

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

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

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва - 2023

## Общая характеристика работы

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  $\geq 30$  ГПа и износостойкость. Легирование  $Si$  положительно влияет на стойкость покрытий к окислению, что обусловлено наличием аморфных фаз  $a-SiN_x$  и/или  $a-SiC$  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 свойствами, 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.

**Объектом исследования** являлись износостойкие, оптически прозрачные и жаростойкие покрытия в системах Ta-Si-N, Ta-Si-C-N, Ta-Si-B-C-N и Ta-Zr-Si-B-C-N, получаемые методом магнетронного распыления керамических мишеней.

**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 № 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<sub>x</sub> 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 °С.

3. Разработаны покрытия в системе Ta-Si-B-C-N с содержанием кремния более 40 ат.%, выдерживающие отжиг на воздухе при 1500 °С со скоростью окисления 0,32 мкм/мин, благодаря образованию защитной пленки Si:B:O и нанокристаллитов фазы *o*-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

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<sub>2</sub> 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°C, 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.

### **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).

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Зависимости структуры и свойств покрытий от химического состава керамических мишеней и режимов магнетронного распыления: постоянного тока, импульсного и высокоомощного 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 TaSi<sub>2</sub>. 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 TaSi<sub>2</sub>.
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.

### **Публикации**

По материалам диссертации имеется 21 публикация, 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 пособие.

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

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** описана актуальность проблемы, сформулированы основные задачи, обоснованы научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы. В первом разделе обзора рассмотрены мировые тенденции в разработке оптических защитных покрытий. Рассмотрены промышленные оксидные покрытия на основе  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  применяемые для защиты оптических устройств различного назначения. Особое внимание уделено перспективности использования бескислородных оптических покрытий на основе нитридов переходных металлов. Проанализированы критерии, способствующие формированию покрытий с высокими оптическими характеристиками. Особенно актуальным является разработка износостойких бескислородных оптически прозрачных покрытий.

Во втором разделе обзора рассмотрены современные износостойкие покрытия для защиты деталей пар трения. Проанализированы ключевые стратегии повышения износостойкости материалов и снижения коэффициента трения. Описаны специфические характеристики покрытий, такие как высокая и сверхвысокая твердость и износостойкость, обусловленные формированием нанокompозитной структуры с оптимальными размером кристаллитов и толщиной аморфных прослоек. Проанализированы современные износостойкие покрытия на основе нитридов переходных металлов и рассмотрены методы повышения их твердости и износостойкости путем введения аморфизирующих добавок.

В третьем разделе обзора отражены основные тенденции в разработке жаростойких покрытий для увеличения срока службы деталей, подверженных воздействию высоких температур. Отражены решающие факторы, определяющие стойкость покрытий к окислению. Проведено сравнение жаростойких нитридных покрытий. Рассмотрено

влияние избыточного кремния на поведение нитридных покрытий в условиях воздействия высоких температур.

В четвертой части обзора рассмотрены основные технологии нанесения покрытий, такие как химическое и физическое осаждение из пара. Проанализированы достоинства и недостатки вакуумных методов нанесения. Особое внимание уделено методам магнетронного напыления (МР), импульсного магнетронного напыления (ИМР) и высокомошного импульсного магнетронного напыления (ВИМР). Рассмотрены особенности магнетронного напыления в реакционной среде. Отражены альтернативные способы получения покрытий на основе оксидов, нитридов, и т.д. металлов с использованием многокомпонентных мишеней, содержащих в составе необходимые соединения. Сделаны выводы по литературному обзору.

**Во второй главе** рассмотрены используемые в работе материалы, оборудование и методы получения и исследования покрытий.

Композиционные керамические мишени-катоды  $TaSi_2$ ,  $Ta_5Si_3-TaN-Si_3N_4$ ,  $TaSi_2-SiC$ ,  $TaSi_2-SiC-BN$ ,  $\alpha-SiBC$  и  $TaSi_2-Ta_3B_4-(Ta,Zr)B_2$ , применяемые в настоящей работе, были изготовлены методом горячего прессования продуктов реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

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, стали РН-1, никелевого ХН65ВМТЮ и титанового сплавов ВТ-1-0 размером  $\varnothing 30 \times 5$  мм, а также оптического К8 и кварцевого КВ стекол. Подготовка подложек из оксида алюминия ВОК-130, никелевого и титанового сплавов заключалась в шлифовке и полировке их опорных поверхностей. Ультразвуковая очистка всех типов подложек осуществлялась с использованием установки УЗДН-2Т в изопропиловом спирте при частоте 22 кГц в течение 5 минут. Перед осаждением непосредственно в вакуумной камере проводилась очистка подложек ионами  $Ar^+$  с использованием ионного источника в течение 10 мин.

Для нанесения покрытий методами МР, ИМР и ВИМР применялась установка на базе вакуумной откачивающей системы УВН-2М. В случае методов МР 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  $8.8 \text{ Вт/см}^2$ . В случае ИМР варьировались длительность и частота импульсов в пределах 0.5–5 мкс и 5–350 кГц соответственно. Электропитание при осаждении методом ВИМР осуществлялось с помощью блока 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.

Исследования состава и структуры покрытий проводились методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), энерго-дисперсионной спектроскопии, оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР), рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Исследование топографии и шероховатости покрытий осуществлялось методом оптической профилометрии. 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 методом многоугловой спектрофотометрии на спектрофотометре «Cary 5000» с приставкой UMA.

Адгезионная прочность покрытий исследовалась методом измерительного царапания с использованием прибора Revetest. Твердость (H), модуль упругости (E) и упругое восстановление (W) покрытий были определены методом наноиндентирования на приборе Nano-hardness tester. Трещиностойкость покрытий исследовалась методом микроиндентирования на микротвердомере DuraScan-70. Трибологические испытания покрытий в режиме трения скольжения проводились на автоматизированной машине трения HT Tribometer, работающей по схеме «стержень-диск». Циклические ударно-динамические испытания проводились на приборе Impact Tester CemeCon. Для оценки жаростойкости покрытия отжигались на воздухе в муфельной печи SNOL 7.2/1200 при температурах 1000-1200°C и печи при температурах 1500-1700°C.

Для определения термической стабильности были проведены исследования покрытий при нагреве в колонне просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100. На следующей стадии исследований были проведены вакуумные отжиги в печи «Терминик Т1» при температурах и выдержке, аналогичных режимам нагрева в колонне ПЭМ. После вакуумных отжигов покрытия были исследованы методами РФА и наноиндентирования.

**В третьей главе** представлены результаты исследования структуры и свойств покрытий в системе Ta-Si-N, полученных методами МР, ИМР и ВИМР.

