ПЭМ, показывающие стабилизацию процесса кристаллизации

Электронограммы покрытия Ta-Zr-Si-B-C, полученные при нагреве в колонне просвечивающего электронного микроскопа с температуры 20 до 1000°C, представлены на рисунке 64. Аморфная структура покрытия сохранялась вплоть до 400°C. При 600°C на электронограммах наблюдались отражения от кристаллической фазы с межплоскостным расстоянием 0,229 и 0,155 нм, что близко к значениям $d/n = 0,225$ и 0,152 нм для гексагональной фазы h-TaSi₂. Также наблюдалось отражение с $d/n = 0,132$ нм, соответствующее кубической фазе c-TaC.

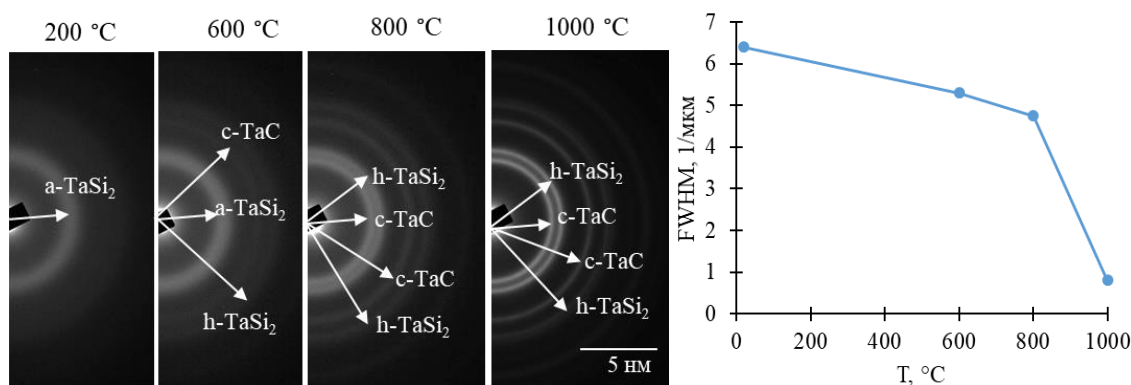


Рисунок 64 – Электронограммы покрытия Ta-Zr-Si-B-C, записанные в процессе выдержки при температурах 200-1000°C в колонне ПЭМ

Таким образом, покрытие Ta-Zr-Si-B-C начало кристаллизоваться при температуре 600°C, что ниже температуры начала кристаллизации покрытий Ta-Zr-Si-B-N, составляющей 1000°C. Увеличение температуры до 1000°C приводило к сужению рефлексов и образованию более выраженной кристаллической структуры. Дифракционная картина соответствовала кубической фазе c-TaC и для гексагональной фазе h-TaSi₂.

Для более детального исследования изменения структуры покрытия 4 при нагреве по отражению фазы TaSi₂ (111) был определен параметр FWHM (рис. 64б). Видно, что параметр FWHM для углеродсодержащего образца линейно снижался на участке 20-800 °C, что связано с сужением кольца в результате упорядочения структуры (рис. 64а). Резкое снижение параметра в диапазоне 800-1000°C, свидетельствует о выраженной кристаллизации покрытия.

На следующей стадии исследований были проведены вакуумные отжики в печи марки Термионик Т1 при температурах 600, 800 и 1000°C и выдержке 30 мин, что близко к режимам нагрева в колонне ПЭМ. После вакуумных отжигов покрытия были исследованы методом РФА. Рентгенограммы покрытий в исходном состоянии и после вакуумных отжигов представлены на рисунке 65. При повышении температуры от 20 до 800°C видимых изменений во внешнем виде рентгенограмм для покрытия Ta-Zr-Si-B-N не выявлялось. При 1000°C наблюдалась кристаллизация покрытия с образованием фаз h-Ta₅Si₃ и c-TaN. При этом размер кристаллитов h-Ta₅Si, определенный по самой интенсивной линии, составлял ~10 нм. На рентгенограмме исходного покрытия Ta-Zr-Si-B-C наблюдалось три уширенных пика, близких к положению линий фаз h-TaSi₂ и c-TaC.

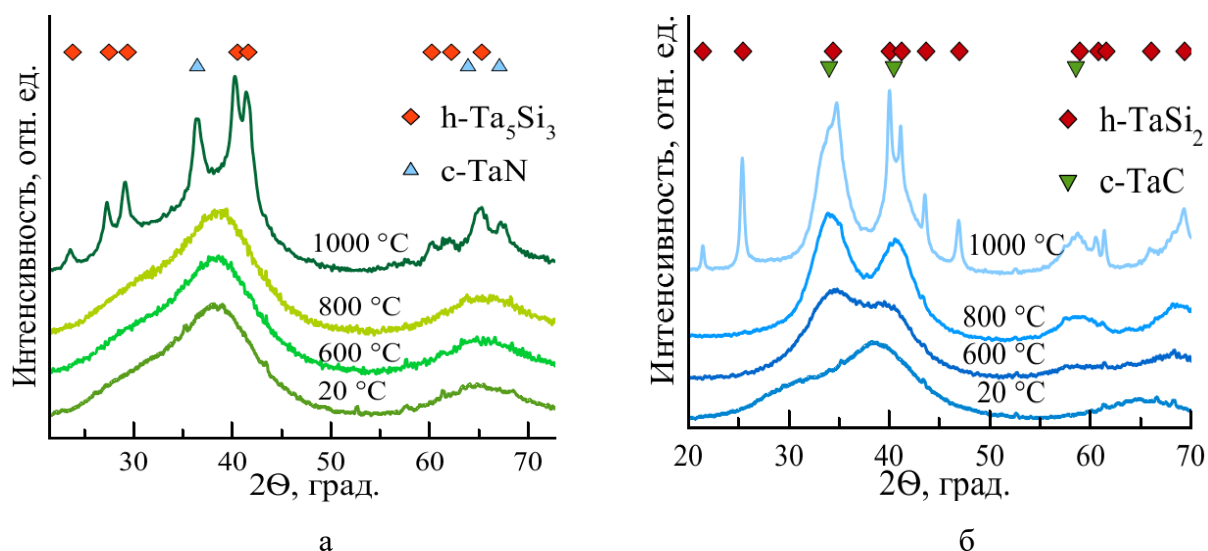


Рисунок 65 – Рентгенограммы покрытий Ta-Zr-Si-B-N (а) и Ta-Zr-Si-B-C (б), в исходном состоянии и после отжига в вакууме при температурах 600, 800 и 1000 °С

Увеличение температуры до 600 и 800 °С приводило к росту интенсивности и разделению пиков в диапазоне углов $2\Theta = 20\text{--}50$ и $55\text{--}75^\circ$, что, вероятно, свидетельствует об изменении структурно-фазового состояния покрытия. При 1000 °С на рентгенограмме выявлялись четкие отражения от гексагональной фазы h-TaSi₂ и кубической фазы c-TaC. Размер кристаллитов фазы h-TaSi₂, определенный с использованием формулы Дебая-Шеррера по самой интенсивной линии, составлял ~20 нм.

Важно отметить, что данные ПЭМ и РФА хорошо коррелируют друг с другом. Кристаллизация покрытия Ta-Zr-Si-B-C наблюдается при температуре 600 °С, тогда, как покрытие Ta-Zr-Si-B-N обладает более высокой термической стабильностью – кристаллизация происходит только при 1000 °С.

Для покрытий Ta-Zr-Si-B-N и данные, отожженных в вакууме при 20–1000 °С были проведены исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. РФЭС-спектры Ta4f, Si2p и N1s для покрытия Ta-Zr-Si-B-N в исходном состоянии и после отжига в вакууме при температурах 600, 800 и 1000 °С представлены на рисунке 66. Согласно спектрам Ta4f и Si2p при нагреве покрытия Ta-Zr-Si-B-N с 20 до 1000 °С наблюдается смещение положения пиков Ta-Si в сторону меньшей энергии связи, что связано с увеличением доли тантала в Ta-Si и свидетельствует об образовании фазы Ta₅Si₃. На спектрах Si2p видно, что повышение с 20 до 800 °С сопровождается снижением интенсивности пиков Si-Si и Si-N.

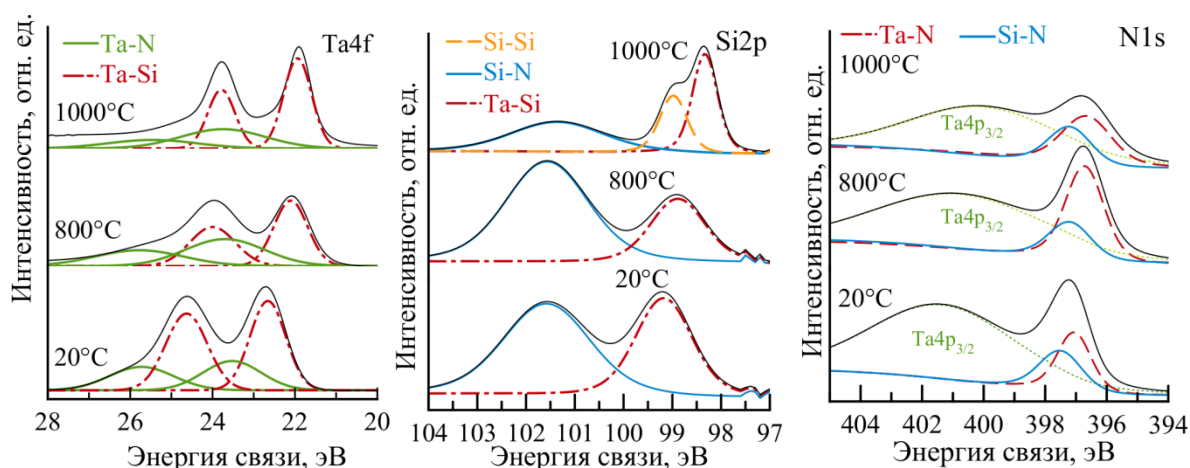


Рисунок 66 – РФЭС спектры Ta4f, Si2p и N1s для покрытия Ta-Zr-Si-B-N в исходном состоянии и после отжига в вакууме при температурах 600, 800 и 1000 °C

Причем максимальное положение пика Si-Si смещается в сторону меньшей энергии связи, что свидетельствует о преобразовании структуры покрытия и выделению пика Ta-Si при 98,3 эВ. При 1000°C самый интенсивный пик соответствовал связи Ta-Si. При этом интенсивность Si-Si не изменилась при увеличении температуры с 800 до 1000°C, а интенсивность пика Si-N снизилась. Данный эффект связан с перераспределением атомов кремния из Si-N в Ta-N при увеличении температуры. Внешний вид спектров N1s практически не изменялся с ростом температуры.

В случае покрытия 2 положения линий Ta-Si и Ta-C на спектрах Ta4f практически не изменялись с ростом температуры от 20 до 1000°C (рисунок 67).

