

УДК 539.534.9

**О. В. Бондар\***, **Б. А. Постольный** (г. Сумы)

**В. М. Береснев** (г. Харьков)

**Г. Абадиас, П. Чартье** (Poitiers, Futuroscope, France)

**О. В. Соболев** (г. Харьков)

**Д. А. Колесников** (Белгород, Россия)

**Ф. Ф. Комаров** (г. Минск, Беларусь)

**М. О. Лисовенко** (г. Сумы)

**А. А. Андреев** (г. Харьков)

\*oleksandr.bondar@gmail.com

### **Состав, структура и триботехнические свойства вакуумно-дуговых однослойных TiN, MoN и многослойных TiN/MoN покрытий**

*Представлены результаты комплексных исследований наноструктурных покрытий из TiN и MoN, а также многослойных покрытий, состоящих из чередующихся слоев TiN/MoN. Покрытия были получены при помощи перспективного современного метода катодного дугового испарения (метод Vacuim-arc). Проведено сравнение элементного и фазового состава покрытий, их триботехнических и физико-механических свойств: коэффициента трения, износа, адгезии, твердости, модуля упругости. Рассмотрены механизмы разрушения покрытий.*

**Ключевые слова:** вакуумно-дуговое испарение, Ti–Mo–N, фазово-элементный состав, трение, твердость, износ, адгезия.

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Разработка новых защитных покрытий для улучшения механических, физико-химических и триботехнических свойств металлов и сплавов [1–4], а также изделий из них, является в настоящее время актуальным направлением материаловедения, физики твердого тела, физики плазмы, химии и т. д. [5, 6].

В последнее время широкое распространение получили различные методы модификации поверхности: физико-химические (например, карбонитрирование [7], азотирование [8]), ионно-плазменные (вакуумно-дуговое испарение [2], магнетронное распыление [3] и ионно-плазменное осаждение [4, 5]), а также лазерная и электронно-лучевая обработка, в том числе и импульсная, обработка мощным ионным пучком и осаждение покрытий путем абляции [1, 6, 8, 9], обработка плазменной струей с оплавлением [8, 10] и др. Все вышеперечисленные методы обработки и нанесения защитных покрытий имеют свои преимущества и недостатки, что следует из анализа работ [10–14]. Одним из перспективных направлений при получении защитных покрытий является осаждение из плазмы, полученной вакуумно-дуговым испарением катода [5, 14–20].

В данной работе исследовали и сравнивали характеристики хорошо известных покрытий из TiN, менее изученных покрытий из MoN и практически

© О. В. БОНДАР, Б. А. ПОСТОЛЬНЫЙ, В. М. БЕРЕСНЕВ, Г. АБАДИАС, П. ЧАРТЬЕ, О. В. СОБОЛЬ,  
Д. А. КОЛЕСНИКОВ, Ф. Ф. КОМАРОВ, М. О. ЛИСОВЕНКО, А. А. АНДРЕЕВ, 2015

неизученных многослойных (чередующихся) наноструктурных покрытий из TiN/MoN с различной (от 2 до 40 нм) толщиной слоев.

Следует отметить, что многослойные, многокомпонентные и наноструктурные покрытия в последнее время являются основой для решения задач по улучшению защитных свойств поверхности различных изделий, в частности таких показателей, как твердость, износостойкость, коррозионная стойкость, стойкость к окислению при высоких температурах, устойчивость к усталостному разрушению и т. д. [21–25].

### МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ

Исследовали образцы стали 3, быстрорежущей стали Р6М5 различных размеров (например, стальные диски диаметром до 30 мм, толщиной до 5 мм, в состоянии поставки), поверхность которых до осаждения покрытий обрабатывали тлеющим разрядом для очистки от поверхностных загрязнений и активации поверхности. Для осаждения покрытий из TiN, MoN и многопериодных TiN/MoN использовали вакуумно-дуговую установку Булат-6 с двумя испарителями (Ti и Mo) [4]. Установка снабжена источником постоянного напряжения (от 5 до 1000 В), генератором импульсного напряжения с регулируемой амплитудой импульсов в пределах 0,5–2 кВ и частотой следования 5–7 кГц. Толщину наноструктурных покрытий из TiN, MoN и TiN/MoN варьировали от 4,9 до 8,2 мкм, при этом толщину бислоя TiN/MoN выбирали равной 2, 10, 20 и 40 нм при общей толщине покрытия от 6,8 до 8,2 мкм.

В табл. 1 приведены условия осаждения покрытий всех типов (TiN, MoN и многослойных TiN/MoN) методом “Vacuum-Arc” [1].

**Таблица 1. Параметры осаждения покрытий**

Серия	Материал	$I_d$ , А	$I_\phi$ , А	$U_p$ , В	$U_n$ , В	Частота импульсов, кГц	$\rho$ , мм. рт. ст
1	MoN	170	0,6	–40	1000	5	$8 \cdot 10^{-4}$
2	MoN	170	0,6	–40	1000	5	$5 \cdot 10^{-4}$
3	MoN	100	1,0	–40	1000	7	$6 \cdot 10^{-4}$
4	TiN	150	0,8	–200	1000	5	$4 \cdot 10^{-4}$
5	TiN/MoN, период 10 нм	95–100	0,8	–40	1000	7	$5 \cdot 10^{-4}$
6	TiN/MoN, период 20 нм	95–100	0,9	–40	1000	7	$5 \cdot 10^{-4}$
7	TiN/MoN, период 40 нм	95–100	1,0	–40	1000	7	$5 \cdot 10^{-4}$
8	TiN/MoN, период 10 нм	95–100	0,9	–230	–	–	$5 \cdot 10^{-4}$
9	TiN/MoN, период 10 нм	95–100	0,9	–40	1000	7	$5 \cdot 10^{-4}$
10	TiN/MoN, период 10 нм	95–100	0,9	–40	–	–	$5 \cdot 10^{-4}$

Примечание.  $I_d$  – ток дуги;  $I_\phi$  – ток фокусирующей катушки.

Для получения полной информации об элементном составе покрытий была использована установка резерфордского обратного рассеяния (RBS) на

ионах  $\text{He}^+$  с энергией 1,7 МэВ (угол рассеивания  $\theta = 170^\circ$  при нормальном падении зондирующих ионов на образцы, энергетическое разрешение детектора – 16 кеВ, доза ионов гелия – 5 мкКи) [26–29].

