

## Влияние режимов магнетронного распыления на свойства защитных покрытий Ti–Al–Ta–N

© А.Ю. Дербин, А.Р. Шугуров, Е.Д. Кузьминов, А.В. Панин

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
634055 Томск, Россия  
e-mail: derbinalexei@yandex.ru

Поступило в Редакцию 28 января 2025 г.

В окончательной редакции 12 марта 2025 г.

Принято к публикации 27 марта 2025 г.

Проведен сравнительный анализ покрытий Ti–Al–Ta–N, полученных с использованием методов сильноточного импульсного магнетронного распыления и магнетронного распыления при постоянном токе. Показано, что использование комбинированного режима напыления позволило существенно увеличить скорость осаждения. Исследовано влияние режимов осаждения и многослойной архитектуры данных покрытий на их механические и трибологические характеристики, а также стойкость к окислению. Установлено, что оптимизация архитектуры многослойных покрытий Ti–Al–Ta–N позволяет повысить их твердость и износостойкость. При этом ее изменение практически не влияет на стойкость данных покрытий к окислению.

**Ключевые слова:** покрытия Ti–Al–Ta–N, магнетронное распыление, механические свойства, стойкость к окислению.

DOI: 10.61011/JTF.2025.08.60908.12-25

### Введение

Соединение Ti–Al–Ta–N считается одной из наиболее перспективных четырехкомпонентных композиций, разработанных для создания защитных износостойких покрытий, которые потенциально могут заменить покрытия TiN и Ti–Al–N, широко используемые во многих отраслях науки и техники. *Ab initio* расчеты показали, что внедрение Ta в металлическую подрешетку Ti–Al–N обеспечивает повышенную заселенность  $d-t_{2g}$  состояний вблизи уровня Ферми, увеличивая металличность межатомных связей в твердом растворе Ti–Al–Ta–N и тем самым улучшая его пластичность [1–4]. При сдвиге в твердом растворе Ti–Al–Ta–N формируется слоистая электронная структура, состоящая из чередующихся слоев высокой и низкой плотности заряда в металлической подрешетке, что позволяет избирательно реагировать на нормальные и сдвиговые напряжения [1]. Расчеты также показали рост энергии когезии твердого раствора с увеличением содержания Ta [2]. Экспериментальные исследования подтвердили повышение трещиностойкости покрытий Ti–Al–Ta–N при сохранении высокой твердости [4–6]. Кроме того, изменение электронной структуры, вызванное внедрением атомов Ta, а также более высокая энергия активации диффузии Ta по сравнению с Ti и Al подавляют спинодальный распад твердого раствора Ti–Al–Ta–N и образование мягкой гексагональной фазы AlN (вюрцита) при температурах до 1200 °C [2], что приводит к значительному повышению термической стабильности покрытий. Покрытия Ti–Al–Ta–N также обладают превосходной стойкостью к окислению [2,7,8], что объясняется подавлением фазового превращения анатаз-рутил в обогащенном Ta

оксидном слое [7] и затруднением диффузии кислорода в этом слое за счет уменьшения количества кислородных вакансий [8].

Однако, несмотря на вышеописанные превосходные свойства покрытий Ti–Al–Ta–N, их столбчатая микроструктура, которая обычно формируется при физическом осаждении из паровой фазы [5–7,9–11], оказывает негативное влияние на их надежность и долговечность во многих применениях. Во-первых, границы столбчатых зерен, которые характеризуются меньшей атомной плотностью, способствуют распространению в покрытиях сквозных трещин, приводящих к разрушению покрытий [12,13]. Во-вторых, при повышенных температурах такие границы обеспечивают быструю диффузию кислорода внутрь покрытий, способствуя окислению покрытия и подложки [14]. Наконец, столбчатая структура благоприятствует диффузии химических элементов покрытия, снижая его термическую стабильность [15].

В предыдущих исследованиях [16] было показано, что использование метода сильноточного импульсного магнетронного распыления (СИМР, в англоязычной литературе — High power impulse magnetron sputtering, HiPIMS), характеризующегося короткими мощными импульсами с частотой до 10 kHz и высокой пиковой плотностью мощности, позволяет подавить рост столбчатых зерен в покрытиях Ti–Al–Ta–N и способствует формированию их более плотной и однородной микроструктуры. Данный эффект обусловлен высокой долей ионов в общем потоке распыленных частиц, которая достигается в процессе СИМР, что обеспечивает более интенсивную бомбардировку растущих покрытий низкоэнергетическими ионами [17,18]. Однако метод СИМР

характеризуется более низкими скоростями напыления по сравнению с традиционно используемыми методами, в частности, магнетронным распылением при постоянном токе (МРПТ, в англоязычной литературе — direct current magnetron sputtering, DCMS), что увеличивает энергозатраты и снижает экономическую эффективность производства покрытий. В связи с этим целью настоящей работы было изучение возможности повышения скорости напыления покрытий Ti–Al–Ta–N с плотной микроструктурой за счет нанесения многослойных композиций с помощью комбинированного метода осаждения, в котором чередуются режимы СИМР и МРПТ.

## 1. Материалы и методы

Покрытия наносили с помощью магнетронной распылительной системы, оборудованной круглым планарным магнетроном со сплавной мишенью Ti–Al (50 at.% Ti, 50 at.% Al) со вставками Ta (99.99 at.%). Осаждение покрытий на основе системы Ti–Al–Ta–N осуществляли в среде из смеси газов аргона и азота при рабочем давлении в вакуумной камере 0.3 Па. В процессе напыления к подложкодержателю, располагающемуся на расстоянии 9 см от магнетрона, нагретому до температуры 425 °C, было приложено напряжение смещения  $U_b = -100$  В. В режиме СИМР осаждение покрытий проводили при коэффициенте заполнения (отношение длительности отрицательного импульса к периоду) 10 % и частоте импульсов 5 kHz. Таким образом, продолжительность отрицательного импульса, при котором происходило распыление мишени, составляла 20  $\mu$ s. Покрытия напыляли на подложки из стали AISI 321, титанового сплава Ti–6Al–4V и Si(100). Подложки из стали использовали для изучения элементного состава, а также механических свойств и износостойкости покрытий. Покрытия на подложках Ti–6Al–4V были предназначены для рентгеноструктурных исследований и термических испытаний. Покрытия на кремнии использовались для изучения микроструктуры поперечных сечений и измерения остаточных внутренних напряжений. Подложки из AISI 321 и Ti–6Al–4V были подготовлены методом электроискровой резки в виде прямоугольных пластин с размерами 15 × 10 × 1.5 мм<sup>3</sup>. Перед осаждением покрытий данные подложки подвергали механической шлифовке и полировке до зеркального блеска. Кремниевые подложки имели форму квадратных пластин размером 10 × 10 × 0.7 мм<sup>3</sup>. Перед загрузкой в вакуумную камеру все подложки подвергали очистке в спирте в течение 20 min с использованием ультразвуковой ванны. После этого для дополнительной очистки они подвергались бомбардировке ионами Ar<sup>+</sup> в вакуумной камере в течение 20 min. Для улучшения адгезии перед нанесением покрытий на подложки методом магнетронного распыления наносили адгезионный подслои TiAl толщиной 30 нм.

