

## СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

А.Д. Погребняк<sup>1,2</sup>, В.М. Береснев<sup>3</sup>, О.В. Соболев<sup>4</sup>, Д.А. Колесников<sup>5</sup>, П.В. Турбин<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Сумской институт модификации поверхности, Украина

<sup>2</sup>Сумской государственной университет, Украина

<sup>3</sup>Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Украина

<sup>4</sup>Национальный технический университет "ХПИ", Украина

<sup>5</sup>Центр коллективного пользования "Диагностика структуры и свойств наноматериалов" Белгородского государственного национального исследовательского университета, Россия

<sup>6</sup>Научный физико-технологический центр МОН МС и НАН Украины (Харьков), Украина

Поступила в редакцию 08.12.2011

В обзоре рассмотрено современное состояние результатов исследований по формированию структуры и свойств нанокристаллических нанокompозитных покрытий, полученных авторами и учеными других научных школ.

Рассмотрены некоторые механизмы, позволяющие объяснить особенности строения и физико-химические свойства нанокристаллических нанокompозитных покрытий. Представлен анализ влияния технических параметров осаждения на фазовый состав, микроструктуру и физико-механические свойства покрытий в нанокристаллическом и аморфно-нанокристаллическом структурном состоянии.

**Ключевые слова:** ионно-плазменные методы осаждения покрытий, сверхтвердые нанокompозитные покрытия, физико-химические и механические свойства покрытий.

В огляді розглянуто сучасний стан результатів досліджень стосовно формування структури і властивостей нанокристалічних нанокompозитних покриттів, отриманих авторами та вченими інших наукових шкіл.

Розглянуто деякі механізми, що дозволяють пояснити особливості будови і фізико-хімічні властивості нанокристалічних нанокompозитних покриттів. Представлений аналіз впливу технічних параметрів осадження на фазовий склад, микроструктуру та фізико-механічні властивості покриттів у нанокристалічному і аморфно-нанокристалічному структурному стані.

**Ключові слова:** іонно-плазмові методи осадження покриттів, надтверді нанокompозитні покриття, фізико-хімічні та механічні властивості покриттів.

In this review current research on the formation of the structure and properties of nanocrystalline nanocomposite coatings, obtained by the authors, and a number of other scientific schools.

Some mechanisms to explain the structural features and physical-chemical properties of nanocrystalline nanocomposite coatings are considered. An analysis of the influence of technological parameters of deposition on the phase composition, microstructure and mechanical properties of coatings with nanocrystalline and nanocrystalline-amorphous structural state is presented.

**Keywords:** ion-plasma methods deposition of coatings, superhard nanocomposite coatings, the physical-chemical and mechanical properties of coatings.

### ВВЕДЕНИЕ

В ряде обзоров отечественной и зарубежной научно-технической литературы освещены различные способы получения нанокристаллических материалов в виде покрытий, методы изучения их структуры, состава и свойств [1 – 11, 31 – 58]. Синтез указанных покрытий определяется влиянием многих химических и физических факторов на процесс формирования конденсатов. Среди тугоплавких сое-

динений, показавших высокие функциональные характеристики (твердость  $H > 40$  ГПа, термическую стабильность, коррозионную устойчивость и т. д.), особое место занимают нанокристаллические композиты систем  $(Me_x^1, Me_{1-x}^2)N$ , полученные в виде твердых растворов внедрения [59 – 60].

Динамичное и разностороннее развитие этого направления привело к необходимости постоянного обобщения имеющейся боль-

шой информации в виде выпуска обзорных статей. В этой связи недавно опубликован обзор, посвященный некоторым направлениям в создании сверхтвердых и ультратвердых материалов [6]. Целью данного обзора является анализ результатов работ, опубликованных за последние 7 ÷ 15 лет, в которых отражены закономерности формирования структуры, физико-механических и химических свойств нанокристаллических нитридных твердых и сверхтвердых покрытий, полученных различными методами физико-химического осаждения. В этой связи в работе проводится анализ свойств покрытий, состоящих из нитридов металлов, тройных, четвертных и другим элементным составом, обладающих твердостью в интервале от 20 до 80 ГПа и демонстрирующие высокие физико-химические и механические свойства [12 – 49, 61 – 83].

В табл. 1 представлены результаты исследования покрытий, полученных различными авторами с применением 5-ти методов осаждения нанокompозитных покрытий с твердостью в диапазоне 20 ÷ 70 ГПа для бинарных или многокомпонентных покрытий [12 – 49, 83 – 103]. Как видно из представленных результатов на твердость ( $H$ ) покрытий, модуль упругости ( $E$ ), и другие физико-химические свойства, в первую очередь, влияет размер зерен, составляющих компонентов покрытия, температура подложки, способы нанесения и возможность появления или создания аморфной фазы из нитридов. Касаясь стойкости к окислению можно обратить внимание на то, что в этом случае особое влияние оказывает верхний слой покрытия, состоящий из оксидов и/или оксикарбонитридов, в виде очень тонкой пленки, препятствующей окислению и разрушению защитного покрытия. Ниже мы остановимся на указанных работах подробнее.

### **ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ И ЛЕГИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК CrN**

В работах [37 – 41] исследовалась взаимосвязь между составом покрытия, микроструктурой и механическими свойствами пленок  $(Cr, Al)N$  *nc*- $(Cr, Al)N/\alpha-Si_3N_4$ , нанесенных на WC/Co и карбид вольфрама с использова-

нием технологии HPPMS (High Power Pulsed Magnetron Sputtering). Содержание Al варьировалась от 10 до 90 ат.%, а содержание Si составляло всего около 5 ат.% для конденсатов  $(Cr, Al, Si)N$ . Поскольку исследование было сконцентрировано на проблемах окисления нанесенных покрытий, тесты по отжигу проводились на воздухе при температуре 1000 °C. HPPMS технология является перспективной с точки зрения осуществления однородности распределения вещества по толщине формируемого покрытия. Сравнение результатов морфологии покрытий (сечение около режущего края) полученных при постоянном токе с применением HPPMS показало, что покрытия, полученные с применением данной технологии, являются более плотными, топография поверхности улучшается, а твердость достигает 40 ГПа.

В работе [42] для улучшения трибологических свойств пленок CrN была использована ионная имплантация Nb и C с энергией 50 кэВ и дозой имплантации  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  ионов  $Nb^+$  и  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  ионов  $C^+$ . Механические свойства покрытий CrN, имплантированных ионами  $Nb^+$  улучшались за счет формирования фазы Cr-Nb-N, что приводило к увеличению твердости от 18 до 35 ГПа. В дальнейшем микротвердость увеличивалась до 55 ГПа за счет последующей имплантации ионов  $C^+$ . Механизм упрочнения связан с формированием карбидов хрома в местах формирования фазы Cr-Nb-N. Определенная невысокая стойкость к износу CrN покрытия после имплантации была вызвана, прежде всего, тем, что происходит расслоение между твердым имплантированным ионами  $Nb^+$  и  $C^+$  слоем и слоем CrN. В следующей работе [43] обнаружено, что при имплантации  $Nb^+$  ионов с энергией 150 кэВ и дозой  $(1 \div 2) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  в пленку CrN (нанесение осуществлялось методом вакуумно-дугового осаждения) наблюдается повышение коррозионной стойкости имплантированных покрытий.

Электрохимическое поведение пленок CrN, имплантированных  $Nb^+$  в 3,5% растворе NaCl исследовано с помощью потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии. Стойкость образцов к коррозии с покрытием CrN, имплантированных  $Nb^+$  повышалась с формирова-

Таблица 1

Состав, условия нанесения, характеристики и свойства нанокристаллических покрытий

Метод получения	Состав композитных покрытий	$H$ , твердость, ГПа	$E$ , модуль упругости, ГПа	Размер зерен, нм	Стойкость к окислению, °С	Число слоев	Температура подложки при осаждении, °С	Работы
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Магнетронное напыление Вакуумно-дуговое осаждение	Ti-Si-B-N(O-C) Ti-Si-N-N(O-C)	$43 \pm 3$ $50 \div 59$ $43.1 \div 47$	–	$20 \div 30$ $10 \div 20$	1100 1100	–	200 400	А.Д. Коротаев, 2008 [12]
Напыление конденсацией из паровой (газовой) фазы	Ti-Al-Si-N Ti-Al-Si-N/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$27 \div 43$ $51 \pm 4$	291 $441 \pm 28$	$6 \div 20$ $6 \div 8$	–	–	200 400	А.В. Воронов, 2008 [36]
Магнетронное распыление импульсами высокой мощности	(Cr, Al)N nc-(Cr, Al)N $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	40	–	–	1000	–	–	К. Bobzina, 2008 [37]
Магнетронное распыление импульсами высокой мощности	Cr-Al-Y-N/Cr-N	HRC-58	$300 \div 350$	–	–	2	–	Hovsepian, 2007 [38]
Магнетронное напыление	CrWN CrN/WN	30	–	–	–	10/24 2	–	M.X. Wang, 2007 [118]
	Zr <sub>18</sub> -Si <sub>29</sub> -N <sub>53</sub> Zr <sub>16</sub> -Si <sub>28</sub> -N <sub>56</sub>	$20 \div 40$	$240 \div 360$	$5 \div 17$	1130 1530	1	–	J. Musil, 2007
	Cr-Si-N Cr-Al-Si-N	$23 \div 35$ 55	–	$15 \div 25$	–	–	–	J.W. Park, 2007 [23]
Неравновесное магнетронное напыление	CrN/ZrN	32	$307 \div 238$	1,5	–	–	–	J.J. Zhang, 2007 [63]
Магнетронное напыление	Ti-W-B	$31 \div 37$	$340 \div 390$	$3 \div 9$	–	–	80 – 700	O.V. Sobol, 2005 [58]
	Ti-W-C	$34 \div 39$	$355 \div 420$	$5 \div 20$	–	–	80 – 700	O.V. Sobol, 2007 [27]
Вакуумно-дуговое осаждение Напыление конденсацией из паровой (газовой) фазы	TiN/ZrN (Ti, Zr)N	29 $43.1 \div 47$	$291 \div 349$	–	400 850	20/30 0 2	–	V.V. Uglov, 2004 [52], 2008 [53]
Ионно-ассистированное магнетронное напыление	Ti-Si-Zr-O-N Ti-Zr-C-O-N	$22 \div 39$ $12 \div 26$	$190 \div 300$	–	–	–	–	D.V. Shtanskii, 2006 [119]
Вакуумно-дуговое осаждение	TiN-Cu AlN-Cu	$\leq 40$	–	$12 \div 15$ $20 \div 25$	–	–	–	А.Д. Коротаев, 2004 [54]
Вакуумно-дуговое осаждение с ВЧ стимуляцией	ZrN Zr-Ti-Si-N	$35 \div 48$	$250 \div 320$	15	600	–	–	А.Д. Погребняк, 2009 [34]
Вакуумно-дуговое осаждение с ВЧ стимуляцией	Zr-Si-N-Ti	$55,3 \pm 3$	$320 \div 380$	$12 \div 15$ 25	500 1180	–	–	В.М. Береснев, 2009 [35]
Вакуумно-дуговое осаждение с ВЧ стимуляцией	Ti-Al-N	$35,3 \pm 2,3$	363	$12 \div 15$	650	1	–	В.М. Береснев, 2009 [57]
Магнетронное напыление	Ti-B-N Ti-Cr-N-B Ti-Si-B-N Ti-Al-Si-B	$17 \div 22$	$230 \div 260$	$2 \div 3$	800 800 800 900	1	–	Ф.В. Кирюхачев-Корнеев, 2007 [136]
Импульсное небалансированное магнетронное распыление	Ti-Si-N	37	240	–	–	–	–	Martynas Audronis, 2007 [147]

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Вакуумно-дуговое осаждение	TiN Ti-Al-N	25 31 ÷ 40	270 320 ÷ 350	5 ÷ 7	–	1	–	I.M. Goncharenko, 2008 [84]
Вакуумно-дуговое осаждение	Ti-Si-N	48	520	32 ÷ 48	–	–	–	G.A. Pribytkov, 2008
Вакуумно-дуговое осаждение	Ti-Si-N	42	340 ÷ 360	–	–	–	–	Ye Hu, 2007 [150]
Магнетронное напыление	Ti-Al-Si (5 ат.%) – N	36	400 ÷ 410	12 ÷ 14	–	–	–	Y. Dong, 2005 [133]

нием аморфных и химически инертных фаз Cr-Nb-N. При дозе  $10^{17}$  см<sup>-2</sup> ионов Nb<sup>+</sup> в CrN обнаружена самая низкая емкость ( $1,4 \cdot 10^{-5}$  F/см<sup>2</sup>).

А имплантация в полученные CVD пленки CrN ионов Zr<sup>+</sup> с энергией 40 кэВ при дозах от  $6 \cdot 10^{16}$  до  $2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> приводит к образованию Cr-Zr-N, что определяет снижение твердости в имплантированном ионами Zr<sup>+</sup> слое Zr-Cr-N [44].

В работах J.J. Olaya [40] так же как и в предыдущих работах исследовались механические свойства пленок CrN, нанесенных при различном уровне ионной имплантации и их связь с микроструктурными параметрами, такими как размер зерна, преимущественная ориентация и остаточное напряжение.

Образцы получены магнетронным распылением с несбалансированной схемой при изменении расстояния подложка-мишень и подачи разного по величине смещения на подложку. При различных режимах нанесения все пленки CrN оказались приблизительно стехиометричны, но наблюдались явные изменения микроструктуры. Твердость определенная наноиндентированием пленок толщиной 1,8 мкм наблюдалась практически постоянной и составляла 24 ÷ 27 ГПа, тогда как размеры зерен, остаточные напряжения и кристаллическая ориентация менялась. При этом модуль упругости с увеличением размера зерна повышался от 300 до 350 ГПа.

В следующей работе этих авторов [41] сравнивались покрытия из CrN, нанесенные методом несбалансированного магнетронного распыления при наличии и без применения потенциала смещения подложки и пленки. Образцы CrN<sub>x</sub> наносились на 2 системы при одинаковых условиях нанесения, т.е., при одинаковых температуре подложки, мощности плазмы, давлении, расстоянии подложка-мишень и соотношении скорости потока Ar/N<sub>2</sub>.

Высокочастотное напряжение смещения напрямую влияло на ориентацию кристаллов и твердость пленок. Пленки, нанесенные без применения смещения, состояли из примерно 80% кристаллитов с ориентацией (200) и 20% с ориентацией (111), тогда как с применением ВЧ смещения наблюдалась преимущественная ориентация (200). SEM анализ показал, что пленки CrN в сечении имеют плотную столбчатую микроструктуру.

В работе [45] полученные CrN пленки с преимущественной ориентацией (220) и высокими сжимающими напряжениями в 5 ГПа по данным наноиндентирования обладали более высоким модулем упругости, достигающим 375 ГПа.

#### ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ СВЕРХТВЕРДЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ TiN

Синтез методом CVD на основе системы Ti-Si-N сверхтвердых покрытий со структурой *nc*-TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> получил физическое обоснование природы и условий достижения сверхтвердости [13] и нашел практическое применение при нанесении защитных покрытий на режущий инструмент [12 – 14].

Было показано, что для данной системы элементов термическая стабильность сверхтвердости покрытий *nc*-TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> связана с формированием 4 ÷ 5 нм гетерофазной модулированной структуры спиноидального распада при высоком уровне прочности межатомных связей атомов аморфной и кристаллической фаз. Однако синтез покрытий накладывает жесткие ограничения на условия осаждения – температуру, парциальное давление азота, количество присутствия примесей и пр., что, в конечном итоге, усложняет процесс и увеличивает стоимость технологии нанесения защитных покрытий. В реальных условиях должен быть компромисс между жесткими условиями синтеза (времени полу-

чения) и стоимостью технологии. В работе [16] предложено использовать другие системы и структуры, обладающие высоким уровнем прочности при повышенных температурах, на которой мы остановимся несколько подробнее.

В работе А.Д. Коротаева и соавторов [12] рассмотрены 2 системы: полученные методом магнетронного распыления система Ti-Si-B-N и система Ti-Si-Al-N, полученная методом вакуумно-дугового испарения. Данные системы осаждались на стальные подложки 12X18H10T, ВК-6 и Т15К6. В табл. 2 представлен элементный состав покрытий систем Ti-Si-B-N (покрытия № 1, 2) и Ti-Si-Al-N (покрытия № 3, 4) определенный с помощью оже-электронной спектроскопии.

Таблица 2  
Состав покрытий систем Ti-Si-B-N (покрытия № 1, 2) и Ti-Al-Si-N (покрытия № 3, 4) после осаждения

№ покрытия	Состав покрытий, ат.%						
	Ti	Si	B	Al	O	C	N
1	46.0	0.4	0.6	–	7.3	3.0	43.0
2	39.2	5.0	6.7	–	5.6	4.7	38.8
3	36.3	3.6	–	4.3	4.4	3.2	48.2
4	47.0	0.2	–	0.8	5.0	3.0	43.0

Как показали исследования структурно-фазового состояния покрытий с различным содержанием легирующих элементов Si, B и Al в покрытиях № 1, 4 даже при высокой диффузионной подвижности адатомов (т. е., при температуре осаждения 400 ÷ 500 °С) формируется текстурированная двухуровневая зеренная структура, в которой зерна субмикронных размеров (до 0,5 ÷ 0,6 мкм) фрагментированы малоугловыми (с углами разориентации до 5°) границами на субзерна размером до 20 ÷ 30 мкм (рис. 1).

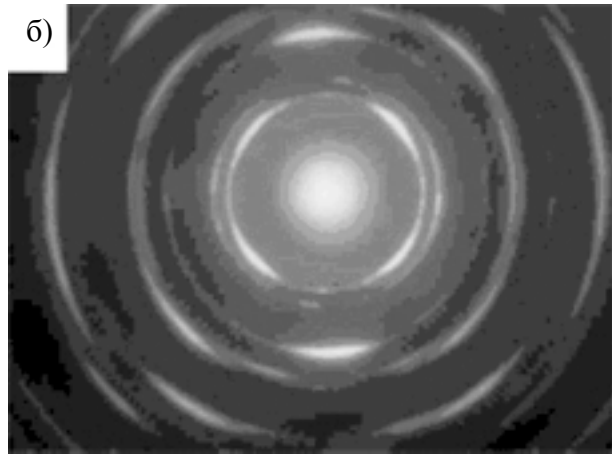
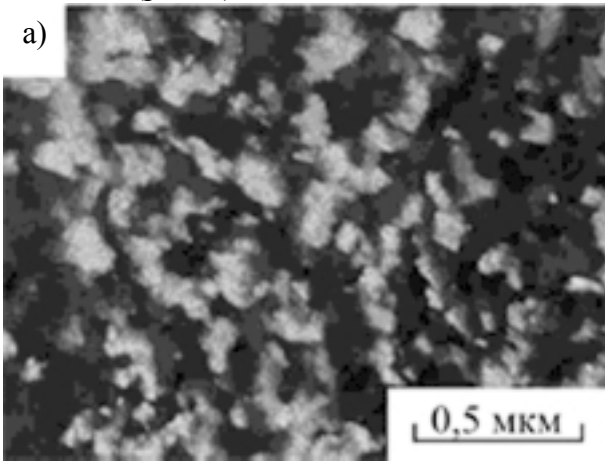
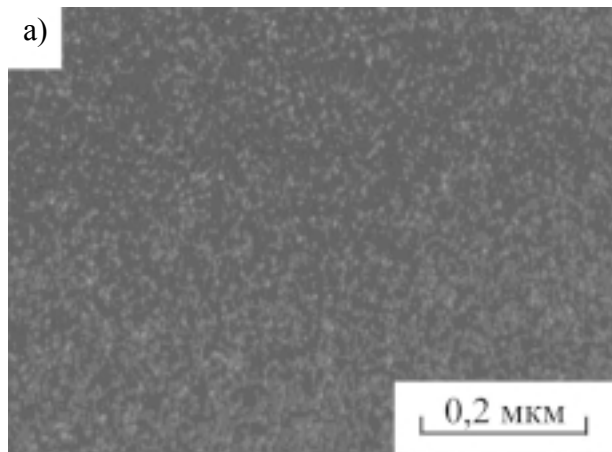


Рис. 1. Темнопольное изображение (а) и картина дифракции (б) структуры покрытия 1 системы Ti-Si-B-N, полученного при температуре осаждения 200 °С.

Рассчитанные по перемещениям контуров экстинкции соответствующие усредненные значения компонент тензора изгиба-кручения  $\tilde{\chi}$ , как правило, в объеме зерен, достигали величин 40 град./мкм, тогда как в областях вблизи границ зерен принимали значения в два раза выше. Соответствующая данным значениям компонент тензора изгиба-кручения величина избыточной плотности дислокации одного знака составляет до  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  (см. подробно методику данных оценок в [15]). Вместе с тем, как показано в [16], при высокой температуре осаждения 400 ÷ 450 °С, объемная доля двухуровневой структуры снижается в пользу увеличения объемной доли нанокристаллической составляющей.

Существенно иная структура обнаружена в покрытиях с высоким содержанием легирующих элементов Si и B (покрытия № 2, 3). В этом случае независимо от температуры осаждения покрытия состоят из хаотически ориентированных нанокристаллов размером до 20 нм (рис. 2).



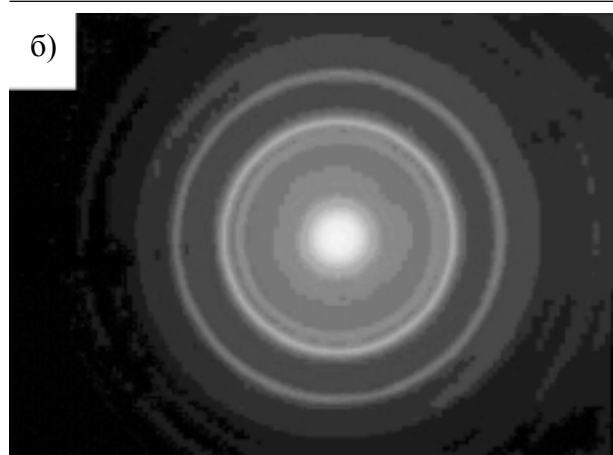


Рис. 2. Темнопольное изображение (а) и картина дифракции (б) структуры покрытия 2-й системы Ti-Si-B-N, полученное при температуре осаждения 200 °С.

Кроме того, методом рентгеноструктурного анализа определено повышение объемной доли рентгеноаморфной составляющей структуры от 20 ÷ 25% в покрытиях № 1, 4 до 50% в покрытиях № 2, 3.

Таким образом, на основе представленных выше данных можно сделать заключение об определяющем влиянии содержания примесей элементов Si, B и Al на структурно-фазовое состояние и механизм роста покрытий нитрида титана. А именно, с ростом содержания малорастворимых в равновесных условиях легирующих элементов при достижении их критической концентрации и/или диффузионной подвижности происходит обогащение ими границ растущих кристаллов с соответствующим уменьшением размера зерна. Данный эффект наряду с неравновесностью условий осаждения способствует формированию хаотически ориентированных нанокристаллов.

При этом, в двухуровневой зеренной структуре легирующие элементы, по-видимому, в значительной степени растворены и на дефектах (субграницах) внутри зерен, стабилизируя, таким образом, положение дефектов, но слабо препятствуя увеличению размера зерна. Кроме того, в данной структуре обнаружены смена текстуры зарождения на текстуру роста, увеличение размеров зерна с толщиной покрытия и наличие остаточных напряжений, особенно вблизи границ зерен [12]. Все эти характеристики, а также изображения поверхности изломов таких покрытий свидетельствуют о столбчатом механизме их роста.

Выполненные измерения микротвердости показывают, что при оптимальных условиях осаждения представленные выше покрытия с различной структурой имеют твердость выше 40 ГПа, т. е. являются сверхтвердыми (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость твердости покрытий системы Ti-Si-B-N от температуры отжига в вакууме

№ покрытия	Температура подложки, °С	Средние значения микротвердости, $H_{ц}$ , ГПа
1	200	43 ÷ 46
	400 ÷ 450	50 ÷ 55
2	200	33 ÷ 35
	400 ÷ 450	50 ÷ 52
3	400	44.3
4	400	47.1

Результаты исследования термической стабильности для обеих изученных систем покрытий оказались качественно подобными, поэтому проиллюстрируем их на примере покрытий системы Ti-Si-B-N для покрытий с двухуровневой структурой (низкотемпературное покрытие № 1) и с нанокристаллической структурой (высокотемпературное покрытие № 2). Изменения твердости покрытий данной системы в зависимости от температуры отжига представлены в табл. 3.

