

На правах рукописи



**ИВАНОВ НИКОЛАЙ АНДРЕЕВИЧ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА МНОГОСЛОЙНЫХ  
КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ Ta/W, НАПЫЛЕННЫХ СИСТЕМОЙ  
ИНВЕРТИРОВАННЫХ МАГНЕТРОНОВ**

Специальность

2.6.5. «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Москва, 2023 г.

Работа выполнена на кафедре 1101 «Технологии и системы автоматизированного проектирования металлургических процессов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» и в отделении «Металлических композиционных материалов и спецпокрытий» Акционерного Общества «Композит».

Научный руководитель: – доктор технических наук, профессор  
**Лозован Александр Александрович**

Официальные оппоненты: – **Смыслов Анатолий Михайлович**, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Институт технологий и материалов, профессор кафедры технологии машиностроения

– **Щитов Николай Николаевич**, кандидат технических наук, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова», главный специалист.

Ведущее предприятие: ФГБОУ ВО «Костромской государственный университет»

Защита диссертации состоится «21» декабря 2023 г. в 14<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 (Д212.125.15) в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3, ауд.307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvortsovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте: [https://mai.ru/upload/iblock/640/21fw3ghe83588mpax2s32mm33r471f01/Dissertatsiy a-Ivanov-N.A..pdf](https://mai.ru/upload/iblock/640/21fw3ghe83588mpax2s32mm33r471f01/Dissertatsiya-Ivanov-N.A..pdf)

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Тугоплавкие покрытия, прежде всего на основе W, являются перспективными для различных наукоемких областей применения, таких как термобарьерные покрытия для деталей будущих термоядерных реакторов, (например, ITER), которые будут подвергаться экстремальным тепловым нагрузкам и ионной бомбардировке, а также для других теплонагруженных изделий, например, деталей авиационных двигателей. Для таких покрытий необходимо повысить термомеханическую стабильность в отношении расслоения и механические характеристики. Добавление в W покрытие Ta представляет особый интерес, поскольку обеспечивает качественную связь покрытия с подложкой при большой разнице коэффициентов термического расширения. Широкий спектр возможных применений Ta/W покрытий приводит к большому диапазону их толщин – от толстых до наноразмерных.

Значительные перспективы существенного повышения механических характеристик имеют мультискалярные покрытия, представляющие собой композиционно-модулированные многослойные материалы, обычно состоящие из пакетов чередующихся нанослоев двух материалов и слоев микронного масштаба одного из этих же материалов.

Для нанесения мультискалярных TaW покрытий обычно используют импульсное лазерное осаждение, электро-осаждение и распыление планарными магнетронами постоянного тока. Для промышленности необходимо обеспечить нанесение с высокой скоростью покрытий на детали сложной формы. Данная задача может быть решена напылением покрытия инвертированными магнетронами. В литературе нами не обнаружено сведений о результатах работ по данному направлению.

Исходя из вышеизложенного следует, что исследования и разработка многослойных композитных покрытий Ta/W, напыленных системой инвертированных магнетронов весьма **актуальны**.

**Объект исследования** – покрытия системы Ta-W.

**Предмет исследования** – методики формирования покрытий системы Ta-W, а также изучение условий напыления, структуры, химического и фазового состава полученных покрытий.

**Цель работы** заключается в разработке метода синтеза многослойных композитных покрытий Ta/W с толщиной слоев различного масштаба системой инвертированных магнетронов.

Для достижения указанной цели решали следующие **задачи**:

1. Модернизация магнетронной распылительной системы установки магнетронного напыления.

2. Проведение экспериментов по напылению монослойных покрытий Ta и W.

3. Проведение экспериментов по напылению толстых многослойных композитных покрытий Ta/W.

4. Проведение экспериментов по формированию мультискалярных многослойных композитных покрытий Ta/W.

5. Исследование химического и структурно-фазового состава, и свойств опытных образцов покрытий.

**Методология и методы исследований.** Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых в области создания многослойных композитных покрытий. Для решения поставленных задач в работе применялись современные экспериментальные и расчетные методы исследования и оборудования: оптическая и электронная микроскопия, локальный рентгеноспектральный анализ, рентгенофазовый анализ и бесконтактная профилометрия.

**Научная новизна работы:**

1. Показано, что закономерности текстурообразования в четырехслойном толстом Ta/W/Ta/W покрытии, полученном с помощью распылительной системы инвертированных магнетронов, зависят в основном от напряжения на подложке, но отличаются для слоев W и Ta. При этом при величине напряжения на подложке -100 В реализуется особый механизм текстурообразования, который проявляется в реализации эпитаксиального соотношения между ориентировками слоев. При этом для цилиндрической подложки сильная текстура (111) первого Ta слоя воспроизводится всеми последующими тремя слоями, а при плоской подложке образуется псевдомонокристалльная (111) текстура с шириной текстурного максимума 12°-14°.

2. Наличие монокристалльной (111) текстуры Ta соответствует максимальной величине модуля Юнга и, соответственно, сил межатомной связи нормально плоскости покрытия, что предполагает в многослойных покрытиях с внешним Ta слоем высоких трибологических характеристик.

3. В первом Ta слое псевдомонокристалльного покрытия остаточные напряжения составили -3,1 ГПа, а в 4-м W слое покрытия -2,0 ГПа, что связано с релаксацией напряжений в промежуточных слоях, а также с тем фактом, что разница значений ТКЛР между первым Ta слоем и Si подложкой в 5 раз превышает разницу между 4-м W слоем и 3-им Ta слоем.

4. Впервые с помощью системы инвертированных магнетронов получено опытное мультискалярное многослойное покрытие Ta-Ta/W, исследована его

текстура и обнаружены новые закономерности ее формирования при напылении на плоскую и цилиндрическую подложки.

5. Показано, что микротвердость мультискалярных покрытий, полученных с помощью системы инвертированных магнетронов, существенно выше микротвердости обычных аналогичных по составу многослойных покрытий.

#### **Практическая значимость работы**

1. Разработано толстое четырехслойное Ta/W/Ta/W покрытие и найдены технологические варианты получения покрытий с контролируемой кристаллографической ориентацией.

2. Разработана методика применения систем инвертированных магнетронов для формирования мультискалярных композитных покрытий.

3. Разработано оборудование для изготовления многослойных покрытий с помощью системы инвертированных магнетронов.

4. Результаты работы использованы в научно-исследовательской и производственной деятельности ООО Научно-технический центр «СИЛАТЕ» по нанесению защитных покрытий на оснастку сложной формы для изготовления высокотемпературных фильтроэлементов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 22-19-00330 (диссертант является исполнителем проекта).

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Закономерности влияния параметров напыления на текстуру, фазовый состав, морфологию и остаточные напряжения в монослойных покрытиях, полученных инвертированными магнетронами.

2. Результаты исследований формирования толстых многослойных композитных покрытий Ta/W с контролируемой текстурой с помощью системы инвертированных магнетронов.

3. Результаты исследований формирования мультискалярных многослойных композитных покрытий Ta/W системой инвертированных магнетронов.

4. Результаты экспериментальных исследований структуры, фазового состава и морфологии многослойных композитных покрытий системы Ta-W.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается необходимым объемом экспериментальных исследований, применением комплекса современных методов исследования, использованием сертифицированного оборудования, воспроизводимостью результатов измерений.

**Личный вклад автора.** Все вошедшие в диссертационную работу результаты получены лично автором либо при его непосредственном участии. Интерпретация основных научных результатов осуществлялась с соавторами публикаций.

### **Апробация результатов работы.**

Основные результаты диссертации докладывались на 6-ти Международных и Всероссийских конференциях: Международной конференции «Авиация и космонавтика (г. Москва, 2019 г.); Международной научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (г. Москва, 2018 г., 2019 г., 2021 г.), Международной молодежной научной конференции «Гагаринские чтения» (г. Москва, 2018 г.); 14-ой Международной конференции «Пленки и покрытия – 2019» (г. Санкт-Петербург, 2019 г.).

**Публикации.** Результаты диссертационной работы опубликованы в 12 печатных изданиях, из которых 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и 4 статьи, индексируемые в международной системе цитирования Scopus.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 137 наименований и приложений. Работа содержит 126 страниц машинописного текста, 48 рисунков, 18 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи работы, определены объект и предмет исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы, описана структура диссертации.