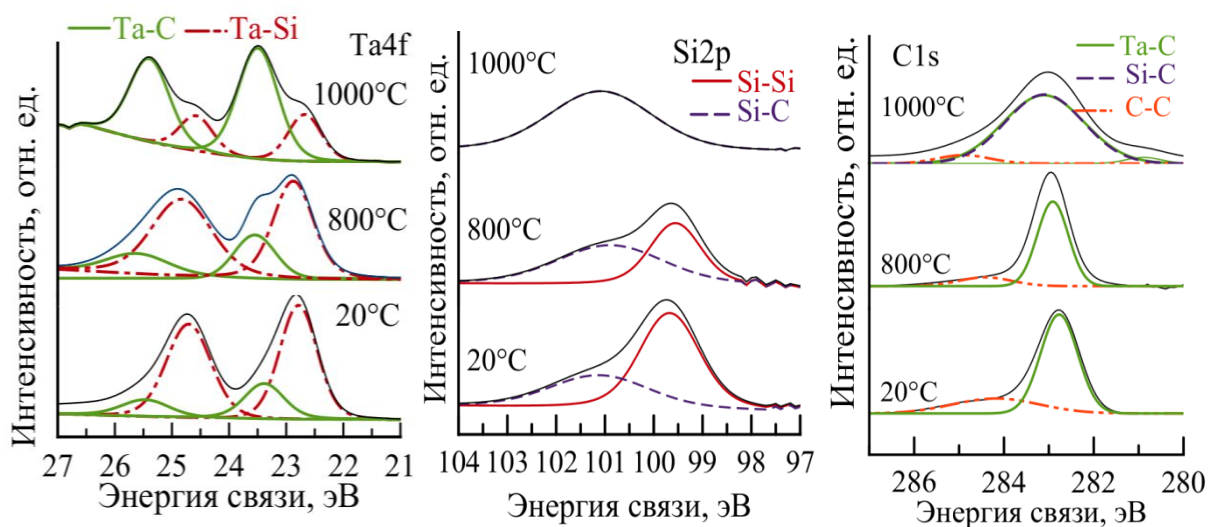


Рисунок 67 – РФЭС спектры Ta4f, Si2p и C1s для покрытия Ta-Zr-Si-B-C в исходном состоянии и после отжига в вакууме при температурах 600, 800 и 1000 °C

Однако наблюдалось изменение преобладающей связи Ta-Si в исходном состоянии на Ta-C при температуре до 1000°C. На РФЭС спектрах Si2p углеродсодержащего покрытия Ta-Zr-Si-B-C видно, что увеличение температуры с 20 до 800°C не приводит к изменениям: в покрытии наблюдаются связи Si-C и Si-Si в положениях, аналогичным исходному состоянию. Нагрев до 1000°C привел к изменению спектра Si2p: наблюдался широкий пик в положении 101,4 эВ, соответствующий связи Si-C. Можно предположить, при увеличении температуры с 800 до 1000°C весь кремний ушел на образование связей Si-C, о чем также свидетельствует рост интенсивности пика Si-C при энергии 283,4 эВ на спектре C1s.

Таким образом, рост температуры привел к кристаллизации покрытия при температуре 1000°C, причем преобладающей фазой в покрытии оставалась гексагональная фаза h-TaSi₆. В случае образца Ta-Zr-Si-B-C, увеличение температуры приводит к упорядочению структуры TaSi₂ и изменению преобладающих связей с Ta-Si на Ta-C при температуре 1000°C, что хорошо согласуется с данными ПЭМ и РФА и говорит о выделении кристаллических фаз h-TaSi₂ и c-TaC.

Также было проведено исследование зависимости механических свойств покрытий Ta-Zr-Si-B-N и Ta-Zr-Si-B-C от температуры (таблица 13).

Таблица 13 – Механические характеристики и внутренние напряжения покрытий в зависимости от температуры

T, °C	Покрытие Ta-Zr-Si-B-N						Покрытие Ta-Zr-Si-B-C					
	H, ГПа	E, ГПа	W, %	σ, ГПа	H/E	H ³ /E ² , ГПа	H, ГПа	E, ГПа	W, %	σ, ГПа	H/E	H ³ /E ² , ГПа
200	24	241	75	1,26	0,099	0,238	27	277	80	0,69	0,097	0,256
400	25	245	78	1,37	0,102	0,260	23	250	70	0,66	0,092	0,195
600	25	252	74	1,27	0,099	0,246	24	281	72	0,57	0,085	0,175
800	25	259	72	1,21	0,096	0,233	21	273	67	0	0,077	0,124
1000	27	275	77	0	0,098	0,260	16	239	53	0	0,067	0,072

В случае образца Ta-Zr-Si-B-N увеличение температуры до 1000°C сопровождалось ростом модуля упругости, упругого восстановления и сопротивления пластической деформации. При нагреве покрытия Ta-Zr-Si-B-N до 200°C твёрдость несколько увеличивалась, в интервале 200-800°C значения стабилизировались на уровне ~25 ГПа, и далее при повышении температуры до 1000°C, наблюдался рост H до 27 ГПа (рисунок

68а). Важно отметить, что внутренние напряжения в случае покрытия Ta-Zr-Si-B-N незначительно изменялись до температуры 800°C, при 1000°C наблюдалась их полная релаксация. Стабилизация значений твёрдости в пределах 24–25 ГПа при 200–800°C объясняется минимальным изменением уровня внутренних напряжений.

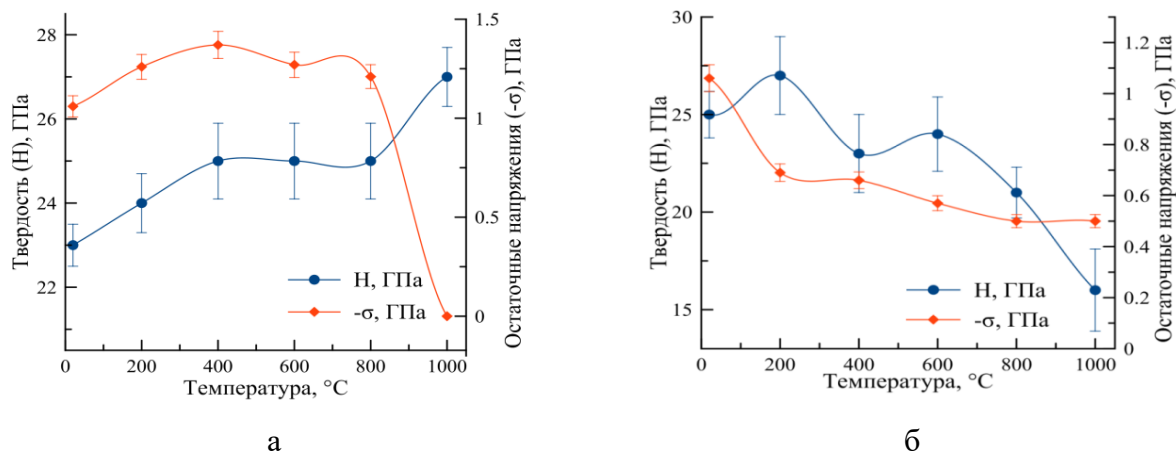


Рисунок 68 – Температурная зависимость твердости и величины внутренних напряжений для покрытий 2 (а) и 4 (б)

Резкий скачок твердости при 1000°C, не может быть объяснён высокими внутренними напряжениями, т.к. $\sigma = 0$ ГПа при этой температуре, и вероятнее всего, связан с началом процесса кристаллизации и выделением гексагональных фаз h-Ta₅Si₃ и c-TaN.

В случае покрытия Ta-Zr-Si-B-C увеличение температуры от 20 до 1000°C приводило к снижению твердости на 36%, модуля упругости на 8%, упругого восстановления на 25% и параметров H/E и H³/E² на 30 и 70% соответственно (табл. 15). Рост температуры также сопровождался релаксацией напряжений, при 800 и 1000°C уровень напряжений был близок к 0 ГПа. Для покрытия 4 наблюдалась чёткая корреляция между снижением уровня остаточных напряжений и падением H при повышении температуры. Процессы упорядочения структуры и кристаллизации, происходящие при температурах 600-1000°C в покрытии Ta-Zr-Si-B-C, по-видимому, отрицательно влияют на уровень механических свойств.

Таким образом, основным критерием изменения механических характеристик в зависимости от температуры для образца Ta-Zr-Si-B-C является релаксация напряжений, в то время как для покрытия Ta-Zr-Si-B-N преобладало влияние кристаллизации.

Покрытие Ta-Zr-Si-B-N, осажденное в 100%N₂, обладало оптической прозрачностью. Коэффициент оптического пропускания покрытия Ta-Zr-Si-B-N, на

подложку из стекла, при углах падения $10\text{--}50^\circ$ показан на рисунке 69а. На участке 500–1300 нм наблюдалось скачкообразное поведение кривых K_T , связанное с интерференцией покрытия [138]. Коэффициент пропускания при длине волны 589 нм, соответствующей желтой спектральной линии натрия, составлял 83%. Максимальные значения $K_T = 92\%$ наблюдались в инфракрасной области при длине волны 2000 нм. Согласно литературным данным, коэффициент пропускания покрытий Al-Si-N не превышает 80% в видимом диапазоне спектра [31].

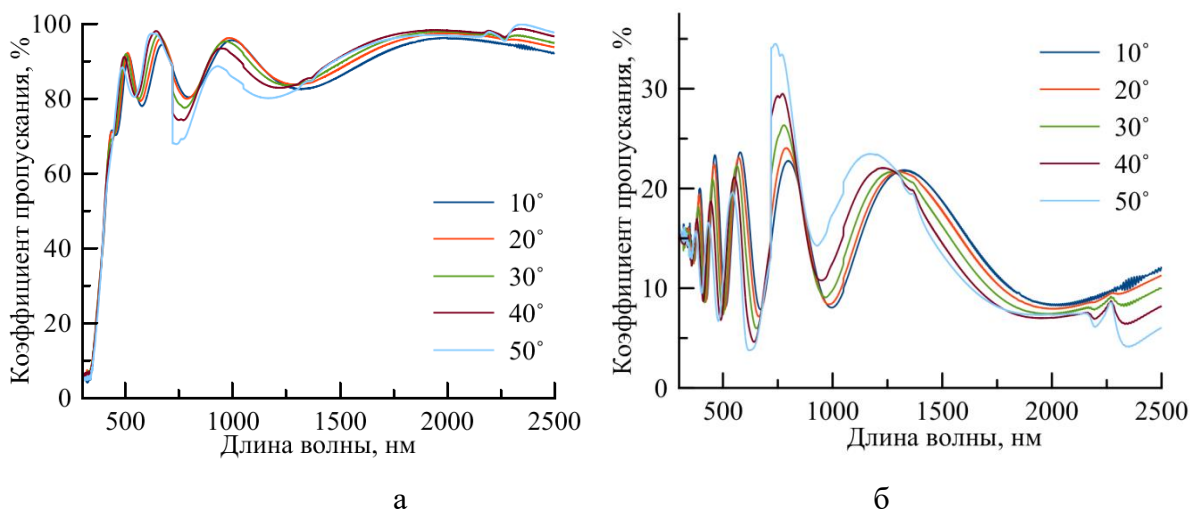


Рисунок 69 – Коэффициенты пропускания (а) и отражения (б) покрытия 2N при углах падения света $0\text{--}50^\circ$

Стоит отметить, что коэффициент пропускания 83% для покрытия Ta-Zr-Si-B-N (2N) сопоставим со значением $K_T = 85\%$ для оксинитридных покрытий $Zr_{1-y}Si_y(N,O)$ [154]. Коэффициент отражения при длине волны 589 нм составлял 21% (рисунок 69б). Увеличение угла наклона с 10 до 50° привело к постепенному снижению R до 13%. Противоположный эффект наблюдался в ИК-диапазоне на участке 730–1200 нм. Минимальное значение $R = 22\%$ было зарегистрировано при угле падения 10° , а максимальное $R = 35\%$ при 50° . Причем максимальное положение пика смещалось в сторону меньшей длины волны. Интерференционный характер кривой отражения позволил рассчитать показатель преломления для покрытия 3 (рис. 70). По мере увеличения длины волны от 400 до 590 нм показатель преломления постепенно уменьшался с 2,4 до 1,9, что свидетельствует о достаточно высоком поглощении в видимом диапазоне за счет свободных электронов.

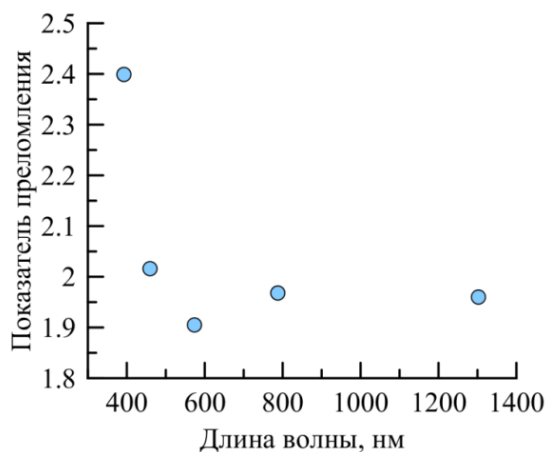


Рисунок 70 – Зависимость показателя преломления от длины волны для покрытия 2N

В ИК-диапазоне спектра показатель преломления был постоянен и составил 2,0. Отметим, что показатель преломления покрытий Ta-Zr-O равен 2,1 в видимом диапазоне [155], что близко к данным, полученным в настоящем исследовании для покрытия Ta-Zr-Si-B-N (3).