Исследование микроструктуры и элементного состава покрытий проводили с помощью нескольких электронно-ионных растровых микроскопов (Quanta 200 3D, Quanta 600 FE-SEM), оснащенных детектором рентгеновского излучения системы PEGASUS 2000 фирмы EDAX (США) [26–31]. Также использовали растровый электронный микроскоп JEOL-7001F (Япония) с микроанализом методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Для исследования многослойных покрытий и определения их толщины были изготовлены поперечные шлифы. Структуру и фазовый состав покрытий изучали с помощью рентгеновского дифракционного анализа (XRD) в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении (Bruker Advanced 8, ДРОН-3М) [31, 32]. Степень совершенства текстуры  $\Delta\psi$  определяли по ширине на полувысоте дифракционной линии, снятой при  $\theta$ -сканировании [33–35]. Выделение дифракционных профилей в случае их наложения осуществляли при помощи компьютерной программы разделения накладываются линий “New\_profile”, разработанной НТУ “ХПИ”. Объемную долю фаз в покрытии рассчитывали по стандартной методике, учитывающей интегральную интенсивность и отражательную способность нескольких линий каждой из фаз. Анализ фазового состава проводили с использованием картотеки международных стандартов ASTM.

Измерение твердости и модуля упругости проводили на установке производства компании “CSM Instruments” (Швейцария). Трибологические исследования выполняли с помощью скрэч-теста Revetest (“CSM Instruments”) – измеряли коэффициент трения  $\mu$ , стойкость к износу и акустическую эмиссию при вдавливании в образец пирамидки Rokwell-C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, а представлен EDX-спектр покрытия системы Mo–N, а в табл. 2 приведен соответствующий элементный состав в массовых и атомных процентах. Как следует из этих результатов, концентрация N составляет 14 % (ат.). На рис. 1, б представлено сечение покрытия из MoN, где хорошо видно, что полученное покрытие хорошего качества и не имеет несплошностей. Толщина покрытия – ~ 5 мкм.

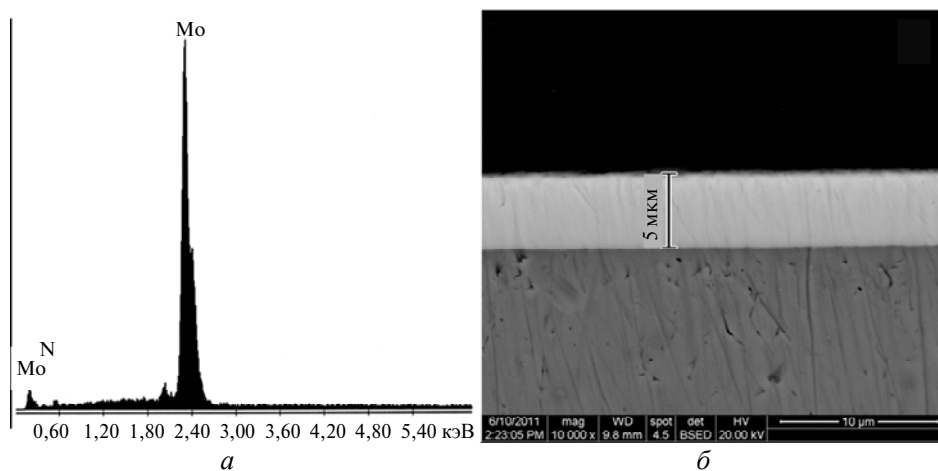


Рис. 1. Спектральный анализ (EDX-спектр) (а) и микроснимок сечения (б) покрытия MoN.

**Таблица 2. Элементный состав покрытия серии 1**

Элемент	Состав	
	% (по массе)	% (ат.)
N	2,33	13,53
Mo	97,77	86,47
Всего	100,00	100,00

По данным EDX среднее содержание титана в покрытиях системы Ti–N составило 53 % (ат.), азота – 47 % (ат.). Средний размер зерен в покрытие TiN был равен 10–12 нм.

Элементный анализ образцов многослойных покрытий для сравнения проводили двумя методами – RBS и SIMS (метод вторичной ионной масс-спектрометрии). На рис. 2 приведены микроснимки поперечного сечения образца серии 5 (TiN/MoN) в элементном контрасте, полученные при помощи EDX-микрoанализа на микроскопе JEOL-7001F (Япония).

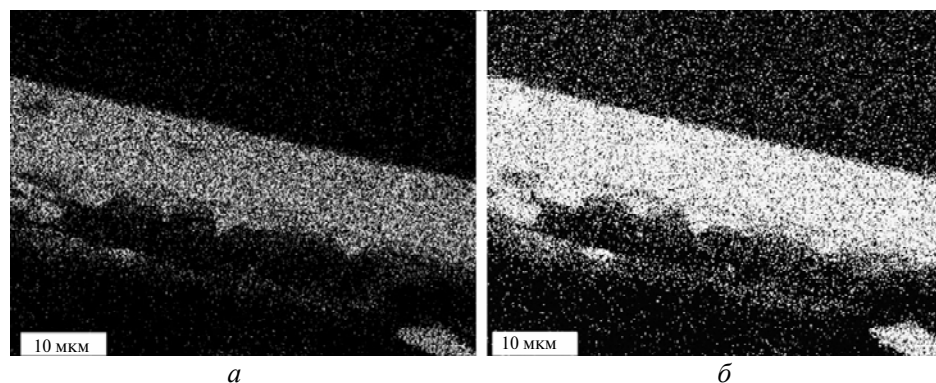


Рис. 2. Поперечное сечение покрытия TiN/MoN серии 5 в элементном контрасте: Mo (а), Ti (б).