В связи с полученными результатами необходимо отметить следующее. Во-первых, для покрытий с высоким содержанием легирующих элементов обнаружен эффект роста твердости на 10 ÷ 15% в результате низкотемпературного отжига. Подобный эффект “самоупрочнения” отмечался и ранее в [8], где он связывался с завершением процессов фазового распада и формированием аморфных зернограничных прослоек оптимальной толщины. В данном случае повышение твердости сопровождается уменьшением размера кристаллов от 10 нм до 5 нм, что согласуется с общими представлениями о соотношении размера зерна и твердости при подавленном зернограничном проскальзывании. Однако выяснение механизма такого структурного превращения требует специальных методик анализа и является предметом дальнейших работ.

Синтезированные покрытия сохраняют высокую твердость и сверхтвердость до тем-

пературы отжига 1000 °С включительно. При этом видимых изменений структуры и фазового состава покрытий не обнаруживается. Рассмотренные выше экспериментальные данные позволяют полагать, что сверхтвердость изученных покрытий не связана с дальнедействующими внутренними напряжениями. Релаксация последних в соответствии с [17 – 19] в покрытиях TiN происходит при температурах отжига  $T \leq 700$  °С. В легированных углеродом [17] или алюминием [18] покрытиях на основе TiN релаксация внутренних напряжений происходит при  $T < 900$  °С. Источником внутренних напряжений, в указанных покрытиях, являются точечные дефекты [5, 7, 14]. Активированная этими дефектами диффузия атомов азота с энергией активации  $2.0 \div 2.5$  эВ происходит при  $T < 600$  °С, тогда как диффузия атомов титана с энергией активации около 3.5 эВ происходит при  $T \leq 900$  °С. Полученные авторами результаты, таким образом, свидетельствуют о том, что происходящие при  $T < 1000$  °С в объеме нанозерен диффузионные процессы не контролируют изменения той дефектной субструктуры, которая определяет твердость покрытий. Кроме того, необходимо отметить, что по данным рентгеноструктурного анализа их недостаточно и для кристаллизации рентгеноаморфных фаз, по крайней мере, при температуре 900 °С.

Обнаруженное при температуре отжига 1100 °С снижение твердости сопровождается значительными изменениями структурно-фазового состояния изученных покрытий.

В этом случае для покрытий с двухуровневой структурой (рис. 3) обнаружено явление дислокационного возврата с уменьшением на  $25 \div 30\%$  плотности дислокаций, соответствующим ростом размеров субзерен и формированием выделений вторых фаз (нитрида  $Ti_2N$  с пониженным содержанием азота и оксидов титана).

Очевидно, данные изменения способствуют снижению твердости. В том числе, возможно, что образованию нитрида с пониженным содержанием азота предшествует обеднение решетки TiN азотом, одним из следствий которого может быть обнаруживаемый экспериментально по расчету электронограмм уменьшенный по сравнению с табличными зна-

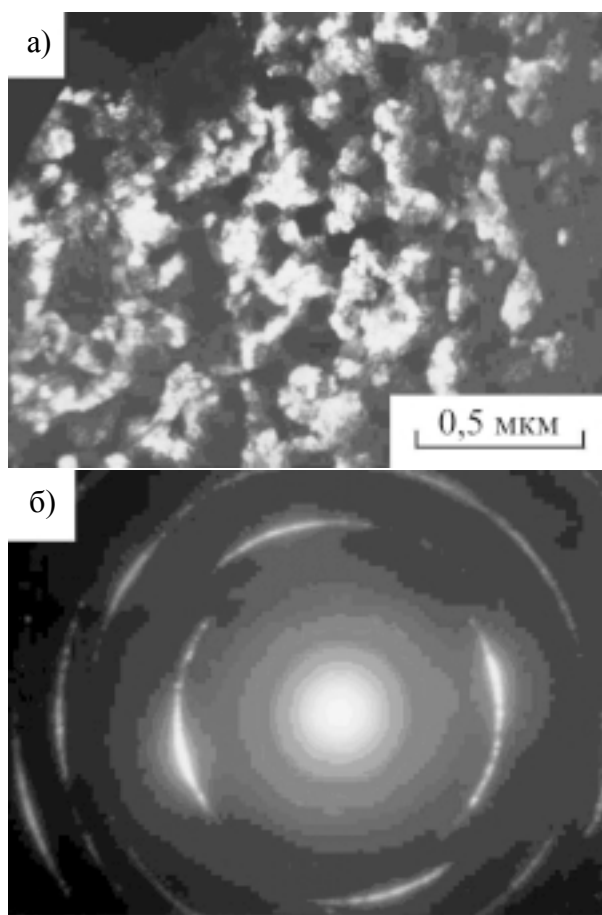
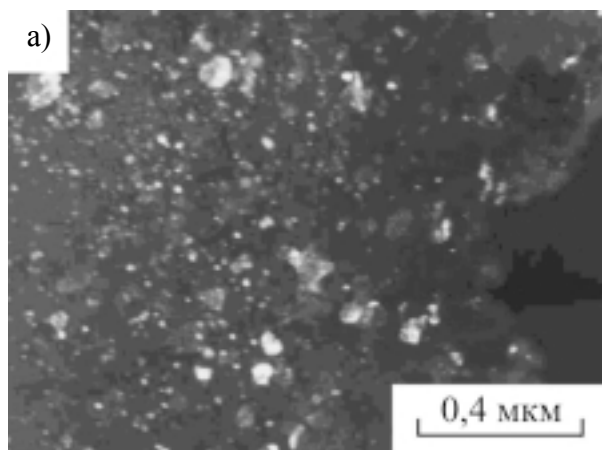


Рис. 3. Темнопольное изображение (а) и картина дифракции (б) структуры покрытия № 1 системы Ti-Si-B-N, полученного при температуре осаждения 200 °С и с последующим отжигом 1100 °С в вакууме.

чениями параметр решетки, равный  $a = 0.42$  нм. Формирование в этом случае нестехиометрического нитрида TiN также должно снижать твердость [15].

Для нанокристаллической структуры результатом отжига при 1100 °С является рост размера зерна от 10 до  $25 \div 80$  нм, сопровождающийся выделением наноразмерных частиц оксидов и силицидов титана (рис. 4).



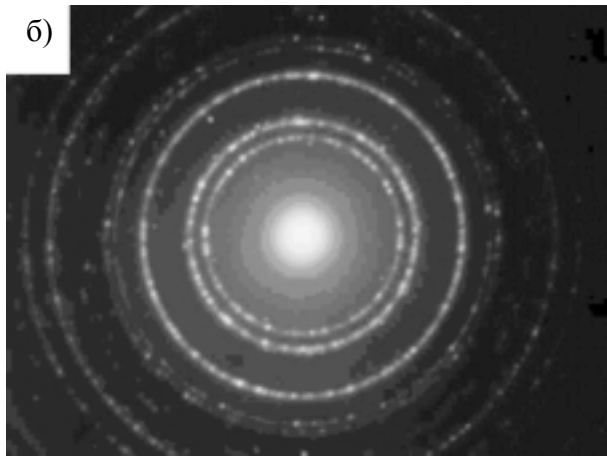


Рис. 4. Темнопольное изображение (а) и картина дифракции (б) структуры покрытия № 2 системы Ti-Si-B-N, полученного при температуре осаждения 400 °С и с последующим отжигом при температуре 1100 °С в вакууме.

Вместе с тем, в данном случае необходимо отметить, во-первых, корреляцию интенсивности роста размера зерна, параметра решетки нитрида титана и объемной доли частиц вторых фаз. А именно, оказалось, что после отжига интенсивность структурно-фазовых превращений различна для разных участков, причем там, где выделившихся частиц вторых фаз много наблюдается наибольший параметр решетки нитрида титана и размеры его зерен. Во-вторых, для покрытий с высоким содержанием легирующих элементов падение твердости при данной температуре отжига значительно более выражено, чем для покрытий с двухуровневой структурой. Это свидетельствует, что для первых существенно большее значение для формирования термически стабильного сверхтвердого состояния имеет высокая объемная доля зернограничных рентгеноаморфных фаз, тогда как, для последних представляется существенно важным, высокий уровень субструктурного упрочнения, связанный с чрезвычайно малым 10 ÷ 20 нм размером образующих их субзерен.

Следует отметить, что системам Ti-(Si; Cr; Al)-(B; N; C) был посвящен целый цикл работ авторов [136 – 138], в которых они исследовали механические и трибологические характеристики, а также изучали термическую стабильность до 1000 °С. Д.В. Штанский и соавторы [136] изучали следующие конкретные системы: Ti-B-N; Ti-Cr-B-N; Ti-Si-B-N; Ti-Al-Si-B-N используя, при этом, для получения покрытий (пленок) магнетронное распыле-

ние с применением функциональных градиентных мишеней. В одной из последних работ авторы изучали эти системы и анализировали влияние термического отжига на параметры решетки, размеры нанозерен, а также изменения твердости [136].

На рис. 5а, б изображены зависимости размеров зерен для систем Ti-B-N; Ti-Cr-B-N; Ti-Si-B-N; Ti-Al-Si-B-N от температуры отжига, при осаждении на подложку Si (а) (данные рентгеноструктурного анализа), и подложку из Ni (данные ПЭМ анализа, см. рис. 6) как видно из приведенных зависимостей, в системах Ti-B-N; Ti-Cr-B-N; Ti-Si-B-N; Ti-Al-Si-B-N, осажденных на подложку из Si средний размер зерен не превышает 5 нм даже при отжиге 1000 °С.

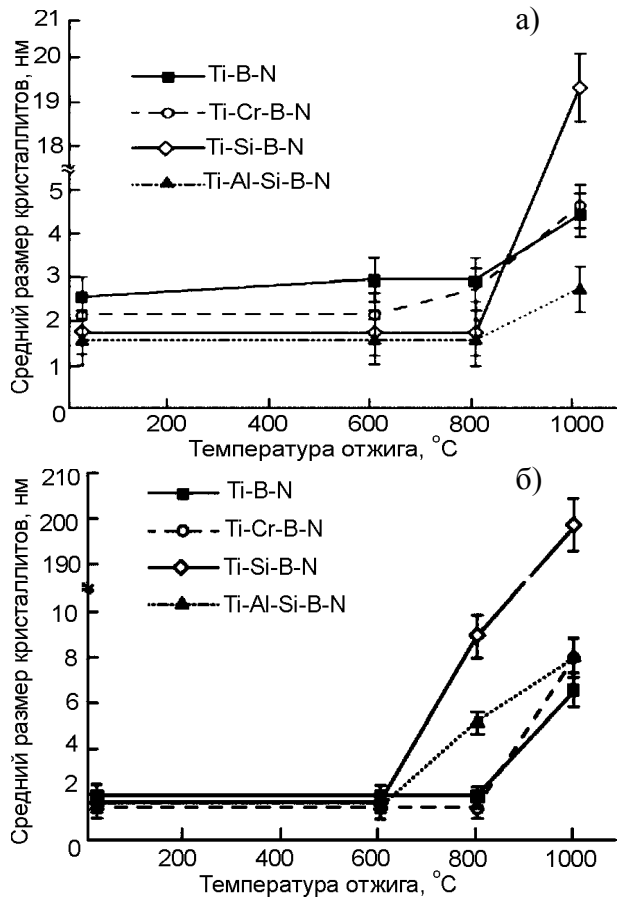


Рис. 5. Зависимости среднего размера кристаллитов от температуры отжига: а) – покрытие на подложке из кремния (данные PCA) и б) – покрытие на никелевой подложке (данные ПЭМ анализа).

Для систем, осажденных на подложку из Ni, как видно на рис. 5б в нанокompозитных покрытиях Ti-B-N и Ti-Cr-B-N рост зерен начинается только с 800 °С, тогда как для систем Ti-Si-B-N и Ti-Al-Si-B-N рост размеров нанокристаллитов начинается с 600 °С. В связи с



тем, что последние зависимости (от твердости) приведены в обзоре [6], на них особо останавливаться не будем. Таким образом, показано [136], что в покрытиях Ti-B-N и Ti-Si-B-N, а также в системах Ti-Cr-B-N и Ti-Al-Si-B-N температура окисления заметно выше, чем в классической системе TiN (см. рис. 5а, б) при этом толщина оксидного слоя составляет около 800 нм при температуре отжига 700 °С в течении 2-х часов. При температуре 800 °С в покрытиях Ti-Si-B-N и Ti-B-N толщина окисленного слоя уже заметно выше и составляет 2000 нм и 1300 нм, соответственно.

В нанокompозитных покрытиях на основе Ti-Cr-B-N и Ti-Al-Si-B-N толщина окисленного слоя при температуре отжига 800 °С не превышает 800 нм [136]. Но здесь стоит обратить внимание на то, что авторами не проводилось прямое измерение толщины окисленных слоев по ширине поперечных шлифов, как например это делал в своих работах J. Musil и др. [49]. А по данным, полученным с помощью ВИМС трудно определить глубину анализа (т.к. коэффициент распыления в гетерогенных нанокompозитных покрытиях значительно отличаются). Поэтому без сравнения профилей элементов, полученных с помощью ВИМС с РОР анализом, который выступает в качестве эталонного метода очень трудно говорить о реальной глубине анализа, см. работы [147, 148]. Для примера расхождение ВИМС и ОЭС анализов с травлением поверхности пучком аргона комбинированного покрытия состоящего всего из двух элементов по сравнению с данными РОР анализа будет давать 50% погрешности определения толщины покрытия при глубине анализа 100 нм для системы Ta/Fe.

Можно сделать еще один комментарий к работам указанного коллектива авторов [136 – 138]. Как следует из рассмотренных работ твердость тройных, четверных и пятерных систем не превышает 30 ГПа, а температуры, при которых происходит образование окисленных слоев, для изучаемых систем составляют 800 ÷ 1000 °С. В связи с этим возникает вопрос, не было бы проще в указанных системах (нанокompозитных покрытиях) включить аморфные фазы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> или другие легирующие элементы В и N объемной долей до 50% и получить такую же твердость, но при этом температура процесса окисления, пред-

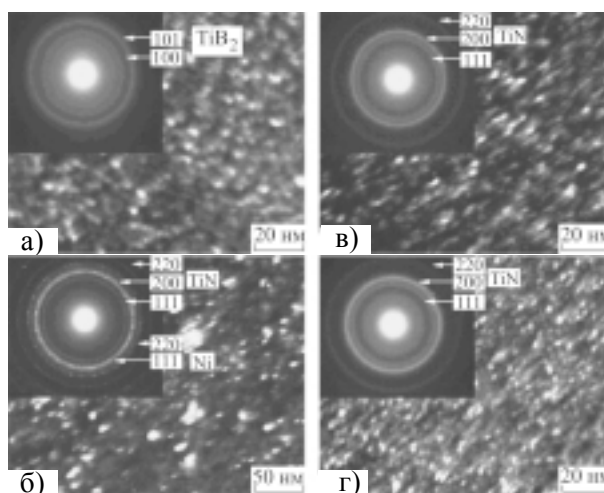


Рис. 6. Структура Ti-Si-B-N (а, б) и Ti-Cr-B-N (в, г) покрытий: (а, в) до и (б, г) после отжига в вакууме при температуре 800 °С

положительно, повыситься до 1730 °С, см. работы J. Musil [117].

### МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ Cr-Al-N, Cr-Si-N и Cr-Al-Si-N

В работе [23] исследованы свойства и структура пленок на основе Cr-Al-N, Cr-Si-N, Cr-Al-Si-N, синтезированных с применением гибридной системы осаждения (см. табл. 4)

Таблица 4

Типичные условия осаждения для CrN, Cr-Al-N, Cr-Si-N и Cr-Al-Si-N покрытий, полученных с помощью гибридно-осаждающей системы

Параметры	CrN	Cr-Al-N	Cr-Si-N	Cr-Al-Si-N
Дуга Cr, ток мишени	55 А	55 А	55 А	55 А
Напыление Al, ток мишени	–	1,4 А	–	1,4 А
Si, ток мишени	–	–	0 – 22 А	0 – 22 А
N:Ar, отношение	–	–	–	2:1
Основное давление	–	–	–	2,7·10 <sup>-3</sup> Па
Рабочее давление	–	–	–	4,0 Па
Температура подложки	–	–	–	300 °С
Расстояние до подложки мишени	–	–	–	300 мм
Скорость вращения подложки	–	–	–	20 об. в мин.
Типичная толщина покрытия	–	–	–	~2 мкм

с параметрами осаждения и элементным составом, представленными в табл. 5.

Таблица 5  
Химический состав (композиция)  
покрытий CrN, Cr-Al-N, Cr-Si-N и Cr-Al-Si-N.

Покрытия	Cr, ат.%	Al, ат.%	N, ат.%
CrN	50	—	50 ± 2
Cr-Al-N	33	17	50 ± 2
Cr-Si (3 ат.%) -N	47	—	50 ± 2
Cr-Si (6,5 ат.%) -N	43,5	—	50 ± 2
Cr-Si (9,3 ат.%) -N	40,7	—	50 ± 2
Cr-Si (11 ат.%) -N	39	—	50 ± 2
Cr-Si (12,5 ат.%) -N	37,5	—	50 ± 2
Cr-Al-Si (4,5 ат.%) -N	34	10,5	50 ± 2
Cr-Al-Si (8,7 ат.%) -N	31,7	9,2	50 ± 2
Cr-Al-Si (9,8 ат.%) -N	30,2	9	50 ± 2
Cr-Al-Si (12,4 ат.%) -N	29	8,8	50 ± 2
Cr-Al-Si (16 ат.%) -N	26,5	7	50 ± 2

На рис. 7. показано изменение микротвердости покрытий Cr-Si-N и Cr-Al-Si-N как функция содержания Si.

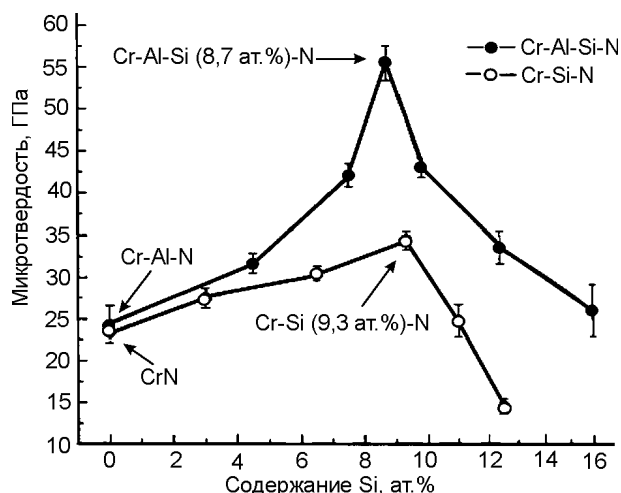


Рис. 7. Зависимость микротвердости покрытий из Cr-Si-N и Cr-Al-Si-N от содержания Si в покрытиях.

По мере увеличения содержания Si в покрытии твердость покрытий Cr-Si-N постепенно увеличивалась от ~23 ГПа для CrN и достигала максимума ~35 ГПа при содержании Si на уровне 9,3 ат.%. Также твердость покрытий Cr-Al-Si-N резко возрастала от ~25 ГПа для Cr-Al-N покрытий при содержании Al 17 ат.% и достигала максимума в ~55 ГПа при содержании Si 8,7 ат.%. Однако твердость Cr-Si-N и Cr-Al-Si-N уменьшалась при дальнейшем увеличении содержания Si.

Рис. 8 иллюстрирует средние коэффициенты трения CrN, Cr-Al-N, Cr-Si(9,3 ат.%) -N и Cr-Al-Si(8,7 ат.%) -N о стальной шарик. Средние коэффициенты трения покрытий Cr-Si (9,3 ат.%) -N и Cr-Al-Si(8,7 ат.%) -N сильно

уменьшились от 0,51 для CrN покрытий и 0,84 для Cr-Al-N до 0,30 и 0,57, соответственно при добавлении Si около 9 ат.%.

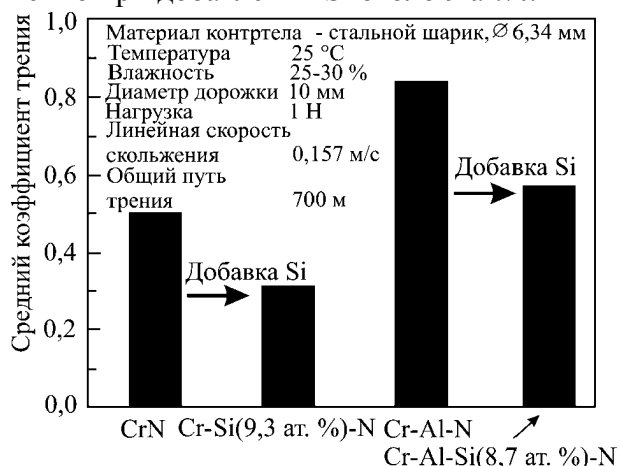


Рис. 8. Зависимость средних коэффициентов трения, полученных на покрытиях CrN; Cr-Al-N; Cr-Si (9,3 ат.%) -N, Cr-Al-Si(8,7 ат.%) -N при трении стального шарика по поверхности образцов.

На рис. 9 представлена рентгеновская дифракция для покрытий CrN, Cr-Al-N, Cr-Si (9,3 ат.%) -N и Cr-Al-Si(8,7 ат.%) -N.

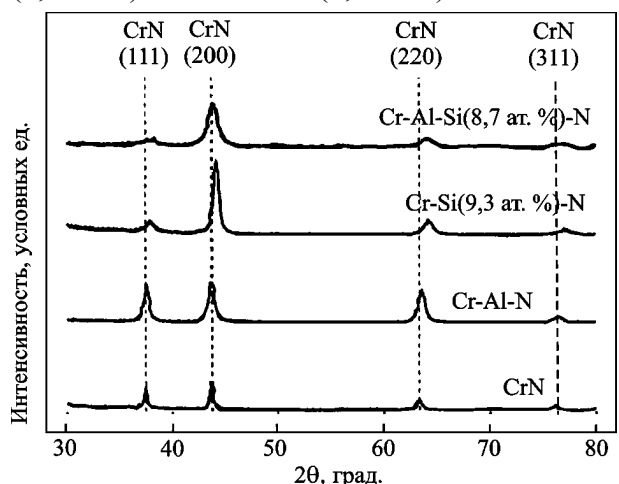


Рис. 9. Рентгеновская дифракция для покрытий CrN; Cr-Al-N; Cr-Si(9,3 ат.%) -N, Cr-Al-Si(8,7 ат.%) -N.

Картины дифракции для покрытий CrN показали тип решетки B1 (NaCl) для кристаллита CrN с многочисленными (поликристаллическими) ориентациями (111), (200), (220) и (311). Поскольку элементы Al или Si были внедрены в структуру CrN, положение пика дифракции слегка сдвинуто в сторону более высоких углов по сравнению с чистым кристаллом CrN.

Явление сдвига пика отражает то, что добавленные Al и Si должны были раствориться в решетке CrN путем замещения в узлах Cr. Однако интенсивности пиков дифракции

уменьшились, и форма пика уширилась в случае покрытий Cr-Al-Si(8,7 ат.%)<sub>2</sub>-N по сравнению с Cr-Al-N. Такое уширение пиков XRD, в общем, указывает либо на уменьшение размера зерна либо на увеличение микроискажений в кристаллической решетке данного покрытия [22]. Какие либо пики XRD, соответствующие Cr<sub>2</sub>N, Cr, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, CrSi<sub>2</sub> и AlN на рис. 9 не видны.

На рис. 10 представлены изображения сечения, полученные с помощью HRTEM, а на рис. 11 приведена электронная дифракция для покрытий на основе Cr-Al-N, Cr-Si(9,3 ат.%)<sub>2</sub>-N и Cr-Al-Si(8,7 ат.%)<sub>2</sub>-N.

