



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

G01L 1/25 (2023.01); G01N 23/20 (2023.01)

(21)(22) Заявка: 2022132068, 08.12.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
08.12.2022

Дата регистрации:  
07.03.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 08.12.2022

(45) Опубликовано: 07.03.2023 Бюл. № 7

Адрес для переписки:

634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3,  
Институт сильноточной электроники СО РАН,  
Зам. директора по НР ИСЭ СО РАН  
Батракову А.В.

(72) Автор(ы):

Филиппов Андрей Владимирович (RU),  
Воронцов Андрей Владимирович (RU),  
Шамарин Николай Николаевич (RU),  
Денисова Юлия Александровна (RU),  
Москвичев Евгений Николаевич (RU),  
Княжев Евгений Олегович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт сильноточной  
электроники Сибирского отделения  
Российской академии наук (ИСЭ СО РАН)  
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2776247 C1, 15.07.2022. RU  
2772247 C1, 18.05.2022. CN 112326084 A,  
05.02.2021. RU 54191 U1, 10.06.2006. SU 1599732  
A1, 15.10.1990. US 5414747 A, 09.05.1995.

(54) СПОСОБ IN-SITU СИНХРОТРОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ  
В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

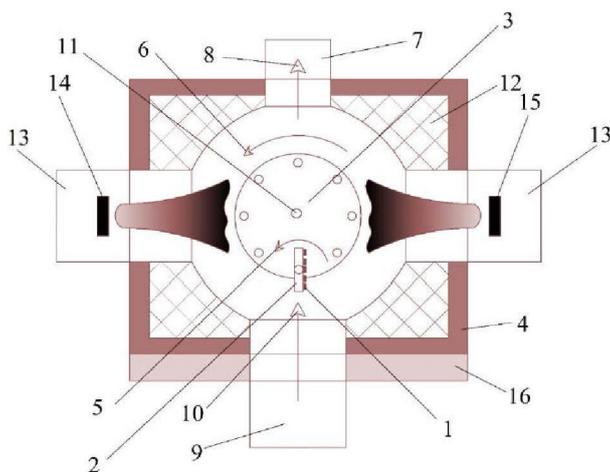
(57) Реферат:

Использование: для синхротронных исследований многослойных покрытий в процессе термического воздействия. Сущность изобретения заключается в том, что осуществляют установку образца, имеющего на поверхности многослойное покрытие на нагреваемый держатель в воздушной атмосфере; экспонирование упомянутого образца путем воздействия монохроматического синхротронного излучения в рентгеновском диапазоне, методом асимметричной съемки, в диапазоне углов  $2\theta$ , выбранном в зависимости от материала многослойного покрытия; нагрев упомянутого образца с заданной скоростью повышения температуры, обеспечивающей время экспозиции достаточное для поэтапного построения рентгенограммы образца с многослойным покрытием с использованием

синхротронного излучения в диапазоне температур нагрева, обусловленным реальными условиями технологии нанесения покрытий, и одновременную регистрацию и запись рентгенограмм с шагом, обеспечивающим достаточную точность идентификации фазовых переходов и структурных изменений, происходящих при нагреве покрытия в упомянутом диапазоне температур; аппроксимация полученных профилей рентгенограмм с определением таких характеристик рефлексов присутствующих фаз как межплоскостные расстояния рефлексов (d) и ширина рефлексов на полувысоте FWHM и идентификация всех фаз многослойного покрытия в пределах рентгенограмм, выбранных из всего массива полученных рентгенограмм после визуальной оценки температуры начала фазовых

превращений; вычисление параметра кристаллической решетки ( $a$ ) для любой фазы кубической сингонии, присутствующей в многослойном покрытии и коэффициента температурного расширения (ЛКТР) для каждой фазы температуры воздействия, при которой находится образец с многослойным покрытием на каждом этапе диапазона температур нагрева; построение зависимости величины параметра кристаллической решетки ( $a$ ) для каждой фазы многослойного покрытия от температуры воздействия, при которой находится образец с многослойным покрытием на каждом этапе диапазона температур нагрева, зависимости изменения параметра кристаллической решетки

( $\Delta a$ ) и графическое определение из последней коэффициента температурного расширения (ЛКТР); построение зависимости ширины рефлексов на полувысоте FWHM присутствующих фаз покрытия от температуры воздействия. Технический результат: обеспечение возможности определения изменений в процессе нагрева характеристик многослойных покрытий, таких как изменение параметра кристаллической решетки каждой из компонент покрытия по отдельности, возможности определения коэффициента теплового расширения компонент покрытия и качественного определения микронапряжений. 4 з.п. ф-лы, 7 ил.



Фиг.1

RU 2791629 6241629 C1

RU 2791429 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*G01L 1/25* (2006.01)  
*G01N 23/20* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*G01L 1/25 (2023.01); G01N 23/20 (2023.01)*

(21)(22) Application: **2022132068, 08.12.2022**

(24) Effective date for property rights:  
**08.12.2022**

Registration date:  
**07.03.2023**

Priority:

(22) Date of filing: **08.12.2022**

(45) Date of publication: **07.03.2023** Bull. № 7

Mail address:

**634055, g. Tomsk, pr. Akademicheskij, 2/3, Institut silnotochnoj elektroniki SO RAN, Zam. direktora po NR ISE SO RAN Batrakovu A.V.**

(72) Inventor(s):

**Filippov Andrei Vladimirovich (RU),  
Vorontsov Andrei Vladimirovich (RU),  
Shamarin Nikolai Nikolaevich (RU),  
Denisova Iuliia Aleksandrovna (RU),  
Moskvichev Evgenii Nikolaevich (RU),  
Knyazhev Evgenij Olegovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe uchrezhdenie nauki Institut silnotochnoj elektroniki Sibirskogo otdeleniya Rossijskoj akademii nauk (ISE SO RAN) (RU)**

(54) **IN-SITU METHOD FOR SYNCHROTRON INVESTIGATIONS OF MULTILAYER COATINGS IN THE PROCESS OF THERMAL EXPOSURE**

(57) Abstract:

FIELD: multilayer coatings.