Были подготовлены и исследованы 6 партий покрытий Ti–Al–Ta–N (табл. 1): монолитные покрытия,

**Таблица 1.** Архитектура и режимы напыления покрытий Ti–Al–Ta–N

| Обозначение партии покрытий | Архитектура покрытий | Режим напыления | Толщина покрытий, $\mu$ m | Толщина слоев, $\mu$ m |
|-----------------------------|----------------------|-----------------|---------------------------|------------------------|
| D                           | Монолитное           | МРПТ            | $3.0 \pm 0.1$             | —                      |
| H                           | Монолитное           | СИМР            |                           | —                      |
| HD2                         | 2-слойное            | СИМР/МРПТ       |                           | 1.5                    |
| HD4                         | 4-слойное            | СИМР/МРПТ       |                           | 0.75                   |
| HD6                         | 6-слойное            | СИМР/МРПТ       |                           | 0.5                    |
| DN6                         | 6-слойное            | МРПТ/СИМР       |                           | 0.5                    |

нанесенные методами магнетронного распыления при постоянном токе (далее обозначенные как D) и сильно-точного импульсного магнетронного распыления (далее обозначенные как H), а также покрытия, состоящие из 2, 4 и 6 чередующихся слоев СИМР и МРПТ. В 2- и 4-слойных покрытиях (далее обозначенных как HD2 и HD4 соответственно) первый слой был нанесен с помощью СИМР, в то время как в случае 6-слойных покрытий были изучены два варианта образцов: с первым слоем СИМР (обозначенные как HD6) или МРПТ (обозначенные как DN6). Общая толщина всех покрытий, а также толщины отдельных слоев, указаны в табл. 1.

Элементный состав покрытий определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на сканирующем электронном микроскопе EVO 50, оборудованном детектором Inca X-Act. Структуру и фазовый состав покрытий исследовали методом рентгеновской дифракции на приборе Shimadzu XRD-7000. Исследования проводили с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения в условиях симметричной съемки. Средний размер областей когерентного рассеяния  $d$  в покрытиях Ti–Al–Ta–N вычисляли с помощью соотношения Шеррера [19]:

$$d = K\lambda / (\beta \cos \theta),$$

где  $K$  — постоянная Шеррера,  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения,  $\beta$  — ширина рефлекса на половине высоты,  $\theta$  — угол дифракции. Микроструктуру покрытий изучали посредством исследования поперечных сечений методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Твердость  $H$  и приведенный модуль Юнга  $E^*$  покрытий определяли методом наноиндентирования на установке NanoTest с использованием алмазного индентора Берковича. Измерения проводили в режиме контроля приложенной нагрузки, максимальная величина которой составляла 20 mN. Оценки остаточных напряжений  $\sigma_f$ , развивающихся в многослойных покрытиях на кремниевых подложках, выполнены с помощью формулы Стоуни [20]:

$$\sigma_f = E_s d_s^2 / (6R(1 - \nu_s) d_f),$$

где  $E_s$  — модуль Юнга материала подложки;  $d_s$  — толщина подложки;  $R$  — радиус изгиба подложки;  $\nu_s$  — коэффициент Пуассона материала подложки;  $d_f$  — толщина пленки. Измерения были проведены с использованием контактного профилометра Alpha-Step IQ.

Износ покрытий Ti–Al–Ta–N оценивали путем трибологических испытаний по схеме шар-по-диску в условиях сухого трения при комнатной температуре с помощью трибометра CSEM CH2000. В качестве контртела использовали шарик из сплава WC8 диаметром 6 mm. Радиус трека составлял 2.5 mm, скорость перемещения — 25 mm/s, нагрузка — 1 N, путь трения — 100 m. Анализ накопления повреждений на поверхности триботрексов проводили методом СЭМ. Объемный износ покрытий определяли путем измерения профилей поперечного сечения триботрексов с помощью контактного профилометра Alpha-Step IQ.

Термический отжиг образцов проводили в трубчатой муфельной печи SNOL 0.8/1250 в воздушной атмосфере при температуре 950 °C. Скорость нагрева составляла 30 K/min, скорость охлаждения — ~ 50 K/min. Длительность отжига составляла 5 h.

## 2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана скорость осаждения покрытий Ti–Al–Ta–N, полученных в различных режимах магнетронного распыления. Как видно, скорость осаждения покрытий Н снижается практически в два раза по сравнению с покрытиями D. Это обусловлено самораспылением растущих покрытий в режиме СИМР вследствие интенсивной ионной бомбардировки, а также возвращением части распыленных ионов обратно на поверхность мишени. Оба этих эффекта обусловлены высокой степенью ионизации распыленных частиц в режиме СИМР [17]. В свою очередь, использование комбинации режимов СИМР и МРПТ позволило повысить скорость осаждения покрытий Ti–Al–Ta–N по сравнению с режимом СИМР примерно в 1.5 раза.

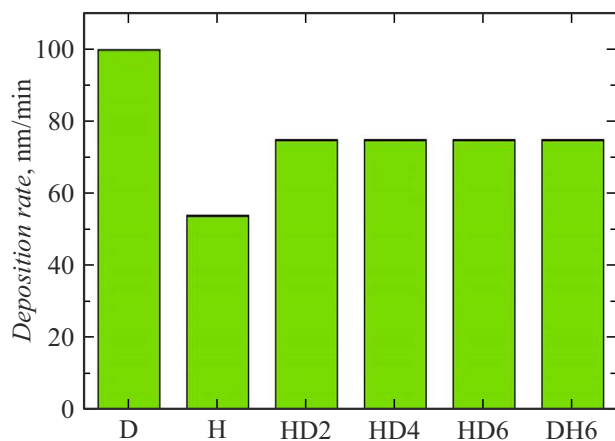


Рис. 1. Скорость осаждения покрытий Ti–Al–Ta–N, полученных в различных режимах.