Изображение на рис. 10а, полученное с помощью HRTEM и дифракция показывают,

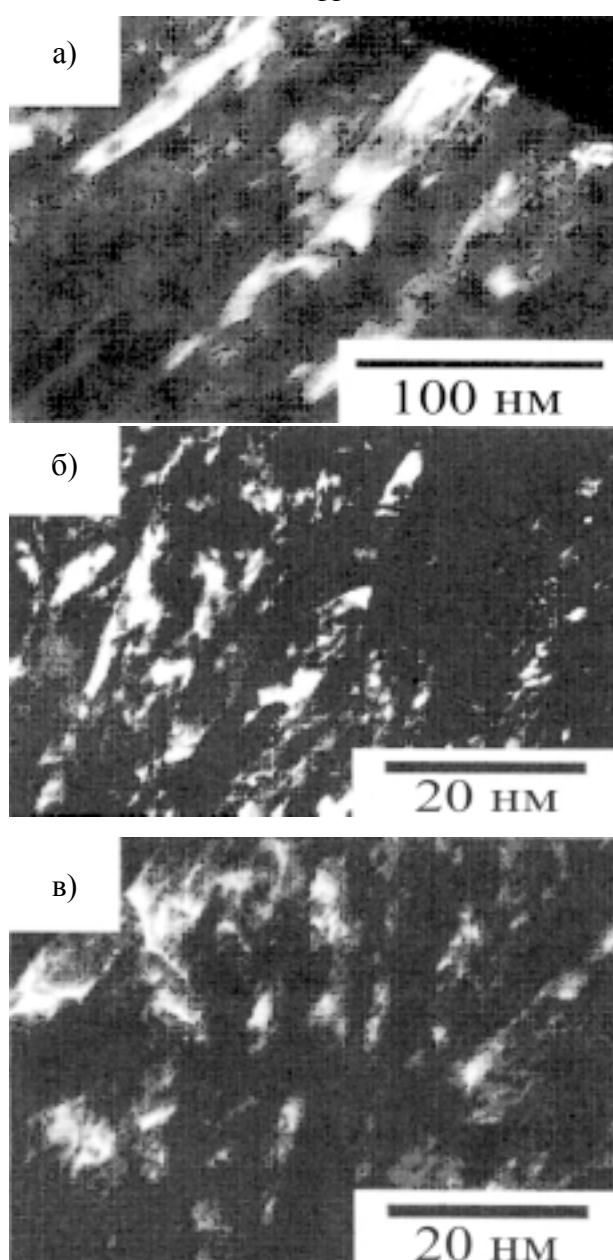


Рис. 10. Изображения HRTEM поперечных сечений покрытий Cr-Al-N (а), Cr-Si-N (б) и Cr-Al-Si-N (в).

что покрытия Cr-Al-N состояли из относительно крупных зерен. С другой стороны, покрытия Cr-Si-N и Cr-Al-Si-N, как видно на рис. 10б и рис. 10в являются композитами, состоящими из тонких кристаллитов и аморфной фазы. Кристаллиты можно отличить один от другого по контрасту на границе решетки. Они имеют неправильную и эллипсоидальную форму, а их размеры варьируют от 15 до 25 нм, при этом наблюдается неравномерность распределения кристаллитов в аморфной фазе.

На рис. 11 представлено темнопольные изображения TEM для Cr-Al-N, Cr-Si(9,3 ат.%)<sub>2</sub>-N и Cr-Al-Si(8,7 ат.%)<sub>2</sub>-N.

Из рис. 11 следует, что покрытия Cr-Al-Si(8,7 ат.%)<sub>2</sub>-N и Cr-Si(9,3 ат.%)<sub>2</sub>-N состоят из более тонких кристаллитов CrN и Cr-Al-N,

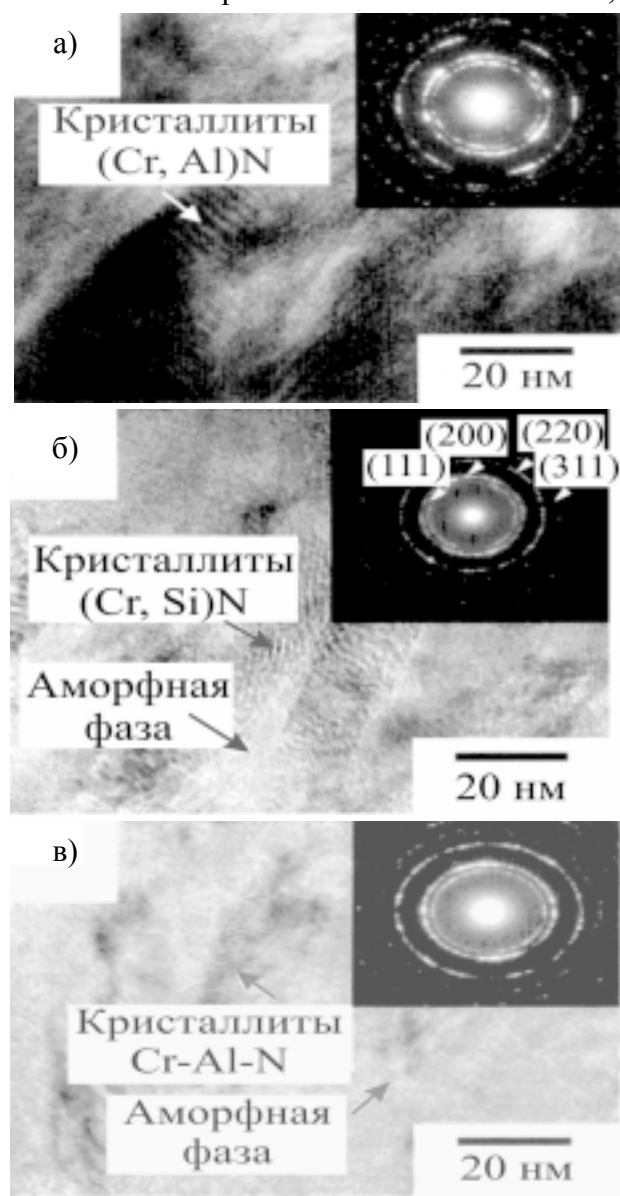


Рис. 11. Темнопольные изображения, полученные с помощью TEM анализа для покрытий: а) – Cr-Al-N; б) – Cr-Si(9,3 ат.%)<sub>2</sub>-N; в) – Cr-Al-Si(8,7 ат.%)<sub>2</sub>-N.

соответственно, тогда как покрытия Cr-Al-N имеют микроструктуру больших зерен столбчатой структурой. Такое изменение микроструктуры при введении Si в Cr-Al-N подобно случаю добавления Si в Ti-Al-N, что сообщалось авторами для нанокompозитной системы  $nc-(Ti, Al, Si)N/a-Si_3N_4$  [23].

Для анализа состояния связей Si в покрытиях проводились XRP исследования для покрытий Cr-Si-N и Cr-Al-Si-N.

На рис. 12 представлены спектры XRP, полученные вблизи энергий связи Si для Cr-Si(9,3 ат.%)N и Cr-Al-Si(8,7 ат.%)N. Энергии связи Si 2p для указанных покрытий составляли 101,8 эВ, что хорошо согласуется с данными для стехиометричного  $Si_3N_4$  [24].

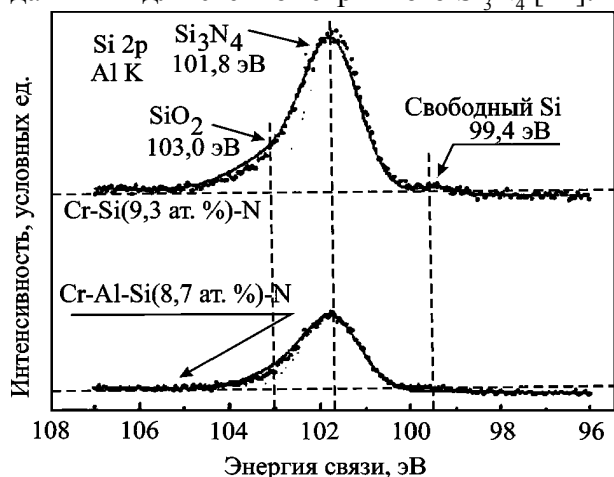


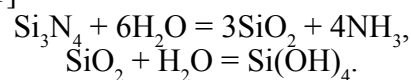
Рис. 12. Спектры XRD, снятые вблизи энергий связи Si для Cr-Si (9,3 ат.%)N, Cr-Al-Si (8,7 ат.%)N.

Кроме того, появились маленькие пики, соответствующие фазе  $SiO_2$  и свободного кремния на 103,0 эВ и 99,4 эВ, соответственно [25]. Ким и соавторы [26, 30] обнаружили, что свободный Si может появляться вследствие дефицита азота во время процесса распыления при высоком содержании Si в покрытиях Ti-Si-N. Это подтвердило исчезновение свободного Si при повышении содержания азота в покрытиях. Обнаружение небольшого количества фазы  $SiO_2$  в покрытиях связано с попаданием остаточного кислорода из камеры.

Основываясь на результатах анализов XRD, HRTEM и XRP сформулирован вывод, что покрытия Cr-Si-N и Cr-Al-Si-N являются нанокompозитными, содержащими наноразмерные кристаллиты (Cr, Si)N и (Cr, Al, Si)N, встроенные в аморфную матрицу  $Si_3N_4$  и  $SiO_2$ , соответственно, тогда как покрытия Cr-Al-N состоят только из кристаллитов твердого рас-

твора (Cr, Al)N. Твердость покрытий составила максимальные значения при содержании Si около 9 ат.%, рис. 7. Максимальные значения твердости для Cr-Si-N (~35 ГПа) и Cr-Al-Si-N (~55 ГПа) покрытий значительно возросли по сравнению с таковыми для CrN (~23 ГПа) и Cr-Al-N (~25 ГПа). Увеличение значения твердости для покрытий Cr-Si-N и Cr-Al-Si-N при добавлении, примерно, 9 ат.% Si можно объяснить явлением упрочнения границ зерен, что создает сильную энергию когезии на межфазных границах [27], а уменьшение размера зерен увеличивает твердость в соответствии с соотношением Холла-Петча [28]. И формирование сильной связи на межфазных границах, и уменьшение кристаллитов явились результатом просачивания аморфных фаз  $Si_3N_4$  и  $SiO_2$  в покрытия CrN, Cr-Al-N, соответственно. Другим возможным механизмом является затверждение твердого раствора кристаллитов при растворении Si в CrN и Cr-Al-N. Снижение твердости покрытий Cr-Si-N и Cr-Al-Si-N при увеличении содержания Si до значений, превышающих 10 ат.%, как предполагается, произошло в результате увеличения объемной фракции аморфной фазы [28, 29]. Когда аморфная фаза стала толще кристаллитов, твердость покрытия стала сильно зависеть от свойства аморфной фазы [25, 28].

Средние коэффициенты трения покрытий Cr-Si-N и Cr-Al-Si-N сильно уменьшались при добавлении Si в количестве 9 ат.%. Возможно, такой результат вызван образованием более гладкой поверхности [30] при образовании аморфных фаз  $Si_3N_4$  и  $SiO_2$  в покрытиях Cr-Si(9,3 ат.%)N и Cr-Al-Si(8,7 ат.%)N и вызван трибохимическими реакциями между Si и соединениями, образующими покрытие [31]



Продукты реакции  $SiO_2$  и  $Si(OH)_4$ , как известно, играют роль самосмазывающегося слоя [32, 33]. Формирование трибослоя должно быть более активным при увеличении содержания Si в покрытиях Cr-Si(9,3 ат.%)N и Cr-Al-Si(8,7 ат.%)N.

### ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ, НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМЫ Zr-Ti-Si-N

В работах [34, 35] авторами изучалась термическая стабильность в вакууме и воздуш-

ной среде нанокompозитных сверхтвердых покрытий Zr-Ti-Si-N.

Покрытия синтезировались вакуумно-дуговым методом осаждением из цельнолитого катода Zr-Ti-Si. На подложку подавался потенциал смещения от ВЧ генератора, генерировавшего импульсы затухающих колебаний с частотой до 1 МГц, с длительностью каждого импульса 60 мкс и с частотой повторений ~10 кГц. Покрытия толщиной 2 ÷ 3,5 мкм наносились на цилиндрическую стальную подложку диметром 20 ÷ 30 мм и толщиной 3 ÷ 5 мм без дополнительного подогрева подложки. В качестве реакционного газа использовался молекулярный азот. Отжиг проводился в воздушной среде при температурах  $T_{ан} = 300; 500, 800$  °С и в вакуумной печи при давлении  $5 \cdot 10^{-4}$  Па с температурами отжига  $T_{ан} = 300; 500, 800$  и  $1180$  °С. Исследования фазового состава и структурного состояния синтезированных конденсатов осуществлялись рентгеновским дифрактометром ДРОН-3М в фильтрованном излучении Cu-K $_{\alpha}$  с последующим исследованием во вторичном пучке графитового монохроматора. Для изучения напряженного состояния покрытий использовался метод рентгеновской тензометрии ( $\alpha$ -sin $^2$  $\psi$ -метод) и его модификации, применяемые к конденсатам с сильной текстурой аксиального типа.

Анализ фазового состава конденсатов системы Zr-Ti-Si-N показал, что в исходном постконденсационном состоянии основной кристаллической составляющей является твердый

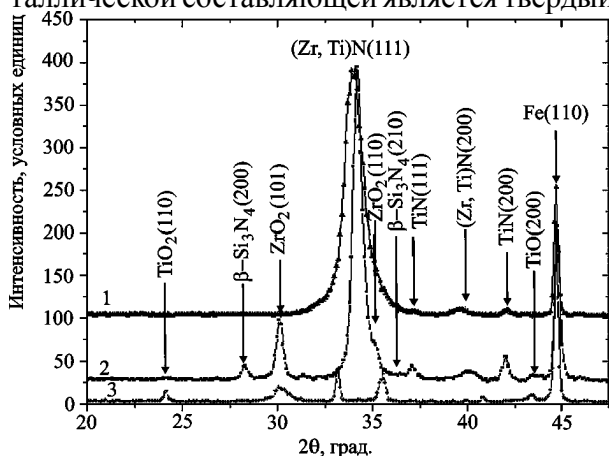


Рис. 13. Участки рентгенодифракционных спектров покрытия системы Zr-Ti-Si-N после осаждения (1), после 30 мин. отжига в вакууме при  $T_{ан} = 1180$  °С (2) и на воздухе при  $T_{ан} = 800$  °С (3). Необозначенные на кривой 3 пики относятся к окислу железа (подложки) Fe $_2$ O $_3$  (JCPDS 33-0664) [132-134].

раствор (Zr, Ti)N на основе кубической решетки, структурного типа NaCl (рис. 13).

Кристаллиты (Zr, Ti)N твердого раствора находятся под действием сжимающих упругих макронапряжений системы “конденсат-подложка”. Сжимающие напряжения в плоскости роста покрытия определяют развитие деформации сжатия кристаллической решетки, определяемой по смещению дифракционных линий при наклонных съемках ( $\alpha$ -sin $^2$  $\psi$ -метод) и достигающей величины -2,9 % (табл. 6).

Таблица 6

Изменение структуры и субструктурных характеристик в ионно-плазменных покрытиях Zr-Ti-Si-N системы при высокотемпературном отжиге в вакууме и на воздухе

Структурный параметр	после конденсации	$T = 300^{\text{ан}}$ °С вакуум	$T = 500^{\text{ан}}$ °С вакуум	$T = 800^{\text{ан}}$ °С вакуум	$T = 1100^{\text{ан}}$ °С вакуум	$T = 300^{\text{ан}}$ °С воздух	$T = 500^{\text{ан}}$ °С воздух
$a_0$ , нм	0,45520	0,45226	0,45149	0,45120	0,45064	0,45315	0,45195
$\epsilon$ , %	-2,93	-2,40	-1,82	-1,01	-1,09	-2,15	-1,55
$\langle \epsilon \rangle$ , %	1,4	1,0	0,85	0,5	0,8	0,95	0,88
$\alpha_{\text{деф.упак}}$	0,057	0,085	0,107	0,155	0,150	0,90	0,128

При характерном модуле упругости конденсата  $E \approx 400$  ГПа и коэффициенте Пуассона 0,28 [127] полученная деформация соответствует действию напряжений сжатия величиной  $\sigma_{ic} \approx -8,5$  ГПа. При этом отметим, что достаточно высокие значения напряжений свойственны конденсатам нитридов, полученных в условиях действия высокого радиационного фактора при осаждении, способствующего сильной адгезии к материалу основы и развитию в жестко связанном с материалом основы конденсате сжимающих напряжений вследствие “atomic peening”-эффекта [128].

На субструктурном уровне, уравновешиваемая микродеформация решетки в объеме кристаллита достаточно велика, и составляет 1,4%. При сравнительно малом среднем размере кристаллитов ( $L \approx 15$  нм), развитие подобной высокой микродеформации свидетельствует о высоком вкладе в этот эффект сил изображения [129].

Фазовый состав материала ионно-плазменного покрытия при температуре вакуумного отжига, не превышающего 1000 °С, остается, практически, неизменным и соответствующим исходному постконденсацион-

ному состоянию. При этом почти неизменным остается средний размер кристаллитов TiN твердого раствора. Характерным изменением в этом температурном интервале на субструктурном уровне является понижение микродеформации (табл. 6), что свидетельствует об уменьшении дефектности решетки в области действия, соответствующей размеру кристаллита [103].

Макродеформация сжатия кристаллической решетки с повышением температуры отжига в интервале  $25 \div 1000$  °C частично релаксирует, уменьшаясь практически в три раза и достигая при  $T_{an} = 1000$  °C величины  $\epsilon \approx -1,1\%$ . Следует отметить, что близкое к полученному при отжиге значение  $\epsilon \approx -1\%$  достигается при формировании чистого ZrN ионно-плазменного конденсата. Определенный для ненапряженного сечения (при  $\sin^2\psi_0 = 0,43$ ) период решетки  $a_0$  с увеличением температуры отжига уменьшается (табл. 6).

Уменьшение периода решетки твердого раствора может быть объяснено замещением в металлической подрешетке части атомов циркония атомами титана, которые имеют меньший атомный радиус. Изменение периода от 0,4552 нм до 0,4512 нм соответствует увеличению содержания упорядоченного расположения атомов титана в металлической подрешетке от 8,5% до 19,5%.

Разнонаправленное смещение дифракционных пиков от плоскостей при  $\theta$ - $2\theta$  съемке (схема Брэгга-Брентано) может быть объяснено присутствием дефектов упаковки в ГЦК металлической подрешетке. Концентрация дефектов упаковки может быть оценена путем сравнения положения смещающегося пика (222) и несмещающегося пика (333) [127 – 129]. Средняя концентрация дефектов упаковки в решетке (Zr, Ti)N твердого раствора после конденсации составляет 5,7%. В результате отжига концентрация дефектов упаковки увеличивается, достигая 15,5% при  $T_{an} = 800$  °C.

Качественное изменение фазового состава наблюдается в конденсатах при вакуумном отжиге с  $T_{an} > 1000$  °C. На рис. 13 приведена характерная дифракционная кривая, полученная при 30 мин. отжиге в интервале  $T_{an} = 1100 \div 1180$  °C. Видно, что кроме нитридов (Zr,

Ti)N и (Ti, Zr)N, присутствующих и в исходном состоянии, при высокотемпературном отжиге появляются дифракционные пики от плоскостей кристаллитов окислов циркония ( $ZrO_2$ , JCPDS Powder Diffraction International Center for Diffraction Data 42-1164, гексагональная решетка) и титана (TiO, JCPDS 43-1296, кубическая решетка), а также кристаллизовавшаяся из, исходного аморфного состояния, кристаллитов I-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> фазы (JCPDS 33-1160, гексагональная решетка).

На рис. 14, представлено изображение поверхности покрытия: видно, что в процессе осаждения в покрытии имеются участки с капельной фракцией размером достигающей нескольких микрон. Однако никаких трещин не обнаружено, что свидетельствует о хорошем качестве покрытия.

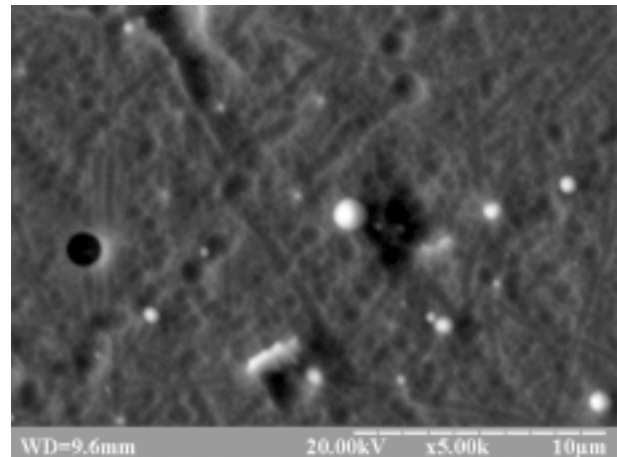


Рис. 14. Изображение поверхности сверхтвердого нанокompозитного покрытия Zr-Ti-Si-N после осаждения [134].

Ниже на рис 15 приведен энергодисперсионный рентгеновский спектр, характеризующий состав покрытия.

Результаты элементного анализа указывают на значительное присутствие в покрытии азота, что позволяет ему участвовать в формировании нитридов Zr и Ti или твердого рас-

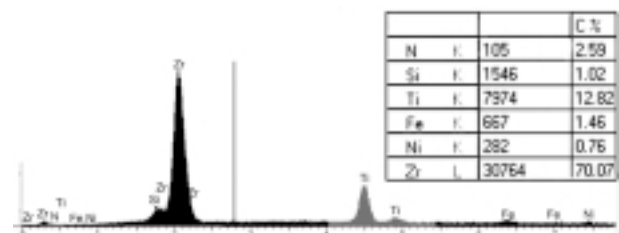


Рис. 15. Рентгено-энергодисперсионный анализ участка поверхности покрытия Zr-Ti-Si-N, изображенного на рис. 14.

вора (Zr, Ti)N. Содержание кремния относительно невелико, однако, если учитывать результаты работ Verpek и соавторов [8, 46, 89], то концентрации Si около  $6 \div 7$  ат.% является достаточной для образования фаз силиконитридов (в виде нескольких монослоев аморфного или квазиаморфного  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).

На рис. 16 представлено изображение энергетических спектров обратного рассеяния ионов, полученного от образцов стали с покрытием из Zr-Ti-Si-N.

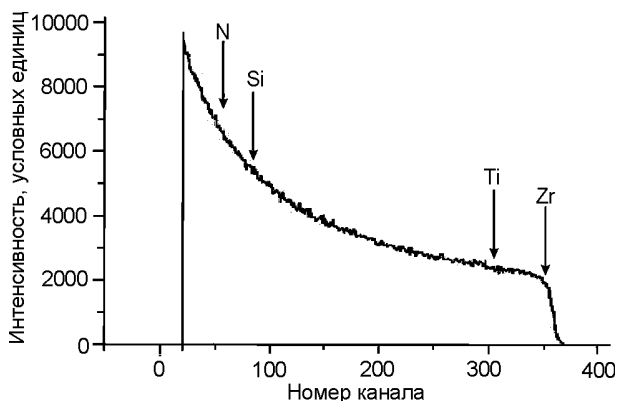


Рис. 16. Энергетический спектр Резерфордского обратного рассеяния ионов  $^4\text{He}^+$  с энергией 1,35 МэВ, полученный на нанокompозитном покрытии Zr-Ti-Si-N, стрелками указаны кинематические границы элементов [134].

Из-за того, что в покрытии присутствует высокая концентрация Zr и Ti, трудно по этим спектрам определить концентрацию Si и N на фоне элементов Zr и Ti. Оценка концентрации этих элементов (Si и N) по “выеданию” в спектре RBS дает большую погрешность, чем в определении Zr и Ti. Но все же можно сказать, что концентрация Si не более 7 ат.%, а N может быть более 15 ат.%.

Изменения в структуре при высокотемпературном отжиге происходят и в макродеформированном состоянии кристаллитов основной фазы конденсата – твердого раствора (Zr, Ti)N (табл. 6). Деформация сжатия решетки кристаллитов увеличивается, что можно связать с появлением дополнительно новых кристаллических составляющих в материале пленки: окислов и силиконитрида. При этом в самой решетке происходит уменьшение периода, что по сравнению с исходным состоянием соответствует увеличению концентрации упорядоченных атомов Ti в металлической (Zr/Ti) подрешетке твердого раствора от 8,5 до 21 ат.%.

Определяющим, субструктурные характеристики кристаллитов твердого раствора (Zr, Ti)N в данном температурном интервале является процесс увеличения их размера до среднего значения 25 нм при небольшом уменьшении микродеформации решетки кристаллитов (табл. 6).

По сравнению с вакуумным, отжиг на воздухе характеризуется понижением температуры фазовой и температурной стабильности до  $500 \div 600$  °С, выше которой наблюдается формирование окислов в конденсате, приводящих к его разрушению.