На рис. 3 представлен энергетический спектр RBS с энергией 1,5 МэВ, полученный для образца с покрытием TiN/MoN при толщине монослоя TiN ~ 10 нм. На спектре указаны кинематические факторы для Ti и Mo вблизи поверхности, также заметны “изгибы”, по которым можно оценить толщину каждого слоя (в первую очередь слоя нитрида молибдена) по содержанию Mo, так как  $Z_{Mo}$  значительно больше  $Z_{Fe}$  (подложки) и  $Z_{Ti}$ . Таким образом, выбирая число каналов и зная потерю энергии ионов на один канал, можно определить усредненную толщину слоя по сечению анализирующего пучка. В данном случае толщина слоя, состоящего из MoN, равна 10,8 нм. На основе этих кривых можно определить толщину первых четырех слоев от поверхности покрытия. Следует отметить, что толщина слоя из TiN составляет 19,2–19,4 нм.

Фазово-структурный анализ, проведенный методом рентгеновской дифрактометрии, показал, что при наибольшем (230 В) постоянном отрицательном потенциале смещения на подложке преимущественно формируются кристаллиты с ориентацией плоскости (111) параллельно поверхности роста (рис. 4, спектр 1).

Использование дополнительного высокочастотного импульсного воздействия не приводит к существенному изменению структурного состояния

формируемого материала (рис. 5). При этом с увеличением толщины слоев степень текстурированности, определяемая по относительной интенсивности дифракционного пика (111), увеличивается. Так, если брать для сравнения относительную интенсивность пиков (111) и (200), то она изменяется от 4,1 для толщины слоев около 2 нм до 15,5 при толщине слоев ~ 20 нм.

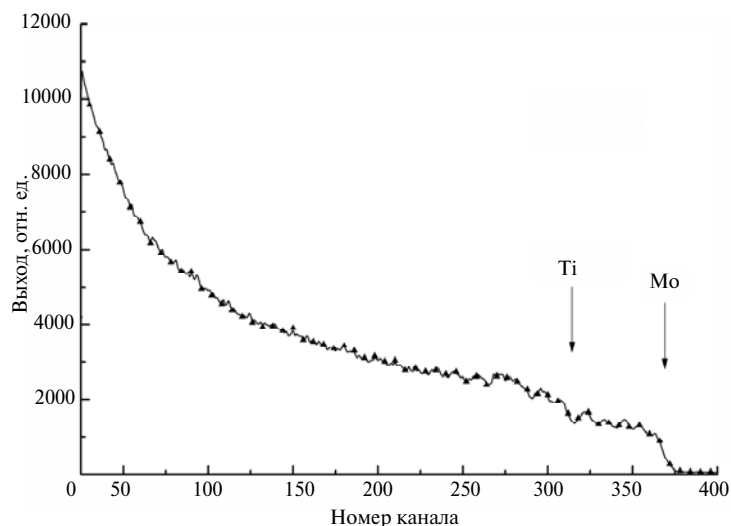


Рис. 3. Энергетический спектр обратного рассеяния ионов  $4\text{He}^+$ , полученный на образце с покрытием TiN/MoN серии 7.

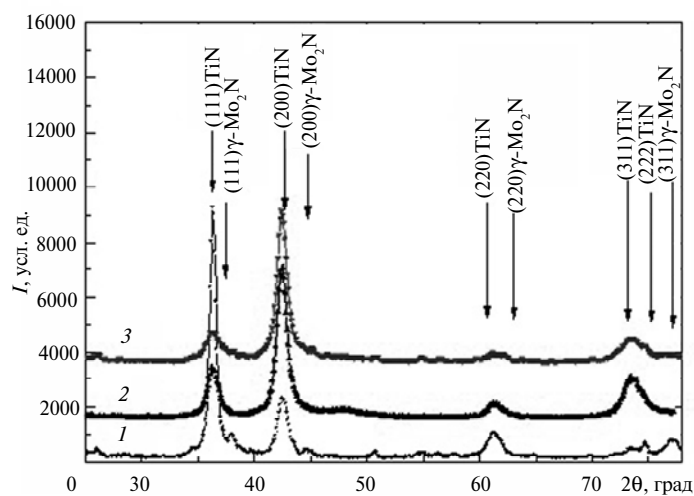


Рис. 4. Участки дифракционных спектров многослойных TiN/MoN покрытий, полученных при подаче постоянного смещения  $-230\text{ В}$  (серия 8, спектр 1),  $-40\text{ В}$  без дополнительного импульсного воздействия (серия 10, спектр 2) и с дополнительным воздействием (серия 9, спектр 3).

Уменьшение постоянного потенциала смещения, подаваемого на подложку во время нанесения, до величины  $U_{\text{п}} = -40\text{ В}$  приводит к образованию другого типа текстуры с плоскостью (200), параллельной поверхности роста (см. рис. 4, спектры 2, 3), что отвечает минимизации свободной поверхностной энергии для этого типа кристаллической решетки.

Если сопоставить дифракционные спектры от покрытий, полученных при  $U_{\text{п}} = -40\text{ В}$  с дополнительным киловольтным импульсным воздействием с

потенциалом  $U_n$  (см. рис. 4, спектр 3) и без такого воздействия (см. рис. 4, спектр 2), то можно отметить уменьшение степени текстурированности в многослойной системе при подачи высоковольтных импульсов.

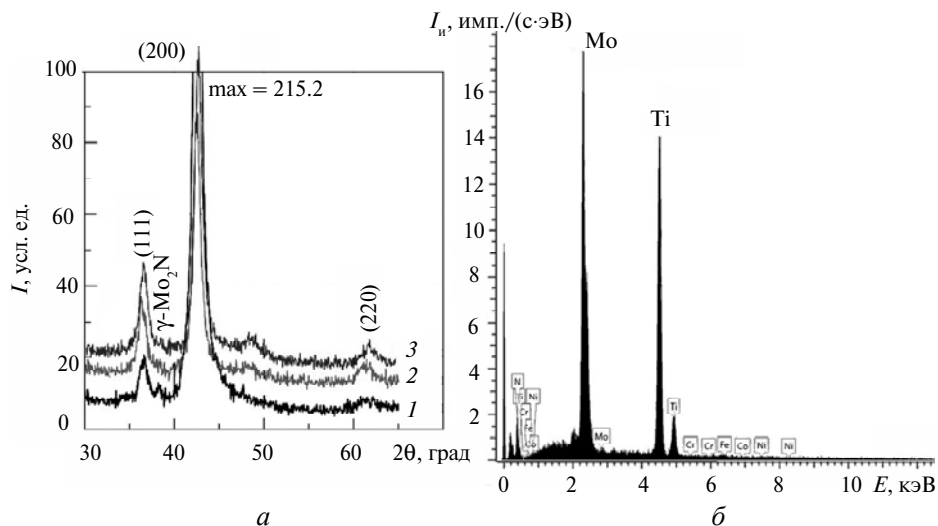


Рис. 5. Состав наноструктурных многослойных покрытий TiN/MoN, полученных с использованием высокочастотного импульсного воздействия: фрагменты дифракционных спектров (XRD) для образцов покрытий с периодом 10 (1), 20 (2), 40 (3) нм (а), энергодисперсионный спектр образца с многослойным нанокompозитным покрытием при толщине слоя 20 нм (б).