5.3 Выводы по о покрытиям в системе Ta-Zr-Si-B-C-N

Нереакционное покрытие Ta-Zr-Si-B характеризовалось столбчатой структурой с размером кристаллитов гексагональной фазы h-TaSi₂ размером 11 нм. При введении в рабочую среду N₂ и C₂H₄, наблюдалось изменение столбчатой структуры на равноосную с размером зерна h-TaSi₂ порядка 3-6 нм. Уменьшение размеров кристаллитов и аморфизация покрытий, нанесенных в реакционной атмосфере, связаны с образованием новых химических связей, соответствующих фазам TaN и TaC, которые, по-видимому, прерывают рост кристаллитов фазы h-TaSi₂.

Реактивное распыление способствует устранению нежелательных столбчатых зёрен в структуре покрытий, что положительно сказывается на механических свойствах. Покрытия, полученные при 10 см³/мин N₂ и C₂H₄, обладали высокой твердостью на уровне 29 и 28 ГПа соответственно. Испытания на трение скольжение при температуре 25°C показали, что введение 5 см³/мин N₂ и C₂H₄ в газовую среду привели к росту износостойкости покрытий Ta-Zr-Si-B в 13-15 раз. При высокотемпературной трибологии наилучший результат продемонстрировало покрытие, содержащее максимальное количество углерода: его коэффициент трения сохранялся на уровне 0,25 до температуры 350°C. Данное покрытие также характеризовалось лучшей стойкостью к абразивному и эрозионному воздействию, что связано с высокой твердостью покрытия и положительной

ролью углерода, который играет роль твёрдой смазки при трении. Установлено, что осаждение разработанного покрытия Ta-Zr-Si-B-C привело к повышению ресурса работы клиновой задвижки на 25%.

Все исследованные покрытия устойчивы к окислению на воздухе до 1000°C включительно за счет образования на поверхности защитных пленок на основе оксидов кремния и тантала. Однако с введением оптимальных концентраций азота и углерода, благодаря модификации структуры покрытия, повысилась термостойкость и стойкость покрытий к термоциклированию. Реакционные покрытия характеризовались минимальной толщиной оксидного слоя при температуре 1200°C.

Нагрев аморфных покрытий Ta-Zr-Si-B-N и Ta-Zr-Si-B-C в колонне ПЭМ приводил к выделению кристаллических фаз h-Ta₅Si₃ и c-TaN при температуре 1000°C и h-TaSi₂ и c-TaC при температуре 600°C, соответственно. Для покрытия Ta-Zr-Si-B-C с ростом температуры от 20 до 1000°C наблюдалось упорядочение структуры TaSi_x и изменение преобладающей связи с Ta-Si на Ta-C. В случае образца Ta-Zr-Si-B-N при всех температурах нагрева преобладающей связью являлась Ta-Si. Увеличение температуры приводило к падению твёрдости углеродсодержащего покрытия до значения 16 ГПа при 1000°C в результате релаксации напряжений. Для образца Ta-Zr-Si-B-N при температуре 1000°C наблюдался рост твёрдости до 27 ГПа, что, вероятно, связано с кристаллизацией покрытия и выделением фаз Ta₅Si₃ и TaN.

Общие выводы по работе

1. Методами магнетронного распыления были получены покрытия в системе Ta-Si-N. Оптимальные свойства достигаются для покрытия Ta-Si-N с нанокompозитной структурой nc-TaSi₂/a-Si₃N₄ и высокой концентрацией азота ~59 ат.%, к которым относится твердость на уровне 30 ГПа, адгезионная прочность > 31 Н, трещиностойкость, стойкость к ударно-динамическому воздействию, высокая стойкость к окислению и термическая стабильности при температурах 1000-1200°C. Переход от магнетронного распыления на постоянном токе к импульсному и высокомошному импульсному магнетронному распылению привел к снижению пористости и толщины оксидного слоя покрытия Ta-Si-N в ~2 раза при температуре 1200°C.

2. Установлена взаимосвязь между структурой, элементным составом и оптическими характеристиками покрытий Ta-Si-N, Ta-Si-C-N и Ta-Zr-Si-B-N. Высокие значения коэффициентов пропускания 78-88% достигаются за счет образования аморфной структуры и высокой концентрацией аморфных фаз a-Si₃N₄ и a-BN в покрытиях. Разработанные оптически прозрачные покрытия Ta-Si-N позволяют повысить абразивную стойкость линз из силикатного стекла в 1,5 раза. При соизмеримых коэффициентах пропускания, покрытие Ta-Si-N превосходит известные оксидные покрытия по скорости роста на порядок и абразивной стойкости в 2,7 и 4,3 раза.

3. Разработаны ионно-плазменные покрытия Ta-Si-B-C-(N), характеризующиеся максимальной стойкостью к окислению при температуре 1500°C. Защитные свойства покрытий связаны с высокой долей кремнийсодержащих фаз и образованием оксидного слоя на основе Si:B:O, с расположенными в нем кристаллитами Ta₂O₅. Осаждение покрытий Ta-Si-B-C-N позволяет снизить потерю массы при окислительном нагреве углерод-керамических композиционных материалов на 45% по сравнению с известными покрытиями Si-B-C-N.

4. Для покрытий в системе Ta-Zr-Si-B-N-C показано, что введение азота и углерода в результате реакционного распыления керамической мишени приводит к изменению столбчатой структуры на равноосную, снижению размера кристаллитов основной фазы h-TaSi₂ в 2-4 раза и частичной аморфизации покрытий. Введение N и C в приводит к росту твердости, модуля упругости и упругого восстановления покрытий Ta-Zr-Si-B на 60, 40 и 70% соответственно. Покрытие Ta-Zr-Si-B-C характеризуется лучшей стойкостью в условиях трения-скольжения, абразивного и эрозионного воздействия, что связано с высокой твердостью покрытия и положительной ролью углерода, который играет роль твёрдой смазки при трении. В ходе опытно-промышленных испытаний установлено, что

осаждение покрытия Ta-Zr-Si-B-C приводит к повышению ресурса работы деталей запорной арматуры трубопровода на 25%.

5. Исследование термической стабильности и структурно-фазовых превращений в режиме in-situ, позволили установить температуры кристаллизации аморфных покрытий в системе Ta-Zr-Si-B-C-N и исследовать эффекты самоупрочнения. Температуры кристаллизации покрытий Ta-Zr-Si-B-C и Ta-Zr-Si-B-N, сопровождающиеся выделением фаз $h\text{-TaSi}_2 + c\text{-TaC}$ и $h\text{-Ta}_5\text{Si}_3 + c\text{-TaN}$, составили 600 и 1000°C, соответственно. Фазовые превращения в покрытии Ta-Zr-Si-B-N привели к росту твердости на 12%.

Список использованных источников

1. Lasnier, C.J.; McLean, A.G.; Gattuso, A.; O'Neill, R.; Smiley, M.; Vasquez, J.; Feder, R.; Smith, M.; Stratton, B.; Johnson, D.; et al. Upper Wide-Angle Viewing System for ITER. *Rev. Sci. Instrum.* **2016**, *87*, 11D426, doi:10.1063/1.4960489.
2. Jyothi, J.; Soum-Glaude, A.; Nagaraja, H.S.; Barshilia, H.C. Measurement of High Temperature Emissivity and Photothermal Conversion Efficiency of TiAlC/TiAlCN/TiAlSiCN/TiAlSiCO/TiAlSiO Spectrally Selective Coating. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2017**, *171*, 123–130, doi:10.1016/J.SOLMAT.2017.06.057.
3. Hao, Q.; Li, W.; Xu, H.; Wang, J.; Yin, Y.; Wang, H.; Ma, L.; Ma, F.; Jiang, X.; Schmidt, O.G.; et al. VO₂/TiN Plasmonic Thermochromic Smart Coatings for Room-Temperature Applications. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705421, doi:10.1002/ADMA.201705421.
4. Bessa, J.G.; Micheli, L.; Almonacid, F.; Fernández, E.F. Monitoring Photovoltaic Soiling: Assessment, Challenges, and Perspectives of Current and Potential Strategies. *iScience* **2021**, *24*, 102165, doi:10.1016/J.ISCI.2021.102165.
5. Jäger-Waldau, A. Snapshot of Photovoltaics – February 2018. *EPJ Photovoltaics* **2018**, *9*, 6, doi:10.1051/EPJPV/2018004.
6. Mishra, S.K.; Kumar, V.; Tiwari, S.K.; Mishra, T.; Angula, G.; Adhikari, S. Development and Degradation Behavior of Protective Multilayer Coatings for Aluminum Reflectors for Solar Thermal Applications. *Thin Solid Films* **2016**, *619*, 202–207, doi:10.1016/J.TSF.2016.10.067.
7. Yang, L.; Zhu, J.; Bai, J.; Zhu, Y.; Dai, B.; Yu, H.; Jia, Z.; Han, J. Plasma Exposure Inducing Crystallization of Indium Oxide Film with Improved Electrical and Mechanical Properties at Room Temperature. *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*, 5955–5960, doi:10.1007/S10853-014-8314-0/FIGURES/5.
8. Guo, S.; Diyatmika, W.; Unutulmazsoy, Y.; Yang, L.; Dai, B.; Xu, L.; Han, J.; Ralchenko, V.; Anders, A.; Zhu, J. High-Quality Transparent Conductive Indium Oxide Film Deposition by Reactive Pulsed Magnetron Sputtering: Determining the Limits of Substrate Heating. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *585*, doi:10.1016/J.APSUSC.2022.152604.
9. Najwa, S.; Shuhaimi, A.; Talik, N.A.; Ameera, N.; Sobri, M.; Rusop, M. In-Situ Tuning of Sn Doped In₂O₃ (ITO) Films Properties by Controlling Deposition Argon/Oxygen Flow. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *479*, 1220–1225, doi:10.1016/J.APSUSC.2019.01.123.
10. Barraud, L.; Holman, Z.C.; Badel, N.; Reiss, P.; Descoeudres, A.; Battaglia, C.; De Wolf, S.; Ballif, C. Hydrogen-Doped Indium Oxide/Indium Tin Oxide Bilayers for High-Efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *115*,