Таблица 2. Содержание Ti, Al и Ta в покрытиях Ti–Al–Ta–N, полученных в различных режимах

| Обозначение партии покрытий | Ti, at. % | Al, at. % | Ta, at. % |
|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|
| D                           | 45.6      | 43.2      | 11.2      |
| H                           | 47.2      | 41.3      | 11.6      |
| HD2                         | 45.2      | 43.4      | 11.4      |
| HD4                         | 45.6      | 43.5      | 10.9      |
| HD6                         | 45.9      | 43.1      | 10.9      |
| DH6                         | 46.8      | 42.2      | 11.0      |

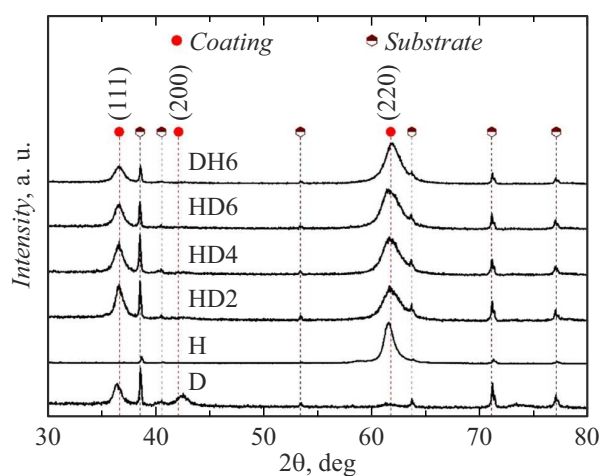
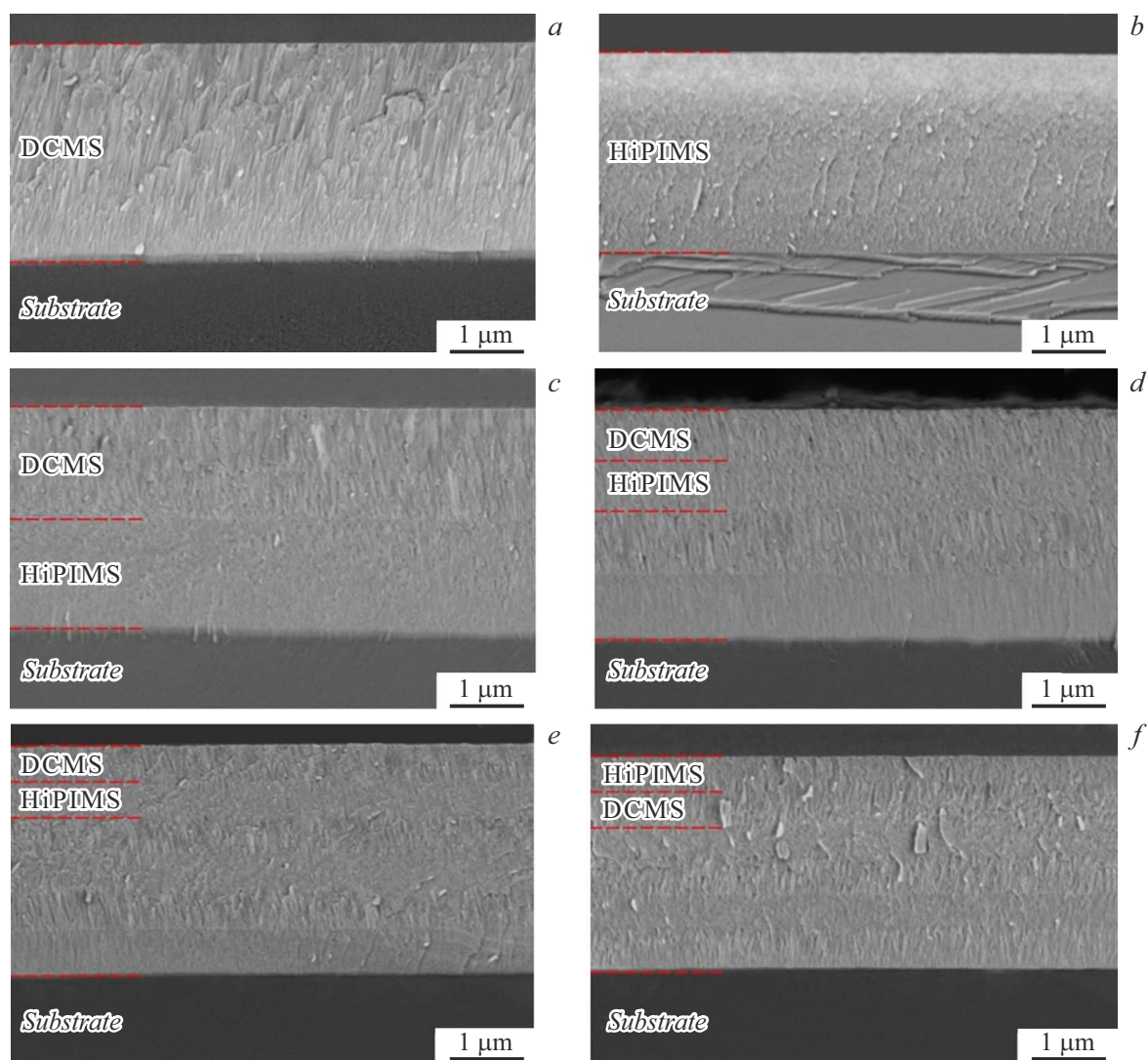


Рис. 2. Дифрактограммы покрытий Ti–Al–Ta–N, полученных в различных режимах.

Исследование элементного состава покрытий Ti–Al–Ta–N методом энергодисперсионной спектроскопии показало, что содержание Ta слабо зависит от режима напыления и составляет ~ 11 at.% (табл. 2). В то же время в покрытиях Н обнаружено заметно больше Ti и меньше Al, чем в покрытиях D. Основная причина этого заключается в более интенсивном самораспылении растущих покрытий в режиме СИМР из-за повышения количества ионов в общем потоке частиц, падающих на подложку. Поскольку распыление легких атомов происходит с большей вероятностью, чем тяжелых, содержание Al, атомы которого являются самыми легкими среди металлов, входящих в состав покрытий Ti–Al–Ta–N, снижается по сравнению с более тяжелыми атомами Ti и Ta. В многослойных покрытиях содержание элементов определяется химическим составом отдельных слоев и их расположением относительно свободной поверхности. Поэтому у большинства многослойных покрытий элементный состав близок к покрытиям D, а у образцов DH6, у которых сверху располагается слой СИМР, содержание элементов почти такое же, как у покрытий H.