Таким образом, для многослойной системы с нанометровой толщиной слоев, сопоставимой с глубиной пробега имплантируемых частиц при высокоэнергетическом импульсном воздействии, дополнительное импульсное воздействие приводит к разориентирующему влиянию при формировании кристаллитов в слоях покрытия.

Анализ влияния толщины слоев на структурно-фазовое состояние покрытия показал, что при наименьшей (10 нм) толщине слоев TiN/MoN и постоянном (-230 В) потенциале подложки в процессе осаждения образуется двухфазное покрытие – TiN и  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N с соотношением фаз приблизительно равным 90/10. Основной причиной формирования двухфазного состояния является интенсивная ионная бомбардировка, которая способствует измельчению нанозерен и началу формирования межфазных границ. При этом происходит формирование отдельных слоев  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N с кубической решеткой и, таким образом, формируется межфазная граница.

При увеличении периода из слоев TiN/MoN до 20 нм (см. рис. 5, а, спектр 2) происходит формирование двухфазной структуры со средним содержанием TiN и  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N кубических фаз 60 и 40 % (по объему), что коррелирует с соотношением концентраций Ti и Mo, полученных с помощью EDX, равных 62,3 и 36,8 % (ат.) соответственно (см. рис. 5, б).

На рис. 6, а представлено сечение наноструктурного покрытия, а на рис. 6, б видны чередующиеся наноразмерные слои, темные участки соответствуют TiN, светлые – MoN.

Увеличение удельного объема межфазных границ вследствие высокого содержания второй  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N-фазы сопровождается развитием высоких ски-

мающих напряжений в нитриде титана и достижением максимального (27 ГПа) значения твердости (рис. 7, а).

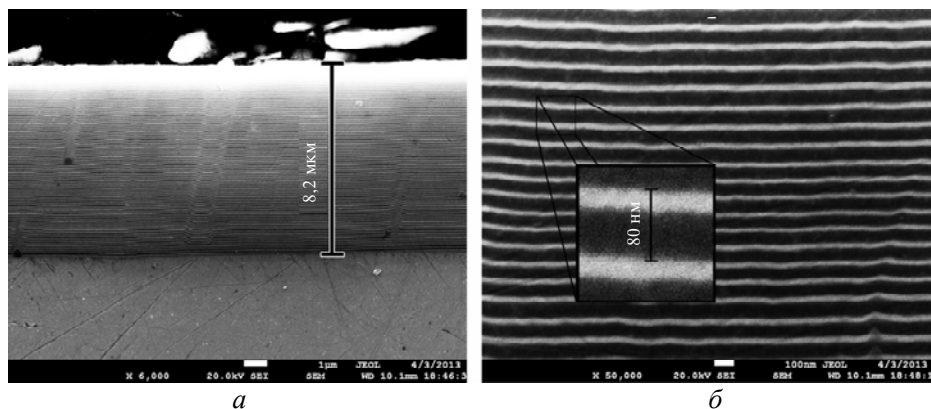


Рис. 6. Микроснимки сечения многослойного наноструктурного покрытия TiN/MoN толщиной 8,2 мкм: общий вид (а),  $\times 6\,000$ ; фрагмент сечения, толщина отдельного слоя – 20 нм,  $\times 50\,000$  (б).

Следует отметить, что в слоях нитрида молибдена формируется только  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N-фаза и отсутствует  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>N-фаза, хотя обе эти фазы могут формироваться в случае получения покрытия с помощью вакуумно-дугового осаждения и магнетронного распыления [19]. Это можно объяснить двухстадийностью формирования фазового состава многослойного наноструктурного покрытия. В начальный момент роста фазы Mo<sub>2</sub>N атомная последовательность базисной TiN-решетки является определяющим фактором, при дальнейшем росте слоя Mo<sub>2</sub>N происходит стабилизация кубической модификации  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N, которая в результате действия структурных макронапряжений при достижении относительно большой толщины слоя сопровождается сбросом макродеформации и образованием межфазной границы.

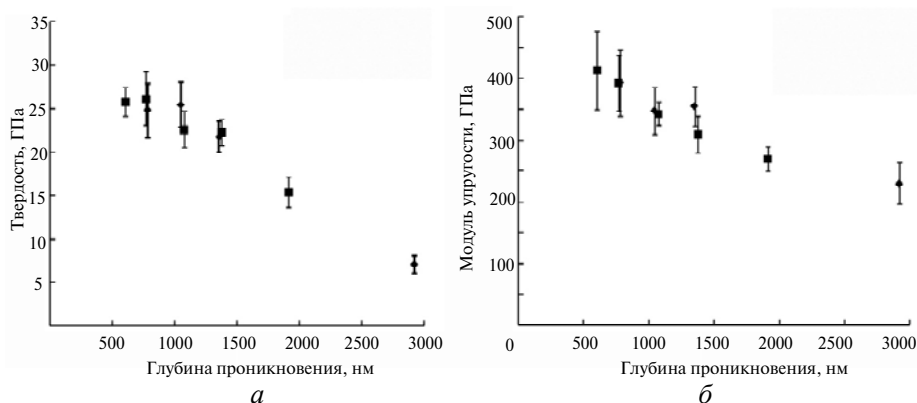


Рис. 7. Зависимость микротвердости (а) и модуля упругости (б) покрытий TiN/MoN с периодом 20 (■) и 40 (◆) нм от глубины проникновения индентора.