**В первой главе** представлен анализ литературных источников по теме диссертации. В обзоре рассмотрены влияние различных факторов на формирование моно- и многослойных покрытий W, Ta и Ta-W на различные подложки. При этом особое внимание уделялось влиянию подложки и архитектуре покрытий, рассмотрены особенности напыления покрытий на подложки из меди, нержавеющей стали и кремния. Проанализированы перспективные области применения покрытий в том числе в термоядерных установках. Рассмотрены современные подходы к формированию многослойных композитных покрытий в том числе мультискалярных микроламинатов, которые характеризуются наличием нескольких размерных шкал, когда упрочняющие слои микроламинатов разных компонентов чередуются с вязкими толстыми монослоями одного компонента.

**Во второй главе** выбраны материалы слоев оправки и покрытия, представлена методика изготовления композитных Ta/W покрытий, представлены обоснование и выбор типа и схемы магнетронной распылительной системы, установка для напыления слоев, методы исследования химического и структурно-фазового состава и остаточных напряжений.

Для формирования композитного покрытия системы металл-металл выбран металлокомпозит Ta/W. Оба металла имеют стабильную кубическую структуру (b.c.c.) при комнатной температуре с одинаковыми параметрами

решетки (разница 4,2%). Коэффициенты теплового расширения (КТР) для W и Ta достаточно близки,  $4,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и  $6,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  соответственно. Нанесение толстых монослойных покрытий Ta и W и многослойных композитных покрытий Ta/W проводилось на подложку в виде трубки из меди М-1 диаметром 10 мм и длиной 20 мм, используя мишени Ta и W чистотой  $\approx 99,9\%$ . Нанесение мультискалярных многослойных покрытий проводили на плоские подложки размером  $20 \times 10 \times 5$  мм и цилиндрические ( $\varnothing 20$  мм) образцы из сплава Х20Н80.

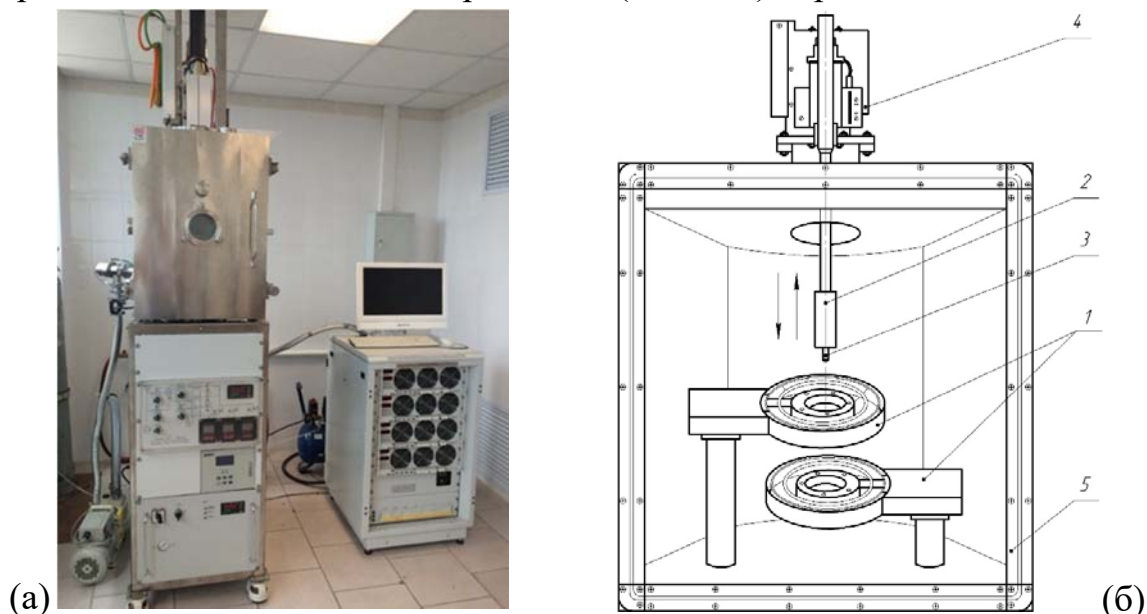


Рисунок 1. Специализированная установка магнетронного напыления МРМ-1 (а) и схема напыления Ta/W композитных покрытий установки МРМ-1 (б):

- 1 – магнетроны ( $M_1$ ,  $M_2$ ), 2 – шток вертикального перемещения,  
 3 – термопара с диапазоном измерения от 20 до 900 °С, 4 – модуль управления штока  
 вертикального перемещения, 5 – вакуумная камера

Покрытия наносили магнетронным распылением с помощью цилиндрических инвертированных магнетронов на установке, изображенной на рисунке 1а, которая допускает применение 4 магнетронов. Так как для напыления Ta/W многослойных покрытий достаточно двух инвертированных магнетронов, то провели модернизацию схемы напыления установки МРМ-1 в соответствии с рисунком 1б. В таблице 1 и 2 приведены схемы напыления монослоев Ta и W, анализ результатов которых использовали для оптимизации режимов напыления многослойных покрытий.

Количественное определение текстуры и остаточных макронапряжений проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 в фильтрованном  $\text{CuK}_\alpha$ -излучениях с длинами волны  $\lambda_{\text{K}\alpha\text{cp}} = 1,54178 \text{ \AA}$ . Величины остаточных напряжений оценивали рентгеновским методом « $\sin^2\psi$ ». В методе « $\sin^2\psi$ » измеряли положения рефлексов (222) и (321) при углах  $2\theta \approx 115^\circ$  и  $2\theta \approx 132^\circ$  для W и  $2\theta \approx 108^\circ$

и  $2\theta \approx 122^\circ$  для Та, соответственно при симметричном положении образца ( $\psi=0^\circ$ ) и несимметричном его положении ( $\psi=10^\circ$  и  $40^\circ$ ).

Таблица 1. Режимы напыления Та на подложку из меди

Обр.№	Напряжение смещения $U_{п}$ , В	Ток катода $I_k$ , А	Напряжение на катоде $U_k$ , В	Время напыления $t_{нап}$ , ч	Давление рабочего газа, $P_{Ar}$ , Па	Температура на поверхности подложки $T_{п}$ , $^\circ\text{C}$
1	0	1	276-285	3	0,2	420
2	-50	1	267-277	3	0,2	430
3	-100	1	256-264	3	0,2	445
4	-150	1	257-264	3	0,2	502
5	-200	1	266-275	3	0,2	520
6	-250	1	255-262	3	0,2	532
7	-300	1	253-260	3	0,2	560

Таблица 2. Режимы напыления W на подложку из меди

Обр.№	Напряжение смещения $U_{п}$ , В	Ток катода $I_k$ , А	Напряжение на катоде $U_k$ , В	Время напыления, $t_{нап}$ , ч	Давление рабочего газа, $P_{Ar}$ , Па	Температура на поверхности подложки $T_{п}$ , $^\circ\text{C}$
1	0	1	345-343	3	0,2	470
2	50	1	342-339	3	0,2	461
3	100	1	342-340	3	0,2	430
4	150	1	340-339	3	0,2	460
5	200	1	343-340	3	0,2	500
6	250	1	340-338	3	0,2	560
7	300	1	339-338	3	0,2	580

Из этих данных вычисляли параметры решетки и получали зависимости  $a_\psi$  от  $\sin^2\psi$ . Методом наименьших квадратов определяли наклон прямой,  $\text{tg}\alpha$ , и вычисляли величину остаточного напряжения по соотношению:

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

где:  $(\nu/E)_{hkl} = -S_{11} - G(S_{11} - S_{12} - 0,5S_{44})$ ,  $(\nu/E)_{321} = -0,344 \cdot 10^{-2} \text{ ГПа}^{-1}$  и  $(\nu/E)_{222} = -0,315 \cdot 10^{-2} \text{ ГПа}^{-1}$  для Та и  $(\nu/E)_{321} = (\nu/E)_{222} = -0,176 \cdot 10^{-2} \text{ ГПа}^{-1}$  для W.

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



$$P_{hkl} = \frac{n (I_{hkl}^{\text{тек}} / I_{hkl}^{\text{эт}})_i}{\sum_{i=1}^n (I_{hkl}^{\text{тек}} / I_{hkl}^{\text{эт}})_i}, \quad (2)$$

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

Толщину монослойных покрытий  $T$  и  $W$  определяли на основании ослабления интенсивности рефлексов подложки в соответствии с известным соотношением:

$$T = \ln(I_0/I_T) \sin\Theta / 2\mu \quad (3)$$

где:  $I_0$  и  $I_T$  – интенсивности рефлексов подложки без покрытия и с покрытием;  $\mu$  – коэффициент поглощения рентгеновского излучения в  $T$ а или  $W$ .

Толщину покрытий измеряли интерферометрическим методом по уступу, сформированному на образце-свидетеле, с помощью бесконтактного профилометра MicroHAM-100 3D (США). Все пленки, сданные в ходе расследования, прошли испытание на скотч. Микротвердость HV определяли на микротвердомере Micromet 5101 фирмы «Buehler» (США) по ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 при нагрузке 0,49 Н.