Процессы, происходящие в конденсате при температуре отжига ниже 600 °С аналогичны процессам при вакуумном отжиге в том же температурном интервале: характерным является уменьшение периода решетки, величины микро- и макродеформаций, сопровождающееся ростом вероятности деформационных дефектов упаковки в металлической подрешетке твердого раствора (табл. 6).

В отличие от вакуумного отжига при отжиге в воздушной среде уже при  $T_{\text{ан}} = 800$  °С наблюдается сильное окисление материала покрытия и материала основы в местах разрушения покрытия (рис. 13). При этом происходит полный распад твердых растворов (Zr, Ti)N и TiN и образование в покрытиях окислов ZrO<sub>2</sub> (JCPDS 42-1164) и TiO<sub>2</sub> (JCPDS 46-1238). На рис. 17 представлено изображение поперечного сечения покрытия Zr-Ti-Si-N, нанесенного на стальную подложку при содержании Ti = 12,5 ат. %. Из рисунка следует, что в результате синтеза получено покрытие

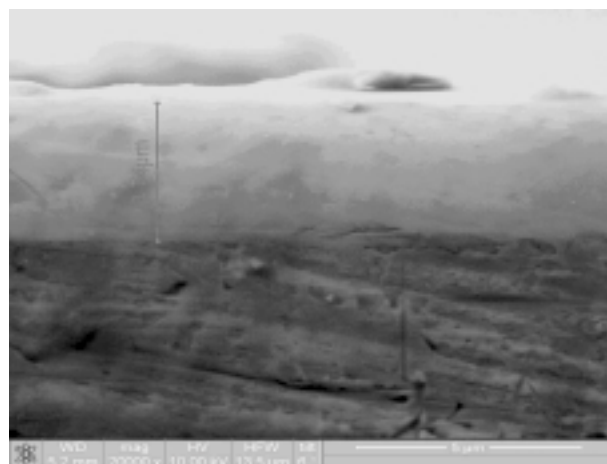


Рис. 17. Изображение сечения сверхтвердого нанокompозитного покрытия Zr-Ti-Si-N, полученного с помощью растрового электронного микроскопа Quanta-300 [132-134].

хорошего качества без столбчатой структуры и дефектов роста.

Твердость покрытий в постконденсационном состоянии без отжига составляла  $32,4 \pm 3$  ГПа при значении модуля упругости  $E = 333 \pm 28$  ГПа. При температуре отжига  $500 \div 550$  °С как в условиях вакуума, так и на воздухе происходит рост среднего значения твердости до  $37 \div 41$  ГПа и модуля упругости до 400 ГПа (рис. 18). Однако при этом появляется большой разброс по данным наноиндентирования, особенно для отожженных на воздухе образцов. Это свидетельствует о появлении сильной неоднородности по составу и морфологии поверхности покрытия.

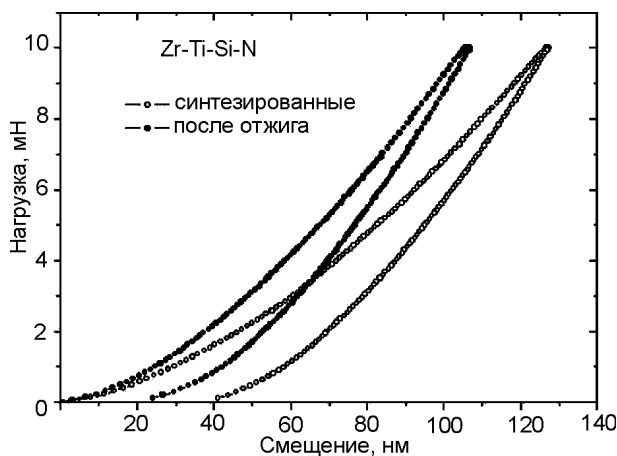


Рис. 18. Кривые “нагрузки и разгрузки”, полученные для образцов с покрытиями из Zr-Ti-Si-N;  $\circ$  — после осаждения покрытия,  $\bullet$  — после отжига 500 °С [132].

В этой связи повышение твердости при отжиге авторами работ [132, 134] связывается с процессами термического расслоения твердого раствора по спинодальному типу [135]. При увеличении температуры отжига выше 800 °С твердость покрытия начинает падать, что по сравнению с данными структурного анализа может быть объяснено образованием окисного поверхностного слоя.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ $nc\text{-TiN}/a\text{-Si}_3\text{N}_4$

Для случая сильно несмешиваемых систем, к которым относится TiN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> авторы работы [139] для термодинамического моделирования использовали комбинированный метод, в котором применяются расчеты *ab initio* для определения стабильности решетки и параметров взаимодействия участвующих фаз.

Расчет выполнялся авторами с помощью программ, разработанных в институте физики материалов университета Вены [140]. Подробности используемых при расчете приближений в случае системы TiN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> приводятся в работах [135, 139].

Тройная система при моделировании рассматривается как квазибинарная фаза замещения. Простейшую модель такого раствора можно получить в предположении хаотичного перемешивания атомов внутри каждой подрешетки. Что позволяет удобно определять молярную долю для каждой подрешетки.

Отметим, что фазовая сегрегация термодинамически управляется и кинетически контролируется диффузией и может возникать либо путем зародышеобразования и роста, либо по спинодальному механизму. Для определения пути протекания процесса необходим расчет параметра взаимодействия. Этот параметр взаимодействия затем может быть использован для расчета энергии расслоения Ti-Si-N фазы с последующими состояниями ГЦК-TiN и ГЦК-SiN и переходом к равновесным состояниям ГЦК-TiN и ГПУ-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. При этом допускается, что Ti-Si-N фаза имеет структуру, типа NaCl в которой часть мест в титановой ГЦК подрешетке замещена атомами Si. Расчеты показывают, что энергия расслоения Ti<sub>0,5</sub>Si<sub>0,5</sub>N фазы на равновесные составляет около 90 кДж/моль на атом, что превышает энергию расслоения в металлических сплавах и подтверждает спинодальную природу такого расслоения [135]. При разложении на две фазы без структурного изменения (т.е. на ГЦК-TiN и ГЦК-SiN) получаем величину 6,3 кДж/моль на атом. Следовательно, вначале должен происходить распад твердого раствора на изоструктурные фазы, а затем переход к равновесным фазам.

Энергия Гиббса, рассчитанная из параметра взаимодействия для температуры 0 К показывает, что ГЦК-Ti<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N фаза является стабильной при низком содержании кремния, в то время как  $\beta\text{-Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}_y$  является стабильной при более высоком содержании (рис. 19а, б). Точное значение критической концентрации кремния зависит от выбора значения нестабильности и по оценкам в работе [141]  $x = 0,16$ , что приблизительно соответствует концентрации 7,7 ат. % Si, при которой обнаружена макси-



мальная твердость в материале  $\text{nc-TiN}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и родственных наноккомпозитах. Эта концентрация соответствует порогу перколяции одного монослоя межфазного  $\text{SiN}_y$  при Si ковалентно связанным только с N [60]. В диапазоне  $x$  от 0,16 до 0,25 нестабильность должна приводить к аморфному состоянию твердого раствора, что и наблюдается в эксперименте.

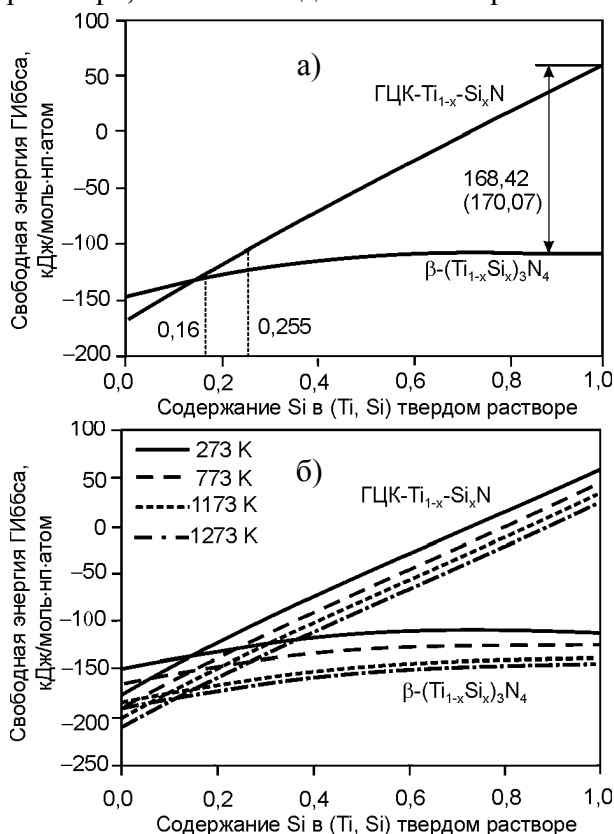


Рис. 19. Свободная энергия Гиббса тринарной  $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}_y$  фазы в ГЦК и ГПУ ( $\beta$ ) структурном состоянии при 0 K (а) и для четырех разных температур (б), по результатам расчетов работы [88].

Исходя из тех же принципов в работах [139, 142] были рассчитаны зависимости свободной энергии для ГЦК- и  $\beta\text{-Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}_y$  фаз для четырех разных температур (рис. 19б) при давлении азота 1 атмосфера. Приведенные на рисунке результаты показывают, что место пересечения кривых свободной энергии ГЦК- и  $\beta\text{-Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}_y$  фаз слабо зависят от температуры уменьшаясь от 0,158 при 273 К до 0,144 при 1273 К.

Отметим, что аналогично, через метастабильную ГЦК фазу при равновесной ГПУ, происходит распад в системе ГЦК- $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  на ГЦК-TiN и ГЦК-AlN вместо ГПУ (типа вюрцит) AlN [141 – 143]. На рис. 20 приведена соответствующая расчетная зависи-

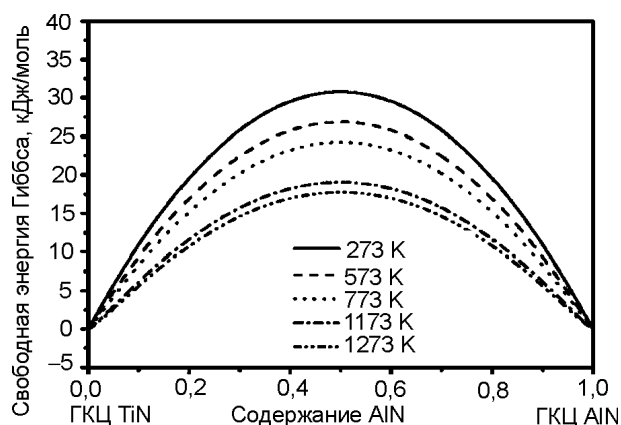


Рис. 20. Расчетная зависимость свободной энергии Гиббса от содержания AlN составляющей в системе ГЦК- $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  при условии последующего расслоения на две ГЦК фазы TiN и AlN [8].

мость свободной энергии от состава [8] для системы ГЦК- $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  при условии последующего расслоения на две ГЦК фазы TiN и AlN.

Видно, что максимум положительного изменения свободной энергии при образовании твердого раствора находится в близкой к эквиатомной области составов. Это значит, что наибольшая движущая сила распада такой системы на TiN и AlN составляющие отвечает составу смеси  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  с  $x$ , близким к 0,5.

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КЛАСТЕРНОГО ПОДХОДА ДЛЯ ОПИСАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ ПРИ КОНЦЕНТРАЦИОННОМ РАССЛОЕНИИ

В работе [149] использован кластерный подход при рассмотрении процесса расслоения в Ti-Al-N системе. Кластеризация, в этом случае, представляется как этап фазовой сегрегации, т.е. распада пересыщенного твердого раствора с положительной свободной энергией. Таким образом, образование кластеров чистых фаз будет снижать энергию расслоения твердого раствора и должно приводить к более высокой стабильности неоднородной кластерной фазы.

Рассматривая подробно механизм такого распада в работе [149], используя классический термодинамический подход, проведен анализ механизмов распада для разных температурных и концентрационных сечений.

Основываясь на определении свободной энергии Гиббса ( $G_{\text{CM}}$ ) для смеси через энтальпийную ( $H_{\text{CM}}$ ) и энтропийную ( $S_{\text{CM}}$ ) опреде-

ляются характеристики системы в соответствии с уравнением  $\Delta G_{см} = \Delta H_{см} - T\Delta S_{см}$ .

В случае низких температур в большом концентрационном интервале получена зависимость для которой  $T\Delta S_{см} < \Delta H_{см}$ . Это значит, что система находится в состоянии с избытком свободной энергии, т.е. в неустойчивом состоянии.

В отличие от приведенных в работе [94] зависимостей, имеющих во всей концентрационной области спинодальный тип расслоения, зависимости, полученные для Ti-Al-N системы, предполагают различные типы распадов и устойчивые состояния для разных концентрационных областей (рис. 21).

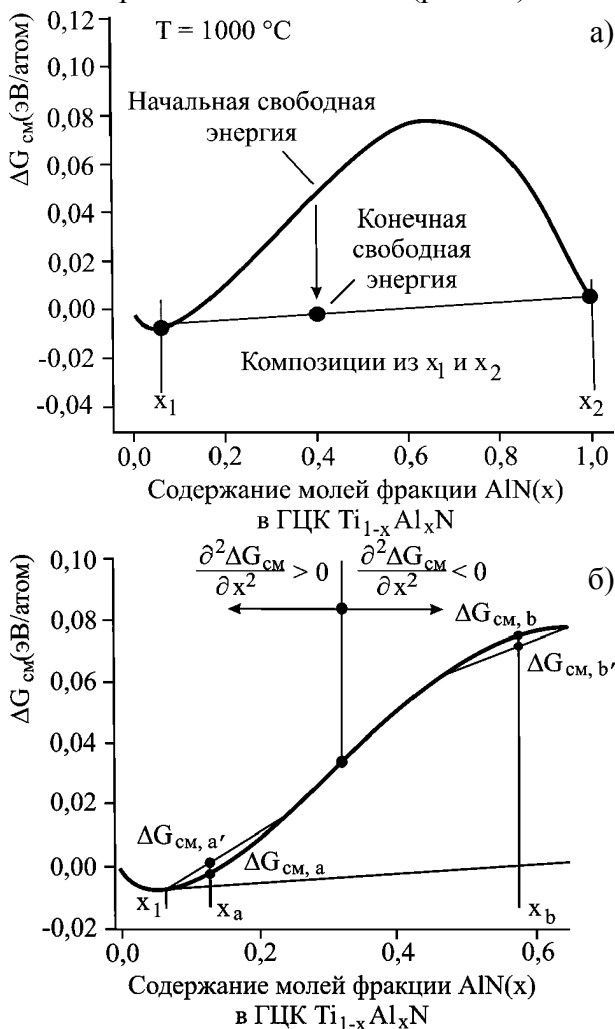


Рис. 21. Свободная энергия Гиббса композиции  $Ti_{1-x}Al_xN$  для  $T\Delta S_{см} < \Delta H_{см}$  при температуре 1000 °C в общем виде (а) и детализированный фрагмент (б).

Так, в области  $x = 0,06 \div 0,3$  при положительной второй производной должен происходить распад по механизму образования и роста зародыша с затухающей флуктуацией. В точке 0,06 предполагается образование

стабильной фазы в Ti-Al-N системе. Процесс спинодальной сегрегации определяемый отрицательной второй производной свободной энергии при  $x > 0,3$  стимулирует лавинообразное диффузионно контролируемое расслоение с понижением свободной энергии и формированием модулированной структуры.

Как показали электронно-микроскопические исследования такой процесс завершается образованием "стрючкообразного" структурного состояния на основе ГЦК-TiN и ГЦК-AlN доменов с периодом  $2 \div 3$  нм (рис. 22). Наиболее интенсивно данный процесс осуществляется в температурном интервале  $700 \div 1000$  °C.

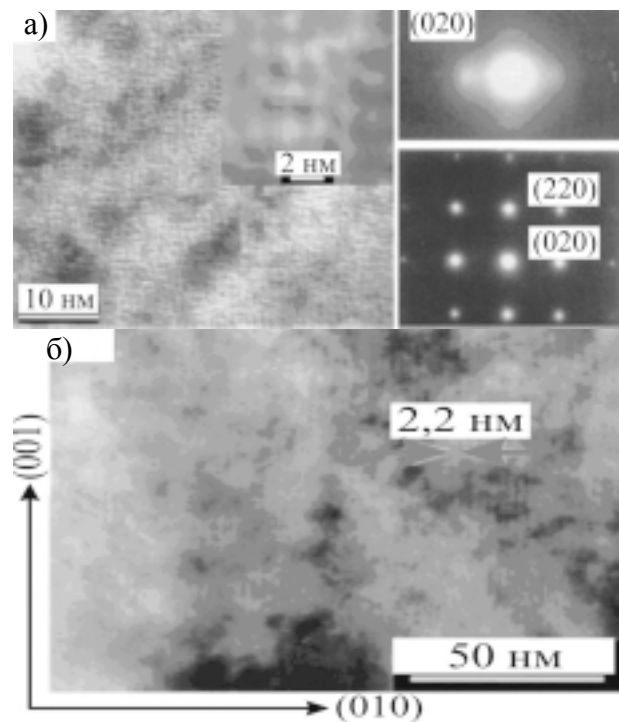


Рис. 22. Планарный вид (а) и боковое сечение (б) пленки, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии с микродифракционными картинками для поверхностно-стимулированного спинодального распада в  $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$  при температуре подложки 540 °C (реактивное магнетронное распыление из двух мишеней) [151].

Подобные по типу распады были зафиксированы для систем Ti-Zr-N [53], Ti-W-C [51] и Ti-W-B [146].

### СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ AlN/CrN

В работе [19] были получены покрытия на основе CrN и AlN/CrN с двумя периодами модуляции 4 нм и 20 нм.

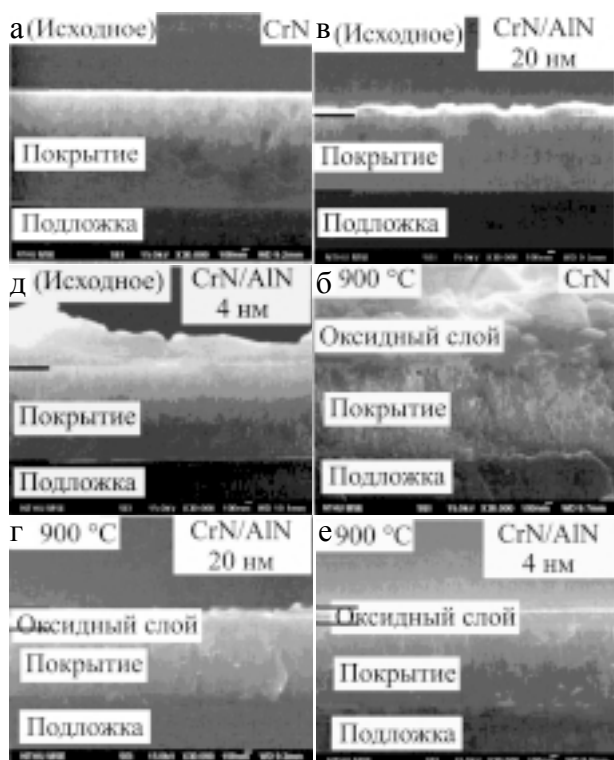


Рис. 23. Изображение сечения мультислоев CrN/AlN с помощью ТЕМ: а) CrN – монослой; б) после отжига 900 °С; в) при периоде модуляции 20 нм CrN/AlN; г) после отжига 900 °С; д) при периоде модуляции 4 нм CrN/AlN; е) после отжига 900 °С.

На рис. 23 представлены результаты ПЕМ анализа в сечении для многослойного покрытия CrN/AlN с периодом модуляции 4 нм. Тонкий аморфный слой, присутствующий на подложке Si определяется как SiO<sub>2</sub>. Перед нанесением многослойного покрытия, слой Cr сначала наносили как промежуточный слой для повышения качества адгезии между подложкой Si и нитридным покрытием. Первичный слой, нанесенный на промежуточный слой из Cr, образовывался соединением CrN. Светлые и темные слои представляют AlN и CrN покрытия, соответственно, и их приписывают разнице в факторе рассеяния Cr и Al. Период модуляции многослойного покрытия и соотношение толщины CrN к AlN измеренные с помощью изображения в светлом поле составили 4 нм и 10 нм, соответственно. Фактически, граница раздела между CrN и AlN оказалась плоской и плотной без каких-либо видимых пор на границах зерен.

Микроструктуры покрытий CrN и CrN/AlN показаны на рис. 23. Нанесенное покрытие CrN характеризуется плотной морфологией с тонкими зернами. Такая же плотная столбчатая структура наблюдалась на мультислой-

ном покрытии CrN/AlN. При отжиге на воздухе при температурах 800 °С и 900 °С в интервале 1 часа появились заметные изменения в шероховатости покрытия CrN. Морфология поверхности в сечении для покрытия CrN при температуре отжига 800 °С характеризуется намного более выраженными столбчатыми зернами, чем в постконденсационном состоянии и выраженными кристаллическими зернами, появившимися в верхнем слое поверхности покрытия (рис. 24).

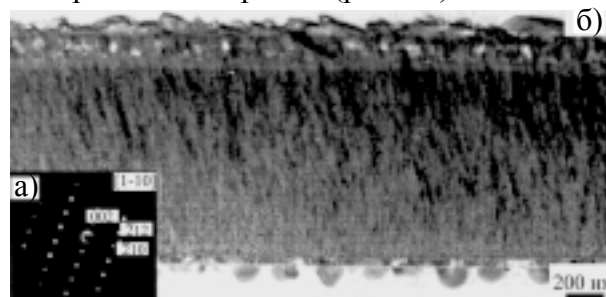


Рис. 24. Изображение сечения покрытия CrN/AlN с периодом модуляции 20 нм с последующим отжигом 900 °С (а) и выбранная область дифракции электронов на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с (1, 10), (б).

При отжиге с температурой 900 °С в более агрессивной воздушной среде вид сечения покрытия CrN продемонстрировал слоистую и пористую морфологию. Многослойное покрытие CrN/AlN после отжига с температурой 800 °С на воздухе в интервале 1 часа характеризуется плотной столбчатой структурой без видимого изменения.

Рентгеновская дифракция для нанесенных CrN и CrN/AlN при периоде модуляции 4 нм и 20 нм, отожженные при 600, 700, 800 и 900 °С представлены на рис. 25.

Пики дифракции для нанесенного покрытия CrN, расположенные на 36,88° и 42,96° показывают наличие CrN (111) и CrN (200). Кроме того, пики дифракции при съемке с фокусировкой по Бреггу-Брентано были сдвинуты к малым углам, что указывает на наличие сжимающего напряжения в синтезированном покрытии CrN. После термического отжига при температуре 600 °С в течение 1 часа пики CrN (111) и Cr<sub>2</sub>N (111) разделились и сдвинулись в сторону больших углов по сравнению с нанесенным покрытием CrN (111). Это свидетельствует о релаксации напряжения для покрытия CrN при термической обработке, что также предполагалось и в работах [19 – 22]. Причиной возникновения сжимающих напряжений при конденсации

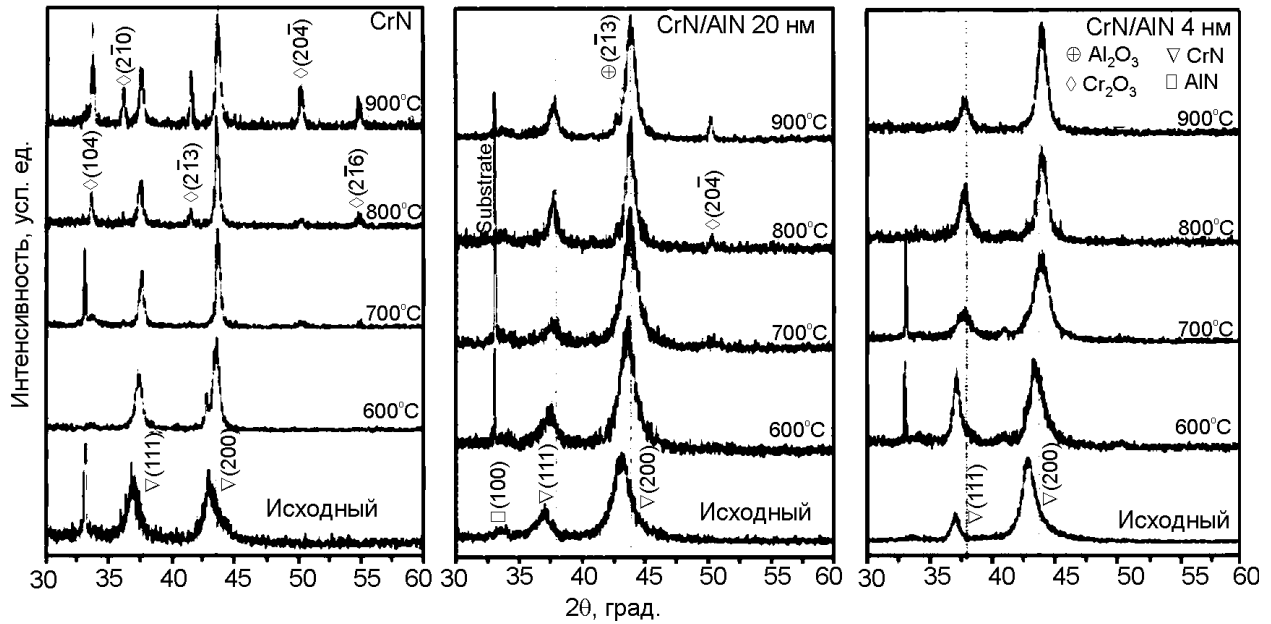


Рис. 25. Рентгеновская дифракция для пленок CrN (а) CrN/AlN при периоде модуляции 4 нм (б) и 20 нм (в) отожженных при температурах 600, 700, 800 и 900 °С.