На рис. 2 приведены картины рентгеновской дифракции, полученные для исследуемых покрытий



**Рис. 3.** СЭМ изображения поперечных сечений покрытий Ti–Al–Ta–N, полученных в различных режимах: *a* — D, *b* — H, *c* — HD2, *d* — HD4, *e* — HD6, *f* — DH6.

Ti–Al–Ta–N. Анализ дифрактограмм показал, что все покрытия представляют собой твердый раствор Ti–Al–Ta–N с однофазной ГЦК структурой типа B1 (NaCl). При этом покрытия D не имеют выраженной преимущественной ориентации кристаллитов, в то время как покрытия H характеризуются очень сильной текстурой (220). Преимущественная ориентация кристаллитов в направлении  $\langle 110 \rangle$  ранее была обнаружена в покрытиях на основе TiN, нанесенных либо в режиме СИМР [21,22], либо при высоком напряжении смещения, приложенном к подложке [21,23], т.е. когда растущее покрытие подвергается интенсивной ионной бомбардировке. В таких условиях кристаллографическая текстура покрытий определяется анизотропией каскадных столкновений, вызванных ионной бомбардировкой [23,24]. В кристаллитах, ориентация которых обеспечивает легкое каналирование ионов, бомбардирующих растущее покрытие, в кристаллической решетке, диссипация их

энергии происходит в больших объемах, что уменьшает искажения решетки и вероятность распыления атомов. Поэтому такие кристаллиты имеют наименьшую вероятность распыления и доминируют в процессе роста покрытий. Учитывая, что наименее плотно упакованные плоскости кристаллической решетки в структуре NaCl расположены перпендикулярно направлению  $\langle 001 \rangle$ , в условиях интенсивной ионной бомбардировки, в зависимости от углового распределения падающих ионов, в покрытиях на основе TiN обычно формируются текстуры (220) или (002) [24,25]. На дифрактограммах многослойных покрытий преобладают пики (111) и (220), относящиеся к слоям МРПТ и СИМР соответственно.

В табл. 3 представлен средний размер областей когерентного рассеяния  $d$  в исследованных покрытиях. Как видно из таблицы, во всех покрытиях, полученных с использованием режима СИМР,  $d$  снижается по сравнению с образцом, нанесенным в режиме МРПТ.

**Таблица 3.** Средний размер областей когерентного рассеяния  $d$ , твердость  $H$ , приведенный модуль Юнга  $E^*$ , а также отношения  $H/E^*$  и  $H^3/E^{*2}$  покрытий Ti–Al–Ta–N, полученных в различных режимах

| Обозначение партии покрытий | $d$ , nm         | $H$ , GPa      | $E^*$ , GPa  | $H/E^*$ | $H^3/E^{*2}$ |
|-----------------------------|------------------|----------------|--------------|---------|--------------|
| D                           | $12.42 \pm 0.50$ | $32.5 \pm 1.3$ | $330 \pm 21$ | 0.098   | 0.315        |
| H                           | $7.72 \pm 0.65$  | $33.6 \pm 1.5$ | $324 \pm 23$ | 0.104   | 0.361        |
| HD2                         | $7.92 \pm 0.72$  | $32.7 \pm 0.8$ | $327 \pm 15$ | 0.100   | 0.327        |
| HD4                         | $8.14 \pm 0.41$  | $31.5 \pm 1.8$ | $308 \pm 19$ | 0.102   | 0.329        |
| HD6                         | $8.28 \pm 0.55$  | $32.5 \pm 1.1$ | $318 \pm 16$ | 0.102   | 0.339        |
| DN6                         | $8.66 \pm 0.70$  | $33.9 \pm 0.9$ | $329 \pm 12$ | 0.103   | 0.359        |

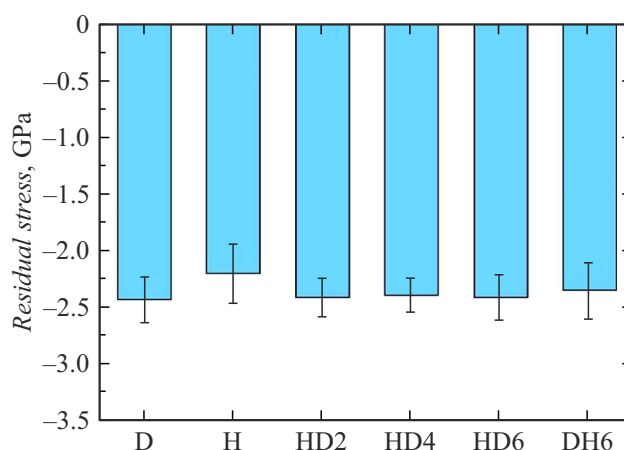
Полученные данные хорошо согласуются с результатами предыдущих исследований, в которых было показано, что использование режима СИМР приводит к уменьшению размера кристаллитов из-за эффектов, связанных с усиленной ионной бомбардировкой [26]. При этом в многослойных покрытиях  $d$  почти не изменяется по сравнению с покрытиями Н.

Исследование микроструктуры поперечных сечений покрытий с помощью СЭМ показало, что покрытия D и слои МРПТ характеризуются выраженной столбчатой структурой, в то время как покрытия Н и слои СИМР обладают более плотной структурой без столбчатых зерен (рис. 3). При этом на сколах всех исследованных покрытий не наблюдается каких-либо дефектов, пор и трещин.

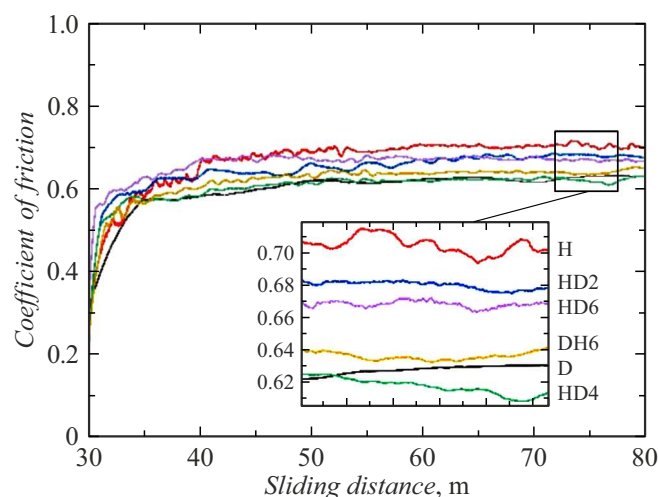
В табл. 3 представлены твердость  $H$  и приведенный модуль Юнга  $E^*$  покрытий Ti–Al–Ta–N, полученных в различных режимах напыления. Полученные данные свидетельствуют о том, что наиболее высокой твердостью обладают покрытия Н (33.6 GPa) и DN6 (33.9 GPa), в то время как твердость остальных покрытий находится в пределах 31.5–32.7 GPa. Данный эффект можно объяснить тем, что в покрытиях Н и DN6 основной вклад в измеряемую твердость вносят слои, полученные в режиме СИМР, которые обладают более плотной микроструктурой. При этом все покрытия имеют близкие значения модуля упругости. Поэтому покрытия Н и DN6 также характеризуются немного более высокими значениями  $H/E^*$  и  $H^3/E^{*2}$  (табл. 3), которые определяют предельную упругую и пластическую деформации материалов соответственно [27,28].