SUBSTANCE: synchrotron studies of multilayer coatings in the process of thermal exposure. The essence of the invention lies in installation of a sample having a multilayer coating on the surface on a heated holder in an air atmosphere; exposing the said sample to effect of monochromatic synchrotron radiation in the X-ray range by method of asymmetric shooting, in the range of angles  $2\theta$ , selected depending on the material of the multilayer coating; heating the said sample at a given rate of temperature increase, providing an exposure time sufficient for phased plotting of an x-ray pattern of a sample with a multilayer coating with use of synchrotron radiation in the heating temperature range determined by the actual conditions of the coating technology, and simultaneous registration and recording of x-ray patterns at steps providing sufficient accuracy of identifying phase transitions and structural changes that occur when the coating is heated in the above temperature range; approximation of the obtained X-ray pattern profiles with the determining characteristics

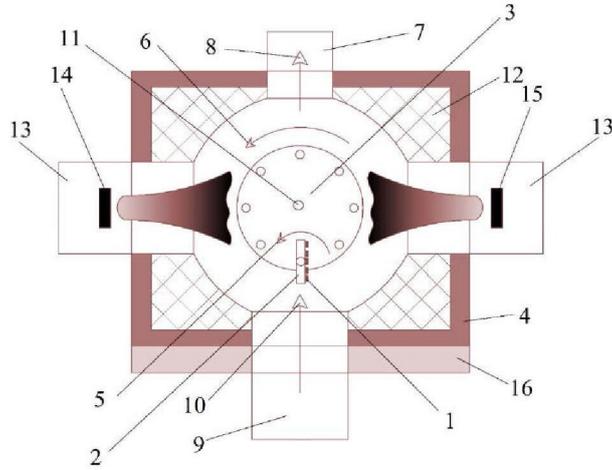
of the reflections of the present phases, such as interplanar distances of the reflections (d) and the width of the reflections at half-height FWHM and identification of all phases of the multilayer coating within the X-ray patterns selected from the entire array of the obtained X-ray patterns after a visual assessment of the temperature of the onset of phase transformations; calculation of the crystal lattice parameter (a) for any phase of the cubic system present in the multilayer coating and the coefficient of thermal expansion (TCEC) for each phase of the exposure temperature at which the sample with the multilayer coating is located at each stage of the heating temperature range; plotting the dependence of the crystal lattice parameter ( $\Delta a$ ) for each phase of the multilayer coating from the exposure temperature at which the sample with the multilayer coating is located at each stage of the heating temperature range, the dependence of the change in the crystal lattice parameter (a) and a graphical definition of the coefficient of thermal expansion (LCTE) from the latter; plotting the dependence of the reflection

width at half-height FWHM for the present coating phases on the exposure temperature.

EFFECT: providing the possibility of determining changes in the process of heating the characteristics of multilayer coatings, such as a change in the crystal

lattice parameter of each of the coating components separately, the possibility of determining the coefficient of thermal expansion of the coating components and qualitatively determining microstresses.

5 cl, 7 dwg



Фиг. 1

RU 2791629 6241629 C1

RU 2791429 C1

## ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Изобретение относится к области исследования материалов с помощью рентгеноструктурного анализа, а именно к методам анализа с использованием синхротронного излучения.

### 5 ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Известно использование различных инструментов нагрева образца при проведении синхротронных исследований, а также инструментов для измерения его теплофизических параметров, например, в патенте RU2593209 C2 раскрыто конструктивное решение блока держателя нанокалориметрического сенсора устройства для измерения

10 теплофизических и/или структурных параметров образца, позволяющее сочетать методы дифференциальной сканирующей нанокалориметрии и рентгеновской дифракции.

Для проведения комбинированных измерений с помощью рентгеноструктурного анализа в скользящем пучке и проведения некоторых физико-химических методов исследований также предлагается конструктивное решение блока держателя образца,

15 раскрытое в RU2650836 C2. Последний предназначен для использования в приборах, обеспечивающих проведение *in-situ* исследований структурных свойств материалов различного типа (образцов), например, на дифрактометрах, оборудованных X-Y-Z движителями (столиками) для размещения заявляемого блока держателя образца, при этом конструкция блока держателя образца предполагает использование

20 нагревательного элемента.

Известно устройство – держатель, используемый при проведении рентгеноструктурных измерений для анализа материалов с помощью рентгеновского или синхротронного излучения, раскрытое в RU203691 U1; рентгеноструктурные измерения с использованием предлагаемого устройства позволяют проводить

25 исследования материалов в форме твердых тел, в том числе микроскопических размеров, при одновременном воздействии на них трех изменяющихся факторов: растягивающей нагрузки, электрического поля напряженностью до 20кВ/см и температурного фактора в диапазоне от -40 до 1000 градусов Цельсия; при этом держатель обеспечивает приложение к образцу растягивающей нагрузки и позволяет одновременно

30 воздействовать на него температурным фактором и электрическим полем без перенастройки захвата образца; для детектирования деформации образца, он содержащий лазерный излучатель с фотодиодом и зеркало; для осуществления рентгеноструктурных измерений устройство располагают на гониометрической голове рентгеновского дифрактометра, монохроматизированное коллимированное

35 рентгеновское излучение, выходя из коллиматора рентгеновской трубки, рассеивается на образце, после чего попадает в детектор, последний, в свою очередь, регистрирует дифракционную картину.

В заявке Китая CN106290426 (A) — 2017-01-04 раскрыто стационарное устройство для эксперимента по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей. Устройство

40 включает в себя систему защиты от вакуума и атмосферы, систему нагрузки и измерения напряжения, а также систему нагрева и измерения температуры. Система обеспечивает нагрев до 1100°C. Устройство предлагается использовать в сочетании со спектрометром малоуглового рентгеновского рассеяния для измерения и анализа микроструктурных изменений образца в механических и тепловых условиях эксплуатации и имеет

45 преимущества простой конструкции, надежной работы и высокой точности измерения.

В заявке Китая CN105263198 (A) — 2016-01-20 раскрыто изобретение, относящееся к открытому нагревательному устройству для полевых испытаний синхротронного излучения. Разработаны технология наблюдения за синхротронным излучением *in situ*

и устройство для наблюдения за эволюцией структуры материала в процессе нагрева, а также технология наблюдения *in situ* синхротронного излучения и устройство для наблюдения за изменением структуры материала в процессе нагрева и нагрева в условиях сжатия.

5 К недостаткам вышеприведенных источников можно отнести то, что в них не раскрыты приемы и режимы проведения *in situ* синхротронных исследований в процессе нагрева, а раскрываются только конструктивные решения устройств для осуществления таких исследований.

10 Возможность обеспечения режущего инструмента покрытием, обладающим улучшенными эксплуатационными характеристиками с учётом результатов исследования кристаллической структуры рентгеновскими методами раскрыта в патенте [RU 2730312 С2, опубл.: 21.08.2020]. В патенте раскрывается, что качество может быть достигнуто формированием кристаллической структуры PVD-слоя (А), у которой значение полной ширины на половине пика (FWHM) для (111)-пика кубической структуры в картине  
15 рентгеновской дифракции, составляет  $\leq 0,3$  градуса (2тета). Термином «FWHM» обозначается «полная ширина на половине пика», которая представляет собой ширину, в градусах (2тета), пика рентгеновской дифракции на половине его максимальной интенсивности.

К недостаткам можно отнести то, что оценка значения полной ширины на половине  
20 пика (FWHM) оценивается только при определенной температуре, без нагрева. К тому же не указано, какие именно характеристики покрытия описывает значение полной ширины на половине пика (FWHM) для (111)-пика кубической структуры, не принимая во внимание первоначальное состояние материала покрытия.