Для образцов с толщиной слоя покрытия  $\sim 20$  нм с более толстыми слоями TiN и Mo<sub>2</sub>N объемное содержание фаз достаточно точно соответствует ожидаемому по данным EDX-анализа – 70 % (ат.) TiN и 30 % (ат.) Mo<sub>2</sub>N. Увели-

чение толщины слоя до 40 нм приводит к увеличению объемной доли  $\text{Mo}_2\text{N}$  до 40 %, а твердость имеет самое низкое значение и не превышает 26 ГПа.

Анализ трибологических свойств полученных образцов показывает, что шероховатость  $Ra$  достигает 0,3 мкм, коэффициент трения находится в диапазоне от 0,09 до 0,12. Критическая нагрузка, при которой начинает разрушаться покрытие, равна ~ 42,5 Н при толщине слоя около 40 нм и достигает 61,0 и 64,8 Н при толщине 10 и 2 нм. То есть, чем меньше толщина слоя, тем выше нагрузка, что свидетельствует о том, что нанозерна обволакиваются одним слоем нитрида. Поэтому прочность нанокompозита увеличивается путем предотвращения сдвига границ зерен (проскальзывания). Возможным механизмом повышения твердости в этих гетероструктурах, согласно модели Кохлера [33, 34], является перенос валентного заряда, уменьшение размера нанозерна и уменьшение энтропии смешивания.

Значения твердости  $H$  и модуля упругости  $E$  полученных покрытий приведены в табл. 3, зависимости  $H$  и  $E$  от глубины вдавливания индентора (или от величины нагрузки на индентор) представлены на рис. 7. Наблюдается типичная их зависимость от прикладываемой нагрузки, т. е. твердость и модуль упругости уменьшаются с увеличением глубины вдавливания индентора, и на больших (3000 нм) глубинах при высоких приложенных нагрузках наблюдается наименьшее ( $7,5 \pm 1,0$  ГПа) значение твердости и уменьшение модуля упругости до ~ 250 ГПа.

**Таблица 3. Твердость и модуль упругости полученных покрытий**

Показатель	TiN (серия 4)	MoN (серия 3)	MoN (серия 1)	MoN (серия 2)	MoN/TiN (серия 6)	MoN/TiN (серия 5)
$H$ , ГПа	28	40	40,2	32	25–29	26–31
$E$ , ГПа	312	487–605	512–520	418–420	392–400	410–411

На рис. 8 представлены дорожки трения для исследуемых покрытий на разных этапах истирания, а в табл. 4 приведены их триботехнические характеристики, а именно значения  $L_{c1}$ ,  $L_{c2}$  и  $L_{c3}$ . Из этих результатов следует, что наиболее высокие адгезионные свойства имели покрытия из TiN, для которых наблюдали максимальные значения  $L_{c1}$ ,  $L_{c2}$  и  $L_{c3}$ . Разрушение пленки происходит при значениях нагрузки около 90 Н, в то же время значения коэффициента трения заметно выше, особенно на начальных этапах износа (0,13–0,14). Для покрытий из MoN минимальное значение коэффициента трения находится в диапазоне 0,02–0,07 (в зависимости от условий осаждения).

На рис. 9 представлены результаты испытаний для разного вида покрытий серии 3 на скретч-тестере Revetest, а в табл. 4 приведены характеристики испытаний для четырех серий образцов покрытий при минимальной усредненной критической нагрузке  $L_{c1} = 4,19$  Н и при нагрузке начала появления первой трещины  $L_{c2} = 7,6$  Н.

Следует отметить, что с увеличением нагрузки кривая, описывающая зависимость коэффициента трения от нагрузки, имеет осциллирующий характер – увеличение коэффициента трения сопровождается резким всплеском акустической эмиссии и замедлением процесса проникновения индентора вглубь материала. Описанное поведение всех регистрируемых параметров свидетельствует о том, что твердое покрытие толщиной свыше 4 мкм на поверхности более мягкого материала (стали) существенно влияет на изнаши-



вание алмазного индентора, вплоть до его полного истирания при высоких нагрузках. При тестировании покрытий можно четко выделить различные пороговые значения критической нагрузки, приводящие к разным типам разрушений, причем только минимальную (критическую) нагрузку  $L_c$  и нагрузку начала появления первой трещины можно связать с адгезионным разрушением покрытий.

**Таблица 4. Триботехнические свойства исследуемых образцов**

Параметр	Серия 3 (MoN), царапина		Серия 1 (MoN), царапина		Серия 2 (MoN), царапина		Серия 4 (TiN), царапина	
	1	2	1	2	1	2	1	2
$L_{c1}$ , Н	4,36	4,02	0,91	3,52	3,65	4,44	14,17	11,66
$L_{c2}$ , Н	7,15	8,15	3,90	18,29	9,91	11,79	50,96	39,38
$L_{c3}$ , Н	67,24	70,06	77,28	72,9	76,72	77,64	96,1	80,87
$f_c$	0,07–0,40	0,06–0,40	0,07–0,48	0,05–0,51	0,06–0,045	0,09–0,43	0,15–0,46	0,12–0,43