послужила ионная бомбардировка растущей пленки [20].

Отметим, что соединение Cr<sub>2</sub>O обнаружено при температуре отжига 600 °С. Фактически, покрытие CrN серьезно окислилось при дальнейшем увеличении температуры выше 600 °С. Результаты рентгеновской дифракции, представленные на рис. 25 для нанесенного покрытия CrN/AlN толщиной 20 нм показывают CrN (111) и CrN (200) и вюрцитного типа AlN (100). При уменьшении периода модуляции до 4 нм пик AlN (100) исчезает. При нагревании покрытий CrN/AlN до 600 °С и 700 °С пиков от оксидов Cr<sub>2</sub>O или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в спектрах XRD не наблюдалось. Пики от кристаллического Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для многослойных покрытий CrN/AlN толщиной 20 нм появлялись при 800 °С. Анализ покрытия CrN/AlN толщиной 20 нм не обнаружил на картинке дифракции пика оксида даже после отжига с температурой 800 °С, наблюдался лишь тонкий слой в верхней части покрытия. Кавате и соавторы предположили, что этот тонкий верхний слой на покрытии Cr-Al-N образован аморфным Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который предохранял покрытие от окисления [20]. Поэтому покрытия CrN/AlN с меньшим периодом модуляции показали лучшую стойкость к окислению. На рис. 26 представлена топография эволюции поверхности покрытий CrN и CrN/AlN с периодом модуляции 4 нм и 20 нм после того как они подверглись разным тем-

пературам отжига на воздухе в интервале 1 часа по данным анализа AFM с областью сканирования 5×5 мкм<sup>2</sup>. Поверхности покрытий CrN и CrN/AlN наблюдались более гладкими при температурах ниже 660 °С. При отжиге в 600 °С, по результатам дифракции, шероховатость поверхности покрытия CrN возникла в результате поверхностного окисления покрытия CrN и роста зерен в Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако покрытия CrN/AlN все еще оставались достаточно гладкими при температуре отжига 800 °С. Как следует из анализа рис. 23 вид сечения для покрытия CrN/AlN на верхнем участке поверхности указывает на гладкий и плотный оксидный слой, а не шероховатый и рыхлый, как для покрытия CrN при температуре отжига 900 °С. Очевидно, что поверхность покрытий CrN/AlN можно защитить от воздействия кислорода.

ПЕМ изображение в сечении на рис. 24 также показывает стержнеобразные зерна, сформированные на оксидной пленке. Очевидно, быстрое увеличение шероховатости покрытия CrN/AlN при 20 нм после 900 °С, в основном, было вызвано формированием стержнеобразных зерен. Эти стержнеобразные зерна, которые были идентифицированы электронной дифракцией выборочных участков (рис. 24) есть фаза кристаллического Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с осями зоны (1 – 10). Это подразумевает то, что защитный аморфный слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на вершине покрытия CrN/AlN при 20 нм крис-

таллизовался после тепловой обработки при 900 °С. Кристаллический оксид обеспечил многочисленные границы зерен, как проходы для диффузии кислорода через покрытие. Однако верхний оксидный слой на многослойном покрытии с меньшим периодом модуляции должен был бы поддерживать аморфный  $Al_2O_3$  и таким образом подавлять формирование кристаллического  $Al_2O_3$  при тепловой обработке. Можно сказать, что стойкость к окислению покрытия CrN/AlN с периодом модуляции 4 нм превосходит стойкость покрытий CrN и CrN/AlN с периодом модуляции 20 нм. Все нанесенные покрытия CrN и CrN/AlN показали плотную микроструктуру. При повышенных температурах отжига микроструктура покрытий CrN стала рыхлой и пористой, а многослойное покрытие CrN/AlN смогло сохранить плотную столбчатую структуру. Покрытие CrN окислялось при температуре отжига 600 °С в течение 1 часа на воздухе, а покрытия CrN/AlN показывали лучшую стойкость к окислению при установленной температуре окисления до 800 °С. Кроме этого, покрытие CrN/AlN с меньшим периодом модуляции характеризуется прекрасной стойкостью к окислению даже при температуре отжига 900 °С. Ясно, что морфология покрытий CrN и CrN/AlN сильно зависит от степени стойкости к окислению. Поверхностная шероховатость покрытий CrN быстро увеличивалась при 800 °С (рис. 26).

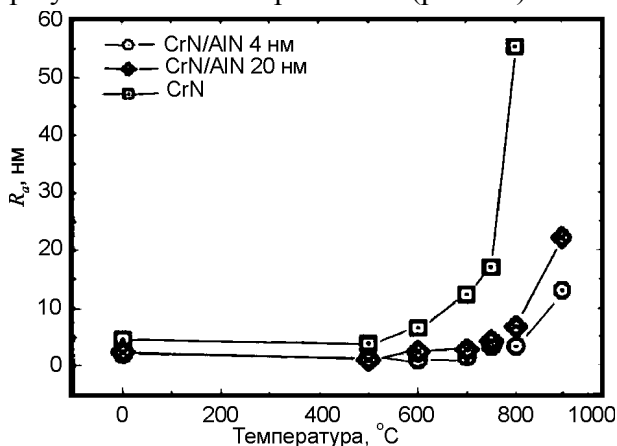


Рис. 26. Изменение шероховатости поверхности (эволюция поверхности покрытия) Cr и CrN/AlN в зависимости от температуры отжига.

Шероховатость поверхности покрытия CrN в 15 раз превышает шероховатость покрытия CrN/AlN. Причина высокой стойкости к окислению покрытия CrN/AlN с мень-

шим периодом модуляции определяется формированием плотного и гладкого аморфного оксидного слоя на поверхности покрытия, защищающего покрытие от воздействия кислорода.

### СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ КОМБИНИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Ti-Cr-N/Ni-Cr-B-Si-Fe

В работе [56] получены комбинированные наноккомпозитные покрытия из Ti-Cr-N/Ni-Cr-B-Si-Fe с помощью двух технологий: плазменно-детонационного осаждения порошкового слоя толщиной до 90 мкм и тонкого слоя покрытия толщиной около 3 мкм, полученного вакуумно-дуговым методом осаждения.

На рис. 27 представлены энергетические спектры резерфордского обратного рассеяния ионов, полученные для образцов с наноккомпозитными покрытиями. По спектрам обнаружен широкий набор элементов (Ni; O; Ti; Cr), входящих в состав композиционного покрытия. Следует обратить внимание на то, что на спектре образовалась “ступенька” почти на всю глубину тонкого покрытия, что свидетельствует о равномерном распределении азота и формировании соединения, по стехиометрии близкого к  $Ti_{40}Cr_{40}N_{20}$  ( $(TiCr)_2N$ ).

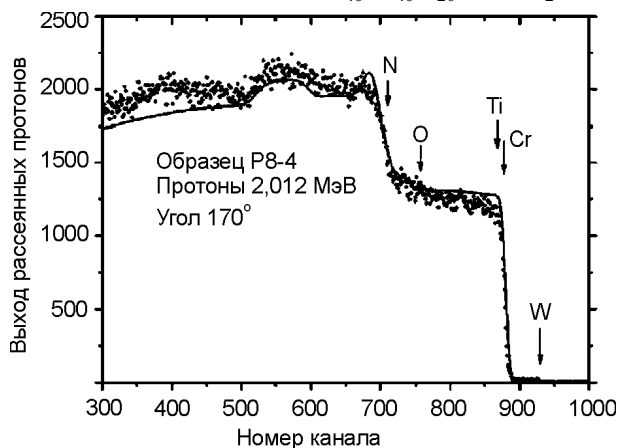


Рис. 27. Энергетический спектр обратно рассеянных протонов с начальной энергией 2,012 МэВ, полученный от образца Ti-Cr-N/Ni-Cr-B-Si-Fe (стрелками указаны границы кинематических факторов для разных элементов) [150].

В табл. 7 представлены результаты распределения элементов по глубине комбинированного покрытия в защитном покрытии из Ti-Cr-N/Ni-Cr-B-Si-Fe.

Таблица 7  
Распределение элементов по глубине покрытия TiCrN

Глубина, нм	Концентрация элементов, ат. %					
	W	Ni	Cr	Ti	O	N
625,0	0,07	0,00	38,70	38,70	11,26	11,26
1251,0	0,07	0,00	38,70	38,70	9,01	13,51
2317,0	0,09	0,00	38,70	38,70	4,50	18,02
3263,0	0,09	0,00	38,70	38,70	2,25	20,27
14380,0	0,00	61,30	38,70	0,00	0,00	0,00

Кроме того, в состав порошкового слоя покрытия входит вольфрам (следы) и  $Ni_{61}Cr_{39}$ . Результаты мессбауэровской спектроскопии и XRD-анализ свидетельствуют об образовании наноразмерных зерен твердого раствора (Ti, Cr)N с атомами железа. Оценка размера зерен дает величину  $2,8 \div 4$  нм.

В табл. 8 представлены значения твердости  $H$  и модуля упругости  $E$  для нанокompозитов с гибридными (комбинированными) покрытиями. Предварительные испытания покрытия на износ по сравнению с подложкой с нержавеющей стали показали уменьшение износа почти в 15 раз.

Таблица 8  
Значения модуля упругости  $E$  и твердости  $H$  композиционных покрытий

Материал покрытия	$E$ , ГПа	$H$ , ГПа
Ti-N-Al	$342 \pm 1$	$20,8 \pm 1,8$
Ni-Cr-B-Si-Fe	$193 \pm 6$	$6,8 \pm 1,1$
Ni-Cr-B-Si-Fe (формирование плазменной струей)	$217 \pm 7$	$6,1 \pm 0,2$
(Ni, Cr)	$229 \pm 11$	$1,78 \pm 0,14$
Ti-N-Cr	$319 \pm 27$	$31,6 \pm 1,1$
Ni-Cr-B-Si-Fe	$193 \pm 6$	$6,8 \pm 1,1$
Ni-Cr-B-Si-Fe (формирование плазменной струей)	$217 \pm 7$	$6,1 \pm 0,2$
(Ni, Cr)	$229 \pm 11$	$1,78 \pm 0,14$

На рис. 28 представлена коррозионная зависимость в растворе 2% NaCl и кривые Тейфеля, свидетельствующие о высокой коррозионной стойкости покрытия (около 6 мкг/год).

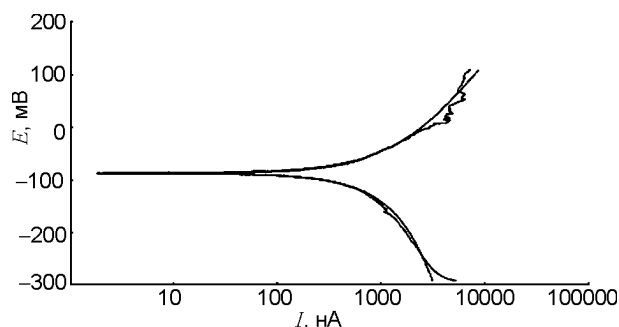


Рис. 28. Поляризационные кривые Тафеля образца  $Ti_{25}Cr_{25}N_{50}/Ni-Cr-Fe-Si-B$ .

Таблица 9  
Результаты тестов образца  $Ti_{25}Cr_{25}N_{50}$  на стойкость к коррозии в 2% водном растворе NaCl

Параметр	Значение
$\beta_a$	$250,9 \cdot 10^{-3}$ В/десятилетие
$\beta_c$	$632,1 \cdot 10^{-3}$ В/десятилетие
$I_{кор.}$	1,880 мкА
$E_{кор.}$	-87,60 мВ
CR (скорость коррозии)	6,883 мкг/год

В табл. 9 представлены результаты коррозионных испытаний, которые также свидетельствуют о хороших характеристиках композиционного покрытия.

На рис. 29а представлено изображение поперечного шлифа нанокompозитного защитного покрытия на основе Ti-N-Cr/Ni-Cr-B-Si-Fe. А на рис. 29б приведено распределение элементов по глубине покрытия, полученное с помощью микроанализа.

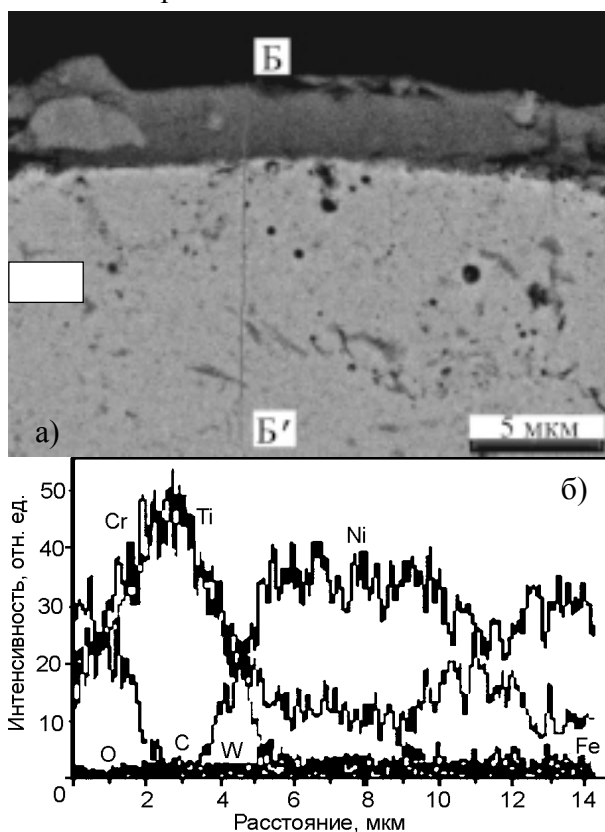


Рис. 29. Изображение сечения (Б-Б') покрытия Ti-N-Cr/Ni-Cr-B-Si-Fe (а) и распределение интенсивностей характеристического рентгеновского излучения основных элементов (вдоль сечения Б-Б') в порошковом слое покрытия, оплавленном плазменной струей (б).

Как видно из рис. 29, покрытие обладает хорошим качеством, в нем почти нет пор, граница с подложкой “волнистая”, что свиде-

льствует о проникновении части порошинок в подложку (основу из нержавеющей стали). Верхний слой покрытия состоит из Ti-N-Cr толщиной около 2,4 – 2,8 мкм, а нижний слой (толщиной около 90 мкм) состоит из порошкового материала ПГ-19Н-01 (Ni-основа; Cr; В; Si; Fe) и небольшого количества W и Mo из эродирующего электрода.

Исследование покрытий на основе Ti-Al-N/Ni-Cr-B-Si-Fe показали [55], что это комбинированные нанокompозитные защитные покрытия с крупным размером зерен  $18 \div 24$  нм и  $35 \div 90$  нм. У этих покрытий, несмотря на несколько меньшее значение твердости ( $22 \pm 1,2$  ГПа, см. табл. 7) стойкость к износу значительно выше, чем у Ti-Cr-N/Ni-Cr-B-Si-Fe покрытий, а коррозия в солевом растворе (NaCl) почти на два порядка ниже.

В последнее время научный интерес проявлен к созданию нанокompозитных покрытий, полученных комбинированными способами – осаждение покрытия осуществляется одним методом, а модификация покрытий – другим способом, в частности высокоточными электронными пучками.

В работах [104 – 110] изучались структура и свойства гибридных покрытий системы  $Al_2O_3/Cr/TiN$ ,  $Al_2O_3/TiN$ . Осуществлялась оценка механических характеристик поверхности с помощью определения нанотвердости покрытий и модуля упругости. В процессе исследований установлено, что модуль упругости без электронно-лучевого оплавления покрытий составляет 220 ГПа, а для подложки  $201 \pm 1$  ГПа. Твердость подложки достигает 5,7 ГПа.

Нанесение гибридных покрытий способствует увеличению твердости системы до 14,2 ГПа. Электронно-лучевая обработка приводит к увеличению модуля упругости покрытий до 240 ГПа, а нанотвердости соответственно до 8,5 ГПа. Полученные значения твердости ближе к твердости гамма модификации оксида алюминия  $\gamma-Al_2O_3$ , перемешанного с TiN.

Экспериментальные результаты свидетельствуют, что обработка поверхности электронным пучком повышает стойкость к износу, улучшает адгезию и коррозионную стойкость. Так, к примеру температурная стойкость повысилась до 950 °С при обра-

зовании  $\gamma$ -фазы  $Al_2O_3$ , а при образовании  $\alpha$ -фазы  $Al_2O_3$  почти до 2000 °С.

В работах [109, 110] авторами обнаружено, что нанесение покрытий на основе системы Ni-Cr(Fe, Si, В) на сталь обеспечивает повышение твердости и коррозионной стойкости, снижение износа не только в результате формирования покрытий, но и после обработки поверхности покрытия электронным пучком или плазменной струей.

Таким образом, применение новых высокоэффективных технологий, таких как метод высокоскоростных импульсных струй, для нанесения покрытий из тугоплавких порошковых материалов, керамики и металлокерамики, а также модификация поверхностных слоев электронными пучками позволяет создавать комбинированные, гибридные нанокompозиты [110 – 115].

## ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Модификация рабочих поверхностей инструмента и деталей машин путем формирования наноструктурных слоистых пленок (TiN/CrN, TiN/Cu, TiN/AlN) а также нанокompозитных покрытий путем введения ряда легирующих элементов (Zr, Al, Si, Cr, Nb, В) в состав покрытия TiN, позволяет значительно улучшить физико-механические и коррозионные свойства, а также термоустойчивость изделий.

В работе [10] рассмотрены, физико-механические свойства, трибологические характеристики и возможности применения наноструктурных пленок в отраслях машиностроения и медицины.

Результаты, приведенные в работах [91, 92, 111 – 113], свидетельствуют о повышении работоспособности режущего инструмента с наноструктурными многоэлементными пленками по сравнению с монофазными покрытиями на основе нитридов и карбидов тугоплавких материалов. Так, к примеру, стойкостные испытания сверл с наноструктурной пленкой системы TiN/AlN периодом слоев 3.6 нм, осажденной магнетронным способом [94], позволили повысить на 25% по сравнению с монофазным покрытием TiN работоспособность режущего инструмента при сверлении стеклопластика.

Исследованию физико-механических свойств и триботехнических характеристик микро-нанослойных покрытий посвящены работы [33, 43, 102]. Приведенные в работе [33] результаты свидетельствуют, что наноструктурированное покрытие TiN/Cu по своим триботехническим характеристикам существенно превышает триботехнические характеристики покрытия TiN. Применение таких покрытий в узлах трения топливных агрегатов (гидравлические системы управления) позволило на 20% увеличить критическую нагрузку задиорообразования, а также повысить надежность работы агрегатов.

В работе [48] показаны области использования наноструктурных покрытий в навигационно-приборных комплексах, широкополосных системах электромагнитной защиты, создание высокотемпературных топливных элементов и т.д.

В работе [101] приведены результаты исследования свойств наноструктурных покрытий Ti-Si-C, полученных в условиях дополнительной ионной обработки. Для оценки работоспособности наноструктурных покрытий системы Ti-Si-C проводились испытания в реальных условиях эксплуатации лопаток компрессора ГТД. Образцы подвергались термоциклированию путем многократного нагрева до 600 °С в печи, выдержки и последующего охлаждения на воздухе в течение 5 мин. Анализ данных экспериментов свидетельствует, что наноструктурные покрытия обладают более высокой термостойкостью, чем многослойные покрытия.

В работе [102] приведены результаты применения покрытий  $nc\text{-TaN}/a\text{-Si}_3\text{N}_4$  для контактов, металл – GaN, работающих при температурах  $T \sim 800$  °С в приборах высокотемпературной электроники.

В работах [55, 56] авторами получен новый класс нанокompозитных комбинированных покрытий на основе Ti-Cr-N/Ni-Cr-B-Si-Fe и Ti-Al-N/Ni-Cr-B-Si-Fe с использованием нескольких технологий осаждения. На стальную подложку (в том числе и 12X18Т) с помощью плазменно-детонационных струй наносилось покрытие толщиной 110 ч 120 мкм из порошка ПГ-19Н-01 (Ni – основа, Cr – 8 ÷ 14%, В ~ 2,0%, Si – 2,2 3,2%, Fe ~5%) с использованием эродирующего электрода из WC. Тонкий слой покрытия осаждался ли-

бо с помощью вакуумно-дугового источника (Ti-Cr-N) толщиной 2,4 ÷ 2,8 мкм, либо с помощью магнетронного распыления сплавного катода Ti-Al (Ti-Al-N) толщиной 2,2 ÷ 2,4 мкм.

Такая комбинация (последовательность нанесения) позволила получить защитные нанокompозитные покрытия с высокими эксплуатационными характеристиками, в частности, твердостью  $H = 32 \pm 1,2$  ГПа и модулем упругости  $E = 320 \pm 18$  ГПа, а также добиться уменьшения износа при трении цилиндра по плоскости в 15 раз по сравнению с исходной подложкой, увеличить коррозионную стойкость в NaCl; HCl; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-средах не менее чем на два порядка. Совсем недавно разработано нанокompозитное защитное покрытие, полученное комбинацией методов кумулятивно-детонационного и вакуумно-дугового осаждения в ВЧ разряде на основе Ti-Si-N/WC-Co-Cr; Ti-Si-N/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr, толщиной 180 ÷ 360 мкм с высокими физико-химическими свойствами, например, твердостью, модулем упругости, стойкостью к износу, коррозионной стойкостью [130, 131].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ современных научных работ отечественных и зарубежных авторов по изучению свойств нитридных покрытий, полученных различными методами осаждения, позволяет сформулировать условия синтеза наноструктурных нанокompозитных покрытий с высокими эксплуатационными (прежде всего механическими, включая работу в агрессивных средах) свойствами:

- покрытия должны быть многокомпонентными и позволяющими получать системы MeN/Me, MeN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, MeN/MeN. При формировании покрытий на основе нитридов необходима высокая активность азота и температура нанесения (500 ÷ 600 °С), при этом азот должен обеспечивать высокую термодинамическую движущую силу для того, чтобы фазовая сегрегация с контролируемой скоростью диффузии проходила достаточно быстро в процессе нанесения;

- синтез сверхтвердых и термически стабильных нанокompозитов должен основываться на термодинамически обусловленной спинойдальной фазовой сегрегации, которая приво-



дит к формированию стабильной наноструктуры путем самоорганизации;

– максимальная твердость покрытий на основе нанокompозитов достигается при условии, когда поверхность твердых нанозерен нитрида тугоплавкого металла покрывается одним аморфно демпфирующим монослоем другого металла с концентрацией  $7 \div 18\%$ .

В работе представлены новые результаты, касающиеся получения и исследования свойств комбинированных покрытий на основе Ti-Cr-N/Ni-Cr-B-Si-Fe; Ti-Al-N/Ni-Cr-B-Si-Fe, TiN/Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Ti-Si-N/WC-Co-Cr; Ti-Si-N/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr и др., обладающих высокими эксплуатационными характеристиками, включая высокую твердость и коррозионную стойкость в соленых и щелочных средах.