**В третьей главе** исследовали влияние напряжения смещения на кристаллографическую текстуру, остаточные напряжения и микроструктуру монослойных покрытий  $T$ а и  $W$ .

Методом ОПФ исследовали формирование текстуры в  $T$ а-покрытиях, нанесенных на медную подложку при величинах напряжения смещения на медной подложке от 0 до -300 В. В отсутствии напряжения на подложке текстура покрытия характеризуется преимущественным расположением плоскостей (321) и (110) параллельно подложке. С увеличением напряжения до -50 и -100 В текстура резко меняется и характеризуется ориентировками (112) и (111), а при более высоких значениях напряжения смещения, доминирует ориентировка (111). Следует отметить, что с увеличением напряжения на подложке усиливаются компоненты текстуры, которые в случае  $T$ а характеризуются максимальными значениями модуля Юнга ( $E_{111}=217$  ГПа,  $E_{112}=E_{321}=193$  ГПа) и отсутствуют ориентировки с низкими модулями ( $E_{001}=146$  ГПа и  $E_{310}=160$  ГПа). На рисунке 2 эти результаты обобщены в виде зависимости полюсной плотности (111) от напряжения на подложке. С увеличением напряжения на подложке выше -150 В увеличивается полуширина дифракционной линии (321) (рисунок 3), что свидетельствует об увеличении искажение кристаллической решетки покрытий, а также об измельчении субзеренной структуры.

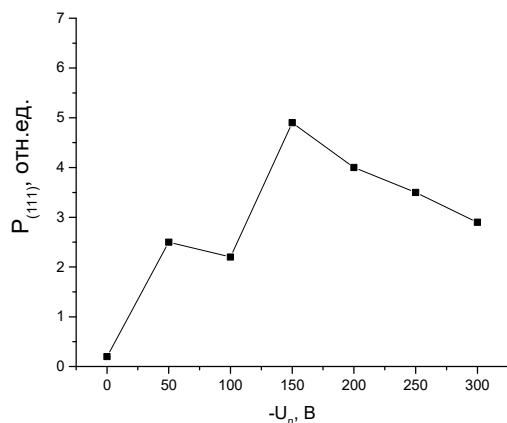


Рисунок 2. Зависимость полюсной плотности для ориентации (111) ( $P_{(111)}$ ) от напряжения на подложке

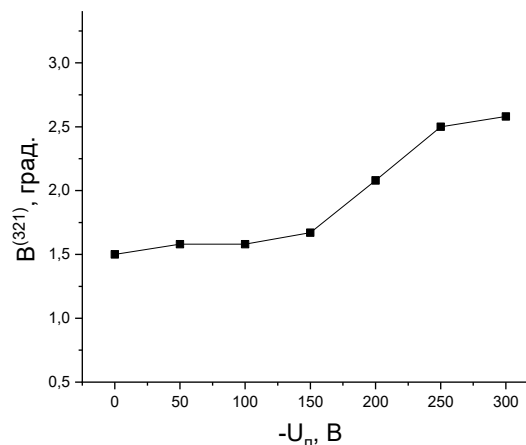


Рисунок 3. Зависимость полуширины дифракционной линии (321) от напряжения на подложке

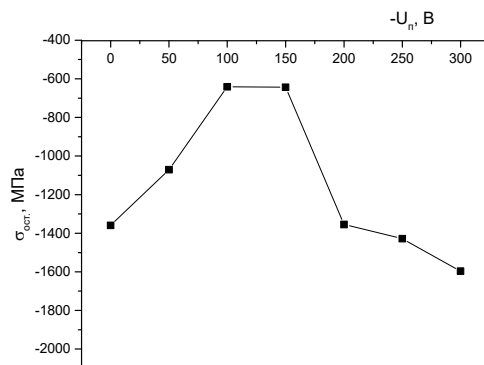


Рисунок 4. Зависимость величины остаточных напряжений от напряжения на подложке

Вариации остаточных напряжений носят немонотонный характер. Высокие остаточные напряжения ( $>1000$  МПа) характерны для малых (0, -50В) значений опорного напряжения (рисунок 4). При средних значениях опорного напряжения (-100, -150В) остаточные напряжения минимальны ( $\sim 400$  МПа), а при более высоких напряжениях остаточные напряжения увеличиваются и превышают -1500МПа при напряжении смещения-300В.

Вероятно, что изменения величины остаточных напряжений обусловлены разнонаправленными процессами их формирования под воздействием процессов механического и термического характера. Повышение температуры процесса с увеличением опорного напряжения приводит с одной стороны к увеличению термических напряжений, а с другой к их релаксации в результате снижения с ростом температуры сопротивления пластической деформации.

На рисунке 5 обобщены результаты исследования влияния напряжения смещения на текстуру монослоев  $W$  с помощью ОПФ в виде зависимости

полюсной плотности (111) от напряжения на подложке. В целом с увеличением напряжения смещения наблюдается тенденция снижения интенсивности текстуры (111), однако покрытие, нанесенное на подложку при -200 В, показало усиление текстуры (111) по сравнению с покрытием, нанесенным при -150В. На рисунке 6 приведены зависимости от напряжения полуширин дифракционных линий (222) и (321). Видно, что с увеличением напряжения на подложке резко увеличивается ширина дифракционных линий, которая определяется искажениями кристаллической решетки и измельчением субзеренной структуры.

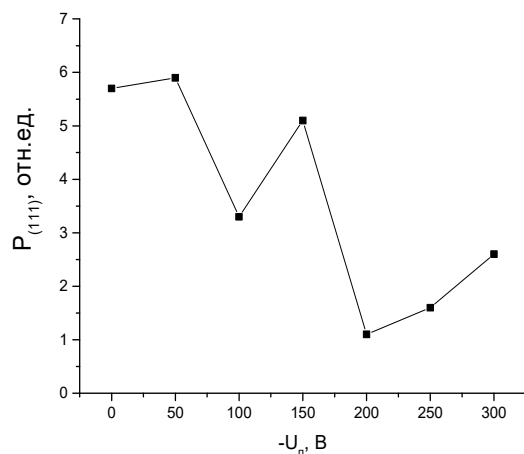


Рисунок 5. Зависимость полюсной плотности для ориентации (111) ( $P_{(111)}$ ) от напряжения на подложке

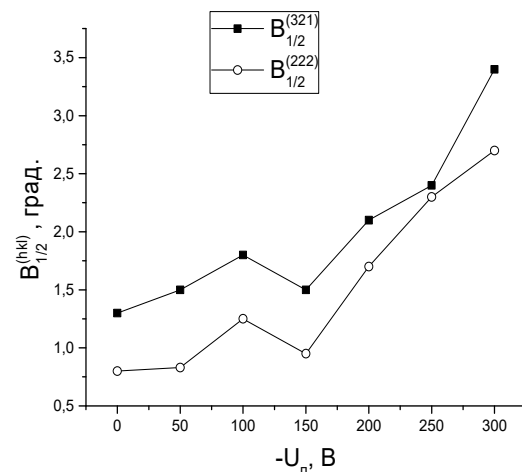
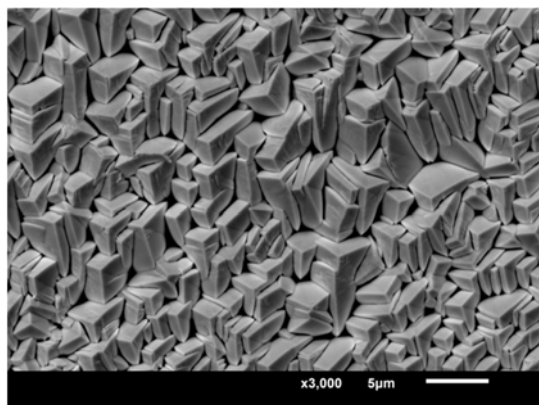


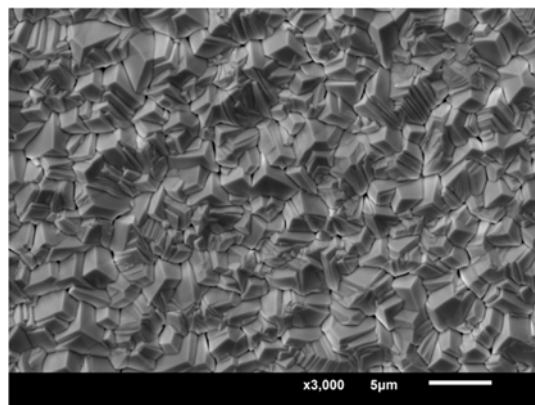
Рисунок 6. Зависимость полуширин дифракционных линий (321) и (222) от напряжения на подложке