Измерения остаточных механических напряжений показали, что во всех исследованных покрытиях развиваются сжимающие напряжения, величина которых остается постоянной в пределах погрешности измерений (рис. 4).

На рис. 5 представлены изменения коэффициента трения в процессе трибологических испытаний покрытий

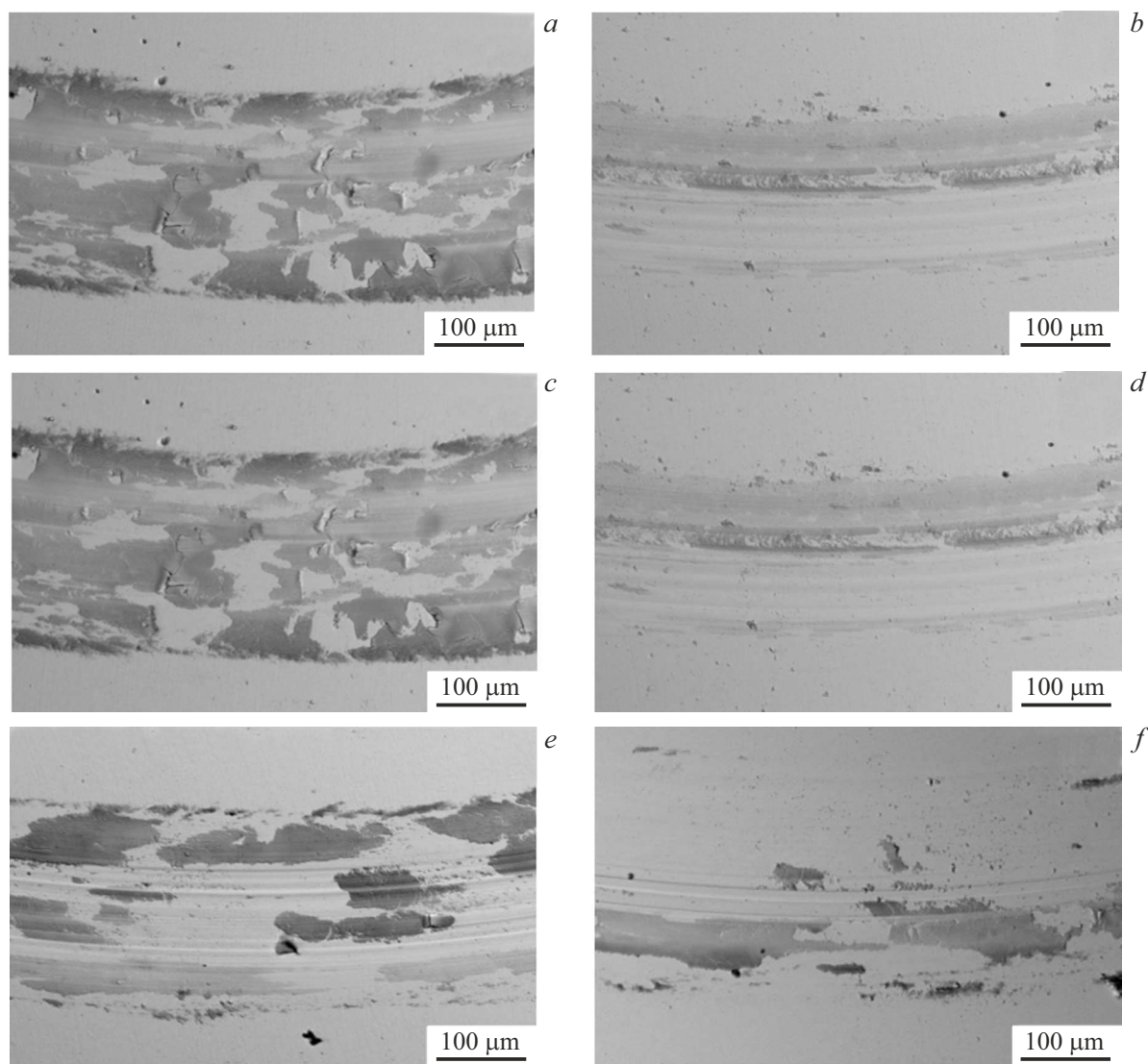


**Рис. 4.** Остаточные напряжения в покрытиях Ti–Al–Ta–N, полученных в различных режимах.



**Рис. 5.** Зависимость коэффициента трения покрытий Ti–Al–Ta–N, полученных в различных режимах, от длины пути трения.

Ti–Al–Ta–N в условиях сухого трения. Как видно из приведенных графиков, на начальной стадии испытаний, когда происходит приработка трущихся поверхностей, наблюдается резкий рост коэффициента трения из-за увеличения реальной площади контакта, обусловленного разрушением микровыступов на поверхностях покрытий и контртела. Через 10 м испытаний коэффициент трения достигает значений в диапазоне 0.55–0.65, и при дальнейших испытаниях демонстрирует только небольшие флуктуации. На стадии установившегося изнашивания все исследованные покрытия характеризуются близкими значениями коэффициента трения. При этом наиболее высоким средним значением коэффициента трения 0.70 обладают монолитные покрытия Н, а самое низкое значение — 0.62 — наблюдается у покрытий D. Данный эффект можно объяснить уплотнением микроструктуры покрытий Ti–Al–Ta–N, полученных в



**Рис. 6.** СЭМ изображения триботреков на поверхности покрытий Ti–Al–Ta–N, полученных в различных режимах: *a* — D, *b* — H, *c* — HD2, *d* — HD4, *e* — HD6, *f* — DH6.

режиме СИМР, которое обуславливает рост реальной площади контакта.