- 151–156, doi:10.1016/J.SOLMAT.2013.03.024.
11. lei, P.; Chen, X.; yan, Y.; Peng, J.; Hao, C.; Ji, J.; Huo, Z. Transparent and Conductive IZO Films: Oxygen and Discharge Voltage Controlled Sputtering Growth and Properties. *Vacuum* **2022**, *195*, 110645, doi:10.1016/J.VACUUM.2021.110645.
 12. Dong, B.; Li, Z.; Liu, J.; Nie, L. Preparation of SiO₂ Antireflection Film with High Hardness and Adhesion by MPEG. *React. Funct. Polym.* **2022**, *171*, 105176, doi:10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2022.105176.
 13. Wang, L.; Zhao, C.; Zhao, L.; Fan, X.; Wang, Q.; Liu, J. Effect of O₂/Ar Flow Ratio and Heat Treatment on the Structure and Properties of SiO₂ Film Prepared by Magnetron Sputtering. *Phys. B Condens. Matter* **2022**, *630*, 413537, doi:10.1016/J.PHYSB.2021.413537.
 14. Gürakar, S.; Ot, H.; Horzum, S.; Serin, T. Variation of Structural and Optical Properties of TiO₂ Films Prepared by DC Magnetron Sputtering Method with Annealing Temperature. *Mater. Sci. Eng. B* **2020**, *262*, 114782, doi:10.1016/J.MSEB.2020.114782.
 15. Al-Baradi, A.M.; El-Nahass, M.M.; Hassanien, A.M.; Atta, A.A.; Alqahtani, M.S.; Aldawsari, A.O. Influence of RF Sputtering Power on Structural and Optical Properties of Nb₂O₅ Thin Films. *Optik (Stuttg)*. **2018**, *168*, 853–863, doi:10.1016/J.IJLEO.2018.05.020.
 16. Mazur, M.; Szymańska, M.; Kaczmarek, D.; Kalisz, M.; Wojcieszak, D.; Domaradzki, J.; Placido, F. Determination of Optical and Mechanical Properties of Nb₂O₅ Thin Films for Solar Cells Application. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *301*, 63–69, doi:10.1016/J.APSUSC.2014.01.144.
 17. Krishna, D.S.R.; Sun, Y.; Chen, Z. Magnetron Sputtered TiO₂ Films on a Stainless Steel Substrate: Selective Rutile Phase Formation and Its Tribological and Anti-Corrosion Performance. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 4860–4864, doi:10.1016/J.TSF.2011.01.042.
 18. Mazur, M.; Wojcieszak, D.; Kaczmarek, D.; Domaradzki, J.; Song, S.; Gibson, D.; Placido, F.; Mazur, P.; Kalisz, M.; Poniedzialek, A. Functional Photocatalytically Active and Scratch Resistant Antireflective Coating Based on TiO₂ and SiO₂. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *380*, 165–171, doi:10.1016/J.APSUSC.2016.01.226.
 19. Fryauf, D.M.; Phillips, A.C.; Kobayashi, N.P. Corrosion Barriers for Silver-Based Telescope Mirrors: Comparative Study of Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition and Reactive Evaporation of Aluminum Oxide. *J. Astron. Telesc. Instruments, Syst.* **2015**, *1*, 044002, doi:10.1117/1.JATIS.1.4.044002.
 20. Iheomamere, C.E.; Arnold, C.L.; Rathod, U.P.; Omotosho, K.D.; Voevodin, A.A.; Shepherd, N.D. Bonding and Stoichiometry in Low-Energy Radio Frequency Magnetron

- Sputtered ZnO Thin Films on Flexible Substrate. *Vacuum* **2021**, *183*, 109869, doi:10.1016/J.VACUUM.2020.109869.
21. Shabani, A.; Nezhad, M.K.; Rahmani, N.; Roknabadi, M.R.; Behdani, M.; Sanyal, B. Optical Properties of Au-Doped Titanium Nitride Nanostructures: A Connection Between Density Functional Theory and Finite-Difference Time-Domain Method. *Plasmonics* **2019**, *14*, 1871–1879, doi:10.1007/S11468-019-00982-1/FIGURES/6.
 22. Nasti, U.; Hadfield, R.H.; Morozov, D.; Heath, R.M.; Hemakumara, D.; Thayne, I.; Banerjee, A. Optical Properties of Refractory Metal Based Thin Films. *Opt. Mater. Express*, Vol. 8, Issue 8, pp. 2072-2088 **2018**, *8*, 2072–2088, doi:10.1364/OME.8.002072.
 23. Shabani, A.; Korsá, M.T.; Petersen, S.; Nezhad, M.K.; Mishra, Y.K.; Adam, J. Zirconium Nitride: Optical Properties of an Emerging Intermetallic for Plasmonic Applications. *Adv. Photonics Res.* **2021**, *2*, 2100178, doi:10.1002/ADPR.202100178.
 24. Hu, Y.; Rasadujjaman, M.; Wang, Y.; Zhang, J.; Yan, J.; Baklanov, M.R. Study on the Electrical, Structural, Chemical and Optical Properties of PVD Ta(N) Films Deposited with Different N₂ Flow Rates. *Coatings 2021*, Vol. 11, Page 937 **2021**, *11*, 937, doi:10.3390/COATINGS11080937.
 25. Zaman, A.; Meletis, E.I. Microstructure and Mechanical Properties of TaN Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering. *Coatings 2017*, Vol. 7, Page 209 **2017**, *7*, 209, doi:10.3390/COATINGS7120209.
 26. Cherfi, D.E.; Guemmaz, M.; Bourahli, M.E.H.; Ouadfel, M.A.; Maabed, S. Effects of Nitrogen Flow Rate on the Structural, Morphological and Optical Properties of TaN Thin Films Grown by the DC Magnetron Sputtered Technique. *Acta Phys. Pol. A* **2019**, *136*, 849–854, doi:10.12693/APHYSPOLA.136.849.
 27. Chang, L.C.; Zheng, Y.Z.; Chen, Y.I.; Chang, S.C.; Liu, B.W. Bonding Characteristics and Chemical Inertness of Zr-Si-N Coatings with a High Si Content in Glass Molding. *Coatings* **2018**, *8*, doi:10.3390/COATINGS8050181.
 28. Vanegas, H.S.; Alfonso, J.E.; Olaya, J.J. Effect of Si Content on Functional Behavior of Nanostructured Coatings of Zr–Si–N. *Mater. Res. Express* **2019**, *6*, 115076, doi:10.1088/2053-1591/AB49C6.
 29. Zeman, P.; Musil, J. Difference in High-Temperature Oxidation Resistance of Amorphous Zr–Si–N and W–Si–N Films with a High Si Content. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 8319–8325, doi:10.1016/J.APSUSC.2005.11.038.
 30. Pilloud, D. Influence of the Silicon Concentration on the Optical and Electrical Properties of Reactively Sputtered Zr-Si-N Nanocomposite Coatings. *Mater. Sci. Eng. B* **2006**, *131*, 36–39.

31. Soni; Sharma, S.K.; Mishra, S.K. The Effect of Si Content on Structural, Mechanical and Optical Behaviour of Magnetron Sputtered Al–Si–N Nanocomposite Thin Films. *J. Alloys Compd.* **2020**, *831*, 154686, doi:10.1016/J.JALLCOM.2020.154686.
32. Soni; Mishra, S.K.; Sharma, S.K. Influence of Nitrogen Partial Pressure on Optical Properties of Magnetron Sputtered Al-Si-N Thin Films. *Thin Solid Films* **2019**, *682*, 1–9, doi:10.1016/J.TSF.2019.05.006.
33. Oezer, D.; Ramírez, G.; Rodil, S.E.; Sanjinés, R. Electrical and Optical Properties of Ta-Si-N Thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering. *J. Appl. Phys.* **2012**, *112*, 114302, doi:10.1063/1.4766904.
34. Bondarev, A. V.; Vorotilo, S.; Shchetinin, I. V.; Levashov, E.A.; Shtansky, D. V. Fabrication of Ta-Si-C Targets and Their Utilization for Deposition of Low Friction Wear Resistant Nanocomposite Si-Ta-C-(N) Coatings Intended for Wide Temperature Range Tribological Applications. *Surf. Coatings Technol.* **2019**, *359*, 342–353, doi:10.1016/J.SURFCOAT.2018.12.030.
35. Zeman, P.; Musil, J.; Daniel, R. High-Temperature Oxidation Resistance of Ta–Si–N Films with a High Si Content. *Surf. Coatings Technol.* **2006**, *200*, 4091–4096, doi:10.1016/J.SURFCOAT.2005.02.097.
36. Hübner, R.; Hecker, M.; Mattern, N.; Voss, A.; Acker, J.; Hoffmann, V.; Wetzig, K.; Engelmann, H.J.; Zschech, E.; Heuer, H.; et al. Influence of Nitrogen Content on the Crystallization Behavior of Thin Ta-Si-N Diffusion Barriers. *Thin Solid Films* **2004**, *468*, 183–192, doi:10.1016/J.TSF.2004.04.026.
37. Tzanakis, I.; Hadfield, M.; Thomas, B.; Noya, S.M.; Henshaw, I.; Austen, S. Future Perspectives on Sustainable Tribology. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 4126–4140, doi:10.1016/J.RSER.2012.02.064.
38. Baydoun, S.; Arnaud, P.; Fouvry, S. Modelling Adhesive Wear Extension in Fretting Interfaces: An Advection-Dispersion-Reaction Contact Oxygenation Approach. *Tribol. Int.* **2020**, *151*, 106490, doi:10.1016/J.TRIBOINT.2020.106490.
39. Yan, G.; Lu, S.; Zhang, M.; Wang, J.; Yang, X.; Zhang, Z.; Gu, J.; Li, C. Wear and Corrosion Behavior of P20 Steel Surface Modified by Gas Nitriding with Laser Surface Engineering. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *530*, 147306, doi:10.1016/J.APSUSC.2020.147306.
40. Jin, J.; Shao, T. Effects of Single- and Dual-Element Ion Implantation on Tribomechanical Properties of Cronidur 30 Bearing Steel. *Surf. Coatings Technol.* **2018**, *344*, 303–311, doi:10.1016/J.SURFCOAT.2018.03.033.
41. Musil, J.; Zeman, P.; Baroch, P. Hard Nanocomposite Coatings. *Compr. Mater. Process.* **2014**, *4*, 325–353, doi:10.1016/B978-0-08-096532-1.00416-7.

42. Krell, A. Cavitation Erosion of TiN and CrN Coatings Deposited on Different Substrates. *Wear* **2013**, 297, 992–997, doi:10.1016/J.WEAR.2012.11.049.
43. Dinesh Kumar, D.; Kumar, N.; Kalaiselvam, S.; Dash, S.; Jayavel, R. Substrate Effect on Wear Resistant Transition Metal Nitride Hard Coatings: Microstructure and Tribomechanical Properties. *Ceram. Int.* **2015**, 41, 9849–9861, doi:10.1016/J.CERAMINT.2015.04.059.
44. Gao, J.; Zhao, Y.; Gu, Z.; Zhang, S.; Wen, M.; Wu, L.; Zheng, W.; Hu, C. Improving Electrical Conductivity and Wear Resistance of Hafnium Nitride Films via Tantalum Incorporation. *Ceram. Int.* **2017**, 43, 8517–8524, doi:10.1016/J.CERAMINT.2017.04.003.
45. Asempah, I.; Xu, J.; Yu, L.; Wang, L. Effect of Boron Concentration on the Mechanical, Tribological and Corrosion Properties of Ta–B–N Films by Reactive Magnetron Sputtering. *Ceram. Int.* **2019**, 45, 19395–19403, doi:10.1016/J.CERAMINT.2019.06.192.
46. Chen, Y.I.; Gao, Y.X.; Chang, L.C. Oxidation Behavior of TaSiN Coatings. *Surf. Coatings Technol.* **2017**, 332, 72–79, doi:10.1016/J.SURFCOAT.2017.09.087.
47. Chung, C.K.; Chen, T.S.; Chang, N.W.; Chang, S.C.; Liao, M.W. Oxidation Resistance and Mechanical Property of Cosputtered Quasi-Amorphous Ta–Si–N Films under Vacuum Rapid Thermal Annealing. *Surf. Coatings Technol.* **2010**, 205, 1268–1272, doi:10.1016/J.SURFCOAT.2010.08.080.
48. Zaman, A.; Shen, Y.; Meletis, E.I. Microstructure and Mechanical Property Investigation of TaSiN Thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering. *Coatings 2019*, Vol. 9, Page 338 **2019**, 9, 338, doi:10.3390/COATINGS9050338.
49. Zeman, P.; Musil, J.; Daniel, R. High-Temperature Oxidation Resistance of Ta-Si-N Films with a High Si Content. *Surf. Coatings Technol.* **2006**, 200, 4091–4096, doi:10.1016/J.SURFCOAT.2005.02.097.
50. Zeman, H.; Musil, J.; Zeman, P. Physical and Mechanical Properties of Sputtered Ta–Si–N Films with a High (≥ 40 at%) Content of Si. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **2004**, 22, 646, doi:10.1116/1.1710499.
51. Ning, Z.; Luo, X.; Zhang, W.; Zhang, L.; Lin, R.; He, H.; Ye, G.; Chen, H.; Yang, J.; Yang, Y.; et al. Corrosion Resistance of TaSiCN Coatings in NaCl-KCl Molten Salt. *Mater. Res. Express* **2019**, 6, 106437, doi:10.1088/2053-1591/AB3ED6.
52. Du, S.; Wen, M.; Yang, L.; Ren, P.; Meng, Q.; Zhang, K.; Zheng, W. Structural, Hardness and Toughness Evolution in Si-Incorporated TaC Films. *Ceram. Int.* **2018**, 44, 9318–9325, doi:10.1016/J.CERAMINT.2018.02.144.
53. Du, S.; Zhang, K.; Wen, M.; Ren, P.; Meng, Q.; Zhang, Y.; Zheng, W. Crystallization of SiC and Its Effects on Microstructure, Hardness and Toughness in TaC/SiC Multilayer