На рисунке 7 приведены структуры поверхностного слоя покрытий. При напряжении смещения ниже -100 В покрытия имеют столбчатую структуру. Изображения свидетельствуют об измельчении микроструктуры с увеличением напряжения на подложке, однако это измельчение происходит на микронном уровне, т.е. в том диапазоне размеров структуры, к которому не чувствительна ширина дифракционной линии, поэтому более вероятной причиной уширения линий является увеличение искаженности решетки вольфрама, т.е. повышение плотности дислокаций. Об этом свидетельствует также и значительная величина остаточных напряжений, которая достигает -2 ГПа при максимальной величине напряжения на подложке (рисунок 8). Причиной этого является увеличение энергии бомбардирующей растущую пленку частиц при росте напряжения смещения на подложке. Для величин напряжений более -200 В происходит отслаивание покрытий от подложки, причиной чего являются высокие сжимающие напряжения, которые чрезмерны для хрупкого вольфрама, при том, что ионно-плазменные нитридные и карбонитридные покрытия выдерживают

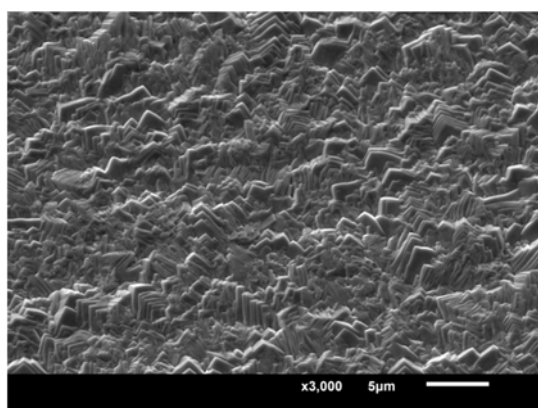
сжимающие остаточные напряжения до 3-4 ГПа. Природа этих напряжений термическая и обусловлена разницей в ТКЛР вольфрама и меди.



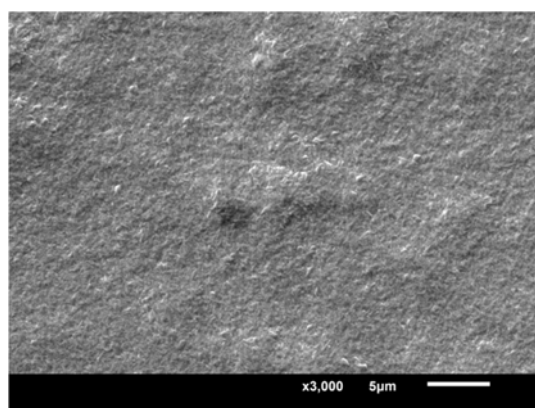
#1



#2



#3



#4

Рисунок 7. Структура W покрытий на медной подложке, нанесенных при различных значениях напряжения на подложке:  $U_{\text{п}} = 0\text{В}$  (#1);  $U_{\text{п}} = -100\text{В}$  (#2);  $U_{\text{п}} = -150\text{В}$  (#3);  $U_{\text{п}} = -300\text{В}$  (#4)

Величину термических напряжений можно оценить из соотношения:

$$\sigma_{\text{T}} = E\Delta T(\alpha_{\text{покр.}} - \alpha_{\text{подл.}}) = 390\Delta T(5,5 - 17,2)10^{-6} \text{ ГПа/град.}$$

Оценим напряжения для разницы температур в 100 град:

$$\sigma_{\text{T}} = 390 \cdot 100 \cdot (-11,7) \cdot 10^{-3} \text{ МПа} \approx -450 \text{ МПа.}$$

Исходя из этой оценки максимальная величина остаточных напряжений (-2000 МПа) соответствует температуре процесса выше 400 °С, что является близким к реальной температуре процесса.

Критическая температура процесса, при которой образуются остаточные сжимающие напряжения -1000 МПа соответствует ~200 °С, реализуемая при напряжении на подложке -100 В.

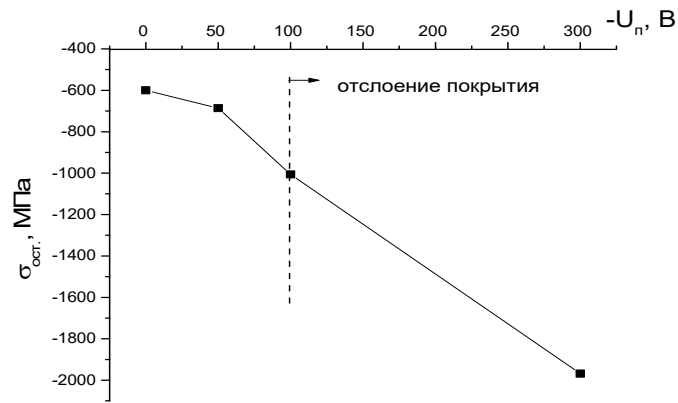


Рисунок 8. Зависимость величины остаточных напряжений в W покрытии от напряжения на подложке

**В четвертой главе** приведены результаты исследования влияния напряжения смещения на формирование текстуры и остаточных напряжений в толстых четырехслойных покрытиях Ta/W/Ta/W.

Выбор оптимальных параметров процесса напыления многослойных композитных покрытий, таких как давление, мощность разряда постоянного тока или температура подложки реализован с учетом закономерностей, установленных в экспериментах с монослойными Ta и W покрытиями. В соответствии с этим во избежание перегрева подложки при токах обоих магнетронов  $I_{\text{м}} = 1 \text{ А}$  максимальное напряжение смещения  $U_{\text{п}}$  при напылении слоев Ta и W ограничили значением до 200 В. Каждый слой наносили в течение 2 ч, напыляя все образцы по 8 ч и получая общую толщину покрытий 198, 189, 167, 128 и 64 мкм при  $U_{\text{п}} = 0, -50, -100, -150$  и  $-200 \text{ В}$  соответственно. Слои чередовались в последовательности Ta/W/Ta/W.

На рисунке 9, 10 приведены совмещенные дифрактограммы магнетронных покрытий Ta, Ta/W, Ta/W/Ta и Ta/W/Ta/W нанесенных на цилиндрическую Cu подложку при напряжении  $U_{\text{п}} = -100 \text{ В}$  и  $-200 \text{ В}$ . Анализ этих дифрактограмм, которые обобщены на рисунке 11 в виде зависимостей полюсных плотностей рефлексов (211), (321) и (222) для последовательных слоев в четырехслойных покрытиях свидетельствует о том, что закономерности текстурообразования зависят в основном от напряжения на подложке, но отличаются также для слоев W и Ta. Особенно это заметно для покрытий, нанесенных при напряжении на подложке  $-200 \text{ В}$  (рисунок 11б)

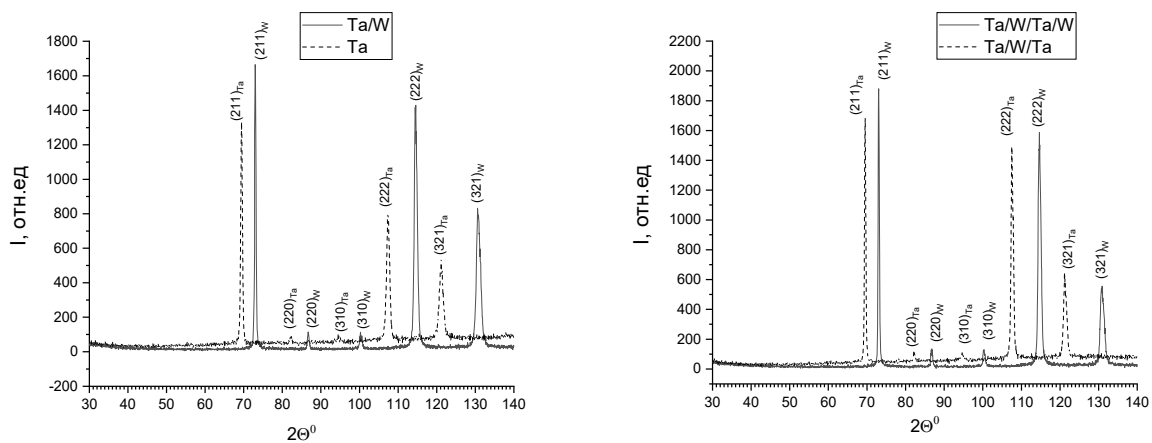


Рисунок 9. Совмещенные дифрактограммы магнетронных покрытий Ta, Ta/W (а) и Ta/W/Ta, Ta/W/Ta/W (б) нанесенных на цилиндрическую Si подложку при напряжении  $U_{\text{п}} = -100$  В