Выполнение выше приведенных условий по формированию покрытий в дальнейшем позволит создавать целый класс твердых (сверх-твердых) нанокompозитов с высокими физико-механическими, химическими и эксплуатационными характеристиками.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа частично финансировалась по проекту “Нанотехнологии, наноматериалы и нанопленки”, “Новые физические принципы получения материалов с помощью ионных, плазменных и электронных потоков” НАН Украины и по проекту МНТЦ-К-1198. Часть работы выполнялась авторами в рамках госбюджетных НИР 0110U001257 и 0110U001259 финансируемых Министерством образования и науки, молодежи и спорта Украины. Работа выполнена в рамках госконтракта №16. 552 11 7004 при финансовой поддержке Минобрнауки РФ. Авторы признательны академику НАН Украины А.П. Шпаку за поддержку работы и обсуждение результатов, а коллегам J. Musil, S. Veprek, А.Д. Коротаеву, В.В. Кунченко, Е.А. Левашову, Д.В. Штанскому, С.В. Овчинникову, В.П. Сергееву за любезно представленные оттиски работ по данной тематике и многим другим коллегам за их критические замечания и пожелания. Сотрудникам Сумского института модификации поверхности Ю.А. Кравченко, М.В. Ильяшенко, О.П. Кульментьевой, В.С. Кшнякину, А.Д. Михалеву, А.П. Шипиленко, М.В. Каверину и сотруднице Научного физико-технологического центра МОН МС и НАН Украины А.А. Дро-

бышевской за помощь в подготовке этого обзора.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure//Acta Materialia. – 2000. – Vol. 48, No. 1. – P. 1-29.
2. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства//Физика металлов и металловедение. – 1999. – Т. 88, № 1. – С. 50-73.
3. Nanostructured coatings/Eds. A. De Cavaleiro, J.Th. Hosson. – New York: Springer, 2006. – 568 p.
4. Mayrhofer P.H., Mitterer Ch., Hultman L., Clemens H. Microstructural design of hard coatings//Prog. Mater. Sci. – 2006. – Vol. 51. – P. 1032-1114.
5. Береснев В.М., Погребняк А.Д., Азаренков Н.А. и др. Структура, свойства и получение твердых нанокристаллических покрытий, осаждаемых несколькими способами //УФМ. – 2007. – Т. 8, № 3. – С. 171-246.
6. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий//УФН. – 2009. – Т. 179, № 1. – С. 35-64.
7. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Прочность наноструктур//УФН. – 2009. – Т. 179, № 11. – С. 337-358.
8. Veprek S., Maritza G.J. et al. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites //Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 476 – P. 1-29.
9. Musil J. Properties of hard nanocomposite thin films, in Nanocomposite Thin Films and Coatings: Processing, Properties and Performance, Ch. 5/Eds. S. Zhang, A. Nasar. – 2007. – London: Imperial College Press. – P. 281-328.
10. Gleiter H. Nanocrystalline materials//Prog. Mater. Sci. – 1989. – Vol. 33. – P. 223-315.
11. New Nanotechniques (eds. A. Malik, R. Rawat) Nova science Publisher, USA, 2009. Ch. 2. Pogrebnyak A.D., Shpak A.P., Beresnev V.M. Structure and Properties Protective Coatings. – P. 26-114.
12. Ovchinnikov S.V., Korotaev A.D., Pinzhin Yu.P., Tyumentsev A.N., Moshkov V.Yu., Borisov D.P., Savostikov V.M. Thermal Stability of Nanostructured Superhard Coatings on the Basis of TiN//9 Inter. Conference on Modification on Materials with Particles Beams and Plasma Flows. Eds. N. Koval, A. Ryabchikov, Tomsk, Russia. – 2008. – P. 472-478.
13. Karlson L., Horling A., Johanson M. Hultman L., Romanath G. The influence of thermal annealing

- ling on residual stresses and mechanical properties of arc-evaporated  $\text{TiC N}_{1-x}$  ( $x=0, 0.15$  and  $0.45$ ) thin films//Acta Materialia. – 2002. – Vol. 50. – P. 5103-5114.
14. Mitterer C., Mayrhofer P.H., Musil J. Thermal stability of PVD hard coatings//Vacuum. – 2005. – Vol. 71. – P. 279-284.
  15. Коротаев А., Тюменцев А., Суховаров В. Дисперсное упрочнение твердых тугоплавких металлов: Новосибирск, Наука. – 1989. – 211 с.
  16. Коротаев А.Д., Борисов Д.П., Мешков В.Ю., Овчинников С.В. и др. Нанокompозитные и наноструктурные сверхтвердые покрытия системы Ti-Si-B-N//Изв. Вузов. Физика. – 2007. –Т. 50, № 10. – С. 13-23.
  17. Mayrhofer P.H., Kunc F., Musil J., Mitterer C. A comparative study on reactive and non-reactive unbalanced magnetron sputter deposition of TiN coatings//Thin Solid Films – 2002. – Vol. 415. –P. 151-159.
  18. Horling A., Hultman L., Oden M., Sjolen J., Karlsson L. Mechanical properties and machining performance of  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ -coated cutting tools//Surf. and Coat. Tech. – 2005. –Vol. 191. – P. 384-392.
  19. Tien Ch. K., Duh J.-G., Lee J.-W. Oxidation behavior of sputtered CrN/AlN multilayer coatings during heat treatment//Surf. and Coat. Tech. – 2007. – Vol. 201. – P. 5138-5142.
  20. Kawate M., Hashimoto A.K., T. Suzuki T. Oxidation resistance of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  and  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films//Surf. and Coat. Tech. – 2003. –Vol. 165. – P. 163-167.
  21. Barshilia H.C., Rajam K.S. Structure and properties of reactive DC magnetron sputtered TiN/NbN hard superlattices//Surf. and Coat. Tech. – 2004. –Vol. 183. – P. 174-183.
  22. Ljungcrantz H., Hultman L., Sundgren J., Karlsson L. Ion induced stress generation in arc-evaporated TiN films//Appl. Phys. – 1995. –Vol. 78. – P. 832-838.
  23. Park L.-W., Kang D.S., Moore J.J., Kwon S.C. Microstructures, mechanical properties, and tribological behaviors of Cr-Al-N, Cr-Si-N, and Cr-Al-Si-N coatings by a hybrid coating system//Surf. and Coat. Tech. – 2007. –Vol. 201. – P. 5223-5227.
  24. Park I.W., Choi S.R., Lee M.-H., Kim K.H. Effects of Si addition on the microstructural evolution and hardness of Ti-Al-Si-N films prepared by the hybrid system of arc-ion plating and sputtering techniques//J. Vac. Sci. Tech. A. – 2003. – Vol. 21. – P. 895-899.
  25. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / 2-nd edition. – Minnesota: Perkin-Elmer Corp., 1992. – 259 p.
  26. Kim S.H., Kim J.K., K.H. Kim K.H. Influence of deposition conditions on the microstructure and mechanical properties of Ti-Si-N films by DC reactive magnetron sputtering//Thin Solid Films. – 2002. – Vol. 420-421. – P. 360-365.
  27. Sobol O.V. Thermal factor effect on phase formation, structure, substructure features, and stress state in ion-plasma nanocrystalline condensates of quasibinary carbide WC-TiC//Functional Materials. – 2007. – Vol. 14, No 4. – P. 436-445.
  28. Lasalmonie A., Strudel J.I. Influence of grain size on the mechanical behaviour of some high strength materials//J. Mater. Sci. – 1986. – Vol. 21. – P. 1837-1852.
  29. Veprek S., Reprich S. A concept for the design of novel superhard coatings //Thin Solid Films. – 1995. – Vol. 268. – P. 64-71.
  30. Kim K.H., Choi S.-R. Yoon S.Y. Superhard Ti-Si-N coatings by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques//Surf. Coat. Tech. – 2002. – Vol. 161. – P. 243-248.
  31. Takadom J., Houmid-Bennani H., Mairey D. The wear characteristics of silicon nitride//Eur. Ceramic Soc. – 1998. –Vol. 18. – P. 538-556.
  32. Xu J., Kato K. Formation of tribochemical layer of ceramics sliding in water and its role for low friction//Wear. – 2000. – Vol. 245. – P. 61-75.
  33. Wilson S., Alpas A.T. Tribolayer formation during sliding wear of TiN coatings//Wear. – 2000. – Vol. 245. – P. 223-229.
  34. Pogrebnyak A.D., Sobol O.V., Beresnev V.M., Turbin P.V. et al. Features of the Structural State and Mechanical Properties of ZrN and Zr(Ti)-Si-N Coatings Obtained by Ion-Plasma Deposition//Techn. Phys. Let. – 2009. – Vol. 35, No. 10. – P. 925-928.
  35. Береснев В.М., Соболев О.В., Погребняк А.Д. и др. Термическая стойкость фазового состава, структуры и напряженного состояния ионно-плазменных конденсатов системы Zr-Ti-Si-N//ЖТФ. – 2010. –Т. 80, № 6. – С. 117-120.
  36. Сергеев В., Федорищева М., Воронов А., Сергеев О., Яновский В., Псахье С. Трибомеханические свойства и структура нанокompозитных покрытий  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ //Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 2 – С. 149-152.
  37. Bobzina K., Bagcivan N., Immich P., Bolz S. et al. Mechanical properties and oxidation behaviour of (Al, Cr)N and (Al, Cr, Si)N coatings for cutting tools deposited by HPPMS//Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 517. – P. 1251-1256.

38. Reihard C., Ehasarian A.P., Hovsepian P.Eh. CrN/NbN superlattice structured coatings with enhanced corrosion resistance achieved by high power impulse magnetron sputtering interface pre-treatment//Thin Solid Films. – 2007. – Vol. 515. – P. 3685-3692.
39. Ehasarian A., New R., Munz W-D., Hultman L., Helmersoon U., Kouznetsov V. Influence of high power densities on the composition of pulsed magnetron plasmas//Vacuum.–2002. – Vol. 65. – P. 147-154.
40. Olaya J.J., Wei G., Rodil S.E., Muhl S., Bhusman B. Influence of the ion-atom flux ratio on the mechanical properties of chromium nitride thin films//Vacuum.– 2007.– Vol. 81. – P. 610-618.
41. Olaya J.J., Rodil S.E., Muhl S., Sancher E. Com-parative study of chromium nitride coatings deposited by unbalanced and balanced magnetron sputtering//Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 474. – P. 119-126.
42. Chang Y.Y., Yung W-Da Corrosion behavior of CrN coatings enhanced by niobium ion implantation//Surf. and Coat. Tech. – 2004. – Vol. 188-189. – P. 478-483.
43. Hones P. Consiglio R., Randall N. et al. Mechanical properties of hard chromium tungsten nitride coatings // Surf. and Coat. Tech. – 2000. – Vol. 125. – P. 179-184.
44. Purushotham K.P., Ward Liam P., Brack N., Pigram P.J. et al. Wear behaviour of CrN coatings MEVVA ion implanted with Zr // Wear. – 2004. – Vol. 257. – P. 901-908.
45. Ichimura H., Audo I. Mechanical properties of arc-evaporated CrN coatings: Part I – nanoindentation hardness and elastic modulus//Surf. and Coat. Tech. – 2001. – Vol. 145. – P. 88-93.
46. Veprek S., Veprek-Heijmam M.G.J., Karvan-kova P., Prochazka J. Thin Solid Films.– 2005. – Vol. 476. – P. 1-25. Nanostructured Coating/Eds. A. Gavaleiro, J.T. De Hosson. – Springer-Verlag, Berlin, 2006.
47. Bunshan R.F. Handbook of Deposition Tecno-logies for Films and Coatings, Noeys Publications. – Park Ridge, 1994. – 1078 p.
48. Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д. и др. Наноматериалы, нанотехнологии, нанопокрывтия: учебное пособие. – ХНУ, Харьков. – 2009. – 209 с.
49. Musil J. Physical and Mechanical Properties Hard Nanocomposite Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering, Ch. 10. Nano-structured Coatings/Eds. A. Cavaleiro and J.Th.M. De Hosson. – Springer: New-York, 2006.
50. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. – М.: Наука. – 1972. – 320 с.
51. Соболев О.В. Концентрационно-структурное упорядочение в нанокристаллических ионно-плазменных конденсатах (W, TiC) твердого раствора//Физическая инженерия поверхности. – 2007. – Т 5, № 1-2. – С. 69-74.
52. Uglov V.V., Anischik V.M., Khodusevich V.V., Prihodko Zh.I. et al. Structural characterization and mechanical properties of Ti-Zr-N coatings, deposited by vacuum arc//Surf. and Coat. Tech. –2004. – Vol. 180-181. – P. 519-525.
53. Uglov V.V., Anischik V.M., Zlotski S.V. Structural and mechanical stability upon annealing of arc-deposited Ti-Zr-N coatings//Surf. and Coat. Tech. –2008. – Vol. 202. – P. 2394-2398.
54. Коротаев А., Тюменцев А., Пинжин И., Овчиников С. Структурно-фазовое состояние нанокристаллических покрытий нитридов металлов//ФХОМ. – 2006. –№ 6. – С. 32-40.
55. Погребняк А.Д., Дробышевская А.А., Береснев В.М., Кылышканов М.К., Кирик Г.В., Дуб С.Н., Комаров Ф.Ф., Шипиленко А.П., Телеушева Ю.Ж. Микро- и наноконструктивные защитные покрытия TiAlN/Ni-Cr-Fe-Si-B, их структура и свойства//ЖТФ. – 2011. – Т. 81, вып. 7. – С. 124-131.
56. Погребняк А.Д., Даниленок М.М., Дробышевская А.А., Береснев В.М. и др. Исследование структуры и физико-механических свойств наноконструктивных комбинированных покрытий на основе TiCrN/Ni-Cr-Fe-Si-B//Известия вузов. Физика. – 2009. – Т. 52, № 12. – С. 61-68.
57. Beresnev V.M., Pogrebnyak A.D., Turbin P.V., Kirik G.V., Kylyshkanov M.K., Shvets O.N., Gritsenko V.I., Shipilenko A.P. Tribotechnical and mechanical properties of Ti-Al-N nanocomposite coatings deposited by ion-plasma method//J. of Friction and Wear. – 2010. – Vol. 31, No. 5. – P. 349-355.
58. Sobol O.V., Grigorjev O.N., Kunitsky Yu.A., Dub S.N., Podtelezhnikov A.A., Stetsenko A.N. Peculiarities of structure state and mechanical characteristics in ion-plasma condensates of quasibinary system borides  $W_2B_5$ -TiB<sub>2</sub>//Science of Sintering. – 2006. – Vol. 38. – P. 63-72.
59. Musil J., Baroch P. Plasma Drift in Dual Magnetron Discharge//IEEE Trans. on plasma science. – 2005. –Vol. 33. – P. 338.
60. Андреев А.А., Саблев В.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. Харьков: НИЦ “ХФТИ”, 2005. – 236 с.
61. Андриевский Р.А. Синтез и свойства пленок фаз внедрения//Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – С. 57-71.

62. Береснев В.М., Погребняк А.Д., Азаренков Н.А. и др. Нанокристаллические и нанокompозитные покрытия: структура и свойства//ФИП. – 2007. – Т. 5, № 1-2. – С. 4-27.
63. Zhang J.J., Wang M.X., Yang J., Liu Q.X., Li D.J. Enhancing mechanical and tribological performance of multilayered CrN/ZrN coatings//Surf. and Coat Tech. – 2007. – Vol. 201. – P. 5186-5189.
64. Левашов Е.А., Штанский Д.В. Многофункциональные наноструктурированные пленки//Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 5. – С. 502-509.
65. Азаренков Н.А., Соболев О.В., Погребняк А.Д., Береснев В.М. Инженерия вакуумно-плазменных покрытий, Х.: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2011. – 344 с.
66. Musil J., Kadlec S. Reactive sputtering of TiN films at large substrate to target distances//Vacuum. – 1990. – Vol. 40. – P. 435-444.
67. Musil J. Proceedings of First Meeting on Ion Engineering Society Japan, IESJ 92 Tokyo. – 1992. – P. 295-304.
68. Береснев В.М., Толоч В.Т., Швецов О.М., Фурсова Е.В., Чернышов Н.Н., Маликов Л.В. Микронанослойные покрытия, сформированные методом вакуумно-дугового осаждения с использованием ВЧ-разряда//ФИП. – 2006. – Т. 4, № 1-2. – С. 93-97.
69. Gautier C., Magnet J. Study of the growth mechanism of chromium nitride films deposited by vacuum ARC evaporation//Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 295. – P. 43-52.
70. Шулаев В.М., Андреев А.А. Высокотвердые наноструктурные Mo-N покрытия//Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2006. – Вып. 33. – С. 57-59.
71. Кунченко Ю., Кунченко В., Картмазов Г., Неклюдов И. О формировании микро-нанослойных покрытий методом вакуумно-дугового осаждения//Физическая инженерия поверхности. – 2004. – Т. 2, № 1. – С. 102-108.
72. Белянин А.Ф., Самойлович М.И., Житковский В.Д., Каменева А.Л. Ударнотстойкие защитные пленочные покрытия на основе AlN в электронной технике//Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2005. – № 5. – С. 35-44.
73. Белянин А.Ф., Кривченко В.А., Лопачев Д.В., Павлушкин С.Н. и др. Наноструктурированные пленки ZnO для устройств микроэлектроники и оптики//Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2006. – № 6. – С. 48-54.
74. Андриевский Р.А. Наноматериалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов//Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 12. – С. 1061-1072.
75. Кунченко Ю., Кунченко В., Картмазов Г., Неклюдов И., Андреев А. Слоистые Ti-Cr-N покрытия, получаемые методом вакуумно-дугового осаждения//ВАНТ, Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2007. – № 2 (90). – С. 203-214.
76. Береснев В.М., Погребняк А.Д., Швецов О.М. и др. Формирование многослойных покрытий TiN/Mo вакуумно-дуговым методом с использованием ВЧ разряда//Вестник ХНУ имени В.Н. Каразина, серия Ядра, частинки, поля. – 2007. – № 777, Вып. 2 (34). – С. 93-96.
77. Береснев В., Погребняк А., Маликов Л. Структура и триботехнические свойства слоистых TiN-BrAЖ9-4 покрытий, полученных из потоков металлической плазмы//Трение и износ. – 2008. – Т. 29, № 1. – С. 46-50.
78. Носкова Н.И., Мулюков А.Р. Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы. – УрО РАН Екатеринбург, 2003. – 278 с.
79. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
80. Глезер А.М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы//Рос. хим. журн. – 2002. – Т. XLVI, № 5. – С. 57-63.
81. Поздняков В.А. Механизмы пластической деформации и аномалии зависимости Холла-Петча металлических нанокристаллических материалов//ФММ.–2003.– Т. 96, № 1. – С. 114-128.
82. Zeman P., Mitterer C., Mayrhofer P.H., Čerstvý R., Musil J. Structure and properties of hard and superhard Zr-Cu-N nanocomposite coatings//Mater. Sci. Eng. A. – 2000. – Vol. 289. – P. 189-197.
83. Musil J., Karvbnková P., Kasl J. Hard and superhard Zr-Ni-N nanocomposite films//Surf. Coat. Technol.– 2001.– Vol. 139. – P. 101-109.
84. Гончаренко И.М., Иванов Ю.Ф., Колубаева Ю.А. и др. Формирование нанокристаллических Ti-Cu-N покрытий в плазме дугового разряда низкого давления//Сб. док. Харьковской нанотехнологической ассамблеи. – 2006. – Т. 1. – С. 221-224.
85. Береснев В.М., Толоч В.Т., Погребняк А.Д., Фурсова Е.В., Чернышов Н.Н., Маликов Л.В. Микрокристаллическое покрытие Fe-Ti-C, сформированное вакуумно-дуговым методом осаждения//ВАНТ, сер. Конструкционные материалы. – 2007. – Т. 90. – С. 101-104.

86. Аксенов А.А., Заднепровский Ю.А., Куприн Ф.И., Ломино А.И., Овчаренко В.Д., Соболев О.В. Осаждение наноструктурных покрытий из двухкомпонентных потоков фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы//Сб. докл. 7 междунар. конф. Вакуумные нанотехнологии и оборудование. – 2006. – Т. 1. – С. 173-178.
87. Maritza G.J., Veprek-Heiman, Ratko R.G., Argon Al.S. et al. Non-linear finite element constitutive modeling of indentation into super- and ultrahard materials: The plastic deformation of the diamond tip and the ratio of hardness to tensile yield strength of super- and ultrahard nanocomposites//Surf. and Coat. Tech. – 2009. – Vol. 203. – P. 3385-3391.
88. Veprek S., Niederhofer A., Moto K., Bolom T. et. al. Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/a- and nc-TiSi<sub>2</sub> nanocomposites with HV = 80 to 105 GPa//Surf. & Coat. Techn. – 2000. – Vol. 133-134. – P. 152-159.
89. Karvankova P., Veprek-Heijman M.G.J., Zindulka O., Veprek S. Superhard nc-TiN/a-BN and nc-TiN/a-TiB<sub>2</sub>/a-BN coatings prepared by plasma CVD and PVD: a comparative study of their properties//Surf. & Coat. Technol. – 2003. – Vol. 163-164. – P. 149-156.
90. Малышевский В.А., Фармоковский Б.В. Разработка технологии сверхзвукового холодного газодинамического напыления наноструктурированных функциональных покрытий для водородной энергетики//Харьковская нанотехнологическая ассамблея “Вакуумные нанотехнологии и оборудование”. – 2006. – Т. 1. – С. 244-250.
91. Jilek M., Holubar P., Veprek-Heijman M.G.J., Veprek S. Towards the industrialization of superhard nanocrystalline composites for high speed and dry machining//Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 2002. – Vol. 750. – P. 393-401.
92. Jilck M., Cselle T., Holubar P., Morstein M., Veprek-Heijman M.G.J., Veprek S. Development of novel coating technology by vacuum arc with rotating cathodes for industrial production of nc-(Al<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)N/α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> superhard nanocomposite coating for dry, hard machining//Plasma Chem. Plasma Process. – 2004. – Vol. 24. – P. 493-510.
93. Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев материалов. – Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина. – 2007. – 560 с.
94. Krzanovski J.E. Phase formation and phase separation in multiphase thin hard coatings//Surf. Coat. Techn. – 2004 – Vol. 188-189. – P. 376-383.
95. Karvankova P., Männling H-D., Eggs Ch., Veprek S. Thermal stability of ZrN-Ni and CrN-Ni superhard nanocomposite coatings//Surf. & Coat. Technol. – 2001. – Vol. 146-147. – P. 280-285.
96. Männling Y-D., Patil D.S., Moto K., Jilek M., Veprek S. Thermal stability of superhard nanocomposite coatings consisting of immiscible nitrides//Surf. & Coat. Technol. – 2001. – Vol. 146-147. – P. 263-267.
97. Veprek S., Reiprich S., Li S.L. Superhard nanocrystalline composite materials: The TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> system//Appl. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 66. – P. 2640-2643.
98. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings//Surface & Coat. Technol. – 2000. – Vol. 125. – P. 322-330.
99. Martin P.J., Bendavid A., Cairney J.M., Hoffman M. Nanocomposite Ti-Si-N, Zr-Si-N, Ti-Al-Si-N, Ti-Al-V-Si-N thin film deposited by vacuum arc deposition//Surf. & Coat. Technol. – 2005. – Vol. 200, – P. 2228-2235.
100. Andrievski R.A. Nanostructured superhard films as typical nanomaterials//Surf. & Coat. Technol. – 2007. – Vol. 201. – P. 6112-6116.
101. Musil J., Daniel R., Soldan J., Zeman P. Properties of reactively sputtered W-Si-N films//Surf. & Coat. Technol. – 2006. – Vol. 200. – P. 3886-3895.
102. Shum P.W., Tam W.C., Li K.Y., Zhou Z.F., Zheng V.G. Mechanical and tribological properties of titanium-aluminium-nitride films deposited by reactive close-field unbalanced magnetron sputtering//Wear. – 2004. – Vol. 257. – P. 1030-1040.
103. Olowolaf J.O., Rau I., Unruh K.M., Swann C.P. Effect of composition on thermal stability and electrical resistivity of Ta-Si-N films//Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 365. – P. 19-21.
104. Pogrebnyak A.D., Kravchenko Yu.A., Kislitsyn S.B., Ruzimov Sh.M. et. al. TiN/Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid coatings structure features and properties resulting from combined treatment//Surf. & Coat. Technol. – 2006. – Vol. 201. – P. 2621-2632.
105. Погребняк А.Д., Кравченко Ю.А., Горлачев И.Д., Рuzимов Ш.М. и др. Особенности структуры и свойства гибридных покрытий TiN/Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных в результате комбинированной обработки//Металлофиз. и новейшие технологии. – 2006. – Т. 28, № 7. – С. 923-945.
106. Кадыржанов К., Комаров Ф., Погребняк А. и др. Ионно-лучевая и ионно-плазменная обработка материалов. – М.: МГУ, 2005. – 640 с.
107. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. Модификация свойств материалов и осаждение покрытий