Наиболее близким по технической сущности является техническое решение, раскрытое  
25 в [RU2776247 С1, опубл.: 15.07.2022], а именно способ определения жаростойкости функциональных покрытий на инструментальных и конструкционных материалах с использованием синхротронного излучения, включающий установку образца с функциональным покрытием на нагреваемый подложкодержатель в воздушной  
30 атмосфере, облучение поверхности образца пучком синхротронного излучения для получения и записи дифрактограмм в процессе которого осуществляют нагрев образца до достижения температуры, изменяющей фазовый состав покрытия, при этом процесс нагрева осуществляют поэтапно, проводя последовательно нагрев, температурную выдержку и охлаждение образца, нагрев проводят до выбранной испытательной температуры в диапазоне 400-1500°C, в каждом последующем этапе увеличивают  
35 температуру дискретно с шагом изменения температуры, соответствующим требуемой точности, со скоростью роста температуры поверхности образца в диапазоне значений 20-1500°C/с, при этом кривая изменения температуры образца соответствует реальной температурной кривой изделия для реального режима эксплуатации.

К недостаткам можно отнести то, что охарактеризован только фазовый состав  
40 покрытия в процессе нагрева, что не обеспечивает определение также важных для эксплуатации характеристик покрытия, таких как различие коэффициента линейного температурного расширения между слоями разнородных по химическому составу покрытия и возникаемые микронапряжения в покрытиях при нагреве.

#### РАСКРЫТИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

45 В основу изобретения поставлена задача исследования структурно-фазового состава в многослойных покрытиях CrN/ZrN в процессе нагрева подложки с нанесенным многослойным покрытием.

Техническим результатом является обеспечение возможности определения изменений

в процессе нагрева характеристик многослойных покрытий, таких как изменение параметра кристаллической решетки каждой из компонент покрытия по отдельности, возможности определения коэффициента теплового расширения компонент покрытия и качественного определения микронапряжений, а также возможности на основе

5 проведенного анализа формирования рекомендаций к дальнейшему применению технологии нанесения многослойных покрытий с заданными характеристиками.

Поставленная задача решается тем, что предлагаемый способ *in-situ* синхротронных исследований многослойных покрытий в процессе термического воздействия характеристик многослойного покрытия нанесенного на стальную подложку включает

10 нагрев стальной подложки с упомянутым покрытием, в процессе которого производят регистрацию и запись рентгенограмм, получаемых как с поверхностного слоя подложки, так и со слоев нанесенного многослойного покрытия, при чем решение задачи осуществляется при выполнении последовательности следующих этапов:

– установку образца, имеющего на поверхности многослойное покрытие на

15 нагреваемый держатель в воздушной атмосфере;

– экспонирование упомянутого образца путем воздействия монохроматического синхротронного излучения в рентгеновском диапазоне, методом асимметричной съемки, в диапазоне углов  $2\Theta$ , выбранном в зависимости от материала многослойного покрытия;

– нагрев упомянутого образца с заданной скоростью повышения температуры,

20 обеспечивающей время экспозиции достаточное для поэтапного построения рентгенограммы образца с многослойным покрытием с использованием синхротронного излучения в диапазоне температур нагрева, обусловленным реальными условиями технологии нанесения покрытий и одновременная регистрация и запись рентгенограмм с шагом, обеспечивающим достаточную точность идентификации фазовых переходов

25 и структурных изменений, происходящих при нагреве покрытия в упомянутом диапазоне температур,

при этом достаточно регистрировать не весь диапазон углов  $2\Theta$ , а только часть, в которой присутствуют хотя бы один рефлекс каждой фазы многослойного покрытия,

предпочтительно, что для образцов представляющих собой стальную подложку с

30 многослойным покрытием системы CrN/ZrN нагрев образца с многослойным покрытием осуществляют в диапазоне температур от  $30^{\circ}\text{C}$  до  $750^{\circ}\text{C}$  со скоростью повышения температуры не более  $5^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$ , обеспечивающей время экспозиции достаточное для построения рентгенограммы упомянутого образца, при этом одновременно в упомянутом диапазоне температур с шагом  $10^{\circ}\text{C}$  осуществляют регистрацию и запись

35 рентгенограмм, с использованием синхротронного излучения в рентгеновском диапазоне излучения с шагом сканирования  $0,05$  градуса и диапазоне углового положения сканирования  $2\Theta$  от  $31$  до  $48$  градусов;

– аппроксимация полученных профилей рентгенограмм с определением таких характеристик рефлексов присутствующих фаз как межплоскостные расстояния рефлексов ( $d$ ) и ширина рефлексов на полувысоте (FWHM) и идентификации всех фаз многослойного покрытия в пределах рентгенограмм, выбранных из всего массива полученных рентгенограмм после визуальной оценки температуры начала фазовых превращений,

причем для эффективной визуальной оценки температуры начала фазовых

45 превращений, обозначающаю интенсивность сигнала при получении рентгенограммы; осуществляют построение всего полученного массива рентгенограмм, например, в виде проекций рентгенограмм в градации псевдоцвета,

а для получения характеристик рефлексов присутствующих в покрытии фаз

полученные профили рентгенограмм, аппроксимируются функцией Псевдо-Войгта [1];

– вычисление параметра кристаллической решетки ( $a$ ) для любой фазы кубической сингонии, присутствующей в многослойном покрытии и коэффициента температурного расширения (ЛКТР) для каждой фазы температуры воздействия, при которой находится образец с многослойным покрытием на каждом этапе диапазона температур нагрева;

– построение зависимости величины параметра кристаллической решетки ( $a$ ) для каждой фазы многослойного покрытия от температуры воздействия, при которой находится образец с многослойным покрытием на каждом этапе диапазона температур нагрева, зависимости изменения параметра кристаллической решетки ( $\Delta a$ ) и графическое определение из последней коэффициента температурного расширения (ЛКТР),

причем количественное вычисление параметра кристаллической решетки ( $a$ ) производится после аппроксимации и нахождения межплоскостных расстояний ( $d$ ) по формуле 1 [2]:

$$a = d \cdot \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}, \quad (1)$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние [ $\text{\AA}$ ],  $H, K, L$  – индексы Миллера анализируемого рефлекса,

при этом формула 1 используется для количественного расчета параметра кристаллической решетки для любой фазы кубической сингонии, присутствующей в покрытии,

кроме того, учитывая, что коэффициент температурного расширения – это физическая величина, показывающая относительное изменение размеров тела с увеличением температуры на 1 К, то руководствуясь вычисленными ранее по формуле 1 параметрами решетки компонент многослойного покрытия, можно вычислить линейный коэффициент температурного расширения (ЛКТР) каждой компоненты многослойного покрытия по отдельности по формуле 2:

$$\beta = \frac{\Delta a}{\Delta T}, \quad (2)$$

где  $\beta$  – ЛКТР,  $a$  – параметр кристаллической решетки [нм],  $\Delta a$  – изменение параметра кристаллической решетки [нм] при изменении температуры образца с многослойными покрытиями ( $\Delta T$  (К<sup>-1</sup>));

– построение зависимости ширины рефлексов на полувысоте (FWHM) присутствующих фаз покрытия от температуры воздействия для оценки температуры, при которой возможно возникновение микронапряжений.