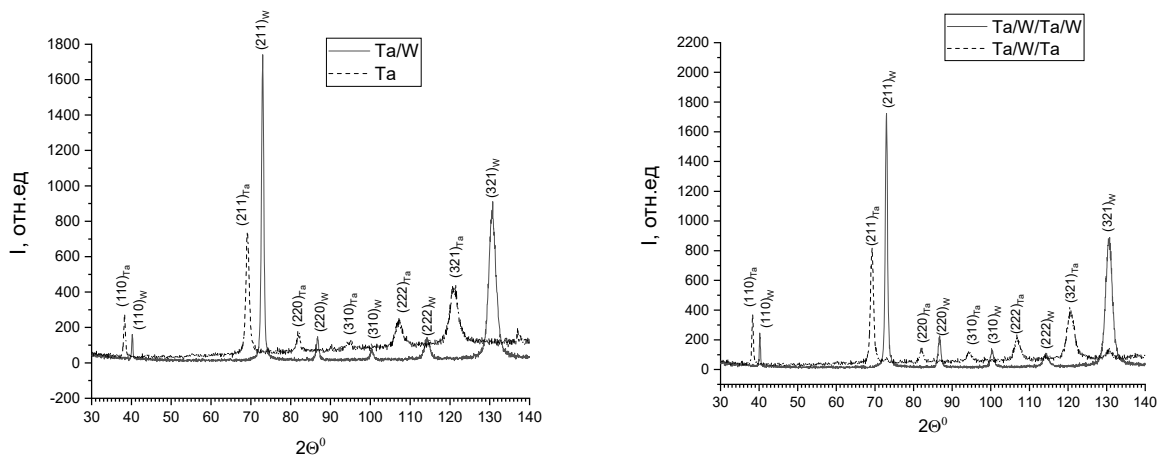


Рисунок 10. Совмещенные дифрактограммы магнетронных покрытий Ta, Ta/W (а) и Ta/W/Ta, Ta/W/Ta/W (б), нанесенных на цилиндрическую Si подложку при напряжении  $U_{\text{п}} = -200$  В

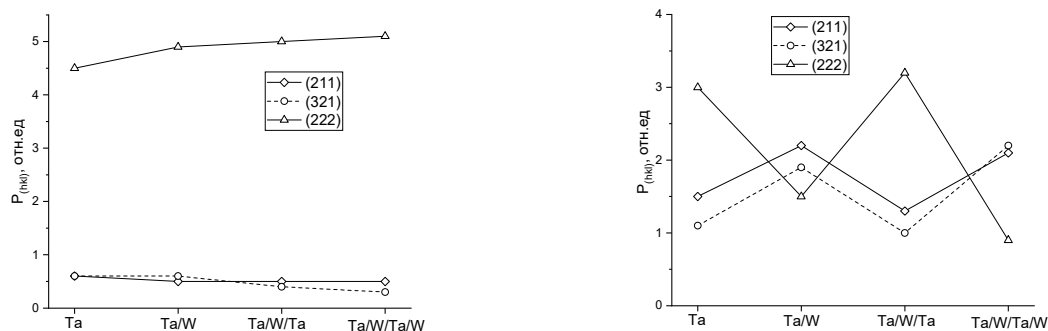


Рисунок 11. Полусные плотности ( $P_{(hkl)}$ ) рефлексов ( $hkl$ ) для слоев четырехслойных покрытий, нанесенных на цилиндрическую Si подложку при напряжении  $U_{\text{п}} = -100$  В (а) и  $U_{\text{п}} = -200$  В

Влияние на текстурообразование в четырехслойном покрытии величины напряжения на подложке проявляется в том, что при напряжении  $-100$  В (рисунок 11а) реализуется эпитаксиальное соотношение между ориентировками

слоев. Выраженная текстура (111), сформированная в первом Ta слое, воспроизводится всеми последующими тремя слоями, при этом наблюдается даже некоторое усиление интенсивности этой текстуры. При напряжении -200 В (рисунок 11б) наблюдается другой механизм текстуробразования, который включает отсутствие доминирования ориентировки (111), а также нарушение эпитаксии. В первом и третьем Ta слоях полюсная плотность рефлекса (222) максимальна, но все-таки ниже, чем при напряжении -100 В. При этом во втором и четвертом W слоях полюсная плотность рефлексов (211) и (321) выше, чем рефлекса (222). Тот факт, что текстура в третьем Ta и четвертом W слоях полностью воспроизводит не текстуру предыдущего слоя, а текстуру, свойственную именно этому металлу в первом и втором слоях свидетельствует не о частичном, а полном отсутствии эпитаксии.

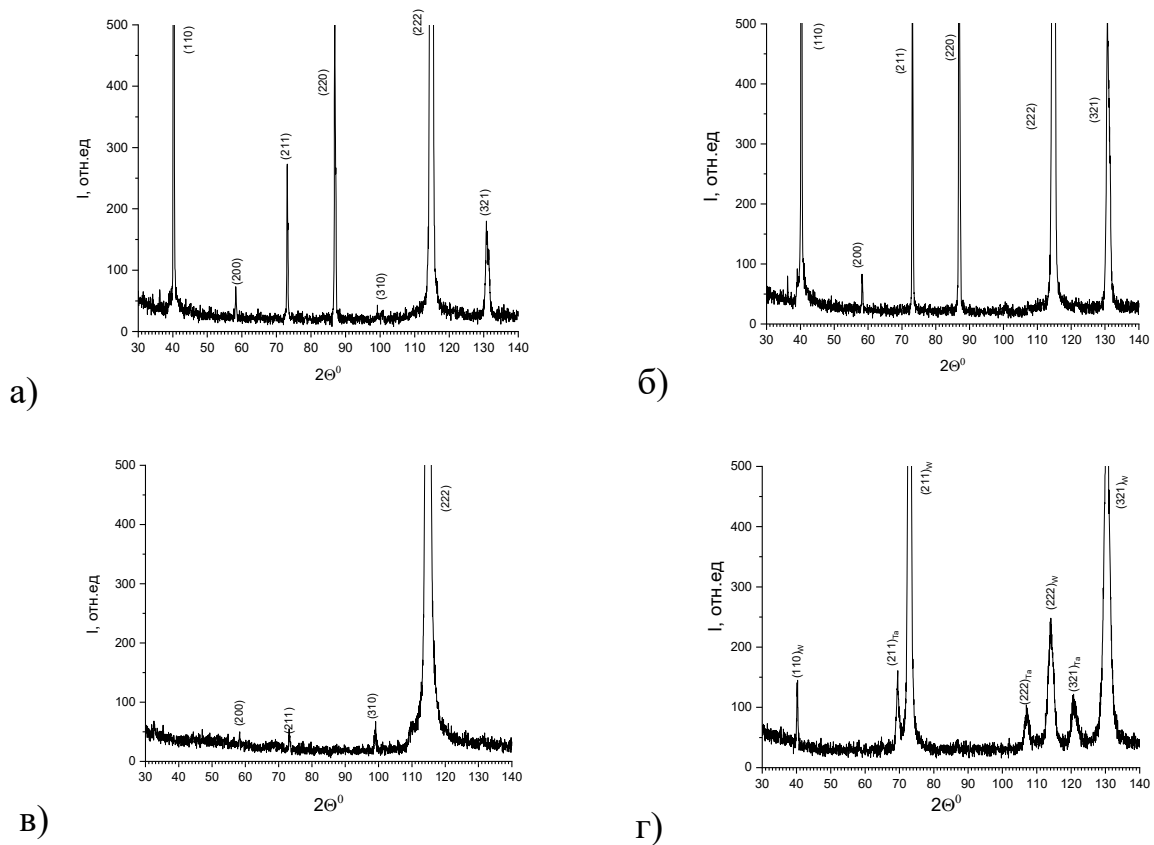


Рис. 12. Дифрактограммы четырехслойных магнетронных покрытий Ta/W/Ta/W, нанесенных при напряжениях на подложке  $U_{\text{п}} = 0$  В (а);  $U_{\text{п}} = -50$  В (б);  $U_{\text{п}} = -100$  В (в) и  $U_{\text{п}} = -200$  В (г)

На рисунке 12 приведены дифрактограммы четырехслойных покрытий Ta/W/Ta/W, нанесенных на плоскую подложку при напряжениях  $U_{\text{п}} = 0, -50, -100$  и  $-200$  В. В отсутствии напряжения на подложке (рисунок 12а) и напряжении  $-50$  В (рисунок 12б) доминирует текстура (111). При напряжении  $-100$  В (рисунок 12в) текстура (111) усиливается настолько, что можно говорить о ее монокристалльном характере.