- с помощью плазменных струй//УФН. – 2005. – Т. 175, № 5. – Р. 514-543.
108. Погребняк А., Василюк В., Кравченко Ю. и др. Дуплексная обработка никелевого сплава, нанесенного на подложку из стали 3// Трение и износ. – 2004. – Т. 25, Вып. 1. – С. 71-78.
  109. Погребняк А., Василюк В., Алонцева Д. и др. Структура и свойства покрытий из никелевого сплава после плавления электронным пучком//Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30, № 4. – С. 78-86.
  110. Pogrebnjak A., Ruzimov Sh., Alontseva D. et. al. Structure and properties of coatings on Ni base deposited using a plasma jet before and after electron a beam irradiation//Vacuum. – 2007. – Vol. 81. – P. 1243-1251.
  111. Верещака А.С., Верещака А.А., Дюбнер Л.Г. Высокоэффективные многослойно-композиционные покрытия с наноразмерными слоями для режущего инструмента//Резание и инструмент в технологических системах. – 2004. – вып. 69. – С. 21-36.
  112. Riberio E., Malczyk A., Carvalho S., Rebouta L. et. al. Effects of ion bombardment on properties of d. c. sputtered superhard (Ti, Si, Al)N nanocomposite coatings//Surf. and Coat. Tech. – 2002. – Vol. 151-152. – P. 515-520.
  113. Береснев В.М., Погребняк А.Д., Карват Ч., Козак М. Layered TiN/Mo coatings obtained by vacuum arc deposition//Przeklad Elektrotechnicy. – 2008. – Т. 84, № 3. – P. 207-208.
  114. Renk T.J., Provencio P.P., Prasad S.V. et. al. Materials modification using intense ion beams //Proceed. of the IEEE.– 2004. – Vol. 92, № 7. – P. 1057-1081.
  115. Bouls M., Pfender E. Materials Processing with Thermal Plasmas // MRS Bulletin. – 1996. – Vol. 21, No. 8. – P. 65-68.
  116. Musil J., Barozh P., Zeman P. Hard nanocomposite coatings. Ch. 1/Edit. R. Wei//Research Singpost Publisher, Kerala, India. – 2008. – P. 1-34.
  117. Musil J. Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering. Ch. 10/Eds. Albano Cavaleiro and Jeft Th. De Hosson. – 2006. – P. 407-463.
  118. Wang M.X., Zhang J.J., Yang J. et. al. Influence of Ar/N<sub>2</sub> flow ratio on structure and properties of nanoscale ZrN/WN multilayered coatings//Surf. and Coat. Tech. – 2007. – Vol. 201. – P. 5472-5476.
  119. Штанский Д.В., Петрик М.И., Башкова И.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шавейко А.Н., Левашов Е.А. Адгезионные, фрикционные и деформационные характеристики покрытий Ti-(Ca, Zr)-(C, N, O, H) для ортопедических и зубных имплантатов//ФТТ. – 2006. – Т. 48, № 7. – С. 1231-1238.
  120. Zeman H., Musil J., Zeman P. Physical and mechanical properties of sputtered Ta-Si-N films with a high (~40 at.%) content of Si//Vac. Sci. Tech A. – 2004.– Vol. 22. – P. 646-649.
  121. Fedorishcheva M., Sergeev V., V.P. Sergeev O. et. al. Structure and mechanical properties of intermetallic magnetron-sputtered coating based on the Ni-Al system//Bulletin of the Rus. Acad. of Scien. Phys. – 2009. – Vol. 73, No. 7. – P. 988-991.
  122. Ichijo K., Hasegawa H., Suzuki T. Microstructures of (Ti, Cr, Al, Si)N films synthesized by cathodic arc method//Surf. and Coat Tech. – 2007. – Vol. 201. – P. 5477-5480.
  123. Musil J., Šuna J. The role of energy in formation of sputtered nanocomposite films//Mater. Scien. Forum.– 2005. – Vol. 502. – P. 291-296.
  124. Lee G.R., Kim H., Chei H.S., Lee J.J. Superhard tantalum-nitride films formed by inductively coupled plasma-assisted sputtering// Surf. and Coat Tech. – 2007. – Vol. 201. – P. 5207-5210.
  125. Lee S.H., Nam K.H., Hang S.C., Lee J.J. Low temperature deposition of TiB<sub>2</sub> by inductively coupled plasma assisted CVD//Surf. and Coat Tech. – 2007. – Vol. 201. – P. 5211-5215.
  126. Гончаров А.А., Агулов А.В., Петухов В.В. Некоторые закономерности формирования структуры и свойств пленок боридонитридов переходных металлов//Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35. – № 24. – С. 35-42.
  127. Барвинок В.А. Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий. – М.: Машиностроение, 1990. – 384 с.
  128. Соболев О.В. Фазовый состав, структура и напряженное состояние вольфрамовых слоев, формируемых из ионно-плазменных потоков//Физика металлов и металловедение. – 2001. – Т. 91, № 1. – С. 63-71.
  129. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение. – 2007. – 496 с.
  130. Погребняк А.Д., Береснев В.М., Комаров Ф.Ф. и др. Многокомпонентные, нанокompозитные покрытия на основе Ti-Si-N, их структура и свойства//Физическая инженерия поверхности. – 2009. – Т. 7, № 1-2. – С.14-22.
  131. Park O.N., Park J.H., Yoon S.Y., Lee M.H., Kim K. Ho. Tribological behavior of Ti-Si-N coating layers prepared by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques//Surf. and Coat. Tech. – 2004. – Vol. 179. – P. 83-88.

132. Sobol O.V., Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M. Effect of the preparation conditions on the phase composition, structure, and mechanical characteristics of vacuum-arc Zr-Ti-Si-N coatings //The Physics of Metals and Metallography. – 2011. – Vol. 112, No. 2. – P. 118-125.
133. Dong Y., Mei F., Hu X., Li G., Gu M. Ti-Al-Si-N nanocrystalline composite films synthesized by reactive magnetron sputtering//Mater. Let. – 2005. – Vol. 59. – P. 171-174.
134. Pogrebnyak A.D., Sobol O.V., Beresnev V.M., Turbin P.V., Kirik G.V., Makhudov N.A., Il'yashenko M.V., Shpylenko A.P., Kaverin M.V., Tashetov M.Y., Pshyk A.V. Phase composition thermal stability, physical and mechanical properties of superhard on base Zr-Ti-Si-N nanocomposite coatings//Nanostructured Materials and Nanotechnology IV: Ceramic Engineering and Science Proceedings. – 2010. – Vol. 31, No. 7. – P. 127-138.
135. Veprek S., Zhang R.F., Veprek-Heijman M.G.J. et al. Invited paper at the MRS-E-2009 accepted for publication Surf. and Coat. Tech. – 2010.
136. Kiryukhantsev-Korneev F.A., Petrzhik M.I., Sheveiko A.N., Levashov E.A., Shtanskii D.V. Effect of Al, Si, and Cr on the thermal stability and high-temperature oxidation resistance of coatings based on titanium boronitride//The Phys. of Metals and Metallography. – 2007. – Vol. 104, No. 2. – P. 167-174.
137. Shtansky D.V., Levashov E.A., Sheveiko A.N., Moore J.J. Optimization of PVD Parameters for the Deposition of Ultrahard Ti-Si-B-N Coatings//J. Mater. Synth. Process. – 1999. – Vol. 7, No. 3. – P. 187-193.
138. Shansky D.V., Sheveiko A.N., Petrzhik M.I. et al. Hard tribological Ti-B-N, Ti-Cr-B-N, Ti-Si-B-N and Ti-Al-Si-B-N coatings//Surf. and Coat. Tech. – 2005. – Vol. 200. – P. 208-212.
139. Zhang R.F. Veprek S. Phase stabilities of self-organized nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites and of Ti<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> solid solutions studied by ab initio calculation and thermodynamic modeling//Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516. – P. 2264-2275.
140. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals//Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 47. – P. 558-561.
141. Mayrhofer P.H., Music D., Schneider J.M. Ab initio calculated binodal and spinodal of cubic Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N//Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 88. – P. 071922-071925.
142. Zhang R.F., Veprek S. Metastable phases and spinodal decomposition in Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N system studied by ab initio and thermodynamic modeling, a comparison with the TiN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> system//Mater. Sci. Eng. – 2007. – Vol. A448. – P. 111-119.
143. Mayrhofer P.H., Mitterer Ch., Lars Hultman L., Clemens H. Microstructural design of hard coatings//Prog. Mater. Sci. – 2006. – Vol. 51. – P. 1032-1114.
144. Sobol O.V. Study of concentration and structural ordering in nanocrystalline ion-plasma condensates of (W, Ti)C solid solution//Functional Mater. – 2007. – Vol. 14, No. 3. – P. 392-397.
145. Knotek O., Barimani A. On spinodal decomposition in magnetron-sputtered (Ti, Zr) nitride and carbide thin films//Thin Solid Films. – 1989. – Vol. 174. – P. 51-56.
146. Соболев О.В. Процесс наноструктурного упорядочения в конденсатах системы W-Ti-B//Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49, Вып. 6. – С. 1104-1110.
147. Audonis M., Leyland A., Matthews A., Kiryukhantsev-Korneev F.V. et al. The Structure and Mechanical Properties of Ti-Si-B Coatings Deposited by DC and Pulsed-DC Unbalanced Magnetron Sputtering//Plasma Processes and Polymer. – 2007. – Vol. 4. – P. S687-S692.
148. Pogrebnyak A.D., Mikhailiov A.D., N.A. Pogrebnyak N.A. et al. Evolution of vacancy defects and dislocations in surface layers of iron as a result of pulsed electron beam treatment//Phys. Lett. A. – 1998. – Vol. 241. – P. 357-364.
149. Kimura A., Murakami T., Yamada K., Suzuki T. Hot-pressed Ti-Al targets for synthesizing Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N films by the arc ion plating method//Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 382. – P. 101-105.
150. Дробышевская А.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д. Исследование механических характеристик нанокompозитных комбинированных покрытий TiCrN/Ni-Cr-Fe-Si-B//Вестник ХНУ имени В.Н. Каразина. – 2010. – Т. 887. – С. 94-99.
151. Musil J., Hruby H. Superhard nanocomposite Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N films prepared by magnetron sputtering//Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 365. – P. 104-109.

#### LITERATURA

1. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure//Acta Materialia. – 2000. – Vol. 48, No. 1. – P. 1-29.
2. Andriyevskiy R.A., Glezer A.M. Razmernyye efekty v nanokristallicheskih materialakh. II. Mekhanicheskiye i fizicheskiye svoystva//Fizika metallov i metallovedeniye. – 1999. – Т. 88, № 1. – С. 50-73.
3. Nanostructured coatings/Eds. A. De Cavaleiro, J.Th. Hosson. – New York: Springer, 2006. – 568 r.

4. Mayrhofer P.H., Mitterer Ch., Hultman L., Clemens H. Microstructural design of hard coatings//Prog. Mater. Sci. – 2006. – Vol. 51. – P. 1032-1114.
5. Beresnev V.M., Pogrebnyak A.D., Azarenkov N.A. i dr. Struktura, svoystva i polucheniye tverdykh nanokristallicheskih pokrytiy, osazhdayemykh neskol'kimi sposobami //UFM. – 2007. – T. 8, № 3. – S. 171-246.
6. Pogrebnyak A.D., Shpak A.P., Azarenkov N.A., Beresnev V.M. Struktura i svoystva tverdykh i sverkh'tverdykh nanokompozitnykh pokrytiy//UFN. – 2009. – T. 179, № 1. – S. 35-64.
7. Andriyevskiy P.A., Glezer A.M. Prochnost nanostruktur//UFN. – 2009. – T. 179, № 11. – С. 337-358.
8. Veprek S., Maritz G.J. et al. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites //Thin Solid Films.– 2005.– Vol. 476– P. 1-29.
9. Musil J. Properties of hard nanocomposite thin films, in Nanocomposite Thin Films and Coatings: Processing, Properties and Performance, Ch. 5/Eds. S. Zhang, A. Nasar. – 2007. – London: Imperial College Press. – P. 281-328.
10. Gleiter H. Nanocrystalline materials//Prog. Mater. Sci. – 1989. – Vol. 33. – P. 223-315.
11. New Nanotechniques (eds. A. Malik, R. Rawat) Nova science Publisher, USA, 2009. Ch. 2. Pogrebnyak A.D., Shpak A.P., Beresnev V.M. Structure and Properties Protective Coatings. – P. 26-114.
12. Ovchinnikov S.V., Korotaev A.D., Pinzhin Yu.P., Tyumentsev A.N., Moshkov V.Yu., Borisov D.P., Savostikov V.M. Thermal Stability of Nanostructured Superhard Coatings on the Basis of TiN//9 Inter. Conference on Modification on Materials with Particles Beams and Plasma Flows. Eds. N. Koval, A. Ryabchikov, Tomsk, Russia.– 2008. – P. 472-478.
13. Karlson L., Horling A., Johanson M. Hultman L., Romanath G. The influence of thermal annealing on residual stresses and mechanical properties of arc-evaporated  $TiC_xN_{1-x}$  ( $x=0, 0.15$  and  $0.45$ ) thin films//Acta Materialia.– 2002.– Vol. 50. – P. 5103-5114.
14. Mitterer C., Mayrhofer R.N., Musil J. Thermal stability of PVD hard coatings//Vacuum. – 2005. – Vol. 71. – P. 279-284.
15. Korotayev A., Tyumentsev A., Sukhovarov V. Dispersnoye uprochneniye tverdykh tugoplavkikh metallov: Novosibirsk, Nauka. – 1989. – 211 s.
16. Korotayev A.D., Borisov D.P., Meshkov V.Yu., Ovchinnikov S.V. i dr. Nanokompozitnyye i nanostrukturnyye sverkh'tverdyye pokrytiya sistemy Ti-Si-B-N//Izv. Vuzov. Fizika. – 2007. – T. 50, № 10. – S. 13-23.
17. Mayrhofer P.H., Kunc F., Musil J., Mitterer C. A comparative study on reactive and non-reactive unbalanced magnetron sputter deposition of TiN coatings//Thin Solid Films– 2002. – Vol. 415. –P. 151-159.
18. Horling A., Hultman L., Oden M., Sjolen J., Karlsson L. Mechanical properties and machining performance of  $Ti_{1-x}Al_xN$ -coated cutting tools//Surf. and Coat. Tech. – 2005. –Vol. 191. – P. 384-392.
19. Tien Ch. K., Duh J.-G., Lee J.-W. Oxidation behavior of sputtered CrN/AlN multilayer coatings during heat treatment//Surf. and Coat. Tech. – 2007. – Vol. 201. – P. 5138-5142.
20. Kawate M., Hashimoto A.K., Suzuki T. Oxidation resistance of  $Cr_{1-x}Al_xN$  and  $Ti_{1-x}Al_xN$  films//Surf. and Coat. Tech. – 2003. – Vol. 165. – P. 163-167.
21. Barshilia H.C., Rajam K.S. Structure and properties of reactive DC magnetron sputtered TiN/NbN hard superlattices//Surf. and Coat. Tech. – 2004. –Vol. 183. – P. 174-183.
22. Ljungcrantz H., Hultman L., Sundgren J., Karlsson L. Ion induced stress generation in arc-evaporated TiN films//Appl. Phys. – 1995. – Vol. 78. – P. 832-838.
23. Park L.-W., Kang D.S., Moore J.J., Kwon S.C. Microstructures, mechanical properties, and tribological behaviors of Cr-Al-N, Cr-Si-N, and Cr-Al-Si-N coatings by a hybrid coating system//Surf. and Coat. Tech. – 2007. –Vol. 201. – P. 5223-5227.
24. Park I.W., Choi S.R., Lee M.-H., Kim K.H. Effects of Si addition on the microstructural evolution and hardness of Ti-Al-Si-N films prepared by the hybrid system of arc-ion plating and sputtering techniques//J. Vac. Sci. Tech. A. – 2003. – Vol. 21. – P. 895-899.
25. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. 2-nd edition. – Minnesota: Perkin-Elmer Corp., 1992. – 259 p.
26. Kim S.H., Kim J.K., Kim K.H. Influence of deposition conditions on the microstructure and mechanical properties of Ti-Si-N films by DC reactive magnetron sputtering//Thin Solid Films. – 2002. – Vol. 420-421. – P. 360-365.
27. Sobol O.V. Thermal factor effect on phase formation, structure, substructure features, and stress state in ion-plasma nanocrystalline condensates of quasibinary carbide WS-TiC// Functional Materials. – 2007. – Vol. 14, No 4. – P. 436-445.
28. Lasalmonie A., Strudel J.I. Influence of grain size on the mechanical behaviour of some high strength materials//J. Mater. Sci. – 1986. – Vol. 21. – P. 1837-1852.



29. Veprek S., Reprich S. A concept for the design of novel superhard coatings//Thin Solid Films. – 1995. – Vol. 268. – P. 64-71.
30. Kim K.H., Choi S.-R. Yoon S.Y. Superhard Ti-Si-N coatings by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques//Surf. Coat. Tech. – 2002. – Vol. 161. – P. 243-248.
31. Takadom J., Houmid-Bennani H., Mairey D. The wear characteristics of silicon nitride//Eur. Ceramic Soc. – 1998. – Vol. 18. – P. 538-556.
32. Xu J., Kato K. Formation of tribochemical layer of ceramics sliding in water and its role for low friction//Wear.– 2000.– Vol. 245.– P. 61-75.
33. Wilson S., Alpas A.T. Tribolayer formation during sliding wear of TiN coatings//Wear. – 2000. – Vol. 245. – P. 223-229.
34. Pogrebnyak A.D., Sobol O.V., Beresnev V.M., Turbin P.V. et al. Features of the Structural State and Mechanical Properties of ZrN and Zr (Ti)-Si-N Coatings Obtained by Ion-Plasma Deposition//Techn. Phys. Let. – 2009. –Vol. 35, No. 10. – P. 925-928.
35. Beresnev V.M., Sobol O.V., Pogrebnyak A.D. i dr. Termicheskaya stoykost fazovogo sostava, struktury i napryazhennogo sostoyaniya ionno-plazmennyykh kondensatov sistemy Zr-Ti-Si-N //ZhTF. – 2010. – T. 80, № 6. – S. 117-120.
36. Sergeyev V., Fedorishcheva M., Voronov A., Sergeyev O., Yanovskiy V., Psakhye S. Tribomekha-nicheskiye svoystva i struktura nanokompozitnykh pokrytiy  $Ti_{1-x}Al_xN$ //Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. – 2006. – T. 309. – № 2 – S. 149-152.
37. Bobzina K., Bagcivan N., Immich P., Bolz S. et. al. Mechanical properties and oxidation behaviour of (Al, Cr)N and (Al, Cr, Si)N coatings for cutting tools deposited by HPPMS//Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 517. – P. 1251-1256.
38. Reihard C., Ehasarian A.P., Hovsepian P.Eh. CrN/NbN superlattice structured coatings with enhanced corrosion resistance achieved by high power impulse magnetron sputtering interface pretreatment//Thin Solid Films. – 2007. – Vol. 515. – P. 3685-3692.
39. Ehasarian A., New R., Munz W-D., Hultman L., Helmersoon U., Kouznetsov V. Influence of high power densities on the composition of pulsed magnetron plasmas//Vacuum.– 2002. – Vol. 65. – P. 147-154.
40. Olaya J.J., Wei G., Rodil S.E., Muhl S., Bhusman B. Influence of the ion-atom flux ratio on the mechanical properties of chromium nitride thin films//Vacuum.– 2007.– Vol. 81. – P. 610-618.
41. Olaya J.J., Rodil S.E., Muhl S., Sancher E. Comparative study of chromium nitride coatings deposited by unbalanced and balanced magnetron sputtering//Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 474. – P. 119-126.
42. Chang Y.Y., Yung W-Da Corrosion behavior of CrN coatings enhanced by niobium ion implantation//Surf. and Coat. Tech. – 2004. – Vol. 188-189. – P. 478-483.
43. Hones P. Consiglio R., Randall N. et al. Mechanical properties of hard chromium tungsten nitride coatings//Surf. and Coat. Tech. – 2000. – Vol. 125. – P. 179-184.
44. Purushotham K.P., Ward Liam P., Brack N., Pigram P.J. et al. Wear behaviour of CrN coatings MEVVA ion implanted with Zr//Wear. – 2004. – Vol. 257. – P. 901-908.
45. Ichimura H., Audo I. Mechanical properties of arc-evaporated CrN coatings: Part I. nanoindentation hardness and elastic modulus//Surf. and Coat. Tech. – 2001. – Vol. 145. – P. 88-93.
46. Veprek S., Veprek-Heijmam M.G.J., Karvan-kova P., Prochazka J. Thin Solid Films.– 2005. – Vol. 476. – P. 1-25. Nanostructured Coating/ Eds. A. Gavaleiro, J.T. De Hosson. – Springer-Verlag, Berlin, 2006.
47. Bunshan R.F. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Noeys Publications. – Park Ridge, 1994. – 1078 p.
48. Azarenkov N.A., Beresnev V.M., Pogrebnyak A.D. i dr. Nanomaterialy, nanotekhnologii, nanopokrytiya: uchebnoye posobiye. – KhNU, Kharkov. – 2009. – 209 s.
49. Musil J. Physical and Mechanical Properties Hard Nanocomposite Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering, Ch. 10. Nanostructured Coatings/Eds. A. Cavaleiro and J.Th.M. De Hosson. – Springer: New-York, 2006.
50. Palatnik L.S., Fuks M.Ya., Kosevich V.M. Mekhanizm obrazovaniya i substruktura kondensirovannykh plenok. – M.: Nauka. – 1972. – 320 s.
51. Sobol O.V. Kontsentratsionno-strukturnoye uporyadocheniye v nanokristallicheskikh ionno-plazmennyykh kondensatakh (W, TiC) tverdogo rastvora//Fizicheskaya inzheneriya poverkhnosti. – 2007. – T 5, № 1-2. – S. 69-74.
52. Uglov V.V., Anischik V.M., Khodusevich V.V., Prihodko Zh.I. et al. Structural characterization and mechanical properties of Ti-Zr-N coatings, deposited by vacuum arc//Surf. and Coat. Tech. – 2004. – Vol. 180-181. – P. 519-525.
53. Uglov V.V., Anischik V.M., Zlotski S.V. Structural and mechanical stability upon annealing of arc-deposited Ti-Zr-N coatings//Surf. and Coat. Tech. – 2008. – Vol. 202. – P. 2394-2398.
54. Korotayev A., Tyumentsev A., Pinzhin I., Ovchinnikov S. Strukturno-fazovoye sostoyaniye