Покрытия в системе Ta-Si-N были получены методом МР с использованием мишени TaSi<sub>2</sub> в среде чистых газов Ar (99,9995%) и N<sub>2</sub> (99,9995%), а также газовых смесях Ar:N<sub>2</sub> при соотношении расходов газов 2:1 и 1:2. Состав покрытий представлен в таблице 1.

Нереакционное покрытие 1 обладало столбчатой структурой с диаметром столбчатых зёрен h-TaSi<sub>2</sub> в диапазоне 40-100 нм (рисунок 1).

Таблица 1 – Механические характеристики, адгезионная прочность и износостойкость покрытий в системе Ta-Si-N

№	Расход газа, мл/мин		Элементный состав, ат.%			H, ГПа	E, ГПа	W, %	-σ, ГПа	Lc <sub>2</sub> , Н	V <sub>w</sub> ×10 <sup>-4</sup> , мм <sup>3</sup> Н <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup>	V×10 <sup>3</sup> , мкм <sup>3</sup>
	Ar	N <sub>2</sub>	Ta	Si	N							
1	30	0	41,7	58,3	-	10	193	38	0	15,2	< 0,2	35,0
2	20	10	33,4	47,5	19,2	21	241	72	1,33	9,6	5,6	22,5
3	10	20	16,2	24,9	58,9	27	227	80	1,82	31	9,3	25,3
4	0	30	9,3	26,9	63,8	20	175	75	0,91	5,2	28	33,6

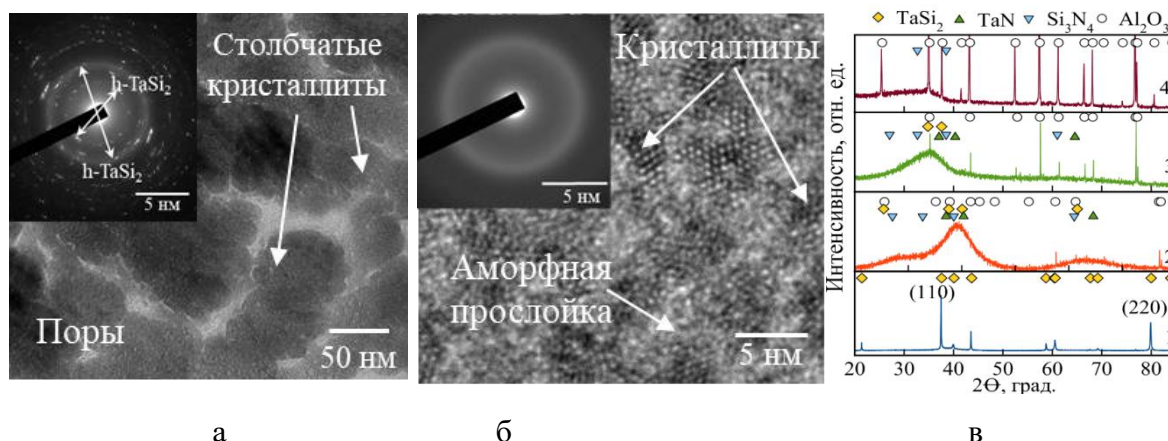


Рисунок 1 – Светлопольные изображения структуры и электронограммы покрытий в системе Ta-Si-N: 1 (а) и 3 (б), рентгенограммы покрытий 1-4 (в)

Структура и фазовый состав покрытий изменялись в зависимости от концентрации азота со столбчатой h-TaSi<sub>2</sub> (покрытие 1) на нанокompозитную c-TaN/ a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (покрытия 2 и 3) или полностью аморфную (покрытие 4). Адгезионная прочность (Lc<sub>2</sub>), максимальная приложенная нагрузка, приводящая к растрескиванию (L) и механические свойства покрытий Ta-Si-N, зависели от расхода азота: максимальные значения Lc<sub>2</sub> > 31 Н, L = 20 Н и твердости 27 ГПа достигались при соотношении расходов газов Ar:N<sub>2</sub>=1:2, что связано с формированием нанокompозитной структуры с оптимальными размером кристаллитов около 1-3 нм и толщиной аморфной прослойкой a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> порядка 1,0-1,5 нм. Исследование кинетики окисления при 1000°C и стационарные отжиги при 1200°C

показали, что лучшей стойкостью к окислению также обладает нанокompозитное покрытие 3. Данный эффект связан с отсутствием границ зерен, что затрудняет диффузию кислорода вглубь покрытия. Лучшей термической стабильностью характеризовался образец 3, осажденный при Ar: N<sub>2</sub> = 1:2.

Покрытие, осажденное в 100%N<sub>2</sub>, характеризовалось высокими коэффициентами пропускания 80-90% и отражения 5-32% в диапазоне длин волн 500-2400 нм (рисунок 2). Показатель преломления составлял 2,05 - 2,45 в диапазоне 400-750 нм. Сравнение абразивной стойкости покрытия 4, оксидных покрытий и стекла, применяемого в оптических устройствах, показало, что стойкость к абразивному износу покрытий Ta-Si-N превышает стойкость подложки из стекла в 1,5 раза соответственно (рисунок 3а).

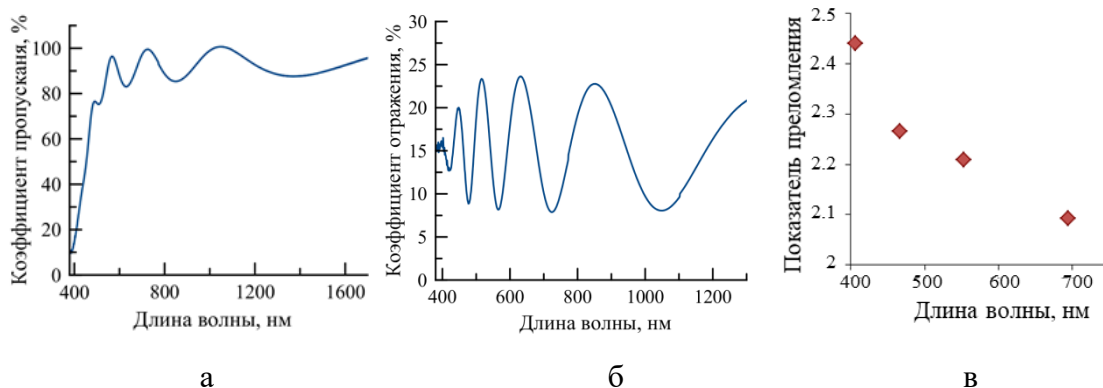


Рисунок 2 – Коэффициенты пропускания (а) и отражения (б), а также показатель преломления (в) покрытия Ta-Si-N (4) в зависимости от длины волны