Важность полученного результата связана с тем, что Та обладает «положительной» упругой анизотропией, для которой максимальный модуль Юнга располагается вдоль направления  $\langle 111 \rangle$  ОЦК решетки Та, таблица 3. Поэтому ориентация плоскости покрытия параллельно кристаллографической плоскости (111) соответствует расположению направления с максимальным модулем Юнга и соответственно с максимальной величиной сил межатомной связи нормально плоскости покрытия. В этой связи следует ожидать в многослойных покрытиях с внешним Та слоем высокой износостойкости.

Таблица 3. Значения модулей Юнга для  $\langle uvw \rangle$  направлений Та и W

$\langle uvw \rangle$	E, ГПа	
	Та	W
$\langle 110 \rangle$	193,4	409,8
$\langle 100 \rangle$	145,8	409,8
$\langle 211 \rangle$	193,4	409,8
$\langle 310 \rangle$	160,0	409,8
$\langle 111 \rangle$	217,1	409,8
$\langle 321 \rangle$	193,4	409,8

Наши попытки оценить остаточные напряжения для покрытий, нанесенных на цилиндрические подложки, окончились неудачей, что по существу явилось причиной нанесения покрытий на плоскую подложку. Также возникли проблемы при оценке остаточных напряжений на покрытиях, в которых при  $U_{\text{п}} = -100$  В сформировалась «монокристалльная» текстура для внешнего слоя четырехслойного Та/W/Та/W и однослойного Та-покрытия. Метод « $\sin^2\Psi$ » предусматривает съемку при углах наклона в диапазоне от  $0^\circ$  до  $40^\circ$ - $60^\circ$ , а для монокристалльных покрытий, значение  $\Psi$  не может превысить  $10^\circ$ , что сильно ограничивает чувствительность метода. Только наличие сверхвысоких значений напряжений в обоих покрытиях позволило оценить для них величины остаточных напряжений, которые составили  $-2,0$  ГПа для внешнего W-слоя в четырехслойном покрытии и  $-3,1$  ГПа для однослойного Та-покрытия.

Такая разница между величинами остаточных напряжений может быть обусловлена двумя причинами. Во-первых, возможно, что высокая величина напряжений однослойного Та покрытия частично релаксирует за счет взаимной компенсации термической составляющей напряжений при чередовании слоев тугоплавких металлов, отличающихся величинами ТКЛР ( $\alpha_{\text{W}}=4,3 \cdot 10^{-6}$  и  $\alpha_{\text{Ta}}=6,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ), что приводит к снижению напряжений в W покрытии, которое является четвертым слоем. Вторая причина такой разницы в напряжениях может быть связана с тем, что первый Та слой наносится на медную подложку, величина



ТКЛР, для которой ( $\alpha_{Cu}=16,6 \cdot 10^{-6}$ ) значительно сильнее (почти в 5 раз) отличается от Та, чем W слой отличается от предшествующего Та слоя. Для остальных покрытий использование метода “ $\sin^2\Psi$ ” не представляет проблем. В целом величина остаточных сжимающих напряжений для четырехслойных покрытий увеличивается с повышением напряжения на подложке (рисунок 13а). За счет этого повышается величина периода решетки (рисунок 13б).

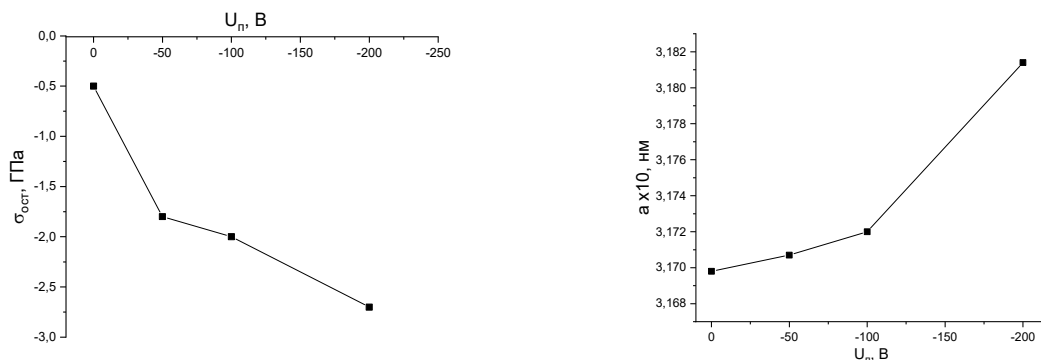


Рис.13. Зависимости от напряжения на подложке ( $U_{п}$ ) остаточных напряжений (а) и периодов решетки (б) четырехслойных Та/W/Та/W - магнетронных покрытий

**В пятой главе** приведены результаты исследования формирования структуры, фазового состава и износостойкости в мультискалярных многослойных композитных покрытиях Та/W.

Наноразмерные многослойные металлические композиты (NMMCs – Nanoscale Multilayer Metallic Composites) представляют собой класс перспективных инженерных материалов, научная значимость и технологический потенциал которых весьма велики.

Среди них особое место занимают металлические мультискалярные микроламинаты (MSML – multiscalar microlaminate), обладающие одновременно как высокой прочностью, так и ударной вязкостью. Материалы MSML отличаются от большинства многослойных материалов тем, что включают несколько шкал модуляции состава в гораздо более толстые (десятки мкм) покрытия, которые состоят из двух “фаз” — упрочняющей “фазы” и упрочняемой “фазы”. Таким образом прочные пакеты тонких слоев чередуются с толстыми монолитными слоями одного компонента, которые затем вносят основной вклад в ударную вязкость.

В данной работе исследуется композит, у которого упрочняющей “фазой” является W, а упрочняемой – Та, мультискалярные многослойные композитные пленки Та/W были изготовлены с помощью системы инвертированных магнетронов.

Основной задачей исследований, представленных в этой главе, являлась оценка возможностей системы инвертированных магнетронов сформировать

металлические мультискалярные микроламинаты с параметрами композита MSML Ta/W. Ожидалось, что жесткий стек, состоящий из наноламинатов, модулированных по составу, в композитном подходе обеспечит усиленное упрочнение, как показано в ряде предыдущих исследований наноразмерных многослойных материалов.

Мультискалярные композиционные покрытия Ta-Ta/W наносили на плоские ( $20 \times 10 \times 5$  мм) и цилиндрические ( $\varnothing 20$  мм) образцы из сплава X20H80. Первоначально, перед напылением многослойного нанометрового покрытия Ta/W, наносился слой Ta толщиной 3,5 мкм. Затем формировались слои Ta/W по  $\sim 20$  нм. Далее циклы соответствующих слоев по 3,5 мкм и 20 нм повторяли. Всего было проведено по 6 циклов напыления для каждого образца. Предполагаемая общая толщина для всех слоев 22 мкм.

Было изготовлено по 3 образца композита с различным значением напряжения смещения для каждой формы подложки (цилиндрическая и плоская поверхность).

На рисунке 14 и 15 приведены рентгенограммы покрытий Ta-Ta/W, нанесенные на плоскую подложку (режимы 1-3, рисунок 14) и на цилиндрическую подложку (режимам 4-6, рисунок 15). При нанесении покрытий на все 3 плоские подложки покрытия однофазные и характеризуются  $\alpha$ -Ta с ОЦК-решеткой, но отличаются формирующейся при разных напряжениях смещения текстурой.

При  $U_{\text{п}} = 0$  формируется сильная, однокомпонентная текстура (222), рисунок 14а, при,  $U_{\text{п}} = -100$  В, немного менее выраженная текстура (222), рисунок 14б, а при  $U_{\text{п}} = -200$  В, средней интенсивности двухкомпонентная текстура (222) + (211), рисунок 14в.

При нанесении покрытий на цилиндрическую подложку при  $U_{\text{п}} = 0$  (рисунок 15а) помимо бестекстурного  $\alpha$ -Ta с ОЦК решеткой образуется  $\beta$ -Ta с тетрагональной решеткой, обладающий сильной текстурой (002). При этом покрытия, нанесенные на цилиндрическую подложку при -100 и -200 В практически не отличаются по фазовому составу и текстуре (рисунке 15а, б) от покрытий, нанесенных на плоскую подложку (рисунок 14а, б). Эти покрытия содержат только  $\alpha$ -Ta с ОЦК решеткой и при  $U_{\text{п}} = -100$  В покрытие на цилиндрической подложке характеризуется однокомпонентной сильной текстурой (222), рисунок 15б, а при  $U_{\text{п}} = -200$  В средней интенсивности двухкомпонентной текстурой (222) + (211), рисунок 15в.