Анализ триботреков на поверхности покрытий Ti–Al–Ta–N с помощью СЭМ показал, что их износ преимущественно носит абразивно-окислительный характер. Абразивное воздействие микровыступов приводит к выкрашиванию мелких частиц покрытий при циклических нагрузках. В процессе дальнейших испытаний часть продуктов износа выносятся за пределы триботреков, в то время как частицы износа, остающиеся в зоне трибологического контакта, разрушаются и подвергаются окислению в результате реакции с кислородом из окружающей атмосферы. В результате, как видно из рис. 6, на поверхности триботреков образуются фрагментированные слои переноса, которые по данным энергодисперсионной спектроскопии состоят из оксидов Ti, Al и Ta. Наличие большого количества кислорода

обуславливает более темный контраст данных слоев на СЭМ изображениях.

Оценка интенсивности объемного износа покрытий Ti–Al–Ta–N, проведенная путем измерения профилей триботреков, образовавшихся на их поверхности после 100 м трибологических испытаний, показала, что максимальной износостойкостью обладают покрытия H (рис. 7). Интенсивность износа этих покрытий оказалась в два раза ниже, чем у покрытий D. В первую очередь это обусловлено формированием в покрытиях H плотной однородной микроструктуры без выраженных столбчатых зерен, поскольку границы между ними характеризуются пониженной плотностью материала и, как следствие, служат путями для быстрого распространения трещин при циклическом нагружении, облегчая абразивное выкрашивание частиц покрытий. Износостойкость многослойных покрытий Ti–Al–Ta–N оказалась ниже,

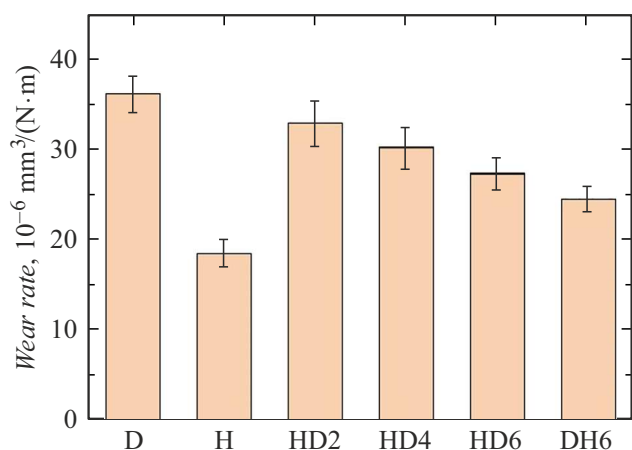


Рис. 7. Интенсивность износа покрытий Ti–Al–Ta–N, полученных в различных режимах.

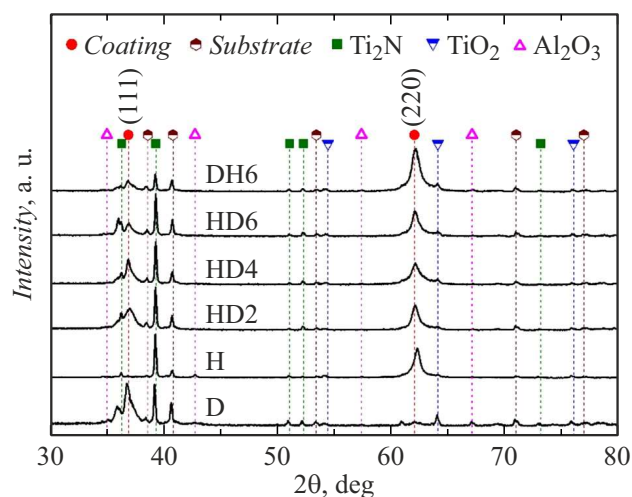


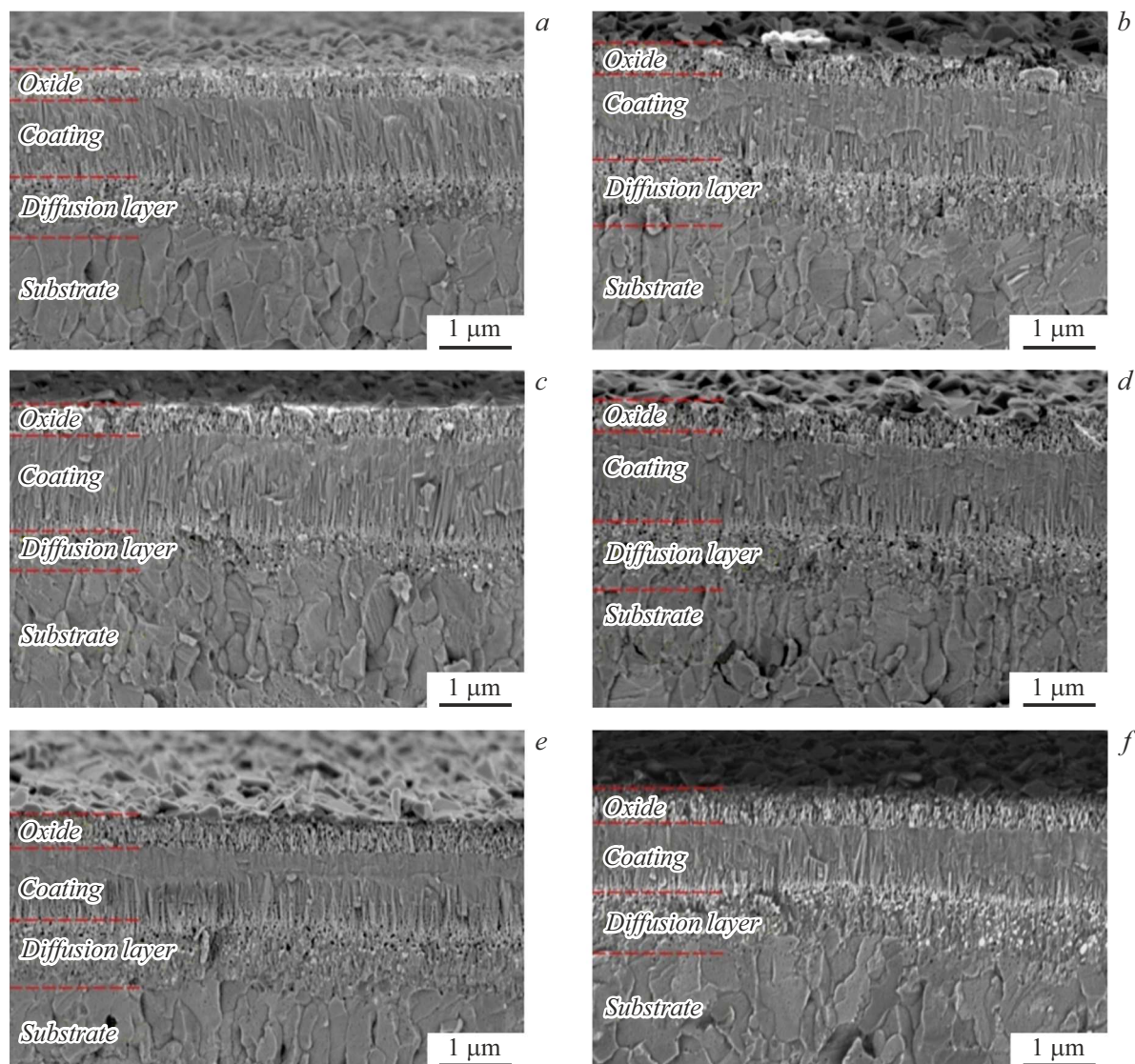
Рис. 8. Дифрактограммы покрытий Ti–Al–Ta–N, полученных в различных режимах, после отжига в течение 5 h при температуре 950 °С.