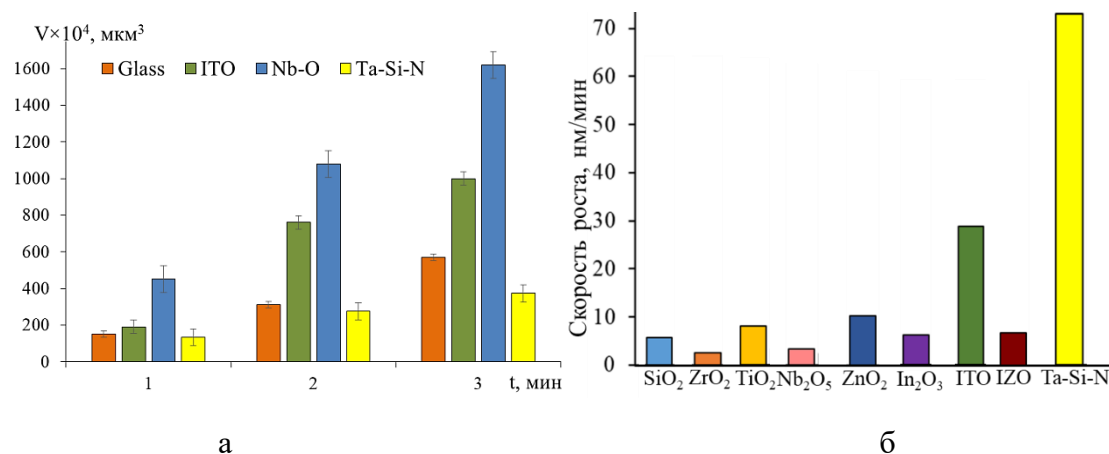


Рисунок 3 – Абразивная стойкость покрытия Ta-Si-N, оксидных покрытий и стекла (а) и скорости роста покрытий (б)

Также преимуществом покрытий Ta-Si-N, по сравнению с оксидными полупроводниковыми оптическими покрытиями являются более высокие скорости роста (около 70 нм/мин) по сравнению с 5-30 нм/мин для покрытий Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ITO (рисунок 3б).

Таким образом, введение азота в состав покрытий TaSi<sub>2</sub> привело к образованию более плотной нанокompозитной или аморфной структуры, росту твердости, трещиностойкости, стойкости к ударно-динамическому нагружению и жаростойкости.

Известно, что эксплуатационные характеристики магнетронных покрытий могут быть существенно повышены за счёт подачи мощности в импульсном режиме. Импульсное электропитание, за счёт кратковременной подачи обратного импульса и электронной бомбардировки катода позволяет минимизировать отравление мишени реакционным газом, что приводит к структурным изменениям, а также повышению таких характеристик как твердость, адгезионная прочность, износ- и жаростойкость. Покрытие Ta-Si-N, осажденное при расходе газов Ar: N<sub>2</sub> = 1:2 и обладающее лучшими эксплуатационными характеристиками, было получено методом ИМР; было проведено исследование влияния частоты импульсов на структурные характеристики, механические свойства и стойкость к окислению покрытий.

Результаты показали, что покрытия Ta<sub>20</sub>Si<sub>31</sub>N<sub>49</sub> (5 кГц), Ta<sub>14</sub>Si<sub>24</sub>N<sub>62</sub> (50 кГц) и Ta<sub>14</sub>Si<sub>24</sub>N<sub>62</sub> (350 кГц) обладали плотной однородной структурой без выраженных столбчатых элементов (рисунок 4). Увеличение частоты с 5 до 350 кГц привело к снижению скорости роста покрытий с 213 до 60 нм/мин. Согласно данным РФА, покрытия Ta-Si-N, полученные методом ИМР, являются рентгеноаморфными (рис. 4в).

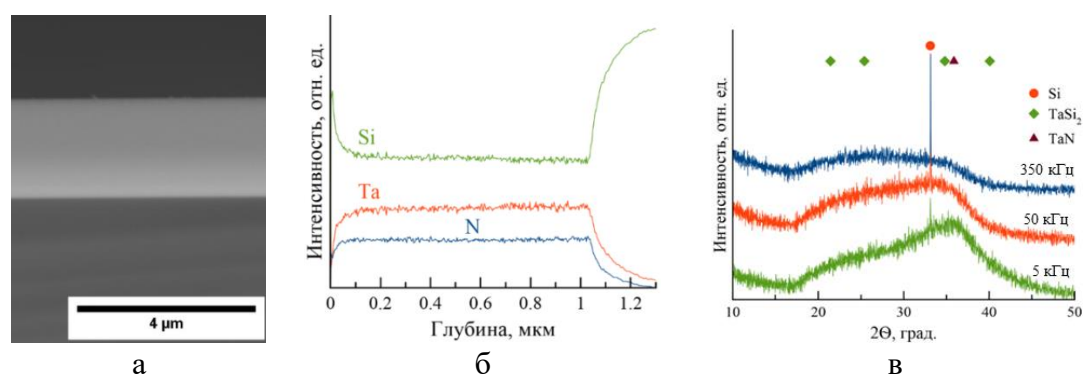


Рисунок 4 – РЭМ-изображение поперечного излома (а) и элементный профиль покрытия Ta-Si-N, полученного при частоте 50 кГц (б), рентгенограммы покрытий (в)

Лучшими механическими характеристиками ( $H = 23-24$  ГПа,  $W = 75-77\%$ ) и стойкостью к окислению при температуре 1200°C обладали покрытия, осажденные при оптимальной частоте 5 и 50 кГц.

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 Ar:N<sub>2</sub>=1:2. Результаты СЭМ и РФА покрытий после отжига при температуре 1200°C (рис.5) показали, что переход от МР к ИМР приводит к снижению толщины оксидного слоя в ~2 раза за счет образования беспористого оксидного слоя на основе SiO<sub>2</sub>, с нанокристаллитами Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и TaO<sub>2</sub>.