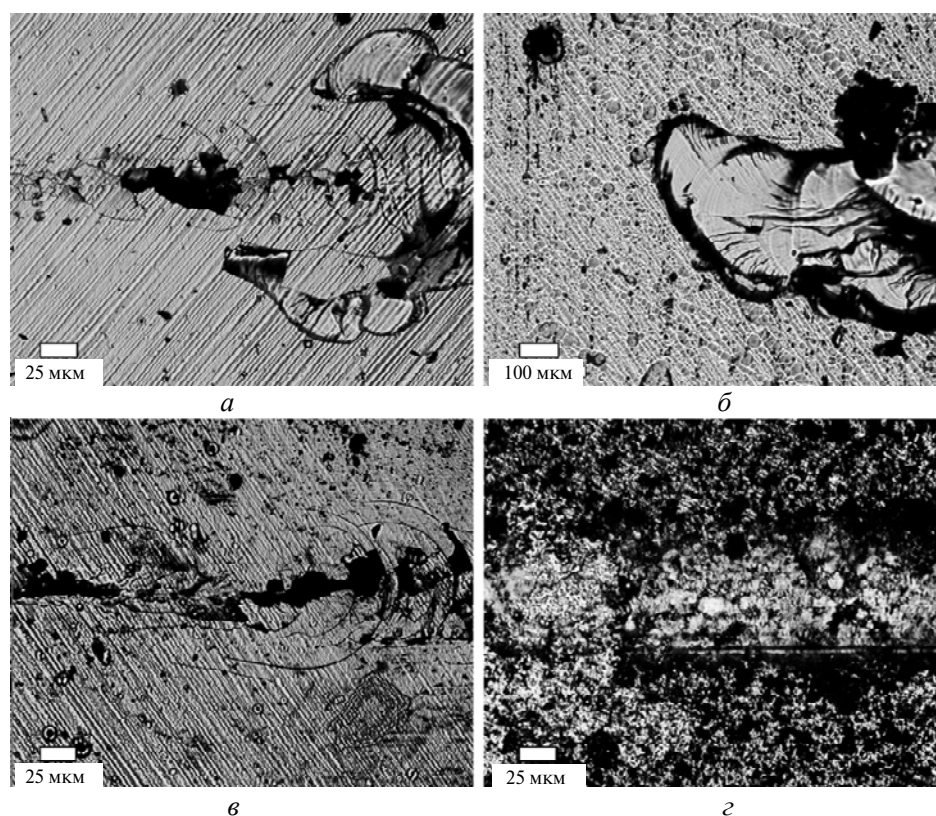


Рис. 8. Макроструктура поверхности нанокompозитных материалов (дорожки трения) для образцов с покрытиями: MoN, серии 3 (а), 1 (б), 2 (в); TiN, серия 4 (г).

Разрушение покрытия начинается с появлением отдельных шевронных трещин на дне канавки износа (см. рис. 9), что обуславливает увеличение локальных напряжений и силы трения и приводит к быстрому последующему истиранию покрытий, что также подтверждается в [33, 35] при исследовании истирания твердых и сверхтвердых ( $\geq 40$  ГПа) наноструктурных покрытий.

По результатам адгезионных испытаний когезионное разрушение покрытия серии 3 наступает при минимальной (критической) нагрузке  $L_{c1} = 4,19$  Н, а адгезионное разрушение (пластическое истирание) – при нагрузке  $L_{c2} = 7,65$  Н, что соответствует началу появления первой трещины. Критическая нагрузка когезионно-адгезионного разрушения  $L_{c3}$  достигает 81–97 Н.

Коэффициент трения  $f_c$  образцов серий 1–3 с покрытием MoN на начальном этапе равен 0,05–0,07 и после появления первой трещины (при адгезионном разрушении) увеличивается минимум в 2,0–2,5 раза. Для покрытия из TiN коэффициент трения на начальном этапе истирания равен 0,12–0,15, а при появлении первой трещины (при адгезионном разрушении) увеличивается на десятки процентов, что существенно отличается от образцов с покрытием MoN (рис. 10).

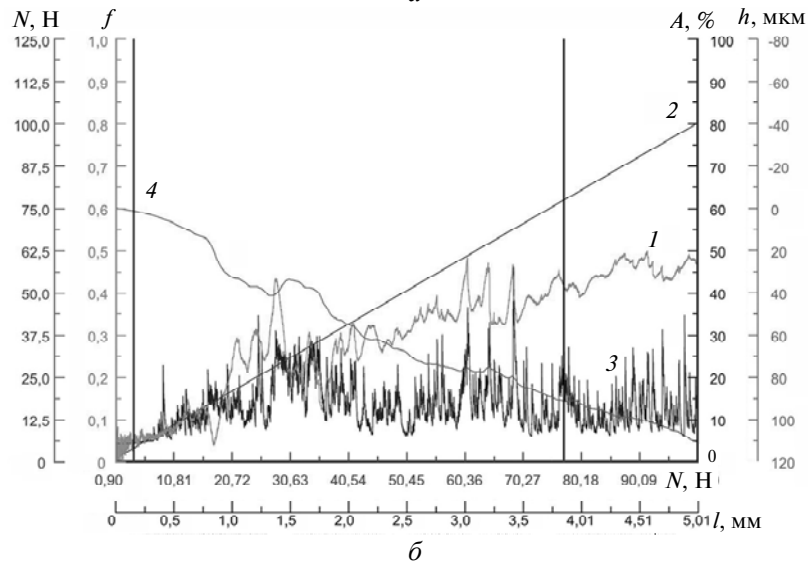
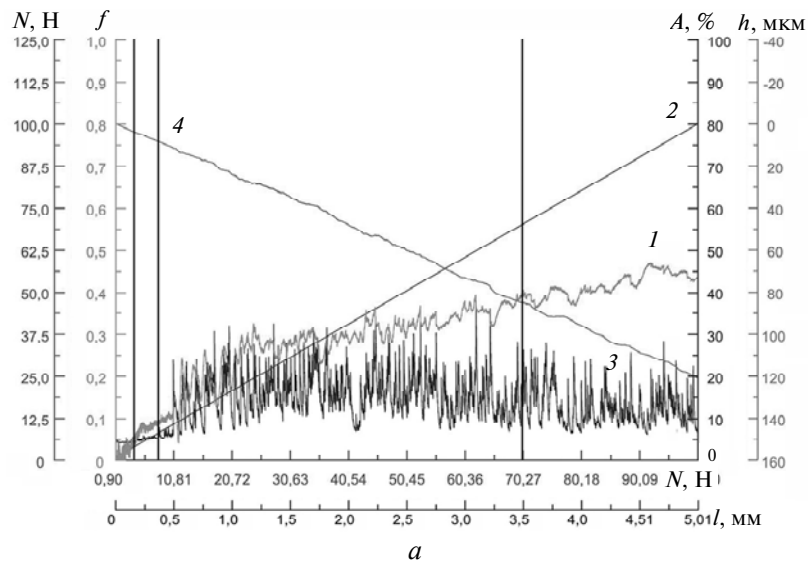


Рис. 9. Результаты трибологических тестов для образцов с покрытиями MoN (серии 3 (а), 1 (б) и 2 (в)) и TiN (серия 4 (г)): 1 – коэффициент трения  $f$ ; 2 – нормальная сила  $N$ ; 3 – акустическая эмиссия  $A$ ; 4 – глубина проникновения  $h$ ; по оси абсцисс – нормальная сила  $N$  и длина  $l$  канавки при нагружении.