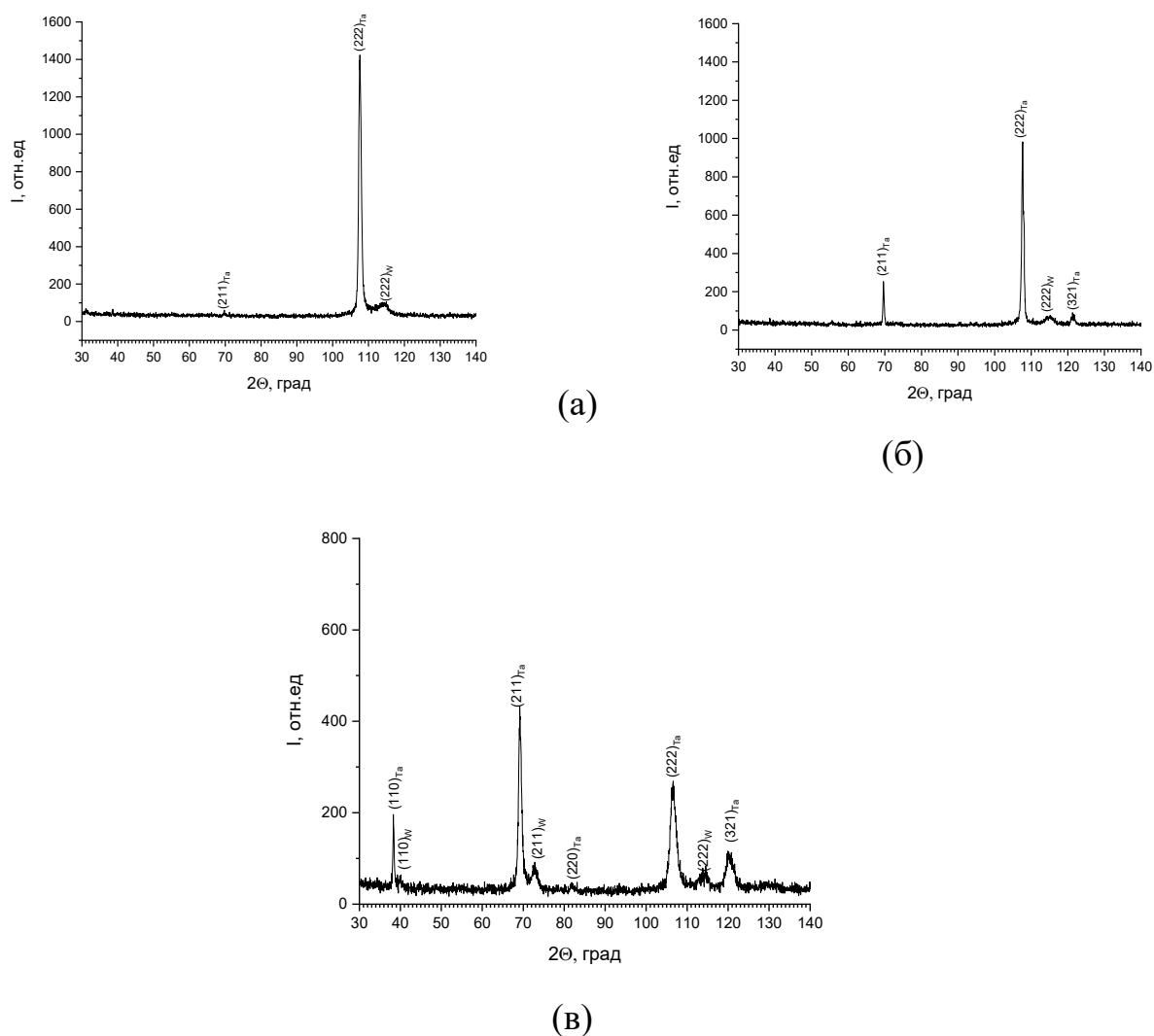


Рис.14. Рентгенограммы покрытий Та-Та/В, напыленных на плоскую подложку при напряжениях смещения:  $U_{п} = 0$  В (а); -100 В (б) и -200 В (в).

Результаты сравнительных испытаний на микротвердость контрольного образца покрытия в составе Та (толщина 1мкм) + В (толщина 1 мкм) на плоской подложке из сплава Х20Н80 и мультискалярных покрытий Та-Та/В показаны в таблице 4.

Таблица 4. Микротвердость покрытий Та-Та/В и Та/В.

Покрытие	$U_{п} = 0$ В	$U_{п} = -100$ В	$U_{п} = -200$ В
Та-Та/В	HV 0,050 348,1	HV 0,050 274,5	HV 0,050 639,6
Та/В	HV 0,050 440,7	HV 0,050 375,7	HV 0,050 349,1

Из таблицы 4 видно, что при  $U_{п} = -200$  В микротвердость мультискалярных покрытий существенно выше микротвердости обычных многослойных покрытий, что отражает возможность успешного применения

систем инвертированных магнетронов для формирования подобных мультискалярных композитных покрытий, т.е. достижение цели работы.

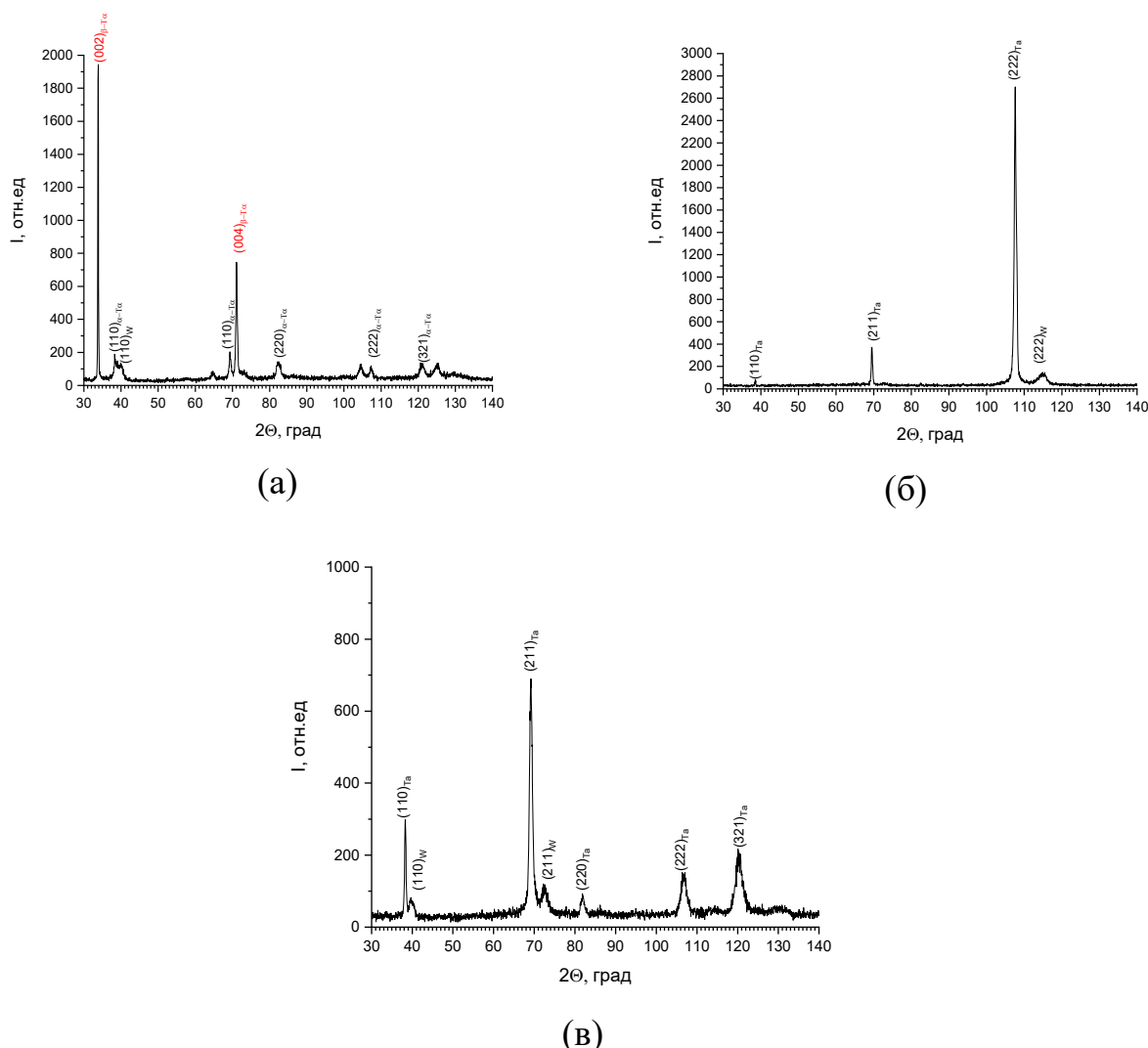


Рисунок 15 Рентгенограммы покрытий Ta-Ta/W, напыленных на цилиндрическую подложку при напряжениях смещения:  $U_{\text{п}}=0$  В (а); -100 В (б) и -200 В (в).