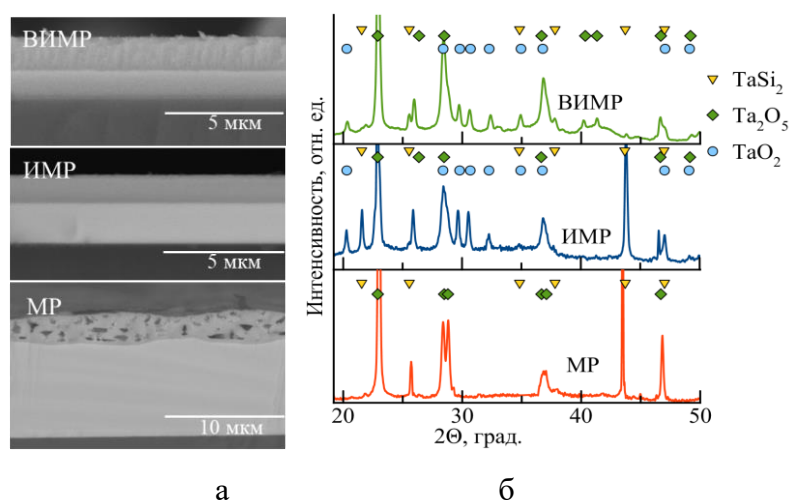


Рисунок 5 – РЭМ микрофотографии изломов покрытий Ta-Si-N, полученные методами МР, ИМР и ВИМР (а) и рентгенограммы (б) покрытий после отжига при 1200°C

Вторым способом получения азотсодержащих покрытий является использование для распыления многофазных мишеней, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и содержащих соответствующие керамические фазы. Данный подход был применен для изготовления покрытий в системе Ta-Si-N. Важно отметить, что в литературе отсутствуют данные о нереактивном осаждении покрытий в системе Ta-Si-N. Покрытия Ta-Si-N были получены методом МР многокомпонентной мишени Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-TaN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Распыление проводилось в режиме постоянного (МР) и импульсного токов (ИМР) в среде 100%Ar. В случае ИМР частота следования импульсов составляла 50 кГц. Длительность импульсов варьировалась от 0 (МР) до 0,5 и 5 мкс (ИМР). Было установлено, что нереакционные покрытия Ta-Si-N характеризуются более высокой концентрацией тантала 55-57 ат% и низкой концентрацией азота 11-28 ат.% по сравнению с реакционными покрытиями аналогичного состава. Все покрытия показали рентгеноаморфную структуру. Твердость покрытий находилась на уровне 20-22 ГПа,

упругое восстановление составило 65%. Отжиги показали, что максимальной температурой, при которой данные покрытия сохраняют свои защитные свойства, является  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

По результатам проведенных исследований определен оптимальный режим получения покрытий в системе Ta-Si-N, характеризующихся комплексом высоких механических и трибологических свойств, а также стойкости к окислению.

**В четвертой главе** приведены результаты исследования структуры и свойств покрытий Ta-Si-C-N и Ta-Si-B-C-N, полученных методом МР. Первый раздел четвертой главы посвящен определению закономерностей влияния концентрации азота на свойства покрытий в системе Ta-Si-C-N.

Исследование покрытий в системе Ta-Si-C-N, полученных методом МР при использовании мишени TaSi<sub>2</sub>-SiC в среде Ar, Ar+N<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>, показало, что все покрытия были рентгеноаморфными. Чтобы получить дополнительную информацию о химическом и фазовом составе покрытий был проведен анализ методом РФЭС. На рисунке 6 представлены РФЭС спектры Ta4f, Si2p, C1s и N1s, снятые для покрытий Ta-Si-C-N после травления.

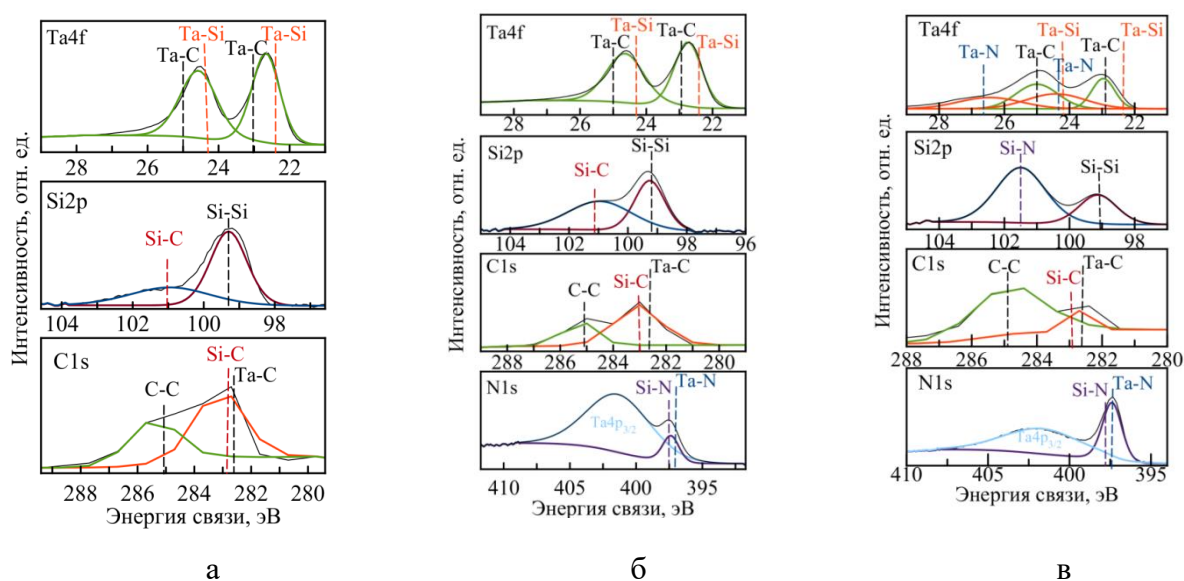


Рисунок 6 – РФЭС спектры Ta4f, Si2p, C1s и N1s, снятые для покрытий Ta-Si-C-N, полученных в среде Ar (а), Ar+15%N<sub>2</sub> (б) и N<sub>2</sub> (в)

РФЭС анализ показал, что покрытия Ta-Si-C-N характеризуются следующим химическим составом: а) покрытие Ta<sub>36</sub>Si<sub>35</sub>C<sub>29</sub> состоит из карбида тантала, карбида кремния и свободного кремния и углерода; б) покрытие Ta<sub>17</sub>Si<sub>35</sub>C<sub>30</sub>N<sub>18</sub>, полученное в среде Ar+15%N<sub>2</sub>, состоит из карбидов и нитридов тантала и кремния, а также свободного кремния и углерода; в) покрытие Ta<sub>4</sub>Si<sub>12</sub>C<sub>35</sub>N<sub>49</sub>, полученное в среде 100% N<sub>2</sub>, состоит из

карбонитрида тантала, нитрида кремния и небольшого количества свободного кремния и углерода.

Покрyтия Ta-Si-C и Ta-Si-C-N, полученные в среде Ar+15%N<sub>2</sub>, были непрозрачными, коэффициент пропускания был близок к нулю во всем диапазоне длин волн. Поэтому оптические характеристики исследовались только для прозрачного покрyтия Ta-Si-C-N, полученного в среде 100%N<sub>2</sub>. покрyтие Ta-Si-C-N, осажденное в среде 100%N<sub>2</sub>, характеризуется высоким коэффициентом пропускания 78-90% в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне спектра. Высокие оптические свойства данного покрyтия связаны с его аморфной структурой и преобладанием связей Si-N, по аналогии с покрyтиями Ta-Si-N.