Из литературы [3] известно, что величина микронапряжений прямо пропорциональна FWHM, поэтому, сравнивая между собой FWHM минимум двух образцов с многослойными покрытиями можно сделать вывод о степени имеющихся микронапряжений в многослойных покрытиях.

В результате последовательно проведенных действий с получением рентгенограмм образцов с покрытиями при термическом воздействии на них, выборки и оценки рентгенограмм по предлагаемому в настоящем изобретении алгоритму, можно сделать рекомендации к применению технологий получения покрытий в зависимости от параметров нанесения покрытий.

Рекомендации заключаются в двухступенчатом алгоритме, состоящем из:

– определение ЛКТР отдельных компонент покрытия;

– определение FWHM и сравнение с FWHM минимум двух образцов с покрытиями,

причем если рассчитанные значения ЛКТР для отдельных компонент покрытия будут иметь отличия, то режим нанесения многослойного покрытия, в котором различия

ЛКТР компонент покрытия при какой-то температуре будет минимальны – выбирается как наилучший режим нанесения покрытия, а температура при которой ЛКТР компонент покрытия будут иметь минимальные отличия или будут равны – выбирается как оптимальная для этого режима нанесения многослойного покрытия,

5 *причем* покрытие, в котором определенные, при помощи аппроксимации профиля рентгенограммы, значения FWHM будут иметь понижающую зависимость, будут в наибольшей степени пригодны для длительного использования ввиду наименьших микронапряжений, существующих в покрытии.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ.

10 Далее настоящее изобретение будет описано в виде примеров со ссылкой на сопровождающие чертежи, на которых:

На фиг. 1 приведена схема установки для нанесения многослойных покрытий ZrN/CrN.

15 На фиг.2 приведены проекции рентгенограмм, в градации псевдоцвета, обозначающем интенсивность сигнала при получении рентгенограммы: а – ZrN/CrN 0.5 об/мин, б – ZrN/CrN 8 об/мин.

20 На фиг. 3 приведен ряд рентгенограмм экспериментального образца с сформированными на поверхности многослойными покрытиями ZrN/CrN, произведенные при нагреве образца с многослойными покрытиями от 30°C до 750°C методом асимметричной съемки с использованием синхротронного излучения

На фиг. 4 приведена зависимость величины параметра кристаллической решетки фаз многослойного покрытия ZrN/CrN. от температуры воздействия – а, зависимость изменения параметра кристаллической решетки ( $\Delta a$ ) фаз многослойного покрытия ZrN/CrN от температуры воздействия – б.

25 На фиг. 5 приведена зависимость FWHM рефлексов (111) CrN и (111) ZrN многослойного покрытия от температуры воздействия.

30 На фиг. 6. приведена зависимость изменения параметра кристаллической решетки фаз многослойного покрытия ZrN/CrN от температуры воздействия – а, зависимость изменения параметра кристаллической решетки ( $\Delta a$ ) фаз многослойного покрытия ZrN/CrN от температуры воздействия – б.

На фиг. 7. приведена зависимость FWHM рефлексов (111) CrN и (111) ZrN многослойного покрытия от температуры воздействия.

#### ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

35 В качестве экспериментальных образцов, подвергающихся нагреву в процессе проведения синхротронных исследований, использовали образцы с многослойным покрытием ZrN/CrN, нанесенные на подложку из стали ВК8 (WC + 8% Co), полученные при разной скорости вращения стола и подложкодержателя в планетарной схеме нанесения покрытий, показанной на фиг. 1.

40 Подложки 1 из сплава ВК8 (8% Co, 92% WC) устанавливалась на держатель 2, который закреплен на столе 3, расположенном внутри вакуумной камеры 4. В процессе нанесения покрытий осуществлялось вращение держателя в направлении указанном стрелкой (позиция 5). Стол вращался в направлении, указанном стрелкой (позиция 6). Таким образом, осуществляется вращение образцов по планетарной схеме, что способствует формированию многослойных покрытий. При этом, скорость вращения держателя образца увеличивается прямо пропорционально относительно скорости вращения

45 стола. До начала эксперимента вакуумная камера откачивается турбомолекулярным насосом 7. Направление откачки показано стрелкой (позиция 8). Подача нейтрального рабочего газа через плазменный источник 9 обеспечивает формирование рабочего

давления в камере требуемого уровня. Направление подачи рабочего газа показано стрелкой (позиция 10).

При зажигании газового разряда с током 40 А и приложении напряжения смещения 700 В на подложкодержатель с образцами осуществлялся нагрев подложек до 400°C. Контроль температуры осуществляется термопарой 11. Защита от нагрева элементов конструкции камеры осуществлялась с помощью теплового экрана 12. После очистки поверхности объектов исследования ионной бомбардировкой и её химической активации производился напуск смеси газов азота и аргона (90/10) до заданного давления и зажигание разрядов дуговых испарителей 13 с током 80 А для каждого из них. В каждом отдельно взятом испарителе было установлено по одному катоду из напыляемого материала (позиции 14 и 15), в нашем случае это были Zr (99,5%) и Cr (99,9%).

После нанесения покрытий открывается дверь 16 вакуумной камеры, извлекается держатель 2 с объектами исследований 1.

Образцы с многослойными покрытиями были в форме круга, диаметром 15 мм, толщиной 3 мм.

Перед экспонированием образцы устанавливали на держателе с нагревательным платиновым элементом в воздушной атмосфере.

Затем следовало получение рентгенограммы при температуре, равной 30°C, что соответствует исходному состоянию материала многослойного покрытия.

При этом достаточно регистрировать не весь диапазон углов  $2\Theta$ , а только часть, в которой присутствуют хотя бы один рефлекс каждой фазы многослойного покрытия.

В нашем случае, для фаз покрытия CrN и ZrN, диапазон регистрации рентгенограммы: 31 – 48  $2\Theta$ .

На фиг.2 представлен массив рентгенограмм при экспозиции 1 мин, полученных при нагреве образцов с покрытиями от 30°C до 750°C, со скоростью нагрева 5 С/мин., методом асимметричной съемки с использованием синхротронного излучения, преобразованного до монохроматического излучения с длиной волны 1,54 Å. Массив представляет собой 71 проекцию рентгенограмм, полученных как с поверхностного слоя подложки, так и со слоев нанесенного многослойного покрытия, где каждая проекция рентгенограммы представляют собой градацию псевдоцвета, показанной на фиг. 2 и обозначающую интенсивность полученного сигнала при построении рентгенограммы. Подобная форма визуализации данных удобна для качественного анализа фазовых превращений.