- Films. *Ceram. Int.* **2018**, *44*, 613–621, doi:10.1016/J.CERAMINT.2017.09.220.
54. Bondarev, A. V.; Antonyuk, M.N.; Kiryukhantsev-Korneev, P. V.; Polcar, T.; Shtansky, D. V. Insight into High Temperature Performance of Magnetron Sputtered Si-Ta-C-(N) Coatings with an Ion-Implanted Interlayer. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *541*, 148526, doi:10.1016/J.APSUSC.2020.148526.
 55. Bondarev, A. V.; Vorotilo, S.; Shchetinin, I. V.; Levashov, E.A.; Shtansky, D. V. Fabrication of Ta–Si–C Targets and Their Utilization for Deposition of Low Friction Wear Resistant Nanocomposite Si–Ta–C–(N) Coatings Intended for Wide Temperature Range Tribological Applications. *Surf. Coat. Technol.* **2019**, *359*, 342–353, doi:10.1016/j.surfcoat.2018.12.030.
 56. Houška, J.; Vlček, J.; Potocký, Š.; Peřina, V. Influence of Substrate Bias Voltage on Structure and Properties of Hard Si–B–C–N Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering. *Diam. Relat. Mater.* **2007**, *16*, 29–36, doi:10.1016/J.DIAMOND.2006.03.012.
 57. Ezugwu, E.O. Key Improvements in the Machining of Difficult-to-Cut Aerospace Superalloys. *Int. J. Mach. Tools Manuf.* **2005**, *45*, 1353–1367, doi:10.1016/J.IJMACHTOOLS.2005.02.003.
 58. Rani, S.; Agrawal, A.K.; Rastogi, V. Failure Investigations of a First Stage Ni Based Super Alloy Gas Turbine Blade. *Mater. Today Proc.* **2018**, *5*, 477–486, doi:10.1016/J.MATPR.2017.11.108.
 59. Wolfe, D.; Singh, J. Functionally Gradient Ceramic/Metallic Coatings for Gas Turbine Components by High-Energy Beams for High-Temperature Applications. *J. Mater. Sci.* **1998**, *33*, 3677–3692, doi:10.1023/A:1004675900887/METRICS.
 60. Casadebaigt, A.; Hugues, J.; Monceau, D. High Temperature Oxidation and Embrittlement at 500–600 °C of Ti-6Al-4V Alloy Fabricated by Laser and Electron Beam Melting. *Corros. Sci.* **2020**, *175*, 108875, doi:10.1016/J.CORSCI.2020.108875.
 61. Maeda, K.; Suzuki, S.; Ueda, K.; Kitashima, T.; Bhattacharya, S.K.; Sahara, R.; Narushima, T. Experimental and Theoretical Study of the Effect of Si on the Oxidative Behavior of Ti-6Al-4V Alloys. *J. Alloys Compd.* **2019**, *776*, 519–528, doi:10.1016/J.JALLCOM.2018.10.291.
 62. Vaché, N.; Cadoret, Y.; Dod, B.; Monceau, D. Modeling the Oxidation Kinetics of Titanium Alloys: Review, Method and Application to Ti-64 and Ti-6242s Alloys. *Corros. Sci.* **2021**, *178*, 109041, doi:10.1016/J.CORSCI.2020.109041.
 63. Kalush, A.; Texier, D.; Ecochard, M.; Sirvin, Q.; Choquet, K.; Gheno, T.; Vanderesse, N.; Jomaa, W.; Bocher, P. Size Effects on High Temperature Oxidation of MCrAlY Coatings Processed via APS and HVOF Depositions. *Surf. Coatings Technol.* **2022**, *440*, 128483,

doi:10.1016/J.SURFCOAT.2022.128483.

64. Mahesh, R.A.; Jayaganthan, R.; Prakash, S. Evaluation of Hot Corrosion Behaviour of HVOF Sprayed NiCrAl Coating on Superalloys at 900 °C. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *111*, 524–533, doi:10.1016/J.MATCHEMPHYS.2008.05.006.
65. Zhang, M.; Shen, M.; Xin, L.; Ding, X.; Zhu, S.; Wang, F. High Vacuum Arc Ion Plating TiAl Coatings for Protecting Titanium Alloy against Oxidation at Medium High Temperatures. *Corros. Sci.* **2016**, *112*, 36–43, doi:10.1016/J.CORSCI.2016.07.005.
66. Laska, N.; Braun, R.; Knittel, S. Oxidation Behavior of Protective Ti-Al-Cr Based Coatings Applied on the γ -TiAl Alloys Ti-48-2-2 and TNM-B1. *Surf. Coatings Technol.* **2018**, *349*, 347–356, doi:10.1016/J.SURFCOAT.2018.05.067.
67. Zhao, Z.; Wang, J.; Chen, M.; Zhang, J.; Wang, F.; Young, D.J. Comparative Study on the Initial Oxidation Behavior of Conventional and Nanocrystalline MCrAlY Coatings - Effect of Microstructure Evolution and Dynamic Mechanisms. *Acta Mater.* **2022**, *239*, 118264, doi:10.1016/J.ACTAMAT.2022.118264.
68. Ke, Y.E.; Chang, L.C.; Kai, W.; Chen, Y.I. Oxidation Behavior and Interdiffusion of TaAl Multilayer Films and Inconel 617 Alloy. *Surf. Coatings Technol.* **2021**, *405*, 126684, doi:10.1016/J.SURFCOAT.2020.126684.
69. Banakh, O.; Schmid, P.E.; Sanjinés, R.; Lévy, F. High-Temperature Oxidation Resistance of Cr_{1-x}Al_xN Thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering. *Surf. Coatings Technol.* **2003**, *163–164*, 57–61, doi:10.1016/S0257-8972(02)00589-3.
70. Kayani, A.; Buchanan, T.L.; Kopczyk, M.; Collins, C.; Lucas, J.; Lund, K.; Hutchison, R.; Gannon, P.E.; Deibert, M.C.; Smith, R.J.; et al. Oxidation Resistance of Magnetron-Sputtered CrAlN Coatings on 430 Steel at 800 °C. *Surf. Coatings Technol.* **2006**, *201*, 4460–4466, doi:10.1016/J.SURFCOAT.2006.08.049.
71. Li, T.P.; Yin, X.H.; Li, M.S.; Zhou, Y.C. Oxidation Resistance of a Cr 0.50Al 0.50N Coating Prepared by Magnetron Sputtering on Alloy K38G. *Oxid. Met.* **2007**, *68*, 193–210, doi:10.1007/S11085-007-9069-7/FIGURES/14.
72. Chen, Y.I.; Zheng, Z.T.; Jhang, J.W. Thermal Stability of Ru–Al Multilayered Thin Films on Inconel 617. *Met.* **2018**, *Vol. 8, Page 514* **2018**, *8*, 514, doi:10.3390/MET8070514.
73. Zhang, M.; Cheng, Y.; Xin, L.; Su, J.; Li, Y.; Zhu, S.; Wang, F. Cyclic Oxidation Behaviour of Ti/TiAlN Composite Multilayer Coatings Deposited on Titanium Alloy. *Corros. Sci.* **2020**, *166*.
74. Ostrovskaya, O.; Badini, C.; Deambrosis, S.M.; Miorin, E.; Biamino, S.; Padovano, E. Protection from Oxidation of Second and Third Generation TiAl Intermetallic Alloys by Magnetron Sputtering Deposition of a TiAl/TiAlN Coating. *Mater. Des.* **2021**, *208*,

- 109905, doi:10.1016/J.MATDES.2021.109905.
75. Alexandrov, D.A.; Gorlov, D.S.; Budinovskii, S.A. APPLICATION OF A COMPLEX OF ION-PLASMA TECHNOLOGIES TO PROTECT THE COMPRESSOR BLADES OF A HELICOPTER GAS-TURBINE ENGINE FROM EROSION WEAR AND FRETTING. *Proc. VIAM* **2021**, 71–80, doi:10.18577/2307-6046-2021-0-2-71-80.
 76. Aleksandrov, D.A.; Budinovsky, S.A.; Gorlov, D.S. DEVELOPMENT OF FUNCTIONAL ION-PLASMA COATINGS BASED ON MULTILAYER HETEROGENEOUS STRUCTURES OF METAL NITRIDES. *Proc. VIAM* **2021**, 34–42, doi:10.18577/2307-6046-2021-0-8-34-42.
 77. Park, I.W.; Kim, K.H. Coating Materials of TiN, Ti–Al–N, and Ti–Si–N by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition for Mechanical Applications. *J. Mater. Process. Technol.* **2002**, 130–131, 254–259, doi:10.1016/S0924-0136(02)00807-5.
 78. Chen, Y.I.; Ke, Y.E.; Sung, M.C.; Chang, L.C. Rapid Thermal Annealing of Cr–Si–N, Ta–Si–N, and Zr–Si–N Coatings in Glass Molding Atmospheres. *Surf. Coatings Technol.* **2020**, 389, 125662, doi:10.1016/J.SURFCOAT.2020.125662.
 79. Chang, L.C.; Liu, B.W.; Chen, Y.I. Mechanical Properties and Oxidation Behavior of Multilayered Hf–Si–N Coatings. *Coatings 2018, Vol. 8, Page 354* **2018**, 8, 354, doi:10.3390/COATINGS8100354.
 80. Chen, Y.I.; Chang, S.C.; Chang, L.C. Oxidation Resistance and Mechanical Properties of Zr–Si–N Coatings with Cyclic Gradient Concentration. *Surf. Coatings Technol.* **2017**, 320, 168–173, doi:10.1016/J.SURFCOAT.2017.01.063.
 81. Kaloyeros, A.E.; Jové, F.A.; Goff, J.; Arkles, B. Review—Silicon Nitride and Silicon Nitride-Rich Thin Film Technologies: Trends in Deposition Techniques and Related Applications. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2017**, 6, P691–P714, doi:10.1149/2.0011710JSS.
 82. Musil, J.; Daniel, R.; Zeman, P.; Takai, O. Structure and Properties of Magnetron Sputtered Zr–Si–N Films with a High (≥ 25 at.%) Si Content. *Thin Solid Films* **2005**, 478, 238–247, doi:10.1016/J.TSF.2004.11.190.
 83. Musil, J. Properties of Hard Nanocomposite Thin Films. *Nanocomposite Thin Film. Coatings Process. Prop. Perform.* **2007**, 281–328, doi:10.1142/9781860949975_0005.
 84. Kuchuk, A. V.; Ciosek, J.; Piotrowska, A.; Kaminska, E.; Wawro, A.; Lytvyn, O.S.; Nowicki, L.; Ratajczak, R. Barrier Properties of Ta–Si–N Films in Ag- and Au-Containing Metallization. *Vacuum* **2004**, 74, 195–199, doi:10.1016/J.VACUUM.2003.12.121.
 85. Zeman, P.; Musil, J.; Daniel, R. High-Temperature Oxidation Resistance of Ta–Si–N Films with a High Si Content. *Surf. Coat. Technol.* **2006**, 200, 4091–4096,