Все покрyтия характеризовались высокой стойкостью к окислению при температуре 1200°C. Покрyтие Ta-Si-C обладало максимальной рабочей температурой 1400°C (выдержка 10 мин) (рис. 7). На поверхности покрyтия сформировался защитный слой толщиной ~ 5 мкм на основе α-SiO<sub>x</sub> с частицами Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

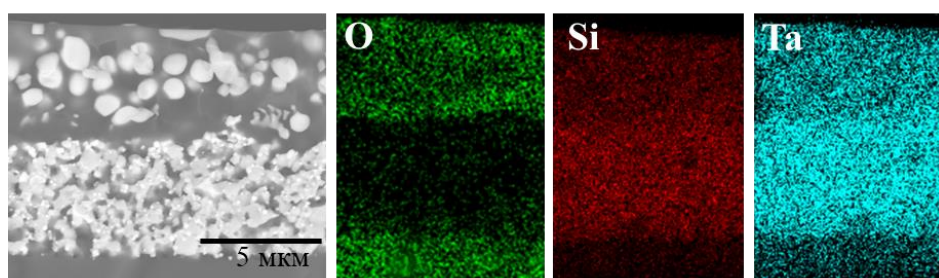


Рисунок 7 – РЭМ-изображение поперечного излома и ЭДС карта элементов после отжига при температуре 1400°C для покрyтия Ta-Si-C

Более высокие защитные свойства покрyтий Ta-Si-C связаны с высокой концентрацией кремния в его составе, образующего плотный оксидный слой α-SiO<sub>x</sub>.

Во втором разделе четвертой главы отражены результаты исследования структуры и стойкости к окислению покрyтий Ta-Si-B-C и Ta-Si-B-C-N, полученных в среде Ar и Ar+N<sub>2</sub>. Покрyтия обладали плотной бездефектной структурой. Основные элементы были распределены равномерно по толщине покрyтий.. Для определения стойкости покрyтий к окислению Ta-Si-B-C-(N) и Si-B-C-(N) были проведены отжиги при температуре 1500°C с выдержкой в течение 10 мин. Минимальным изменением массы характеризовалось покрyтие Ta-Si-B-C. На поверхности образцов Si-B-C, Si-B-C-N и Ta-Si-B-C-N наблюдалось образование прозрачного оксидного слоя. В то время как внешний вид

покрытия Ta-Si-B-C практически не изменился после отжига. Толщина оксидного слоя на основе SiO<sub>2</sub> для покрытия Ta-Si-B-C составила 3,25 мкм (рис.8а).

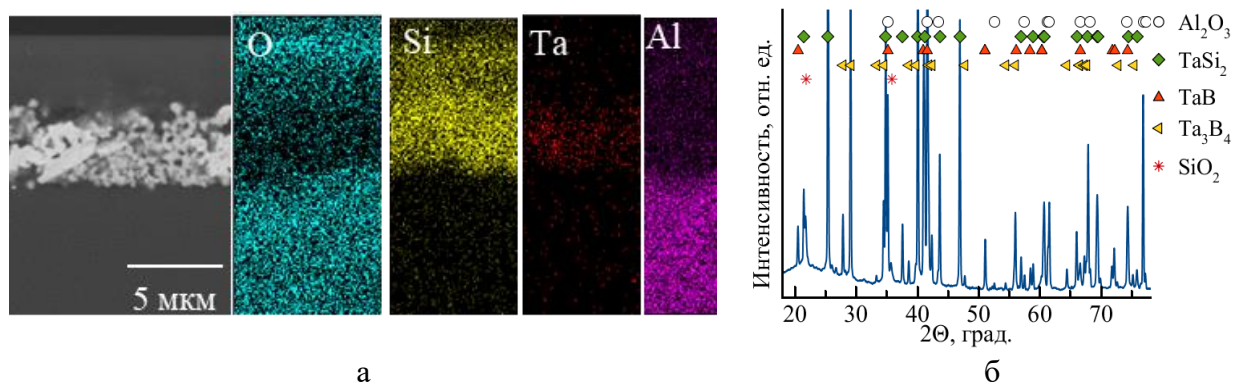


Рисунок 8 – ЭДС картирование (а) и рентгенограмма (б) покрытия Ta-Si-B-C после отжигов при температуре 1500°C

Наблюдалась кристаллизация сохранившегося покрытия с образованием фаз h-TaSi<sub>2</sub>, o-TaB и o-Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub> (рис.8б). Разработанные покрытия Ta-Si-B-C-N прошли испытания в ООО НПФ «УМГ» на изделиях из углерод-керамических композиционных материалов. Установлен эффект снижения потери массы при окислительном нагреве углерод-керамических композиционных материалов на 45% за счёт осаждения покрытий.

**В пятой главе** приведены результаты исследования структуры и свойств покрытий Ta-Zr-Si-B-C-N, полученных методом МР с использованием композиционной мишени TaSi<sub>2</sub>-Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub>-(Ta,Zr)B<sub>2</sub> в среде Ar и газовых смесях Ar+N<sub>2</sub> и Ar+C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (табл. 2).

Покрытие 1 обладало плотной столбчатой структурой с размером кристаллитов основной фазы h-TaSi<sub>2</sub> порядка 10 нм. Переход к реакционному распылению привел к подавлению столбчатого роста, аморфизации структуры покрытий и образованию новых связей Ta-N и Ta-C.

Введение в состав покрытий азота или углерода привело к росту механических свойств. Максимальные значения твердости 29 и 28 ГПа достигались для покрытий 3 и 5 соответственно (табл. 2). Рост механических свойств покрытий Ta-Zr-Si-B при введении легирующих добавок может быть связан с образованием фаз на основе TaN или TaC, а также снижением размера кристаллитов. В результате микроиндентирования было установлено, что покрытие 1 обладает наименьшей трещиностойкостью (рис.9а), что связано с его столбчатой структурой, в которой распространение трещины интенсивно проходит между колонных зёрен.