Также, по графикам, представленным на фиг. 2 (а, б) можно оценить конечную стадию фазовых переходов в многослойных покрытиях. В случае покрытия CrN/ZrN, нанесенного при скорости вращения стола 0.5 об/мин, фаза покрытия полностью исчезает при 575°C, в то время как многослойное покрытие CrN/ZrN, нанесенного при скорости вращения стола 8 об/мин, фаза покрытия полностью исчезает только при достижении 635°C.

На фиг. 3 отобранные рентгенограммы из массива, показанного на фиг.2, сделанные при термическом воздействии на стальную подложку из сплава ВК8 с покрытиями. Интервал, начальные и конечные точки температурного воздействия взяты из соображений удобочитаемости меньшего массива данных и соображений окончания фазовых превращений. Как видно на фиг. 2, фазы покрытия в многослойных покрытиях полностью исчезают после 650°C и целесообразно ограничиваться диапазоном от температуры 30 °С до 650°C.

В таблице 1 – приведены посчитанные значения межплоскостных расстояний ( $d$ , Å), значения ширины рефлекса на его полувысоте FWHM (град.), а также рассчитанный

по известной формуле 1 [2] параметр кристаллической решетки для компонент многослойного покрытия CrN/ZrN, полученного при скорости вращения подложкодержателя 0,5 об/мин.

$$a = d \cdot \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}, \text{ где}$$

$d$  – межплоскостное расстояние [Å],  $H, K, L$  – индексы Миллера анализируемого рефлекса.

Таблица 1 – Характеристики рефлексов фаз в образце с многослойным покрытием CrN/ZrN, полученного при скорости вращения подложкодержателя 0,5 об/мин в зависимости от температуры воздействия

Температура воздействия, °C	Рефлекс, фазы	$d$ , Å	FWHM, град.	$a$ , нм
50	(111) ZrN	2.654	1.0131	4.59651643
	(111) CrN	2.45	1.5584	4.24265845
100	(111) ZrN	2.653	1.0433	4.59565041
	(111) CrN	2.44	1.3269	4.22655038
200	(111) ZrN	2.658	0.9849	4.60309823
	(111) CrN	2.45	1.4758	4.24283166
400	(111) ZrN	2.662	0.9586	4.61054604
	(111) CrN	2.456	1.5005	4.25408999
500	(111) ZrN	2.664	0.915	4.61452976
	(111) CrN	2.454	1.4635	4.2511455
550	(111) ZrN	2.662	0.8375	4.61037284
	(111) CrN	2.455	1.5585	4.25166512

Осуществление расчетов ЛКТР производилось по формуле 2: для каждой точки температурного воздействия, представленной в таблице 1. На рентгенограмме присутствуют рефлексы (111) фазы CrN и (111) фазы ZrN многослойного покрытия в выбранном температурном диапазоне.

Зависимость параметра кристаллической решетки от температуры воздействия показана на фиг. 4а. Из графика следует, что параметр кристаллической решетки материалов покрытия (CrN и ZrN) увеличивается, т.е. материал увеличивает объем, при чем это происходит по линейному закону с некоторой погрешностью. Зависимость изменения параметра кристаллической решетки от температуры воздействия материалов покрытия (CrN и ZrN) показана на фиг. 4б.

Формула 2 применяется следующим образом. Очевидно, что фиг. 4б – это перестроенный график, показанный на фиг. 4а, таким образом, что  $\Delta a = a_T - a_0$ , где  $a_T$  – параметр кристаллической решетки при более высокой температуре (в случае фиг. 4а,б наибольшие значения на линейных участках: 50-550°C),  $a_0$  – параметр кристаллической решетки при температуре начала линейных участков (в случае фиг. 4а,б наименьшие значения на линейных участках: 50-550°C). Т.е. для участка нагрева от 50°C до 550°C, ЛКТР ( $\beta$ ) фазы ZrN многослойного покрытия будет рассчитан как:

$$\beta_{ZrN} = \frac{(4,61453 - 4,59651)}{550 - 50} = 3,604 \times 10^{-14} \text{ K}^{-1}$$

Для линейного участка нагрева от 50°C до 550°C, ЛКТР ( $\beta$ ) фазы CrN многослойного покрытия будет рассчитан как:

$$\beta_{CrN} = \frac{(4,25167 - 4,24266)}{550 - 50} = 1,802 \times 10^{-14} \text{ K}^{-1}$$

Формулу 2 можно представить в графическом виде зависимости изменения параметра

кристаллической решетки ( $\Delta a$ ) от температуры воздействия, как показано на фиг. 4б. Тангенс угла наклона в этом случае и будет значение ЛКТР, в нанометрах ( $10^{-9}$ м).

ЛКТР на всем диапазоне температурного воздействия от  $50^{\circ}\text{C}$  до  $650^{\circ}\text{C}$  будет положительным для обеих фаз многослойного покрытия: для фазы CrN составил  $2,28249 \cdot 10^{-14} \text{ K}^{-1}$ , для фазы ZrN составил  $3,54878 \cdot 10^{-14} \text{ K}^{-1}$ .

На фиг.5 показан график зависимости FWHM рефлексов (111) фазы CrN и (111) фазы ZrN (111) от температуры воздействия. Ориентируясь на возможность возникновения микронапряжений при повышении величины FWHM, можно сделать вывод, что повышение микронапряжений возможны в интервале температур от  $50^{\circ}\text{C}$  до  $400^{\circ}\text{C}$  для фазы CrN, после достижения температуры  $400^{\circ}\text{C}$  величина FWHM возрастает и, соответственно, микронапряжения будут иметь также повышающую зависимость для фазы CrN. Для фазы ZrN ситуация обратная, практически на всем протяжении процесса нагрева, величина FWHM убывает, соответственно и микронапряжения будут только понижаться.

В таблице 2 – приведены посчитанные значения межплоскостных расстояний ( $d$ , Å), значения ширины рефлекса на его полувысоте (FWHM) (град.), а также рассчитанный по известной формуле 1 [2] параметр кристаллической решетки для многослойного покрытия CrN/ZrN, полученного при скорости вращения подложкодержателя 8 об/мин.

$$a = d \cdot \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}, \text{ где}$$

$d$  – межплоскостное расстояние [Å],  $H, K, L$  – индексы Миллера анализируемого рефлекса.