Затем на плоской подложке из сплава X20H80 нанесли нанослойные покрытия Ta/W, напыленные при  $U_{\text{п}}=0$ , -100 и -200 В и определяли механические свойства полученных покрытий (нанотвердость и модуль Юнга) на приборе марки Nysitron ti 750 ubi. Результаты измерений приведены в таблице 5.

Таблица 5. Результаты измерений твердости и модуля Юнга

F, мкМН	$U_{\text{п}}=0$ В		$U_{\text{п}}=-100$ В		$U_{\text{п}}=-200$ В	
	H, ГПа	E, ГПа	H, ГПа	E, ГПа	H, ГПа	E, ГПа
2000	4,35	53,3	8,88	155,7	9,38	189,5
4000	8,73	154,5	10,22	137,0	11,69	197,5
6000	7,12	91,5	12,68	141,7	18,20	236,3
8000	9,55	142,4	12,38	139,9	13,28	228,5

Из значений в таблицы 5 также видно, что имеет место тенденция роста твердости с увеличением напряжения смещения на подложке.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных в данной работе исследований можно сделать следующие основные выводы:

1. По результатам анализа литературных данных выбраны Ta и W в качестве материала слоев исследуемых многослойных композитов, а также Cu и сплав X20H80 в качестве материала подложки.

2. Проведена модернизация установки напыления системой инвертированных магнетронов.

3. Проведены эксперименты по напылению монослойных покрытий Ta и W.

4. Установлено, что с увеличением напряжения на подложке выше -150 В увеличивается величина искажений кристаллической решетки покрытий Ta.

5. Показано, что вариации остаточных напряжений в Ta носят немонотонный характер. При средних значениях опорного напряжения (-100, -150В) остаточные напряжения минимальны (~400 МПа).

6. Установлено, что изменения величины остаточных напряжений обусловлены разнонаправленными процессами их формирования под воздействием процессов механического и термического характера.

7. При напряжении смещения ниже -100 В оба монокомпонентные покрытия имеют столбчатую структуру. С увеличением напряжения на подложке происходит измельчение микроструктуры, связанное с увеличением искажения решетки вольфрама, т.е. повышение плотности дислокаций.

8. Установлено, что максимальная величина остаточных напряжений (-2000 МПа) соответствует температуре процесса выше 400 °С, что является близким к реальной температуре процесса.

9. Установлено, что критическая температура процесса напыления монокомпонентных покрытий, при которой образуются остаточные сжимающие напряжения -1000 МПа соответствует ~200 °С и эта температура реализуется при напряжении на подложке -100 В.

10. Проведены эксперименты по напылению толстых многослойных композитных покрытий Ta/W. При этом показано, что закономерности текстурообразования в четырехслойном Ta/W/Ta/W покрытии, полученном с помощью распылительной системы инвертированных магнетронов, зависят в основном от напряжения на подложке, но отличаются для слоев W и Ta. Последнее особенно очевидно для покрытий, нанесенных при напряжении на подложке -200 В.

11. Обнаружено, что при величине напряжения на подложке  $-100$  В реализуется особый механизм текстуробразования, который проявляется в реализации эпитаксиального соотношения между ориентировками слоев. При этом для цилиндрической подложки сильная текстура (111) первого Ta слоя воспроизводится всеми последующими тремя слоями, а при плоской подложке образуется псевдомонокристалльная (111) текстура с шириной текстурного максимума  $12^\circ$ - $14^\circ$ .

12. Установлено, что наличие монокристалльной (111) текстуры Ta соответствует максимальной величине модуля Юнга и, соответственно, сил межатомной связи нормально плоскости покрытия, что предполагает в многослойных покрытиях с внешним Ta слоем высоких трибологических характеристик.

13. Показано, что увеличение напряжения на плоской подложке от нуля до  $-200$  В приводит к повышению остаточных сжимающих напряжений от  $0,5$  до  $2,7$  ГПа для четырехслойного покрытия Ta/W/Ta/W.

14. Установлено, что в первом Ta слое псевдомонокристалльного покрытия остаточные напряжения составили  $-3,1$  ГПа, а в 4-м W слое покрытия  $-2,0$  ГПа, что может быть связано с релаксацией напряжений в промежуточных слоях, а также с тем фактом, что разница значений ТКЛР между первым Ta слоем и Si подложкой в 5 раз превышает разницу между 4-м W слоем и 3-им Ta слоем.

15. Впервые с помощью системы инвертированных магнетронов получено опытное мультискалярное многослойное покрытие Ta-Ta/W, исследована их текстура при напылении на плоской и цилиндрической подложках. Показано, что на плоских подложках покрытия однофазные,  $\alpha$ -Ta покрытия, а на цилиндрических подложках при  $U_{\text{п}} = 0$  В состав покрытия двухфазный –  $\beta$ -Ta +  $\alpha$ -Ta, остальные покрытия однофазные,  $\alpha$ -Ta.

16. Предложен механизм снижения микротвердости мультискалярных покрытий Ta-Ta/W и многослойных наноструктурных покрытий Ta/W при  $U_{\text{п}} = -100$  В. Отмечена тенденция роста твердости многослойных наноструктурных покрытий Ta/W с увеличением напряжения смещения на подложке.

17. Показано, что микротвердость мультискалярных покрытий существенно выше микротвердости обычных аналогичных по составу многослойных покрытий, что отражает возможность успешного применения систем инвертированных магнетронов для формирования подобных мультискалярных композитных покрытий.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. Лозован А.А., Исследование влияния условий напыления системой инвертированных магнетронов на текстуру и остаточные напряжения в четырехслойных Ta/W-Ta/W-покрытиях / Лозован А.А., Бецофен С.Я., Ленковец А.С., Шалин А.В., Иванов Н.А. // Известия вузов. Цветная металлургия – 2023. – № 4, – С. 48-59. **(ВАК)**
2. Лозован А.А., Особенности формирования остаточных напряжений в поверхностных слоях и покрытиях / Лозован А.А., Бецофен С.Я., Моисеев В.С., Александрова С.С., Быкадоров А. Н., Иванов Н.А. // Деформация и разрушение материалов - 2023. - № 10, - С. 30-40. **(ВАК)**
3. Lozovan A. A., System of inverted magnetrons for the formation of multilayer composites on axisymmetric small-sized substrates / A. A. Lozovan, A.S. Lenkovets, N.A. Ivanov, E.P. Kubatina // Journal of Physics: Conf. Series. – 2018. –V. 1121. – p. 012020. **(Scopus)**
4. Lozovan A.A., Research of the influence of bias voltage on structure and residual stresses in W-coatings deposited on a copper substrate by inverted magnetron / A.A. Lozovan, S.Ya. Betsofen, A.A. Lenkovets, N.A. Ivanov, I.A. Grushin, M.A. Lebedev [et al.] // J. Phys.: Conf. Ser. – 2019. –Vol. 1281 – P. 012047. **(Scopus)**
5. Lozovan A.A., Study of the bias voltage influence on the structure, texture and residual stresses in Ta coatings deposited on a copper substrate of inverted magnetron / A.A. Lozovan, S.Ya. Betsofen, A.S. Lenkovets, A.V. Bespalov, N. A. Ivanov, I.A. Grushin [et. al.] // Phys.: Conf. Ser. – 2019. – Vol. 1396. – P. 012028. **(Scopus)**
6. Lozovan A.A., Research of the influence of bias voltage on the structure and residual stress in Ta/W coatings applied on a copper substrate by inverted magnetron / A.A. Lozovan, A.S. Lenkovets, N. A. Ivanov, T.S. Sukhova [et. al.] // Phys.: Conf. Ser. – 2021. – Vol. 2144. – P. 012012. **(Scopus)**
7. Иванов Н.А., Мультикалярные композитные Ta/W покрытия, напыленные системой инвертированных магнетронов / Иванов Н.А. // Физическое материаловедение XI Международная школа Гольятти, 11–15 сентября 2023 года Сборник материалов Гольятти. Изд.: ТГУ 2023. – С. 62-63.
8. Лозован А.А., Многослойные композитные Ta/W покрытия, напыленные системой инвертированных магнетронов / Лозован А.А., Бецофен С.Я., Ленковец А.С., Рыбаков Е.М. Иванов Н.А. // ВТТ–2023. – 2023. – С. 250-253.