Таблица 2 – Номера покрытий Ta-Zr-Si-B-C-N, расходы газов, механические характеристики покрытий и толщины оксидного слоя после отжигов

№	Расход газа, мл/мин			Н, ГПа	Е, ГПа	W, %	σ, ГПа	Толщина оксидного слоя, мкм	
	Ar	N <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>					1000°C	1200°C
1	25	0	0	12	208	43	0	3,5	12,2*
2	20	5	0	18	233	57	0	4,4	8,2
3	15	10	0	29	279	78	-0,53	3,4	8,0
4	20	0	5	21	267	62	-0,77	3,6	3,6
5	15	0	10	28	288	76	-0,72	3,8	6,9

\*полное окисление

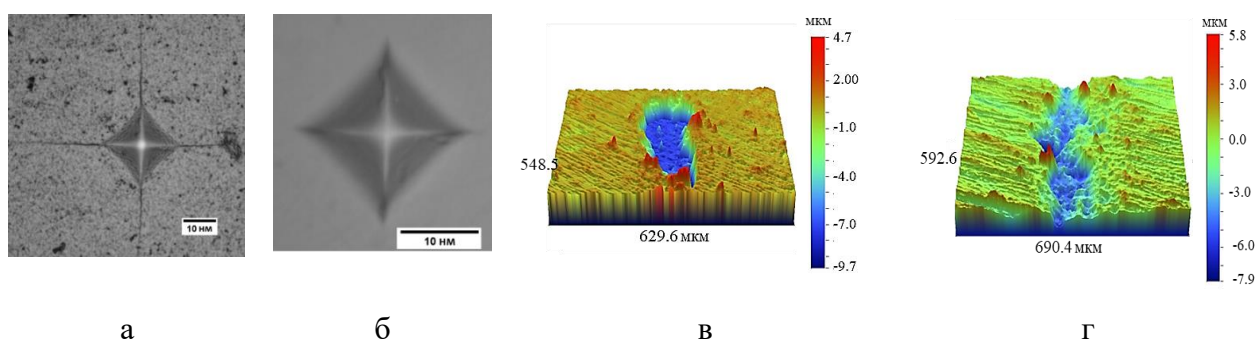


Рисунок 9 –Микрофотографии областей деформации Ta-Zr-Si-B-C-N покрытий 1 (а) и 3 (б) и трехмерные изображения зоны трибоконтакта для покрытий 1 (в) и 4 (г)

В то время как модификация структуры (покрытия 2-5), связанная с подавление столбчатого роста и повышением объёмной доли аморфной фазы приводит к росту трещиностойкости.

Результаты абразивных и эрозионных испытаний показали, что лучшей эрозионной и абразивной стойкостью характеризовалось покрытие 5 с максимальной концентрацией углерода, что может быть связано с положительной ролью углерода, играющего роль твердой смазки в процессе трения и более высокой твердостью карбидной фазы TaC, по сравнению с фазами TaN и TaSi<sub>2</sub>.

Коэффициент трения и износостойкость покрытий были исследованы при температуре 23°C (контртело - 100Cr6) и при плавно возрастающей от 23 до 500°C температуре (контртело - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Результаты показали, что покрытие 5 обладало низким коэффициентом трения  $\mu \sim 0.3$  в контакте с шариком 100Cr6.

Испытания на трение скольжение при плавно возрастающей от 23 до 500°C температуре показали, что наилучший результат продемонстрировал образец 5, содержащий максимальное количество углерода: его коэффициент трения сохранялся на уровне 0,25 до температуры 350°C (рисунок 10).

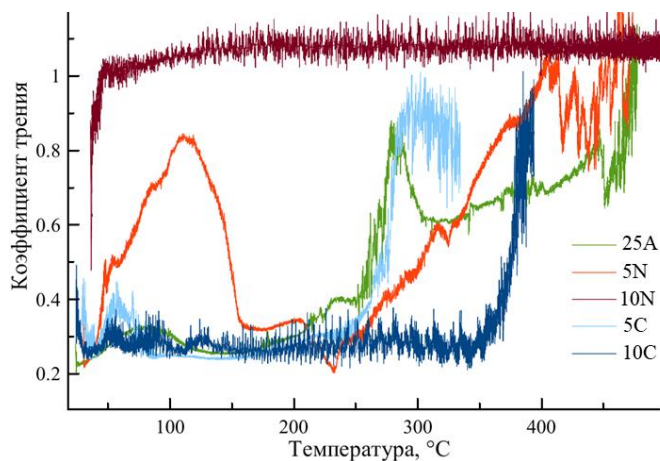


Рисунок 10 –Зависимость коэффициента трения покрытий Ta-Zr-Si-B-C-N от температуры.

Данное износостойкое покрытие 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.

Для исследования жаростойкости покрытий были проведены отжиги при 1000°C с выдержкой в течение 60 мин. Согласно РЭМ-изображениям покрытие 1 отслоилось в процессе отжига, что может быть связано с возникновением дополнительных напряжений в результате проникновения кислорода по границам колонн вглубь покрытия. На поверхности покрытий 1, 2, 3, 4 и 5 образовался оксидный слой толщиной 3,5, 4,4, 3,4, 3,6 и 3,8 мкм соответственно (табл. 2).

Кроме того, также был проведен кратковременный отжиг на воздухе при 1200 °C в течение 10 минут для оценки максимальной рабочей температуры. Было установлено, что нереакционное покрытие 1 полностью окисляется в этих условиях. Наименьшая толщина оксида 3,6 мкм (табл. 2) наблюдалась для покрытия 4, что соответствует результатам при 1000°C.

Термическая стабильность и структурно-фазовые превращения покрытий Ta-Zr-Si-B-N и Ta-Zr-Si-B-C, характеризующихся комплексом высоких механических свойств и

жаростойкости, были исследованы при нагреве в колонне ПЭМ до температур 200-1000°C. Результаты исследований показали, что нагрев и выдержки при 200-800°C не приводили к изменению структурно-фазового состояния покрытия 2 (рисунок 11а). Нагрев до 1000°C сопровождался кристаллизацией покрытия со скоростью 10 нм/с. Покрытие кристаллизовалось с образованием фазе  $h\text{-Ta}_5\text{Si}_3$  и  $c\text{-TaN}$ .