Таблица 2 – Характеристики рефлексов всех присутствующих фаз в образце с многослойным покрытием CrN/ZrN, полученного при скорости вращения подложкодержателя 8 об/мин в зависимости от температуры воздействия

Температура воздействия, $^{\circ}\text{C}$	Рефлекс фазы	$d$ , Å	FWHM, град.	$a$ , нм
50	(111) ZrN	2.6596	1.1329	4.60656233
	(111) CrN	2.4595	1.5925	4.25997896
100	(111) ZrN	2.6644	1.0414	4.61487617
	(111) CrN	2.4679	1.5137	4.27452819
200	(111) ZrN	2.6671	1.0504	4.61955271
	(111) CrN	2.4633	1.6553	4.26656075
400	(111) ZrN	2.6721	1.0941	4.62821296
	(111) CrN	2.4519	1.6526	4.24681538
500	(111) ZrN	2.6732	1.0407	4.63011822
	(111) CrN	2.4595	1.6878	4.25997896
550	(111) ZrN	2.6729	0.9904	4.6295986
	(111) CrN	2.4572	1.6518	4.25599524
600	(111) ZrN	2.6698	0.8949	4.62422925
	(111) CrN	2.4739	1.652	4.28492049

Осуществление расчетов ЛКТР производилось по формуле 2 для каждой точки температурного воздействия, представленной в таблице 1. На рентгенограмме присутствуют рефлексы (111) фазы CrN и (111) фазы ZrN многослойного покрытия в выбранном температурном диапазоне.

Зависимость параметра кристаллической решетки от температуры воздействия показана на фиг. 6а. Из графика следует, что параметр кристаллической решетки материалов покрытия (CrN и ZrN) увеличивается, т.е. материал увеличивает объем, при чем это происходит по линейному закону с некоторой погрешностью. Зависимость

изменения параметра кристаллической решетки от температуры воздействия материалов покрытия (CrN и ZrN) показана на фиг. 6б.

Формула 2 применяется следующим образом. Очевидно, что фиг. 6б – это перестроенный график, показанный на фиг. 6а, таким образом, что  $\Delta a = a_T - a_0$ , где  $a_T$  – параметр кристаллической решетки при более высокой температуре (в случае фиг. 6а,б наибольшие значения на линейных участках: 50-550°C),  $a_0$  – параметр кристаллической решетки при температуре начала линейных участков (в случае фиг. 6а,б наименьшие значения на линейных участках: 50-550°C). Т.е. для участка нагрева от 50°C до 550°C, КЛТР ( $\beta$ ) фазы ZrN многослойного покрытия будет рассчитан как:

$$\beta_{ZrN} = \frac{(4.62423 - 4.60656)}{600 - 50} = 3.21255 \times 10^{-14} \text{ K}^{-1}$$

В случае компоненты покрытия CrN, на фиг. 3а видно, что зависимость не линейная, а состоит из двух линейных участков. Первый участок: 50-400°C, для него следует считать ЛКТР отдельно. Для этого линейного участка нагрева от 50°C до 400°C, ЛКТР ( $\beta$ ) фазы CrN многослойного покрытия рассчитан как:

$$\beta_{CrN} = \frac{(4.24682 - 4.25998)}{400 - 50} = -3.76102 \times 10^{-14} \text{ K}^{-1}$$

Т.е. в температурном диапазоне нагрева от 50°C до 400°C происходит сжатие компоненты многослойного покрытия CrN.

Второй участок: 400-600°C, для него следует считать ЛКТР также отдельно. Для этого линейного участка нагрева от 400°C до 600°C, ЛКТР ( $\beta$ ) фазы CrN многослойного покрытия рассчитан как:

$$\beta_{CrN} = \frac{(4.2849 - 4.2468)}{600 - 400} = 19.0526 \times 10^{-14} \text{ K}^{-1}$$

Т.е. в температурном диапазоне нагрева от 400°C до 600°C происходит расширение компоненты многослойного покрытия CrN, но ЛКТР компоненты CrN выше, чем компоненты ZrN многослойного покрытия.

Для наглядности, формулу 2 можно представить в графическом виде зависимости изменения параметра кристаллической решетки ( $\Delta a$ ) от температуры воздействия, как показано на фиг. 6б. Тангенс угла наклона в этом случае и будет значение ЛКТР, в нанометрах ( $10^{-9}$ м).

ЛКТР в диапазоне температурного воздействия от 50°C до 600°C будет положительным для фазы ZrN составил  $3,43503 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , показано над красной прямой линией. Для фазы CrN многослойного покрытия на участок температурного воздействия от 50 до 400°C ЛКТР соответствует отрицательному значению  $-5,54859 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Положительный участок значения КЛТР находится в температурном диапазоне от 400°C до 600°C и составил  $1,60635 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  обеих фаз многослойного покрытия: для фазы CrN составил  $2,28249 \cdot 10^{-14} \text{ K}^{-1}$ , для фазы ZrN составил  $3,54878 \cdot 10^{-14} \text{ K}^{-1}$ .

На фиг.7 показан график зависимости FWHM рефлексов (111) фазы CrN и (111) фазы ZrN (111) от температуры воздействия. Ориентируясь на возможность возникновения микронапряжений при повышении величины FWHM, можно сделать вывод, что повышение микронапряжений возможны в небольшой степени для фазы многослойного покрытия CrN до 200°C, после достижения температуры 200°C величина FWHM остается, в среднем, на одном уровне. Для компоненты покрытия ZrN, величина FWHM возрастает в небольшой степени до температуры 400°C, а затем следует понижение FWHM,

соответственно, микронапряжения будут иметь также понижающую зависимость.

В соответствии с проведенными исследованиями по предложенному алгоритму, рекомендации по нанесению и использованию покрытий из CrN/ZrN, следующие:

Многослойное покрытие CrN/ZrN, нанесенное при скорости вращения стола 0,5 об/мин имеет отличающиеся значение ЛКТР на всем протяжении термических испытаний, разница в ЛКТР компонент в этом случае составила  $9\pm 1\%$ . При термических испытаниях многослойного покрытия, нанесенного при скорости вращения стола 8 об/мин, зависимость ЛКТР оказалась линейна только для компоненты CrN, а для компоненты ZrN эта зависимость имеет экстремум в области температурного воздействия  $400^\circ\text{C}$ . При этом до нагрева покрытия до  $400^\circ\text{C}$ , ЛКТР отрицателен, а после достижения  $400^\circ\text{C}$  меняет знак на положительный. Это означает, что в узкой области температур около  $400^\circ\text{C}$ , ЛКТР обоих компонент покрытия не будет иметь отличий, поэтому, режим нанесения покрытия, при котором скорость вращения стола равная 8 об/мин, будет оптимальным.

Возникновение микронапряжений, на основании данных о FWHM, возможно при обоих режимах нанесения покрытий (0,5 и 8 об/мин), но в случае режима нанесения покрытия, при котором скорость вращения стола равная 8 об/мин, не наблюдается возникновения микронапряжений компоненты CrN даже после  $500^\circ\text{C}$ , что позволяет сделать вывод, что этот режим нанесения многослойного покрытия будет оптимален.

Список литературы

1. PseudoVoigt. <https://docs.mantidproject.org/nightly/fitting/fitfunctions/PseudoVoigt.html>. Accessed 24 Oct 2022
2. Горелик СС, Расторгуев ЛН, Скаков ЮА (1970) Рентгенографический И Электроннооптический Анализ. 366.
3. Русаков А (1977) Рентгенография металлов. Атомиздат, Москва.