- doi:10.1016/j.surfcoat.2005.02.097.
86. Zeng, Q.; Chen, T. Superlow Friction and Oxidation Analysis of Hydrogenated Amorphous Silicon Films under High Temperature. *J. Non. Cryst. Solids* **2018**, *493*, 73–81, doi:10.1016/J.JNONCRY SOL.2018.04.041.
 87. Ren, Y.; Qian, Y.; Xu, J.; Jiang, Y.; Zuo, J.; Li, M. Oxidation and Cracking/Spallation Resistance of ZrB₂–SiC–TaSi₂–Si Coating on Siliconized Graphite at 1500 °C in Air. *Ceram. Int.* **2020**, *46*, 6254–6261, doi:10.1016/J.CERAMINT.2019.11.095.
 88. Wang, R. qiang; Wang, N.; Zhu, S. zhen; Liu, Y. bo; Ma, Z. Study on the Mechanism of Ultra-High Temperature Ablation of ZrB₂–SiC–TaSi₂ Coatings by Low-Pressure Plasma Spraying on the C/C Composites. *Ceram. Int.* **2022**, doi:10.1016/J.CERAMINT.2022.11.334.
 89. Ali Musbah, W.E. Comparison Between Chemical Vapor Deposition CVD and Physical Vapor Deposition PVD Coating Techniques: A Review Paper. *Sci. Res. J. Met. Eng. Technol.* **2017**, *2*, 79–90.
 90. Choy, K.L. Chemical Vapour Deposition of Coatings. *Prog. Mater. Sci.* **2003**, *48*, 57–170, doi:10.1016/S0079-6425(01)00009-3.
 91. Shahidi, S.; Moazzenchi, B.; Ghoranneviss, M. A Review-Application of Physical Vapor Deposition (PVD) and Related Methods in the Textile Industry. *EPJ Appl. Phys.* **2015**, *71*, doi:10.1051/EPJAP/2015140439.
 92. Tudose, I.V.; Comanescu, F.; Pascariu, P.; Bucur, S.; Rusen, L.; Iacomì, F.; Koudoumas, E.; Sucheà, M.P. Chemical and Physical Methods for Multifunctional Nanostructured Interface Fabrication. *Funct. Nanostructured Interfaces Environ. Biomed. Appl.* **2019**, 15–26, doi:10.1016/B978-0-12-814401-5.00002-5.
 93. Кузьмичёв, А.И. *Магнетронные Распылительные Системы. Книга 1. Введение в Физику и Технику Магнетронного Распыления*; Киев, 2008; ISBN 966-8934-07-5.
 94. Musil, J.; Baroch, P.; Vlček, J.; Nam, K.H.; Han, J.G. Reactive Magnetron Sputtering of Thin Films: Present Status and Trends. *Thin Solid Films* **2005**, *475*, 208–218, doi:10.1016/J.TSF.2004.07.041.
 95. Dong, X.; Su, Y.; Wu, Z.; Xu, X.; Xiang, Z.; Shi, Y.; Chen, W.; Dai, J.; Huang, Z.; Wang, T.; et al. Reactive Pulsed DC Magnetron Sputtering Deposition of Vanadium Oxide Thin Films: Role of Pulse Frequency on the Film Growth and Properties. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *562*, 150138, doi:10.1016/J.APSUSC.2021.150138.
 96. Gudmundsson, J.T.; Lundin, D. Introduction to Magnetron Sputtering. *High Power Impuls. Magnetron Sputtering Fundam. Technol. Challenges Appl.* **2020**, 1–48, doi:10.1016/B978-0-12-812454-3.00006-1.

97. Lattemann, M.; Ehiasarian, A.P.; Bohlmark, J.; Persson, P.Å.O.; Helmersson, U. Investigation of High Power Impulse Magnetron Sputtering Pretreated Interfaces for Adhesion Enhancement of Hard Coatings on Steel. *Surf. Coatings Technol.* **2006**, *200*, 6495–6499, doi:10.1016/J.SURFCOAT.2005.11.082.
98. Mei, H.; Ding, J.C.; Xiao, X.; Luo, Q.; Wang, R.; Zhang, Q.; Gong, W.; Wang, Q. Influence of Pulse Frequency on Microstructure and Mechanical Properties of Al-Ti-V-Cu-N Coatings Deposited by HIPIMS. *Surf. Coatings Technol.* **2021**, *405*, 126514, doi:10.1016/J.SURFCOAT.2020.126514.
99. Polaček, M.; Souček, P.; Alishahi, M.; Koutná, N.; Klein, P.; Záborský, L.; Czigány, Z.; Balázs, K.; Vašina, P. Synthesis and Characterization of Ta–B–C Coatings Prepared by DCMS and HiPIMS Co-Sputtering. *Vacuum* **2022**, *199*, 110937, doi:10.1016/J.VACUUM.2022.110937.
100. Kiryukhantsev-Korneev, P. V.; Shtansky, D. V.; Petrzhik, M.I.; Levashov, E.A.; Mavrin, B.N. Thermal Stability and Oxidation Resistance of Ti–B–N, Ti–Cr–B–N, Ti–Si–B–N and Ti–Al–Si–B–N Films. *Surf. Coatings Technol.* **2007**, *201*, 6143–6147, doi:10.1016/J.SURFCOAT.2006.08.133.
101. Shtansky, D. V.; Lyasotsky, I. V.; D'yakonova, N.B.; Kiryukhantsev-Korneev, F. V.; Kulinich, S.A.; Levashov, E.A.; Moore, J.J. Comparative Investigation of Ti–Si–N Films Magnetron Sputtered Using Ti₅Si₃ + Ti and Ti₅Si₃ + TiN Targets. *Surf. Coat. Technol.* **2004**, *182*, 204–214, doi:10.1016/j.surfcoat.2003.08.052.
102. Е.А. Левашов, А.С.Р.В.В.К.Ю.М.М.В.И.Ю. *Перспективные Материалы и Технологии Самораспространяющегося Высокотемпературного Синтеза* — Читать в Электронно-Библиотечной Система Znanium; Издательский Дом НИТУ “МИСиС”: Москва, 2011;
103. Vorotilo, S.; Levashov, E.A.; Kurbatkina, V. V.; Kovalev, D.Y.; Kochetov, N.A. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Nanocomposite Ceramics TaSi₂-SiC with Hierarchical Structure and Superior Properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2018**, *38*, 433–443, doi:10.1016/J.JEURCERAMSOC.2017.08.015.
104. Vorotilo, S.; Levashov, E.A.; Petrzhik, M.I.; Kovalev, D.Y. Combustion Synthesis of ZrB₂-TaB₂-TaSi₂ Ceramics with Microgradient Grain Structure and Improved Mechanical Properties. *Ceram. Int.* **2019**, *45*, 1503–1512, doi:10.1016/J.CERAMINT.2018.10.020.
105. Ayupov, B.M.; Zarubin, I.A.; Labusov, V.A.; Sulyaeva, V.S.; Shayapov, V.R. Searching for the Starting Approximation When Solving Inverse Problems in Ellipsometry and Spectrophotometry. *J. Opt. Technol.* **2011**, *78*, 350, doi:10.1364/JOT.78.000350.

106. Wasa, K. Sputtering Phenomena. *Handb. Sputter Depos. Technol. Fundam. Appl. Funct. Thin Film. Nano-Materials MEMS Second Ed.* **2012**, 41–75, doi:10.1016/B978-1-4377-3483-6.00002-4.
107. Calderon Velasco, S.; Cavaleiro, A.; Carvalho, S. Functional Properties of Ceramic-Ag Nanocomposite Coatings Produced by Magnetron Sputtering. *Prog. Mater. Sci.* **2016**, *84*, 158–191, doi:10.1016/J.PMATSCI.2016.09.005.
108. WANG, Y.; LIU, Y.; TANG, H. ping; LI, W. jie; HAN, C. Oxidation Behavior and Mechanism of Porous Nickel-Based Alloy between 850 and 1000 °C. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2017**, *27*, 1558–1568, doi:10.1016/S1003-6326(17)60177-8.
109. Sytchenko, A.D.; Kiryukhantsev-Korneev, P. V. Investigation of the Influence of Substrate Materials on Oxidation Resistance of TaSi₂ and Ta-Si-N Coatings Using SEM, EDS and GDOES Methods. *J. Phys. Conf. Ser.* **2021**, *1758*, doi:10.1088/1742-6596/1758/1/012040.
110. Chung, C.K.; Chen, T.S. Effect of Microstructures on the Electrical and Optoelectronic Properties of Nanocrystalline Ta-Si-N Thin Films by Reactive Magnetron Cosputtering. *Scr. Mater.* **2007**, *57*, 611–614, doi:10.1016/J.SCRIPTAMAT.2007.06.011.
111. Mendizabal, L.; Bayón, R.; G-Berasategui, E.; Barriga, J.; Gonzalez, J.J. Effect of N₂ Flow Rate on the Microstructure and Electrochemical Behavior of TaN_x Films Deposited by Modulated Pulsed Power Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films* **2016**, *610*, 1–9, doi:10.1016/j.tsf.2016.04.043.
112. Jayaram, V.; Bhowmick, S.; Xie, Z.H.; Math, S.; Hoffman, M.; Biswas, S.K. Contact Deformation of TiN Coatings on Metallic Substrates. *Mater. Sci. Eng. A* **2006**, *423*, 8–13, doi:10.1016/J.MSEA.2005.09.123.
113. Leyland, A.; Matthews, A. On the Significance of the H/E Ratio in Wear Control: A Nanocomposite Coating Approach to Optimised Tribological Behaviour. *Wear* **2000**, *246*, 1–11, doi:10.1016/S0043-1648(00)00488-9.
114. Musil, J. Hard and Superhard Nanocomposite Coatings. *Surf. Coatings Technol.* **2000**, *125*, 322–330, doi:10.1016/S0257-8972(99)00586-1.
115. Wang, Z.; Kang, H.; Chen, R.; Ke, P.; Wang, A. Enhanced Mechanical and Tribological Properties of V-Al-C Coatings via Increasing Columnar Boundaries. *J. Alloys Compd.* **2019**, *781*, 186–195, doi:10.1016/J.JALLCOM.2018.11.207.
116. Chung, C.K.; Chen, T.S.; Nautiyal, A.; Chang, N.W.; Hung, S.T. Effect of the Target Shuttering on the Characteristics of the Ta–Si–N Thin Films by Reactive Magnetron Co-Sputtering. *Surf. Coatings Technol.* **2009**, *204*, 1071–1075, doi:10.1016/J.SURFCOAT.2009.06.031.

117. Chen, Y.I.; Lin, K.Y.; Wang, H.H.; Cheng, Y.R. Characterization of Ta–Si–N Coatings Prepared Using Direct Current Magnetron Co-Sputtering. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *305*, 805–816, doi:10.1016/J.APSUSC.2014.04.011.
118. Zhao, X.; Li, H.; Li, J.; Hu, J.; Huang, J.; Kong, J.; Wu, Q.; Shi, Y.; Xiong, D. Mechanical and Tribological Behaviors of Hard and Tough TaHf_{1-x}N Films with Various Ta Contents. *Surf. Coatings Technol.* **2020**, *403*, 126412, doi:10.1016/J.SURFCOAT.2020.126412.
119. Patsias, S.; Tassini, N.; Lambrinou, K. Ceramic Coatings: Effect of Deposition Method on Damping and Modulus of Elasticity for Yttria-Stabilized Zirconia. *Mater. Sci. Eng. A* **2006**, *442*, 504–508, doi:10.1016/J.MSEA.2006.04.129.
120. Kiryukhantsev-Korneev, P. V.; Sytchenko, A.D.; Vorotilo, S.A.; Klechkovskaya, V. V.; Lopatin, V.Y.; Levashov, E.A. Structure, Oxidation Resistance, Mechanical, and Tribological Properties of n- and c-Doped Ta–Zr–Si–b Hard Protective Coatings Obtained by Reactive d.C. Magnetron Sputtering of TaZrSiB Ceramic Cathode. *Coatings* **2020**, *10*, 1–16, doi:10.3390/COATINGS10100946.
121. Musil, J. Hard Nanocomposite Coatings: Thermal Stability, Oxidation Resistance and Toughness. *Surf. Coatings Technol.* **2012**, *207*, 50–65, doi:10.1016/J.SURFCOAT.2012.05.073.
122. Sytchenko, A.D.; Levashov, E.A.; Kiryukhantsev-Korneev, P. V. Структура и Свойства Покровов Ta–Si–N, Полученных Методом Импульсного Магнетронного Распыления. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия* **2021**, *0*, 60–67, doi:10.17073/1997-308X-2021-2-60-67.
123. Shtansky, D. V.; Sheveyko, A.N.; Sorokin, D.I.; Lev, L.C.; Mavrin, B.N.; Kiryukhantsev-Korneev, P. V. Structure and Properties of Multi-Component and Multilayer TiCrBN/WSe₂ Coatings Deposited by Sputtering of TiCrB and WSe₂ Targets. *Surf. Coatings Technol.* **2008**, *202*, 5953–5961, doi:10.1016/j.surfcoat.2008.06.177.
124. Nowakowska-Langier, K.; Chodun, R.; Minikayev, R.; Okrasa, S.; Strzelecki, G.W.; Wicher, B.; Zdunek, K. Copper Nitride Layers Synthesized by Pulsed Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films* **2018**, *645*, 32–37, doi:10.1016/j.tsf.2017.10.042.
125. Daniel, R.; Musil, J.; Zeman, P.; Mitterer, C. Thermal Stability of Magnetron Sputtered Zr–Si–N Films. *Surf. Coatings Technol.* **2006**, *201*, 3368–3376, doi:10.1016/J.SURFCOAT.2006.07.206.
126. Strzelecki, G.W.; Nowakowska-Langier, K.; Mulewska, K.; Zieliński, M.; Kosińska, A.; Okrasa, S.; Wilczopolska, M.; Chodun, R.; Wicher, B.; Mirowski, R.; et al. Multi-Component Low and High Entropy Metallic Coatings Synthesized by Pulsed Magnetron