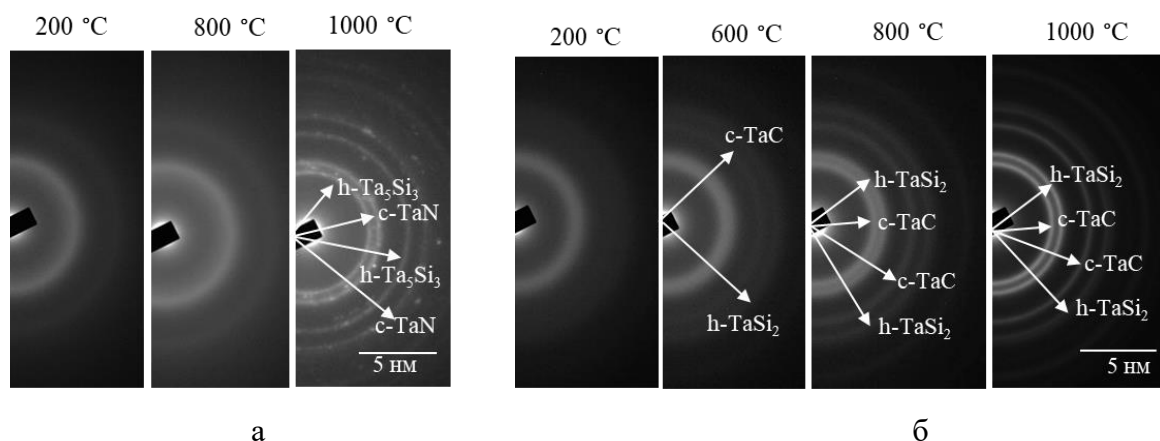


Рисунок 11 – Электронограммы покрытий Ta-Zr-Si-B-N (2) (а) и Ta-Zr-Si-B-C (4) (б), записанные в процессе выдержки при температурах 20-1000 °С в колонне ПЭМ

В случае покрытия Ta-Zr-Si-B-C кристаллизация наблюдалась при 600°C, дифракционная картина соответствовала кристаллическим фазам  $h\text{-TaSi}_2$  и  $c\text{-TaC}$  (рисунок 11б). Таким образом, покрытие 4 начало кристаллизоваться при температуре 600°C, что ниже температуры начала кристаллизации покрытия Ta-Zr-Si-B-N, составляющей 1000°C. Увеличение температуры до 1000°C приводило к образованию более выраженной кристаллической структуры.

Для исследования изменения структуры покрытий при нагреве были проведены вакуумные отжиги при температурах 600, 800 и 1000°C и выдержке 30 мин, что близко к режимам нагрева в колонне ПЭМ. Результаты исследования покрытий методом РФЭС показали, что рост температуры привел к кристаллизации покрытия Ta-Zr-Si-B-N при температуре 1000°C, причем преобладающей фазой в покрытии являлась гексагональная фаза  $h\text{-Ta}_5\text{Si}_3$ . В случае образца Ta-Zr-Si-B-C, при температуре 1000°C наблюдалось выделение кристаллических фаз  $h\text{-TaSi}_2$  и  $c\text{-TaC}$ , что хорошо согласуется с данными ПЭМ и РФА.

Также было проведено исследование зависимости механических свойств покрытий Ta-Zr-Si-B-N и Ta-Zr-Si-B-C от температуры. При нагреве покрытия Ta-Zr-Si-B-N до 200°C твёрдость несколько увеличивалась, в интервале 200-800°C значения

стабилизировались на уровне  $\sim 25$  ГПа, и далее при повышении температуры до  $1000^\circ\text{C}$ , наблюдался рост  $H$  до 27 ГПа (рисунок 12а). Важно отметить, что внутренние напряжения в случае покрытия 2 незначительно изменялись до температуры  $800^\circ\text{C}$ , при  $1000^\circ\text{C}$  наблюдалась их полная релаксация. Стабилизация значений твёрдости в пределах 24–25 ГПа при  $200\text{--}800^\circ\text{C}$  объясняется минимальным изменением уровня внутренних напряжений. Резкий скачок твёрдости при  $1000^\circ\text{C}$ , 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  $h\text{-Ta}_5\text{Si}_3$  и  $c\text{-TaN}$ .

В случае покрытия 4 (рисунок 12б) повышение температуры сопровождалось постепенным снижением твёрдости, достигая значения 16 ГПа при  $1000^\circ\text{C}$ , и релаксацией напряжений.

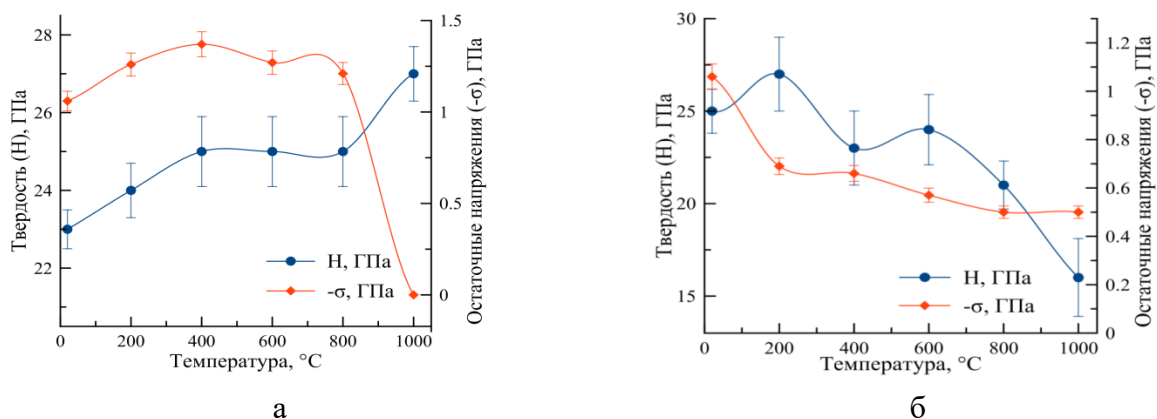


Рисунок 12 – Температурная зависимость твёрдости и величины внутренних напряжений для покрытий Ta-Zr-Si-B-N (2) (а) и Ta-Zr-Si-B-C (4) (б)

Процессы упорядочения структуры и кристаллизации, происходящие при температурах  $600\text{--}1000^\circ\text{C}$  в покрытии Ta-Zr-Si-B-C отрицательно влияют на уровень механических свойств.

Покрытие Ta-Zr-Si-B-N, полученное в  $100\%$   $\text{N}_2$ , было исследовано с точки зрения оптических свойств. Коэффициент пропускания при длине волны  $589$  нм, соответствующей желтой спектральной линии натрия, составлял  $83\%$ . Максимальные значения  $T = 92\%$  наблюдались в инфракрасной области при длине волны  $2000$  нм. Коэффициент отражения при длине волны  $589$  нм составлял  $21\%$ . 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. В ИК-диапазоне спектра показатель преломления был постоянен и составил  $2,0$ .

## Основные выводы и результаты работы

1. Методами магнетронного распыления были получены покрытия в системе Ta-Si-N. Оптимальные свойства достигаются для покрытия Ta-Si-N с нанокompозитной структурой nc-TaSi<sub>2</sub>/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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 высокомоушному 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-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 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-TaSi<sub>2</sub> 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-TaSi<sub>2</sub>+c-TaC и h-Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + c-TaN, составили 600 и 1000°C, соответственно. Фазовые превращения в покрытии Ta-Zr-Si-B-N привели к росту твердости на 12%.