#### (57) Формула изобретения

1. Способ in-situ синхротронных исследований многослойных покрытий в процессе термического воздействия, характеризующийся тем, что включает этапы:

- установку образца, имеющего на поверхности многослойное покрытие на нагреваемый держатель в воздушной атмосфере;
- экспонирование упомянутого образца путем воздействия монохроматического синхротронного излучения в рентгеновском диапазоне, методом асимметричной съемки, в диапазоне углов  $2\theta$ , выбранном в зависимости от материала многослойного покрытия;
- нагрев упомянутого образца с заданной скоростью повышения температуры, обеспечивающей время экспозиции, достаточное для поэтапного построения рентгенограммы образца с многослойным покрытием с использованием синхротронного излучения в диапазоне температур нагрева, обусловленным реальными условиями технологии нанесения покрытий, и одновременную регистрацию и запись рентгенограмм с шагом, обеспечивающим достаточную точность идентификации фазовых переходов и структурных изменений, происходящих при нагреве покрытия в упомянутом диапазоне температур;
- аппроксимация полученных профилей рентгенограмм с определением таких характеристик рефлексов присутствующих фаз, как межплоскостные расстояния рефлексов (d) и ширина рефлексов на полувысоте FWHM и идентификации всех фаз многослойного покрытия в пределах рентгенограмм, выбранных из всего массива полученных рентгенограмм после визуальной оценки температуры начала фазовых

превращений;

– вычисление параметра кристаллической решетки ( $a$ ) для любой фазы кубической сингонии, присутствующей в многослойном покрытии и коэффициента температурного расширения (ЛКТР) для каждой фазы температуры воздействия, при которой находится образец с многослойным покрытием на каждом этапе диапазона температур нагрева;

– построение зависимости величины параметра кристаллической решетки ( $a$ ) для каждой фазы многослойного покрытия от температуры воздействия, при которой находится образец с многослойным покрытием на каждом этапе диапазона температур нагрева, зависимости изменения параметра кристаллической решетки ( $\Delta a$ ) и графическое определение из последней коэффициента температурного расширения (ЛКТР);

– построение зависимости ширины рефлексов на полувысоте FWHM присутствующих фаз покрытия от температуры воздействия.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что для получения характеристик рефлексов, присутствующих в покрытии фаз, полученные профили рентгенограмм аппроксимируются функцией Псевдо-Войгта.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что количественное вычисление параметра кристаллической решетки производят по формуле:

$$a = d \cdot \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}, \text{ где}$$

$d$  – межплоскостное расстояние [ $\text{\AA}$ ],  $H, K, L$  – индексы Миллера анализируемого рефлекса.

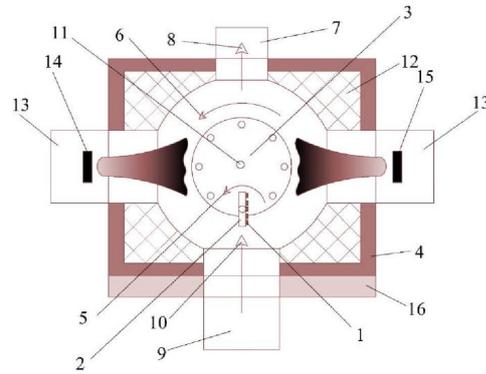
4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что количественное вычисление линейного коэффициента температурного расширения (ЛКТР) каждой фазы компонент многослойного покрытия по отдельности производят по формуле:

$$\beta = \frac{\Delta a}{\Delta T},$$

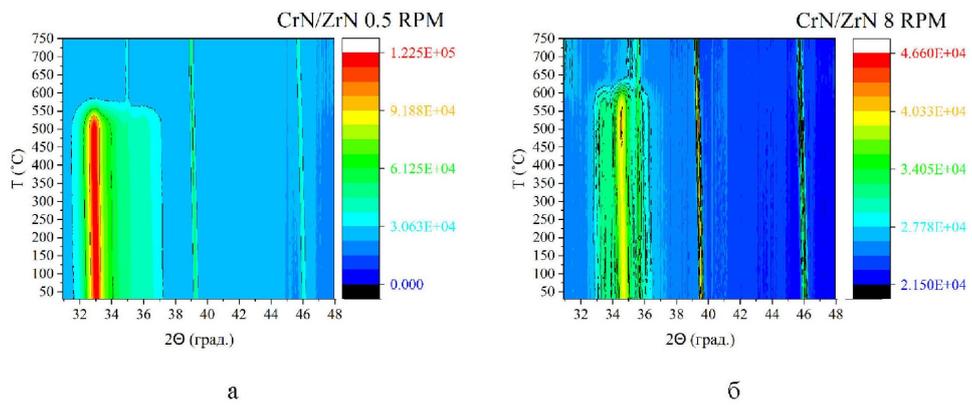
где  $\beta$  – ЛКТР,  $a$  – параметр кристаллической решетки [нм],  $\Delta a$  – изменение параметра кристаллической решетки [нм] при изменении температуры образца с многослойными покрытиями ( $\Delta T$  ( $\text{K}^{-1}$ )).

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что для образцов, представляющих собой стальную подложку с многослойным покрытием системы CrN/ZrN, нагрев образца осуществляют в диапазоне температур от  $30^\circ\text{C}$  до  $750^\circ\text{C}$  со скоростью повышения температуры не более 5 градус/мин, обеспечивающей время экспозиции, достаточное для построения рентгенограммы упомянутого образца, при этом одновременно в упомянутом диапазоне температур с шагом  $10^\circ\text{C}$  осуществляют регистрацию и запись рентгенограмм с использованием синхротронного излучения в рентгеновском диапазоне излучения с шагом сканирования  $0,05$  градуса и диапазоне углового положения сканирования  $2\theta$  от  $31$  до  $48$  градусов.