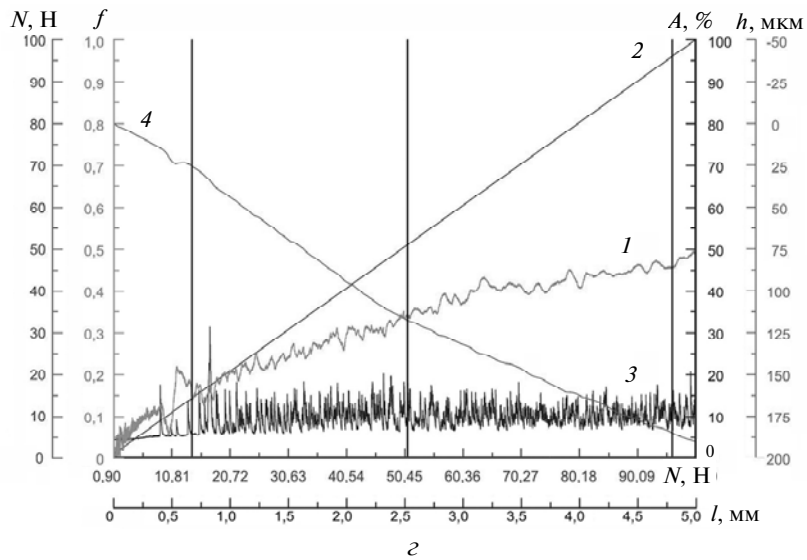
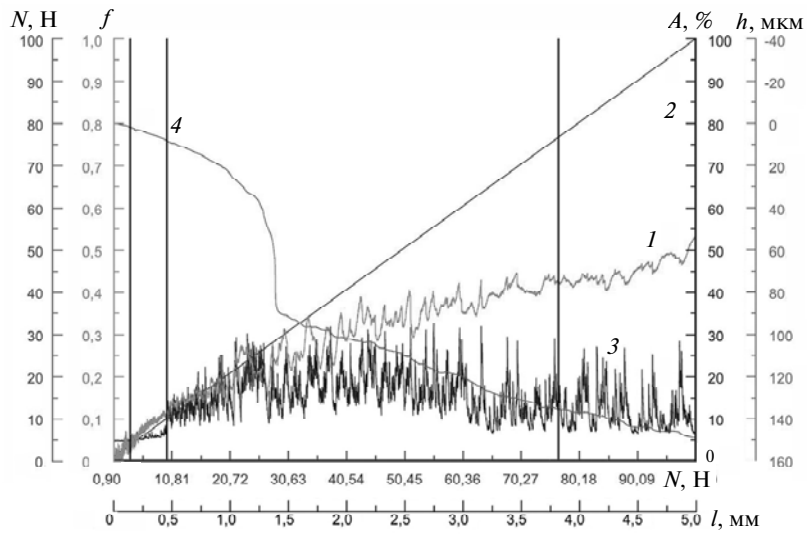


Рис. 9. (Продолжение).

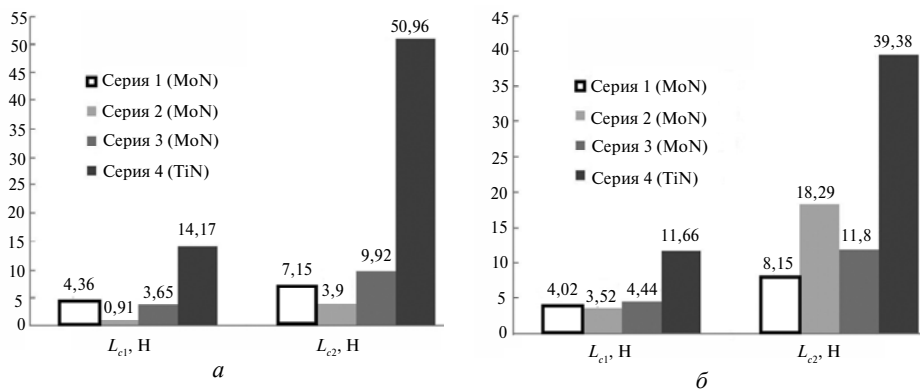


Рис. 10. Триботехнические свойства исследуемых образцов с покрытиями из MoN (серии 1–3) и TiN (серия 4) при минимальных критических нагрузках  $L_{c1}$ ,  $L_{c2}$  (царапины 1 (а) и 2 (б)) и  $L_{c3}$  (царапины 1 и 2 (в)).

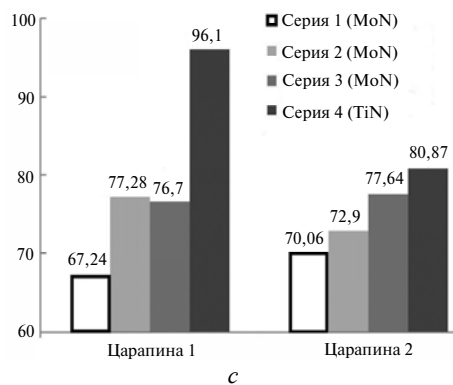


Рис. 10. (Продолжение).

Для многослойной системы MoN/TiN установлено, что наименьшее (42,5 Н) значение критической нагрузки разрушения соответствует периодической структуре с наибольшим (40 нм) периодом. Для структуры с периодом 20 нм эта величина увеличивается до 61,0 Н, а с периодом  $\sim 10$  нм составляет 64,8 Н. Таким образом, в многослойной системе использование очень тонких слоев, приводящих к увеличению удельной плотности межфазных границ на единицу толщины слоя, повышает критическую нагрузку разрушения.

### ВЫВОДЫ

Комплексным анализом трибологических и физико-механических свойств (коэффициента трения, износа, адгезии, твердости, модуля упругости) наноструктурных покрытий из TiN и MoN и многослойных покрытий, состоящих из чередующихся слоев TiN/MoN, показано, что такие покрытия являются перспективными при использовании в качестве защитных покрытий для режущих инструментов, лопаток турбин, стенок химических и ядерных реакторов.