чем у покрытий H, но выше, чем у покрытий D. Наиболее высокую стойкость к изнашиванию среди многослойных композиций показали покрытия DH6, интенсивность износа которых снизилась в 1.5 раза по сравнению с покрытиями D. Таким образом, архитектура данных покрытий оказалась наиболее предпочтительной для обеспечения высокой износостойкости, что объясняется двумя основными причинами: во-первых, наличием большего числа границ раздела между слоями, которые более эффективно подавляют распространение трещин по сравнению с 2- и 4-слойными покрытиями, во-вторых, тем, что в каждой паре слоев данных покрытий сверху располагается слой СИМР, обладающий большей износостойкостью. Сравнение результатов, представленных на рис. 7, с данными в табл. 3 свидетельствует о том, что отношения  $H/E^*$  и  $H^3/E^{*2}$  хорошо коррелируют с интенсивностью изнашивания покрытий Ti–Al–Ta–N,

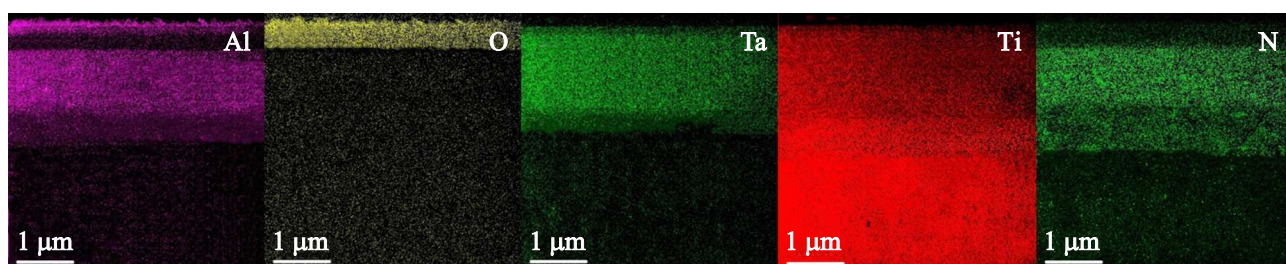
что подтверждает применимость данных соотношений для прогнозирования.

Для оценки термической стабильности и стойкости к окислению покрытий Ti–Al–Ta–N, полученных в различных режимах, в настоящей работе был проведен их отжиг в воздушной атмосфере в течение 5 h при температуре 950 °С. На рис. 8 представлены картины рентгеновской дифракции, полученные для исследованных покрытий. Анализ дифрактограмм свидетельствует о том, что после отжига на них сохраняются пики твердого раствора Ti–Al–Ta–N, интенсивность и положение которых практически не изменяются по сравнению с исходным состоянием. Это указывает на высокую термическую стабильность покрытий Ti–Al–Ta–N. Кроме того, на дифрактограммах всех покрытий присутствуют рефлексы фаз TiO<sub>2</sub> (рутил) и Ti<sub>2</sub>N, а также слабые пики корунда ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Анализ микроструктуры поперечных сечений покрытий, подвергнутых отжигу, с помощью СЭМ показал, что их деградация при повышенной температуре происходит одинаковым образом (рис. 9). На поверхности всех покрытий после отжига сформировался двухслойный оксид. Как видно на картах распределения химических элементов, полученных с помощью энергодисперсионной спектроскопии, верхний, более плотный, оксидный слой толщиной менее 100 nm обогащен Al, а нижний пористый слой — Ti и Ta (рис. 10). Общая толщина оксидного слоя практически одинакова у всех исследованных покрытий и составляет 430–460 nm. Таким образом, несмотря на наличие в слоях МРПТ столбчатых зерен с открытыми границами, которые могут служить путями для быстрой диффузии кислорода внутрь покрытий, стойкость к окислению как монокристаллических покрытий D, так и многослойных композиций с верхним слоем МРПТ оказалась не ниже, чем у покрытий H и DH6. Это указывает на то, что процесс окисления покрытий Ti–Al–Ta–N при температуре 950 °С контролируется не кинетикой поступления кислорода к границе оксидного слоя, а кинетикой формирования верхнего защитного слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который, согласно предыдущим исследованиям, препятствует проникновению кислорода в покрытие [29,30]. Наряду с формированием оксидного слоя, во всех исследованных образцах наблюдалось образование пористого диффузионного слоя на границе раздела покрытий с подложкой Ti–6Al–4V. По данным энергодисперсионной спектроскопии этот слой преимущественно состоит из титана и азота (рис. 10), причем их относительное содержание в at.% составляет  $\sim 2/1$ . С учетом результатов рентгеновской дифракции можно полагать, что данный слой, образовавшийся в результате взаимной диффузии между покрытием и подложкой, состоит из фазы Ti<sub>2</sub>N.



**Рис. 9.** СЭМ изображения поперечных сечений покрытий Ti–Al–Ta–N на подложках Ti–6Al–4V после отжига в течение 5 h при температуре 950 °C, полученных в различных режимах: *a* — D, *b* — H, *c* — HD2, *d* — HD4, *e* — HD6, *f* — DH6.



**Рис. 10.** Карты распределения химических элементов на поперечном сечении покрытия, полученного в режиме МРПТ, на подложке из сплава ВТ6 после отжига при температуре 950 °C в течение 5 h.