- Sputtering. *Surf. Coatings Technol.* **2022**, *446*, 128802, doi:10.1016/J.SURFCOAT.2022.128802.
127. Chung, C.K.; Chen, T.S.; Peng, C.C.; Wu, B.H. Thermal Stability of Ta–Si–N Nanocomposite Thin Films at Different Nitrogen Flow Ratios. *Surf. Coat. Technol.* **2006**, *201*, 3947–3952, doi:10.1016/j.surfcoat.2006.08.020.
 128. Shtansky, D. V.; Gloushankova, N.A.; Bashkova, I.A.; Kharitonova, M.A.; Moizhess, T.G.; Sheveiko, A.N.; Kiryukhantsev-Korneev, P. V.; Osaka, A.; Mavrin, B.N.; Levashov, E.A. Ta-Doped Multifunctional Bioactive Nanostructured Films. *Surf. Coatings Technol.* **2008**, *202*, 3615–3624, doi:10.1016/J.SURFCOAT.2008.01.003.
 129. Prohaska, T.; Irrgeher, J.; Benefield, J.; Böhlke, J.K.; Chesson, L.A.; Coplen, T.B.; Ding, T.; Dunn, P.J.H.; Gröning, M.; Holden, N.E.; et al. Standard Atomic Weights of the Elements 2021 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2022**, *94*, 573–600, doi:10.1515/PAC-2019-0603.
 130. Belkind, A.; Freilich, A.; Scholl, R. Pulse Duration Effects in Pulse-Power Reactive Sputtering of Al₂O₃. *Surf. Coatings Technol.* **1998**, *108–109*, 558–563, doi:10.1016/S0257-8972(98)00635-5.
 131. Li, W.; Yuan, Z.; Zhu, Y.; Guo, W.; Wang, Y.; Wang, H.; Li, J. Influence of Nitrogen Partial Pressure on Structure, Mechanical and Tribological Properties of TaCN Coatings. *Ceram. Int.* **2021**, *47*, 26233–26241, doi:10.1016/J.CERAMINT.2021.06.031.
 132. Kidalov, V. V.; Kukushkin, S.A.; Osipov, A. V.; Redkov, A. V.; Grashchenko, A.S.; Soshnikov, I.P.; Boiko, M.E.; Sharkov, M.D.; Dyadenchuk, A.F. Growth of Sic Films by the Method of Substitution of Atoms on Porous Si (100) and (111) Substrates. *Mater. Phys. Mech.* **2018**, *36*, 39–52, doi:10.18720/MPM.3612018_4.
 133. Acosta-Enriquez, E.B.; Acosta-Enriquez, M.C.; Castillo-Ortega, R.; Zayas, M.A.E.; Pech-Canul, M.I. Nanostructured Fibers of A-Si₃N₄ Deposited by HYSY-CVD. *Dig. J. Nanomater. Biostructures* **2016**, 601–605.
 134. Kaur, A.; Chahal, P.; Hogan, T. Selective Fabrication of SiC/Si Diodes by Excimer Laser under Ambient Conditions. *IEEE Electron Device Lett.* **2016**, *37*, 142–145, doi:10.1109/LED.2015.2508479.
 135. Yang, J.; De Guzman, R.C.; Salley, S.O.; Ng, K.Y.S.; Chen, B.H.; Cheng, M.M.C. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Silicon Nitride for a High-Performance Lithium Ion Battery Anode. *J. Power Sources* **2014**, *269*, 520–525, doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2014.06.135.
 136. Liu, X.; Ma, G.J.; Sun, G.; Duan, Y.P.; Liu, S.H. Effect of Deposition and Annealing Temperature on Mechanical Properties of TaN Film. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *258*, 1033–

- 1037, doi:10.1016/J.APSUSC.2011.08.116.
137. Yamamoto, K.; Koga, Y.; Fujiwara, S. XPS Studies of Amorphous SiCN Thin Films Prepared by Nitrogen Ion-Assisted Pulsed-Laser Deposition of SiC Target. *Diam. Relat. Mater.* **2001**, *10*, 1921–1926, doi:10.1016/S0925-9635(01)00422-8.
 138. Freeman, M.H.; Hull, C.C.; Charman, W.N. Interference and Optical Films. *Optics* **2003**, 414–438, doi:10.1016/B978-0-7506-4248-4.50016-4.
 139. Ф. В. Кирюханцев-Корнеев, А.Н.Ш.Е.А.Л.Д.В.Ш. ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ В СИСТЕМЕ Si–B–C–N, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ МИШЕНЕЙ SiBC. *Известия Вузов: Цветная металлургия* **2015**, *0*, 55–62, doi:10.17073/0021-3438-2015-4-55-62.
 140. Zeman, P.; Čapek, J.; Čerstvý, R.; Vlček, J. Thermal Stability of Magnetron Sputtered Si–B–C–N Materials at Temperatures up to 1700 °C. *Thin Solid Films* **2010**, *519*, 306–311, doi:10.1016/J.TSF.2010.08.080.
 141. Farhadizadeh, A.; Vlček, J.; Houška, J.; Haviar, S.; Čerstvý, R.; Červená, M.; Zeman, P.; Matas, M. Effect of Nitrogen Content on High-Temperature Stability of Hard and Optically Transparent Amorphous Hf–Y–Si–B–C–N Coatings. *Ceram. Int.* **2023**, *49*, 6086–6093, doi:10.1016/J.CERAMINT.2022.10.250.
 142. Muneshwar, T.; Cadien, K. Comparing XPS on Bare and Capped ZrN Films Grown by Plasma Enhanced ALD: Effect of Ambient Oxidation. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *435*, 367–376, doi:10.1016/J.APSUSC.2017.11.104.
 143. Prakash, A.; Sundaram, K.B. Optical and XPS Studies of BCN Thin Films by Co-Sputtering of B₄C and BN Targets. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *396*, 484–491, doi:10.1016/J.APSUSC.2016.10.180.
 144. Zhang, M.; Li, M.; Yan, Z.; Zhang, L.; Yin, J.; Ma, X.; Li, W.; Deng, L. Multifunctional Ag–ZrB₂ Composite Film with Low Infrared Emissivity, Low Visible Light Reflectance and Hydrophobicity. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *604*, 154626, doi:10.1016/J.APSUSC.2022.154626.
 145. Koller, C.M.; Marhart, H.; Bolvardi, H.; Kolozsvári, S.; Mayrhofer, P.H. Structure, Phase Evolution, and Mechanical Properties of DC, Pulsed DC, and High Power Impulse Magnetron Sputtered Ta–N Films. *Surf. Coatings Technol.* **2018**, *347*, 304–312, doi:10.1016/J.SURFCOAT.2018.05.003.
 146. Liu, X.; Yuan, F.; Wei, Y. Grain Size Effect on the Hardness of Nanocrystal Measured by the Nanosize Indenter. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *279*, 159–166, doi:10.1016/J.APSUSC.2013.04.062.
 147. Hu, J.; Li, H.; Li, J.; Huang, J.; Kong, J.; Zhu, H.; Xiong, D. Structure, Mechanical and

- Tribological Properties of TaCx Composite Films with Different Graphite Powers. *J. Alloys Compd.* **2020**, 832, 153769, doi:10.1016/J.JALLCOM.2020.153769.
148. Martínez-Martínez, D.; López-Cartes, C.; Justo, A.; Fernández, A.; Sánchez-López, J.C. Self-Lubricating Ti–C–N Nanocomposite Coatings Prepared by Double Magnetron Sputtering. *Solid State Sci.* **2009**, 11, 660–670, doi:10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2008.10.017.
 149. Kiryukhantsev-Korneev, P. V.; Pierson, J.F.; Bychkova, M.Y.; Manakova, O.S.; Levashov, E.A.; Shtansky, D. V. Comparative Study of Sliding, Scratching, and Impact-Loading Behavior of Hard CrB₂ and Cr–B–N Films. *Tribol. Lett.* **2016**, 63, 44, doi:10.1007/S11249-016-0729-0.
 150. Poladi, A.; Semnani, H.R.M.; Emadoddin, E.; Mahboubi, F.; Ghomi, H.R. Nanostructured TaC Film Deposited by Reactive Magnetron Sputtering: Influence of Gas Concentration on Structural, Mechanical, Wear and Corrosion Properties. *Ceram. Int.* **2019**, 45, 8095–8107, doi:10.1016/J.CERAMINT.2019.01.055.
 151. Sánchez-López, J.C.; Martínez-Martínez, D.; López-Cartes, C.; Fernández, A. Tribological Behaviour of Titanium Carbide/Amorphous Carbon Nanocomposite Coatings: From Macro to the Micro-Scale. *Surf. Coatings Technol.* **2008**, 202, 4011–4018, doi:10.1016/J.SURFCOAT.2008.02.012.
 152. Evans, H.E. Cracking and Spalling of Protective Oxide Layers. *Mater. Sci. Eng. A* **1989**, 120–121, 139–146, doi:10.1016/0921-5093(89)90731-4.
 153. Wang, J.; Li, B.; Li, R.; Chen, X.; Wang, T.; Zhang, G. Unprecedented Oxidation Resistance at 900 °C of Mo–Si–B Composite with Addition of ZrB₂. *Ceram. Int.* **2020**, 46, 14632–14639, doi:10.1016/j.ceramint.2020.02.264.
 154. Masubuchi, Y.; Miyamoto, Y.; Kikkawa, S. Precipitation of Metal Nitride Nanoparticles from Amorphous (M,Si)-(N,O) Thin Films (M =Nb, Zr). *Mater. Today Proc.* **2019**, 16, 173–179, doi:10.1016/J.MATPR.2019.05.282.
 155. Zuzjaková; Zeman, P.; Haviar, S.; Čerstvý, R.; Houška, J.; Rezek, J.; Vlček, J. Thermal Stability of Structure, Microstructure and Enhanced Properties of Zr–Ta–O Films with a Low and High Ta Content. *Surf. Coatings Technol.* **2018**, 335, 95–103, doi:10.1016/J.SURFCOAT.2017.12.026.

Приложение А. Технологическая инструкция ТИ 55-11301236-2022

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Общество с ограниченной ответственностью
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор НИТУ «МИСиС»
по науке и инновациям


М.Р. Филонов
2022 г.



УТВЕРЖДАЮ
Заместитель генерального директора
ООО «НПО «МЕТАЛЛ»


А.Е. Судряшов
« » 2022 г.



ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на процесс получения бескислородных оптически прозрачных защитных
и просветляющих покрытий методом магнетронного напыления

ТИ 55-11301236-2022

Инов. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инов. № дубл.	Подп. и дата



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в ходе выполнения в ходе выполнения Государственного задания по проекту № 0718-2020-0034 от 01.01.2020:

Ионно-плазменные твёрдые покрытия в системе Ta-Si-N для защиты деталей оптических устройств

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: **Кирюханцев-Корнеев Филипп Владимирович,
Сытченко Алина Дмитриевна,
Левашов Евгений Александрович**

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»
№ 04-732-2022 ОИС от “ 17” февраля 2022г



Проректор по науке и инновациям

 /М.Р. Филонов/

Приложение В. Акт испытаний АО «НИТС им. В.Ф. Солинова»



АО «НИТС
им. В.Ф. Солинова»

Акционерное общество
**«Научно-исследовательский
институт технического стекла
им. В.Ф.Солинова»**
*Joint Stock Company
"Institute of Technical Glass
named after V.F.Solinov"*

Российская Федерация, 117218, г. Москва,
ул. Кржижановского, д. 29, корп. 5
тел./факс: +7(499)125-3921, (499)129-1636,
e-mail: info@intgs.ru, http://www.intgs.ru

ОГРН 1027700034680
ИНН 7727059017 / КПП 772701001

Исх. № 124/506 от «24» 03 2013 г.

На № _____ от «__» ____ 20 ____ г.

Акт испытаний покрытий системы Ta-Si-N

В период с 20 сентября по 8 ноября в лаборатории ионно-плазменного осаждения Научно-учебного центра СВС МИСиС-ИСМАН были получены покрытия в системе Ta-Si-N методом реакционного магнетронного напыления в режиме постоянного тока (ТИ 55-11301236-2022) на подложках из силикатного стекла (optiwhite) размером $\varnothing 60 \times 10$ мм (рис. 1). Время осаждения покрытий составляло 20 мин.

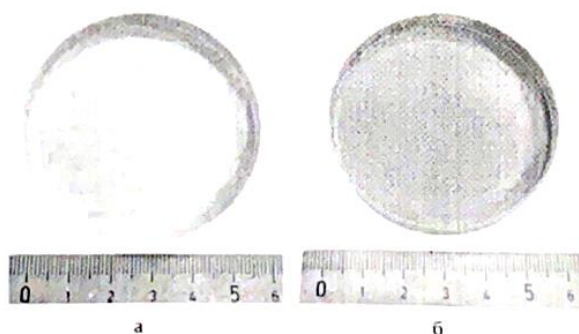


Рис. 1 – Внешний вид подложки из силикатного стекла (а) и покрытия Ta-Si-N (б)

В период с 24 января по 20 февраля 2023 г. в лаборатории АО «Научно-исследовательский институт технического стекла им. В.Ф.Солинова» были проведены исследования покрытий Ta-Si-N, разработанных в Университете науки и технологий МИСИС.

В ходе испытаний были определены следующие характеристики:

- коэффициент пропускания;
- коэффициент отражения;
- показатель преломления;
- стойкость к воздействию абразивных частиц.

Оптические характеристики покрытий определялись в спектральном диапазоне 380-1700 нм с помощью спектрофотометра Photon-RT. Стойкость к абразивному износу оценивалась с помощью прибора Calowear tester по стандартной методике с использованием алмазной суспензии с размером частиц 1 мкм. Скорость вращения контртела составляла 13 об/мин, нагрузка – 1,5 Н, время абразивного воздействия 1-3 мин. В качестве образцов сравнения использовались оксидные покрытия 90%In₂O₃+10%SnO₂ (ITO), Nb₂O₅ и подложка из силикатного стекла.

Результаты проведенных исследований показали, что коэффициенты пропускания (T) и отражения (R) покрытий Ta-Si-N сопоставимы с оксидными покрытиями и составляют 78% и 9% при длине волны 519 нм (рис. 2, 3).

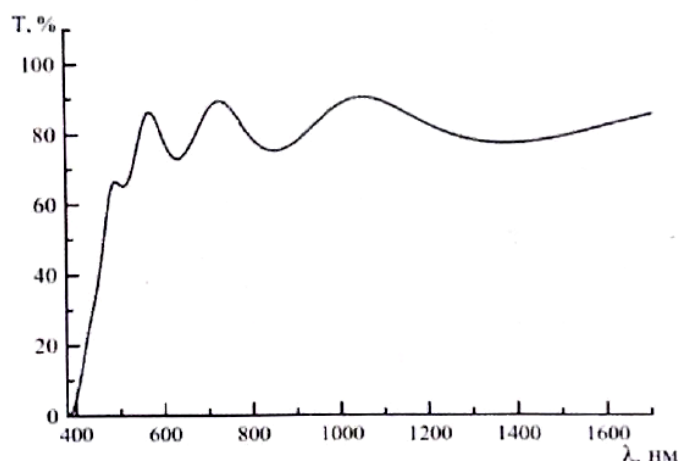


Рис. 2 – Зависимость коэффициента пропускания покрытия Ta-Si-N от длины волны

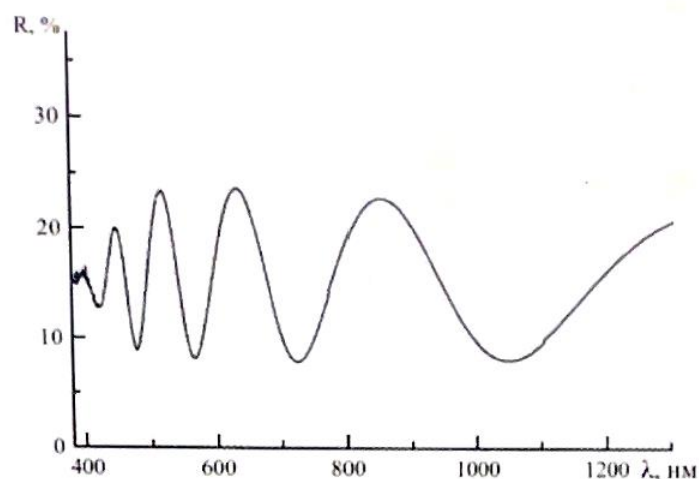


Рис. 3 – Зависимость коэффициента отражения покрытия Ta-Si-N от длины волны
Значения показателя преломления покрытия системы Ta-Si-N приведены в табл. 1.

Табл. 1 – Показатель преломления пленки Ta-Si-N в зависимости от длины волны

Длина волны λ , нм	Показатель преломления
466	2,265
553	2,209
694	2,093

Покрyтия Ta-Si-N могут применяться как оптические (в видимом диапазоне спектра) при толщинах около 100 нм. Важным критерием, определяющих возможность использования покрытий Ta-Si-N, является отсутствие поверхностных дефектов и высокая однородность по толщине. Преимуществами данных покрытий, по сравнению с оксидными, являются более высокие скорости роста (около 70 нм/мин) по сравнению с 5-30 нм/мин для покрытий Nb₂O₃ и ITO. Устойчивость к абразивному износу покрытий Ta-Si-N превышает стойкость подложки из силикатного стекла, оксидных покрытий ITO и Nb₂O₅, в 1,5, 2,7 и 4,3 раза соответственно (рис. 4).

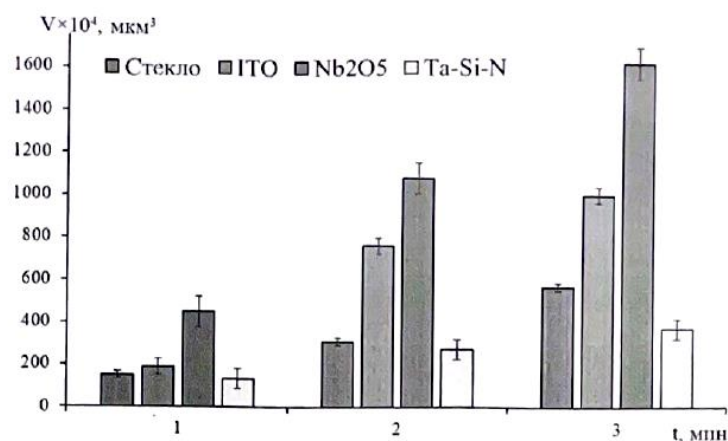


Рис. 4. Объем удаленного материала в результате воздействия абразивных частиц в течение 1-3 мин

Высокая стойкость к абразивному воздействию весьма актуальна при практическом использовании и является преимуществом покрытий Ta-Si-N. Разработанные покрытия Ta-Si-N могут быть рекомендованы как износостойкие для защиты химически неустойчивых стекол и в качестве компонента оптических покрытий различных типов для изделий конструкционной оптики (просветляющие и светоделительные покрытия для иллюминаторов, зеркала, др.).

Генеральный конструктор,
заместитель управляющего
директора по науке,
доктор технических наук

  Маслов Ю.И.

Приложение Г. Технологическая инструкция ТИ 57-11301236-2023

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Общество с ограниченной ответственностью
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор НИТУ «МИСиС»
по науке и инновациям



М.Р.Филонов
2023 г.

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель генерального директора
ООО «НПО «МЕТАЛЛ»



А.Е. Кудряшов
2023 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на процесс получения жаростойких покрытий методом высокоомощного
импульсного магнетронного напыления

ТИ 57-11301236-2023

подп. и дата

доп.

жс

подп. и дата

подп.

Приложение Д. Протокол испытаний 014/16 ИЛМЗ



ПРЕДПРИЯТИЕ
«СЕНСОР»
общество с ограниченной ответственностью

Россия, 640027, г. Курган,
ул. Омская, 78А
тел./факс: (3522) 54-52-37
<http://www.sensor45.ru>
E-mail: priem-sensor@mail.ru

КУРГАНСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ №8599
ПАО СБЕРБАНК Г. КУРГАН
р/с 40702810632000103101, к/с 30101810100000000650
БИК 043735650 ИНН 4501005800
ОКОНХ 71110 ОКПО 22986183



"УТВЕРЖДАЮ"
Генеральный директор, д-р техн. наук
В.П. Кузнецов

«10» апреля 2023 г.

АКТ ИСПЫТАНИЙ

клиновой задвижки с выдвижным шпинделем на герметичность затвора

Место и время проведения испытаний: ООО "Предприятие "Сенсор" в период с 27 марта 2023 г. по 7 апреля 2023 г.

Испытываемый объект: Задвижки стальные с выдвижным шпинделем типа DN 15 PN 16 с покрытием Ta-Zr-Si-B-C на клине и седлах запорного органа из материала РН-1, полученным в Научно-учебном центре СВС НИТУ МИСИС по технологии магнетронного напыления в рамках диссертационной работы м.н.с. Сытченко Алины Дмитриевны. Для сравнения были испытаны аналогичные детали без покрытия.

Цель испытаний: Определение ресурса работы клиновой задвижки с покрытием на деталях затвора.

Применяемое оборудование и условия испытаний: Испытания на герметичность затвора проводились на натурных деталях в соответствии с ГОСТ 33257, программой и методикой испытаний ПС.3741-001 ПМ «Задвижки клиновые с выдвижным шпинделем DN 15–250 мм PN до 250 кгс/см² (25,0 МПа) тах» и с учетом требований ТУ 3741-001-22986183-2009. Задвижки испытывались на аттестованном стенде с использованием контрольно-измерительных средств, обеспечивающих заданные условия испытаний и точность измерения. Испытательная среда – вода по ГОСТ Р 51232 с температурой 20±5°C. Давление испытательной жидкости составляло 18,0 МПа. Испытания проводились непрерывно до достижения максимального количества циклов «открыто-закрыто» по критерию начала протечки затвора (потери герметичности).

Результаты испытаний: Запорный орган задвижки для изделия с покрытием выдержал 3750 циклов до протечки; для изделия без покрытия предельная наработка составила 3000 циклов.

Заключение: Клиновые задвижки с исследуемым покрытием обладают повышенным на 25 % ресурсом работы при сохранении высокого качества детали. Таким образом, покрытия состава Ta-Zr-Si-B-C и технология их нанесения могут быть рекомендованы для упрочнения поверхностей запорных устройств задвижек трубопроводов, применяемых на технологических линиях нефтегазодобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности.

Председатель комиссии:
Директор по качеству, к.т.н.


10.04.23

Воропаев В.В.

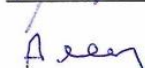
Члены комиссии:

Начальник цеха
по производству фланцев,
запорной арматуры и НСО



Архипов А.Ф.

Бригадир участка сборки



Агеев И.В.