1

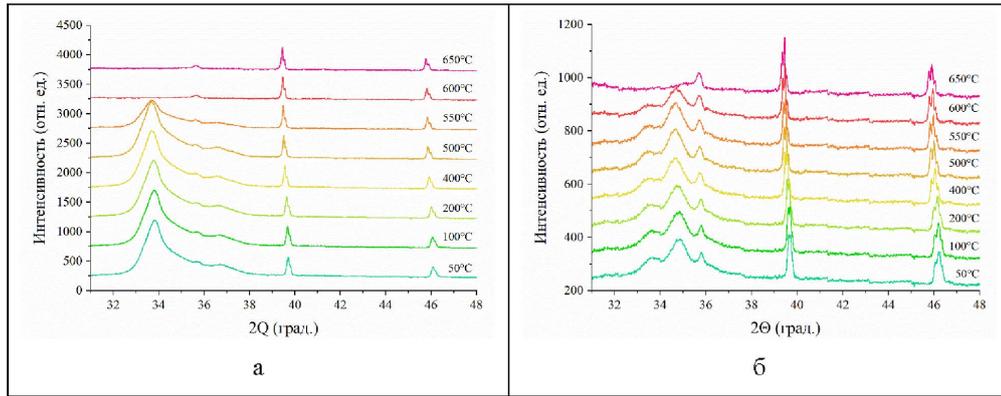


Фиг.1

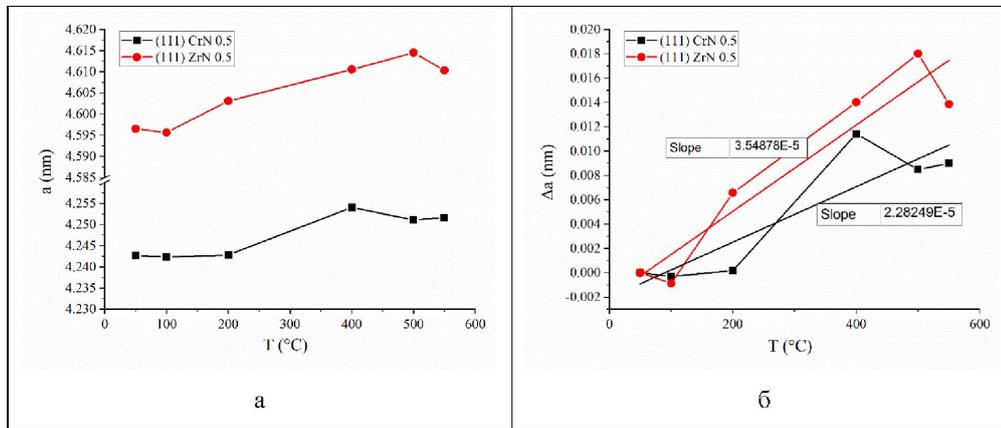


Фиг.2

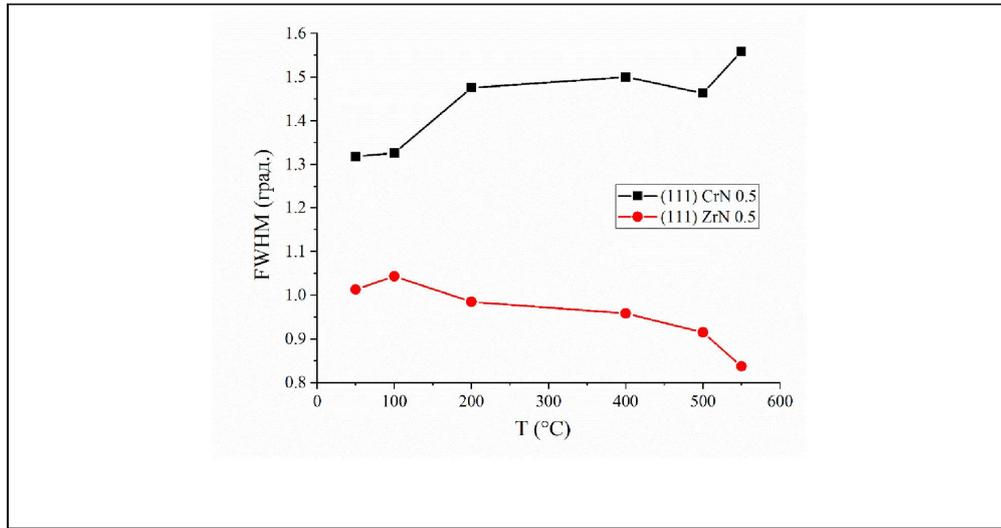
2



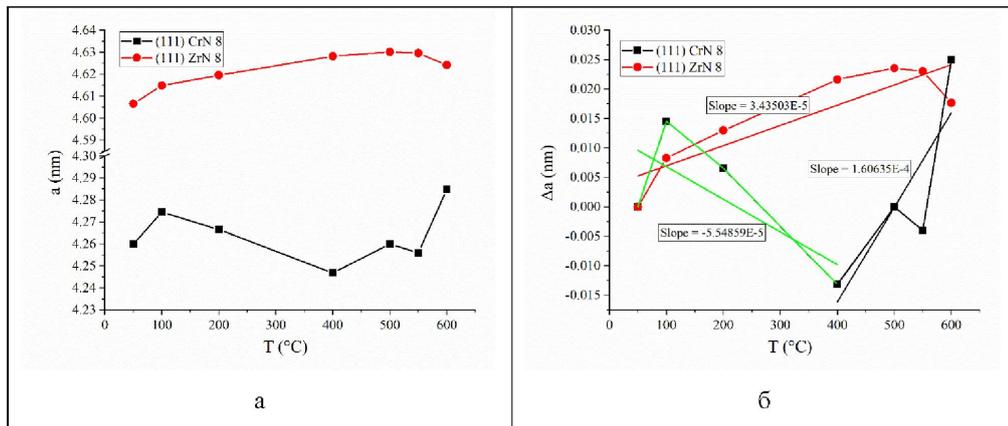
Фиг. 3



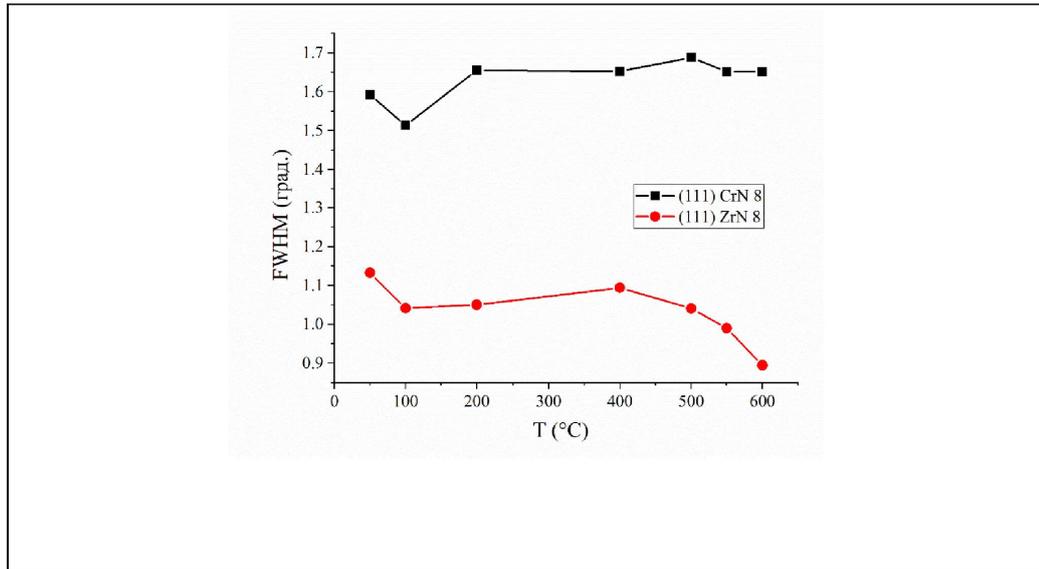
Фиг. 4



Фиг.5



Фиг. 6



Фиг. 7