## Заключение

В работе были впервые исследованы структура, механические и трибологические свойства, а также стойкость к окислению покрытий Ti–Al–Ta–N, полученных при

различных режимах осаждения. Проведенные исследования показали, что использование комбинированных режимов СИМР/МРПТ позволило повысить скорость осаждения покрытий Ti–Al–Ta–N в 1.5 раза по сравнению с режимом СИМР. Установлено, что увеличение

количества слоев в покрытиях Ti–Al–Ta–N способствует повышению их твердости и износостойкости. При этом более перспективными с точки зрения обеспечения высоких значений твердости и износостойкости являются многослойные покрытия Ti–Al–Ta–N, у которых верхний слой нанесен в режиме СИМР, что обеспечивает его более плотную микроструктуру. В то же время создание многослойной архитектуры покрытий Ti–Al–Ta–N с использованием комбинированных режимов СИМР/МРПТ не оказывает существенного влияния на их термическую стабильность и стойкость к окислению, поскольку данные характеристики преимущественно контролируются химическим составом покрытий.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики прочности и материаловедения СО РАН, проект FWRW-2021-0010.

### Благодарности

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП „Нанотех“ ИФПМ СО РАН и ЦКП НОИЦ НМН ТПУ.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] D.G. Sangiovanni, V. Chirita, L. Hultman. *Thin Solid Films*, **520**, 4080 (2012). DOI: 10.1016/j.tsf.2012.01.030
- [2] R. Rachbauer, D. Holec, P.H. Mayrhofer. *Surf. Coat. Technol.*, **211**, 98 (2012). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.07.009
- [3] S.V. Eremeev, A.R. Shugurov. *Surf. Coat. Technol.*, **395**, 125803 (2020). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125802
- [4] M. Mikula, M. Truchlý, D.G. Sangiovanni, D. Plasienka, T. Roch, M. Gregor, P. Durina, M. Janik, P. Kús. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **35** (6), 060602 (2017). DOI: 10.1116/1.4997431
- [5] W.M. Seidl, M. Bartosik, S. Kolozsvári, H. Bolvardi, P.H. Mayrhofer. *Vacuum*, **150**, 24 (2018). DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.01.028
- [6] A.R. Shugurov, E.D. Kuzminov, A.M. Kasterov, A.V. Panin, A.I. Dmitriev. *Surf. Coat. Technol.*, **382**, 125219 (2020). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.125219
- [7] R. Hollerweger, H. Riedl, J. Paulitsch, M. Arndt, R. Rachbauer, P. Polcik, S. Primig, P.H. Mayrhofer. *Surf. Coat. Technol.*, **257**, 78 (2014). DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2014.02.067
- [8] M. Pfeiler, C. Scheu, H. Hutter, J. Schnöller, C. Michotte, C. Mitterer, M. Kathrein. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **27**, 554 (2009). DOI: 10.1116/1.3119671
- [9] C.M. Koller, S.A. Glatz, H. Riedl, S. Kolozsvári, P. Polcik, H. Bolvardi, P.H. Mayrhofer. *Surf. Coat. Technol.*, **385**, 125355 (2020). DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2020.125355
- [10] X. Sui, G. Li, C. Jiang, H. Yu, K. Wang, Q. Wang. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **58**, 152 (2016). DOI: 10.1016/j.jrmhm.2016.04.014
- [11] E. Contreras Romero, J. Cortínez Osorio, R. Talamantes Soto, A. Hurtado Macías, M. Gómez Botero. *Surf. Coat. Technol.*, **377**, 124875 (2019). DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2019.07.086
- [12] Y. Choi, S. Jeon, J.M. Seok, S.H. Gyoo, H.H. Chun, Y. Lee, H. Lee. *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 8752 (2012). DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.05.086
- [13] W. Lü, G. Li, X. Li, S. Liu, J. Deng, Q. Wang. *Ceram. Int.*, **50**, 920 (2024). DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.10.177
- [14] W. Wang, G. Zhang, C. Wang, T. Wang, Y. Zhang, T. Xin. *J. Alloys Compd.*, **946**, 169385 (2023). DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.169385
- [15] A.D. Korotaev, A.N. Tyumentsev. *Phys. Mesomech.*, **26**, 137 (2023). DOI: 10.1134/S1029959923020030
- [16] A.R. Shugurov, A.Y. Derbin, E.D. Kuzminov. *Vacuum*, **230**, 113636 (2024). DOI: 10.1016/j.vacuum.2024.113636
- [17] A. Anders. *J. Appl. Phys.*, **121** (171101), 1 (2017). DOI: 10.1063/1.4978350
- [18] G. Greczynski, S. Mráz, J.M. Schneider, L. Hultman. *J. Appl. Phys.*, **127**, 180901 (2020). DOI: 10.1063/1.5141342
- [19] P. Scherrer. *GG-Nachrichten*, **2**, 98 (1918).
- [20] G.G. Stoney. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A*, **82**, 172 (1909). DOI: 10.1098/rspa.1909.0021
- [21] G.T.P. Azar, D. Er, M. Ürgen. *Surf. Coat. Technol.*, **350**, 1050 (2018). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.02.066
- [22] H. Mei, J.C. Ding, X. Xiao, Q. Luo, R. Wang, Q. Zhang, W. Gong, Q. Wang. *Surf. Coat. Technol.*, **405**, 126514 (2021). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126514
- [23] J.P. Zhao, X. Wang, Z.Y. Chen, S.Q. Yang, T.S. Shi, X.H. Liu. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **30**, 5 (1997). DOI: 10.1088/0022-3727/30/1/002
- [24] I. Petrov, L. Hultman, J.-E. Sundgren, J.E. Greene. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**, 265 (1992). DOI: 10.1116/1.578074
- [25] C.-H. Ma, J.-H. Huang, H. Chen. *Thin Solid Films*, **446**, 184 (2004). DOI: 10.1016/j.tsf.2003.09.063
- [26] N.F.L. Dias, A.L. Meijer, D. Biermann, W. Tillmann. *Surf. Coat. Technol.*, **487**, 130987 (2024). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2024.130987
- [27] A. Leyland, A. Matthews. *Wear*, **246**, 1 (2000). DOI: 10.1016/S0043-1648(00)00488-9
- [28] J. Musil, F. Kunc, H. Zeman, H. Poláková. *Surf. Coat. Technol.*, **154**, 304 (2002). DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01714-5
- [29] V. Khetan, N. Valle, D. Duday, C. Michotte, M.-P. Delplancke-Ogletree, P. Choquet. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 4115 (2014). DOI: 10.1021/am405727p
- [30] A.R. Shugurov, A.V. Panin, A.M. Kasterov. *Surf. Coat. Technol.*, **421**, 127488 (2021). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127488