- nanokristallicheskih pokrytiy nitridov metallov//FKhOM. – 2006. – № 6. – S. 32-40.
55. Pogrebnyak A.D., Drobyshevskaya A.A., Beresnev V.M., Kylyshkanov M.K., Kirik G.V., Dub S.N., Komarov F.F., Shipilenko A.P., Telesheva Yu.Zh. Mikro- i nanokompozitnyye zashchitnyye pokrytiya TiAlN/Ni-Cr-Fe-Si-B, ikh struktura i svoystva//ZhTF. – 2011. – T. 81, Vyp. 7. – S. 124-131.
  56. Pogrebnyak A.D., Danilenok M.M., Drobyshevskaya A.A., Beresnev V.M. i dr. Issledovaniye struktury i fiziko-mekhanicheskikh svoystv nanokompozitnykh kombinirovannykh pokrytiy na osnove TiCrN/Ni-Cr-Fe-Si-B//Izvestiya vuzov. Fizika. – 2009. – T. 52, № 12. – S. 61-68.
  57. Beresnev V.M., Rogrebnyak A.D., Turbin P.V., Kirik G.V., Kylyshkanov M.K., Shvets O.N., Gritssenko V.I., Shipilenko A.P. Tribotechnical and mechanical properties of Ti-Al-N nanocomposite coatings deposited by ion-plasma method//J. of Friction and Wear. – 2010. – Vol. 31, No. 5. – P. 349-355.
  58. Sobol O.V., Grigorjev O.N., Kunitsky Yu.A., Dub S.N., Podtelezchnikov A.A., Stetsenko A.N. Peculiarities of structure state and mechanical characteristics in ion-plasma condensates of quasibinary system borides  $W_2B_2$ -TiB<sub>2</sub>//Science of Sintering. – 2006. – Vol. 38. – P. 63-72.
  59. Musil J., Baroch P. Plasma Drift in Dual Magnetron Discharge//IEEE Trans. on plasma science. – 2005. – Vol. 33. – P. 338.
  60. Andreyev A.A., Sablev V.P., Shulayev V.M., Grigoryev S.N. Vakuumno-dugovyye ustroystva i pokrytiya. Kharkov: NNTs “KhFTI”, 2005. – 236 c.
  61. Andriyevskiy P.A. Sintez i svoystva plenok faz vnedreniya//Uspekhi khimii. – 1997. – T. 66. – C. 57-71.
  62. Beresnev V.M., Pogrebnyak A.D., Azarenkov N.A. i dr. Nanokristallicheskiye i nanokompozitnyye pokrytiya: struktura i svoystva//FIP. – 2007. – T. 5, № 1-2. – S. 4-27.
  63. Zhang J.J., Wang M.X., Yang J., Liu Q.X., Li D.J. Enhancing mechanical and tribological performance of multilayered CrN/ZrN coatings//Surf. and Coat Tech. – 2007. – Vol. 201. – P. 5186-5189.
  64. Levashov Ye.A., Shtanskiy D.V. Mnogofunktionalnyye nanostrukturirovannyye plenki//Uspekhi khimii. – 2007. – T. 76, № 5. – S. 502-509.
  65. Azarenkov N.A., Sobol O.V., Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M. Inzheneriya vakuumno-plazmennyykh pokrytiy, Kh.: KhNU im. V.N. Karazina, 2011. – 344 s.
  66. Musil J., Kadlec S. Reactive sputtering of TiN films at large substrate to target distances//Vacuum. – 1990. – Vol. 40. – P. 435-444.
  67. Musil J. Proceedings of First Meeting on Ion Engineering Society Japan, IESJ 92 Tokyo. – 1992. – P. 295-304.
  68. Beresnev V.M., Tolok V.T., Shvets O.M., Fursova Ye.V., Chernishov N.N., Malikov L.V. Mikronanosloynnyye pokrytiya, sformirovannyye metodom vakuumno-dugovogo osazhdeniya s ispolzovaniyem VCh-razryada//FIP. – 2006. – T. 4, № 1-2. – S. 93-97.
  69. Gautier C., Magnet J. Study of the growth mechanism of chromium nitride films deposited by vacuum ARC evaporation//Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 295. – P. 43-52.
  70. Shulayev V.M., Andreyev A.A. Vysokotverdyye nanostrukturnyye Mo-N pokrytiya//Vestnik Kharkovskogo natsionalnogo avtomobilnodorozhnogo universiteta. – 2006. – Vyp. 33. – S. 57-59.
  71. Kunchenko Yu.V., Kunchenko V.V., Kartmazov G.N., Neklyudov I.M. O formirovanii mikronanosloynnykh pokrytiy metodom vakuumno-dugovogo osazhdeniya//Fizicheskaya inzheneriya poverkhnosti. – 2004. – T. 2, № 1. – S. 102-108.
  72. Belyanin A.F., Samoylovich M.I., Zhitkovskiy V.D., Kameneva A.L. Udarnostoykiye zashchitnyye plenochnyye pokrytiya na osnove AlN v elektronnoy tekhnike//Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature. – 2005. – № 5. – C. 35-44.
  73. Belyanin A.F., Krivchenko V.A., Lopayev D.V., Pavlushkin S.N. i dr. Nanostrukturirovannyye plenki ZnO dlya ustroystv mikroelektroniki i optiki//Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature. – 2006. – № 6. – S. 48-54.
  74. Andriyevskiy R.A. Nanomaterialy na osnove tugoplavkikh karbidov, nitridov i boridov//Uspekhi khimii. – 2005. – T. 74, № 12. – S. 1061-1072.
  75. Kunchenko Yu.V., Kunchenko V.V., Kartmazov G.N., Neklyudov I.M., Andreyev A.A. Sloistyye Ti-Cr-N pokrytiya, poluchayemyye metodom vakuumno-dugovogo osazhdeniya//VANT, Ser. Fizika radiatsionnykh povrezhdeniy i radiatsionnoye materialovedeniye. – 2007. – № 2 (90). – S. 203-214.
  76. Beresnev V.M., Pogrebnyak A.D., Shvets O.M. i dr. Formirovaniye mnogoslounnykh pokrytiy TiN/Mo vakuumno-dugovym metodom s ispolzovaniyem VCh razryada//Vestnik KhNU im. V.N. Karazina, seriya Yadra, chastinki, polya. – 2007. – № 777, vyp. 2(34). – S. 93-96.
  77. Beresnev V.M., Pogrebnyak A.D., Malikov L.V. Struktura i tribotekhnicheskkiye svoystva slois-

- tykh TiN-BrAZh9-4 pokrytiy, poluchennykh iz potokov metallicheskoj plazmy//Treniye i iznos. – 2008. – T. 29, № 1. – S. 46-50.
78. Noskova N.I., Mulyukov A.R. Submikrokrystallicheskiye i nanokrystallicheskiye metally i splavy. – UrO RAN Yekaterinburg. – 2003. – 278 s.
  79. Valiyev R.Z., Aleksandrov I.V. Nanostrukturnyye materialy, poluchennyye intensivnoy plas-ticheskoj deformatsiyey. – Logos, Moskva. – 2000. – 272 s.
  80. Glezer A.M. Amorfnyye i nanokrystallicheskiye struktury: skhodstva, razlichiya, vzaimnyye perekhody // Ros. khim. zhurn. – 2002. – T. XLVI, № 5. – S. 57-63..
  81. Pozdnyakov V.A. Mekhanizmy plasticheskoy deformatsii i anomalii zavisimosti Khollo-Petcha metallicheskih nanokrystallicheskih materialov//FMM. – 2003. – T. 96, № 1. – S. 114-128.
  82. Zeman P., Mitterer C., Mayrhofer P.H., Čerstvý R., Musil J. Structure and properties of hard and superhard Zr-Cu-N nanocomposite coatings//Mater. Sci. Eng. A.–2000. – Vol. 289. – P. 189-197.
  83. Musil J., Karvbnkovb P., Kasl J. Hard and superhard Zr-Ni-N nanocomposite films//Surf. Coat. Technol.–2001.– Vol. 139. – P. 101-109.
  84. Goncharenko I.M., Ivanov Yu.F., Kolubaye-va Yu.A. i dr. Formirovaniye nanokrystallicheskih Ti-Cu-N pokrytiy v plazme dugovogo razryada nizkogo davleniya//V kn. Vakuumnyye nanotekhnologii i oborudovaniye. Sb. dok. Kharkovskoy nanotekhnologicheskoy assamblei. – 2006. – T. 1. – S. 221-224.
  85. Beresnev V.M., Tolok V.T., Pogrebnyak A.D., Fursova Ye.V., Chernyshchov N.N., Malikov L.V. Mikrokrystallicheskoje pokrytiye Fe-Ti-C, sformirovannoye vakuumno-dugovym metodom osazhdeniya//VANT, ser. Konstruktsionnyye materialy. – 2007. – T. 90. – S. 101-104.
  86. Aksenov A.A., Zadneprovskiy Yu.A., Kuprin F.I., Lomino A.I., Ovcharenko V.D., Sobol O.V. Osazhdeniye nanostrukturnykh pokrytiy iz dvukhkomponentnykh potokov filtrovanoy vakuumno-dugovoy plazmy//Sb. dokl. 7<sup>th</sup> mezhdunar. konf. Vakuumnyye nanotekhnologii i oborudovaniye. – 2006. – T. 1. – S. 173-178.
  87. Maritz G.J., Veprek-Heiman, Ratko R.G., Argon A.I.S. et al. Non-linear finite element constitutive modeling of indentation into super- and ultrahard materials: The plastic deformation of the diamond tip and the ratio of hardness to tensile yield strength of super- and ultrahard nanocomposites//Surf. and Coat. Tech. – 2009. – Vol. 203. – P. 3385-3391.
  88. Veprek S., Niederhofer A., Moto K., Bolom T. et. al. Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/a- and nc-TiSi<sub>2</sub> nanocomposites with HV = 80 to 105 GPa//Surf. & Coat. Techn. – 2000. – Vol. 133-134. – P. 152-159.
  89. Karvankova P., Veprek-Heijman M.G.J., Zindulka O., Veprek S. Superhard nc-TiN/a-BN and nc-TiN/a-TiB<sub>x</sub>/a-BN coatings prepared by plasma CVD and PVD: a comparative study of their properties//Surf. & Coat. Technol. – 2003. – Vol. 163-164. – P. 149-156.
  90. Malyshevskiy V.A., Farmokovskiy B.V. Razrabotka tekhnologii sverkhzvukovogo kholodnogo gazodinamicheskogo napyleniya nanostrukturirovannykh funktsionalnykh pokrytiy dlya vodorodnoy energetiki//Kharkovskaya nanotekhnologicheskaya assambleya “Vakuumnyye nanotekhnologii i oborudovaniye”. – 2006. – T. 1. – S. 244-250.
  91. Jilek M., Holubar P., Veprek-Heijman M.G.J., Veprek S. Tonrard the industrialization of superhard nanocrystalline composites for high speed and dry machining//Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 2002. – Vol. 750. – P. 393-401.
  92. Jilck M., Cselle T., Holubar P., Morstein M., Veprek-Heijman M.G.J., Veprek S. Development of novel coating technology by vacuum arc with rotating cathodes for industrial production of nc-(Al<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)N/?-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> superhard nanocomposite coating for dry, hard machining//Plasma Chem. Plasma Process. – 2004. – Vol. 24. – P. 493-510.
  93. Azarenkov N.A., Beresnev V.M., Pogrebnyak A.D. Struktura i svoystva zashchitnykh pokrytiy i modifitsirovannykh sloyev materialov. – Kharkov: KhNU imeni V.N. Karazina. – 2007. – 560 s.
  94. Krzanovski J.E. Phase formation and phase separation in multiphase thin hard coatings//Surf. Coat. Techn. – 2004 – Vol. 188-189. – P. 376-383.
  95. Karvankova P., Männling H-D., Eggs Ch., Veprek S. Thermal stability of ZrN-Ni and CrN-Ni superhard nanocomposite coatings//Surf. & Coat. Technol. – 2001. – Vol. 146-147. – P. 280-285.
  96. Männling Y-D., Patil D.S., Moto K., Jilek M., Veprek S. Thermal stability of superhard nanocomposite coatings consisting of immiscible nitrides//Surf. & Coat. Technol. – 2001. – Vol. 146-147. – P. 263-267.
  97. Veprek S., Reiprich S., Li S.L. Superhard nanocrystalline composite materials: The TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

- system//Appl. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 66. – P. 2640-2643.
98. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings//Surface & Coat. Technol. – 2000. – Vol. 125. – P. 322-330.
  99. Martin P.J., Bendavid A., Cairney J.M., Hofman M. Nanocomposite Ti-Si-N, Zr-Si-N, Ti-Al-Si-N, Ti-Al-V-Si-N thin film deposited by vacuum arc deposition//Surf. & Coat. Technol. – 2005. – Vol. 200, – P. 2228-2235.
  100. Andrievski R.A. Nanostructured superhard films as typical nanomaterials//Surf. & Coat. Technol. – 2007. – Vol. 201. – P. 6112-6116.
  101. Musil J., Daniel R., Soldan J., Zeman P. Properties of reactively sputtered W-Si-N films//Surf. & Coat. Technol. – 2006. – Vol. 200. – P. 3886-3895.
  102. Shum P.W., Tam W.C., Li K.Y., Zhou Z.F., Zheng V.G. Mechanical and tribological properties of titanium-aluminium-nitride films deposited by reactive close-field unbalanced magnetron sputtering//Wear.– 2004. – Vol. 257. – P. 1030-1040.
  103. Olowolaf J.O., Rau I., Unruh K.M., Swann C.P. Effect of composition on thermal stability and electrical resistivity of Ta-Si-N films//Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 365. – P. 19-21.
  104. Pogrebnjak A.D., Kravchenko Yu.A., Kislitsyn S.B., Ruzimov Sh.M. et al. TiN/Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid coatings structure features and properties resulting from combined treatment//Surf. & Coat. Technol. – 2006. – Vol. 201. – P. 2621-2632.
  105. Pogrebnjak A.D., Kravchenko Yu.A., Gorlachev I.D., Ruzimov Sh.M. i dr. Osobnosti struktury i svoystva gibridnykh pokrytiy TiN/Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, poluchennykh v rezultate kombinirovannoy obrabotki//Metallofiz. i noveyshiye tekhnologii. – 2006. – T. 28, № 7. – S. 923-945.
  106. Kadyrzhanov K.K., Komarov F.F., Pogrebnjak A.D. i dr. Ionno-luchevaya i ionno-plazmennaya obrabotka materialov. – M.: MGU, 2005. – 640 s.
  107. Pogrebnjak A.D., Tyurin Yu.N. Modifikatsiya svoystv materialov i osazhdeniye pokrytiy s pomoshchyu plazmennyykh struy//UFN. – 2005. – T. 175, № 5. – R. 514-543.
  108. Pogrebnjak A.D., Vasilyuk V.V., Kravchenko Yu.N. i dr. Dupleksnaya obrabotka nikelovogo splava, nanesennogo na podlozhku iz stali 3//Treniye i iznos. – 2004. – T. 25, Vyp. 1. – S. 71-78.
  109. Pogrebnjak A.D., Vasilyuk V.V., Alontseva D.L. i dr. Struktura i svoystva pokrytiy iz nikelovogo splava posle plavlениya elektronnyim puchkom //Pisma v ZhTF. – 2004. – T. 30, № 4. – S. 78-86.
  110. Pogrebnjak A.D., Ruzimov Sh., Alontseva D.L. et al. Structure and properties of coatings on Ni base deposited using a plasma jet before and after electron a beam irradiation//Vacuum. – 2007. – Vol. 81. – P. 1243-1251.
  111. Vereshchaka A.S., Vereshchaka A.A., Dyubner L.G. Vysokoeffektivnyye mnogoslono-kompozitsionnyye pokrytiya s nanorazmernymi sloyami dlya rezhushchego instrumenta//Rezaniye i instrument v tekhnologicheskikh sistemakh. – 2004. – Vyp. 69. – S. 21-36.
  112. Riberio E., Malczyk A., Carvalho S., Rebouta L. et al. Effects of ion bombardment on properties of d. c. sputtered superhard (Ti, Si, Al)N nanocomposite coatings//Surf. and Coat. Tech. – 2002. – Vol. 151-152. – P. 515-520.
  113. Beresnev V.M., Pogrebnjak A.D., Karvat Ch., Kozak M. Layered TiN/Mo coatings obtained by vacuum arc deposition//Przeklad Elektrotechnicy. – 2008. – T. 84, № 3. – R. 207-208.
  114. Renk T.J., Provencio P.P., Prasad S.V. et al. Materials modification using intense ion beams //Proceed. of the IEEE. – 2004. – Vol. 92, No. 7. – P. 1057-1081.
  115. Bouls M., Pfender E. Materials Processing with Thermal Plasmas//MRS Bulletin. – 1996. – Vol. 21, No. 8. – R. 65-68.
  116. Musil J., Barozh P., Zeman P. Hard nanocomposite coatings. – Ch. 1 in books “Plasma Surfaces Engineering and its Practical Applications”/Edit. R. Wei. – Research Singpost Publisher, Kerala, India. – 2008. – P. 1-34.
  117. Musil J. Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering. – Ch. 10 in book “Nanostructured Coatings”/Eds. Albano Cavaleiro and Jeft Th. De Hosson. – 2006. – P. 407-463.
  118. Wang M.X., Zhang J.J., Yang J. et al. Influence of Ar/N<sub>2</sub> flow ratio on structure and properties of nanoscale ZrN/WN multilayered coatings//Surf. and Coat. Tech. – 2007. – Vol. 201. – P. 5472-5476.
  119. Shtanskiy D.V., Petrik M.I., Bashkova I.A., Kiryukhantsev-Korneyev F.V., Shaveyko A.N., Levashov Ye.A. Adgezionnyye, friktsionnyye i deformatsionnyye kharakteristiki pokrytiy Ti-(Ca, Zr)-(C, N, O, H) dlya ortopedicheskikh i zubnykh implantatov//FTT. – 2006. – T. 48, № 7. – S. 1231-1238.
  120. Zeman H., Musil J., Zeman P. Physical and mechanical properties of sputtered Ta-Si-N films with a high (~40 at%) content of Si//Vac. Sci. Tech A. – 2004. – Vol.22. – P. 646-649.
  121. Fedorishcheva M.V., Sergeev V.P., V.P. Sergeev O.V. et al. Structure and mechanical properties of intermetallic magnetron-sputtered coating based on the Ni-Al system//Bulletin of the

- Russian Academy of Sciences: Physics. – 2009. – Vol. 73, No. 7. – R. 988-991.
122. Ichijo K., Hasegawa H., Suzuki T. Microstructures of (Ti, Cr, Al, Si)N films synthesized by cathodic arc method//Surf. and Coat Tech. – 2007. – Vol. 201. – R. 5477-5480.
  123. Musil J., Šuna J. The role of energy in formation of sputtered nanocomposite films//Mater. Scien. Forum.– 2005. – Vol. 502. – P. 291-296.
  124. Lee G.R., Kim H., Chei H.S., Lee J.J. Superhard tantalum-nitride films formed by inductively coupled plasma-assisted sputtering//Surf. and Coat Tech. – 2007. – Vol. 201. – P. 5207-5210.
  125. Lee S.H., Nam K.H., Hang S.C., Lee J.J. Low temperature deposition of TiB<sub>2</sub> by inductively coupled plasma assisted CVD//Surf. and Coat Tech. – 2007. – Vol. 201. – P. 5211-5215.
  126. Goncharov A.A., Agulov A.V., Petukhov V.V. Nekotoroye zakonmernosti formirovaniya cstruktur i svoystv plenok boridonitridov perekhodnykh metallov//Pisma v ZhTF. – 2009. – T. 35. – № 24. – C. 35-42.
  127. Barvinok V.A. Upravleniye napryazhennym sostoyaniyem i svoystva plazmennyykh pokrytiy. – M.: Mashinostroyeniye, 1990. – 384 s.
  128. Sobol O.V. Fazovyy sostav, struktura i napryazhennoye sostoyaniye volframovykh sloev, formiruyemykh iz ionno-plazmennyykh potokov//Fizika metallov i metallovedeniye. – 2001. – T. 91, № 1. – S. 63-71.
  129. Golovin Yu.I. Vvedeniye v nanotekhniku. – M.: Mashinostroyeniye. – 2007. – 496 s.
  130. Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M., Komarov F.F. i dr. Mnogokomponentnyye, nanokompozitnyye pokrytiya na osnove Ti-Si-N, ikh struktura i svoystva//Fizicheskaya inzheneriya po-verkhnosti. – 2009. – T. 7, № 1-2. – S.14-22.
  131. Park O.N., Park J.H., Yoon S.Y., Lee M.H., Kim K. Ho. Tribological behavior of Ti-Si-N coating layers prepared by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques//Surf. and Coat. Tech. – 2004. – Vol. 179. – P. 83-88.
  132. Sobol O.V., Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M. Effect of the preparation conditions on the phase composition, structure, and mechanical characteristics of vacuum-arc Zr-Ti-Si-N coatings //The Physics of Metals and Metallography. – 2011. – Vol. 112, No. 2. – R. 118-125.
  133. Dong Y., Mei F., Hu X., Li G., Gu M. Ti-Al-Si-N nanocrystalline composite films synthesized by reactive magnetron sputtering//Mater. Let. – 2005. – Vol. 59. – P. 171-174.
  134. Rogrebnyak A.D., Sobol O.V., Beresnev V.M., Turbin P.V., Kirik G.V., Makhudov N.A., Il'yashenko M.V., Shpylenko A.P., Kaverin M.V., Tashetov M.Y., Pshyk A.V. Phase composition thermal stability, physical and mechanical properties of superhard on base Zr-Ti-Si-N nanocomposite coatings//Nanostructured Materials and Nanotechnology IV: Ceramic Engineering and Science Proceedings. – 2010. – Vol. 31, No. 7. – P. 127-138.
  135. Veprek S., Zhang R.F., Veprek-Heijman M.G.J. et. al. Invited paper at the MRS-E-2009 accepted for publication Surf. and Coat. Tech. – 2010.
  136. Kiryukhantsev-Korneev F.A., Petrzhik M.I., Sheveiko A.N., Levashov E.A., Shtanskii D.V. Effect of Al, Si, and Cr on the thermal stability and high-temperature oxidation resistance of coatings based on titanium boronitride//The Phys. of Metals and Metallography. – 2007. – Vol. 104, No. 2. – P. 167-174.
  137. Shtansky D.V., Levashov E.A., Sheveiko A.N., Moore J.J. Optimization of PVD Parameters for the Deposition of Ultrahard Ti-Si-B-N Coatings//J. Mater. Synth. Process. – 1999. – Vol. 7, No. 3. – P. 187-193.
  138. Shansky D.V., Sheveiko A.N., Petrzhik M.I. et. al. Hard tribological Ti-B-N, Ti-Cr-B-N, Ti-Si-B-N and Ti-Al-Si-B-N coatings//Surf. and Coat. Tech. – 2005. – Vol. 200. – P. 208-212.
  139. Zhang R.F. Veprek S. Phase stabilities of self-organized nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites and of Ti<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> solid solutions studied by ab initio calculation and thermodynamic modeling//Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516. – P. 2264-2275.
  140. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals//Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 47. – P. 558-561.
  141. Mayrhofer P.H., Music D., Schneider J.M. Ab initio calculated binodal and spinodal of cubic Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N//Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 88. – P. 071922-071925.
  142. Zhang R.F., Veprek S. Metastable phases and spinodal decomposition in Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N system studied by ab initio and thermodynamic modeling, a comparison with the TiN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> system//Mater. Sci. Eng. – 2007. – Vol. A448. – P. 111-119.
  143. Mayrhofer P.H., Mitterer Ch., Lars Hultman L., Clemens H. Microstructural design of hard coatings//Prog. Mater. Sci. – 2006. – Vol. 51. – P. 1032-1114.
  144. Sobol O.V. Study of concentration and structural ordering in nanocrystalline ion-plasma condensates of (W, Ti)C solid solution//Functional Mater. – 2007. – Vol. 14, No. 3. – P. 392-397.
  145. Knotek O., Barimani A. On spinodal decomposition in magnetron-sputtered (Ti, Zr) nitride and carbide thin films//Thin Solid Films. – 1989. – Vol. 174. – P. 51-56.

146. Sobol O.V. Protsess nanostrukturnogo uporyadocheniya v kondensatakh sistemy W-Ti-B// Fizika tverdogo tela. – 2007. – Т. 49, Вып. 6. – S. 1104-1110.
147. Audonis M., Leyland A., Matthews A., Kiryukhantsev-Korneev F.V. et al. The Structure and Mechanical Properties of Ti-Si-B Coatings Deposited by DC and Pulsed-DC Unbalanced Magnetron Sputtering//Plasma Processes and Polymer. – 2007. – Vol. 4. – P. S687-S692.
148. Pogrebnyak A.D., Mikhailiov A.D., N.A. Pogrebnyak N.A. et al. Evolution of vacancy defects and dislocations in surface layers of iron as a result of pulsed electron beam treatment// Phys. Lett. A.– 1998. – Vol. 241. – P. 357-364.
149. Kimura A., Murakami T., Yamada K., Suzuki T. Hotpressed Ti-Al targets for synthesizing  $Ti_{1-x}Al_xN$  films by the arc ion plating method //Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 382. – P. 101-105.
150. Drobyshevskaya A.A., Beresnev V.M., Pogrebnyak A.D. Issledovaniye mekhanicheskikh kharakteristik nanokompozitnykh kombinirovannykh pokrytiy TiCrN/Ni-Cr-Fe-Si-B//Vestnik KhNU imeni V.N. Karazina. – 2010. – Т. 887. – S. 94-99.
151. Musil J., Hruby H. Superhard nanocomposite  $Ti_{1-x}Al_xN$  films prepared by magnetron sputtering//Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 365. – P. 104-109.