### **Список основных публикаций по теме диссертации**

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящие в базы данных Web of Science и Scopus:

1) A.D. Sytchenko (Chertova), N.S. Kozlova, E.V. Zabelina, P.A. Loginov, E.A. Levashov, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, The effect of the Ar/N<sub>2</sub> gas ratio on the structure and properties of Ta-Si-N coatings produced by magnetron sputtering of TaSi<sub>2</sub> target, *Surfaces and Interfaces*, 2023, 37, 102654.

2) А.Д. Сытченко (Чертова), Р.А. Вахрушев, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Исследование триботехнических характеристик покрытий Ta-Zr-Si-B-C-N. *Известия вузов: Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023, 17(2), 62–71.

3) N.S. Kozlova, E.A. Levashov, P.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.D. Sytchenko (Chertova), E.V. Zabelina. Multi-angle spectrophotometry as a tool for determination of film parameters on single-layer structures. *Modern Electronic Materials*. 2022, 8(2), 51-57.

4) A.D. Sytchenko (Chertova), Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev. Investigation of the influence of substrate materials on oxidation resistance of TaSi<sub>2</sub> and Ta-Si-N coatings using SEM, EDS and GDOES method. *Journal of Physics Conference Series*. 2021. 1758(1):012040.

5) А.Д. Сытченко (Чертова), Е.А. Левашов, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Структура и свойства покрытий Ta-Si-N, полученных методом импульсного магнетронного распыления. *Известия вузов: Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. 15(2), 60-67.

6) A.D. Sytchenko (Chertova), M. Gylymbekov Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev. Investigation of Ta-Si-N coatings obtained by pulsed magnetron sputtering of multicomponent Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-TaN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> SHS target. *Journal of Physics Conference Series*. 2021. 2036 012017

7) Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.D. Sytchenko (Chertova), S.A. Vorotilo, V.V. Klechkovskaya, E.A. Levashov. 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(10), 946.

8) Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Д. Сытченко (Чертова), А.Е. Левашов, Т.А. Лобова, Механические свойства и жаростойкость покрытий в системе Ta-Zr-Si-B-C-N, полученных при магнетронном распылении мишени TaZrSiB в среде Ar, N<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Известия вузов: Порошковая металлургия и функциональные покрытия 2020,(2), 64-72.

#### **Результаты интеллектуальной деятельности:**

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

#### **Учебно-методические пособия:**

Кирюханцев-Корнеев, Ф.В. Теоретические основы получения наноструктурированных поверхностей: методы получения и исследования тонких пленок и покрытий: практикум / Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Д. Сытченко (Чертова), А.Н. Швейко. – Москва: Издательский Дом НИТУ «МИСиС», 2021 – 88 с.

#### **Публикации в материалах научно-технических конференций:**

1) Сытченко (Чертова) А.Д., Логинов П.А., Орехов А.С., Левашов Е.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В. In situ исследование структурных и фазовых превращений в покрытиях Ta-Zr-Si-B-C-N, полученных методами DCMS и HIPIMS. Четвертая Международная Школа Молодых Ученых «Актуальные проблемы современного материаловедения» сборник тезисов, 2021. с. 177

2) Сытченко (Чертова) А.Д., Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Структура и свойства покрытий Ta-Si-N, полученных при различном соотношении Ar/N<sub>2</sub> // Труды XXV международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью» (23-27 августа 2021). 2021. Т. 2. С. 285-287

3) Сытченко (Чертова) А. Д., Кирюханцев-Корнеев Ф. В., Левашов Е. А. Исследование жаростойкости, термической стабильности и диффузионно-барьерных свойств ионно-плазменных покрытий Ta-Si-N. Сборник докладов 12го Международного симпозиума «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка». 2021. Ч.2. С 296-298

4) Вахрушев Р.А, Сытченко (Чертова) А.Д., Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Износо- и жаростойкие ионно-плазменные покрытия в системе Ta-Zr-Si-B-C-N. VIII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» ЛаПлаз-2022: Сборник научных трудов. М.: НИЯУ МИФИ, 2022. С.202.

5) Кирюханцев-Корнеев Ф. В., Сытченко (Чертова) А. Д., Левашов Е. А. Влияние расхода  $N_2$  на поведение покрытий Ta-Si-N в условиях трибологического контакта. Сборник докладов 12го Международного симпозиума «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка». 2021. Ч.2 с. 228-233

6) Сытченко (Чертова) А.Д., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Логинов П.А., Клечковская В.В., Левашов Е.А. Зависимость структуры и свойств покрытий Ta-Zr-Si-B-C-N от расходов реакционных газов  $N_2$  И  $C_2H_4$ . VII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» ЛаПлаз-2021: Сборник научных трудов. Ч.1. М.: НИЯУ МИФИ, 2021. С. 323-324

7) Сытченко (Чертова) А.Д., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Левашов Е.А. Влияние частоты импульсов на структуру и свойства покрытий Ta-Si-N. VII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» ЛаПлаз-2021: Сборник научных трудов. Ч.1. М.: НИЯУ МИФИ, 2021. С. 321-322.

8) Сытченко (Чертова) А.Д., Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Комплексное исследование покрытий на основе  $TaSi_2$ , полученных методом магнетронного распыления при различном парциальном давлении газа. VII Всероссийский молодежный научный форум «Open Science 2020», г. Гатчина. Сборник тезисов. С. 93

9) Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Козлова Н.С., Сытченко А.Д., Бондарев А.В., Штанский Д.В., Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Козлова А.П., Воротыло С.А., Левашов Е.А. Структура и свойства многофункциональных покрытий на основе силицидов тантала, полученных методом магнетронного напыления с применением керамических катодных материалов (обзор). VIII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль. Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2020, с. 285-286

10) Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Сытченко (Чертова) А.Д., Бондарев А.В., Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Левашов Е.А. Влияние расхода  $C_2H_4$  И  $N_2$  на характеристики наноплёнок, полученных при магнетронном распылении катода  $TaSi_2$ -ZrSiB. VII Всероссийская конференция по наноматериалам. Москва. Сборник материалов. – М.: ИМЕТ РАН, 2020. С. 65

11) Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Сытченко (Чертова) А.Д., Левашов Е.А. Структура и свойства покрытий Ta-Zr-Si-B-C-N, полученных при магнетронном распылении мишени TaZrSiB в среде Ar,  $N_2$  И  $C_2H_4$ . VI Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии - ЛаПлаз-2020», М.: НИЯУ МИФИ. Сборник научных трудов. Ч.1., С. 214-215.