В многопериодном покрытии во всем диапазоне толщин, включая наноразмерные, происходит формирование фаз TiN и  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N с кубической границентрированной кристаллической решеткой. В периодических структурах TiN/MoN изменение толщины слоя приводит к изменению процентного соотношения TiN- и  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N-фаз, а также значений твердости и модуля упругости. Для многослойной системы с нанометровой толщиной слоев, сопоставимой с глубиной пробега имплантируемых частиц при высокоэнергетическом импульсном воздействии, дополнительное импульсное воздействие приводит к разориентирующему влиянию при формировании кристаллитов в слоях покрытия.

Для покрытий из MoN коэффициент трения  $f_c$ , измеренный с помощью скрэтч-тестов, меньше, чем для покрытий из TiN, особенно на начальных этапах истирания. В процессе адгезионных испытаний обнаружено два механизма разрушения покрытий: когезионный при минимальной критической нагрузке  $L_{c1}$  и адгезионный механизм разрушения (пластическое истирание) при появлении первой трещины при нагрузке  $L_{c2}$ .

В многослойной системе MoN/TiN использование очень тонких слоев, приводящих к увеличению удельной плотности межфазных границ на единицу толщины слоя, повышает критическую нагрузку разрушения.

Работа выполнена в рамках научно-технической программы сотрудничества с Университетом Пуатье (Франция), а также комплексных государственных

ных бюджетных программ “Разработка основ формирования сверхтвердых наноструктурных многокомпонентных покрытий с высокими физико-механическими свойствами” (№ 0112U001382) и “Физические принципы плазменной технологии для комплексной обработки многокомпонентных материалов и покрытий” (№ 0113U000137с).

Авторы выражают благодарность проф. А. Д. Погребняку за помощь в проведении экспериментов и интерпретации полученных результатов.

*Представлено результати комплексних досліджень наноструктурних покриттів із TiN та MoN, а також багатошарових покриттів з прошарків TiN/MoN. Покриття було отримано за допомогою перспективного сучасного методу катодного випаровування (метод Vacuum-arc). Порівняно елементний та фазовий склад покриттів, їх трибологічні та фізико-механічні властивості: коефіцієнт тертя, зношування, адгезія, твердість, модуль пружності. Розглянуто механізми руйнування покриттів.*

**Ключові слова:** вакуумно-дугове випаровування, Ti–Mo–N, тертя, твердість, зношування, адгезія, фазово-елементний склад.

*Presented paper introduces the results of comprehensive investigations of nanostructured TiN and MoN coatings, and multilayer TiN/MoN coatings. Such coatings were deposited using perspective modern method of cathode arc evaporation (Vacuum-arc method). Element and phase composition of such coatings were compared. Tribological, physical and mechanical properties, such as friction coefficient, wear, adhesion, hardness and elastic modulus were investigated. Mechanisms of coating's destruction were also explored.*

**Keywords:** Vacuum-arc method, Ti–Mo–N, friction, hardness, wear, adhesion, phase-element composition.

1. Pogrebnyak A. D., Tyurin Y. N. Modification of material properties and coating deposition using plasma jets // Physics-Uspekhi. – 2005. – **48**, N 5. – P. 487–514.
2. Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Azarenkov N. A., Beresnev V. M. Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings // Ibit. – 2009. – **52**, N 1. – P. 29–54.
3. Наноструктурные покрытия / Под ред. А. Кавалейро и Д. де Хоссона. – М.: Техносфера, 2011. – 752 с.
4. Азаренков Н. А., Соболь О. В., Погребняк А. Д., Береснев В. М. Инженерия вакуумно-плазменных покрытий. – Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2011. – 344 с.
5. Pogrebnyak A. D., Sobol O. V., Beresnev V. M. et al. Phase composition, thermal stability, physical and mechanical properties of superhard on base Zr–Ti–Si–N // Nanocomposite Coatings, in Nanostructured Materials and Nanotechnology IV: Ceramic Engineering and Science Proceedings. – 2010. – **31**, N 7. – P. 127–138.
6. Pogrebnyak A. D., Tolopa A. M. A Review of high-dose implantation and production of ion mixed structures // Nucl. Instrum. Meth. – 1990. – **52**. – P. 25–43.
7. Boiko V. I., Valyaev A. N., Pogrebnyak A. D. Metal modification by high-power pulsed particle beams // Physics-Uspekhi. – 1999. – **169**, N 11. – P. 1243–1271.
8. Тюрин Ю. Н., Жадкевич М. Л. Плазменные упрочняющие технологии. – Киев: Наук. думка, 2008. – 215 с.
9. Podgornik B., Vižintin J. Wearresistance of pulse plasma nitrided AISI 4140 and A355 steels // Mater. Sci. Eng.: A. – 2001. – **315**, N 1–2. – P. 28–34.
10. Grimanelis D., Eyre T. S. Wear characteristics of a diffusion bonded sintered steel with short term surface treatments // Wear. – 2007. – **262**, N 1–2. – P. 93–103.
11. Pantelis D. I., Bouyiouri E., Kouloumbi N. et al. Wear and corrosion resistance of laser surface hardened structural steel // Surf. Coat. Technol. – 2002. – **161**, N 2–3. – P. 125–134.
12. Todaka Y., Umemoto M., Li J., Tsuchiya K. Nanocrystallization of carbon steels by shot peening and drilling // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2005. – **10**. – P. 409–416.
13. Lavrentiev V. I., Pogrebnyak A. D. High-dose ion implantation into metals // Surf. Coat. Technol. – 1998. – **99**, N 1. – P. 24–32.
14. Ivasishin O. M., Pogrebnyak A. D., Bratushka S. N. Nanostructured layers and coating formed by ion-plasma fluxes in titanium alloys and steels. – Kyiv: Akadempriodyka, 2011. – 285 p.
15. Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M., Kaverina A. Sh. et al. Adhesive strength and physical, mechanical, and triboengineering properties of nano- and microstructural Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings // J. Friction Wear. – 2012. – **33**, N 3. – P. 195–202.

16. Pogrebnyak A. D., Bratushka S., Boyko V. I. et al. A review of mixing processes in Ta/Fe and Mo/Fe systems treated by high current electron beams // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1998. – **145**, N 3. – P. 373–390.
17. Кадыржанов К. К., Комаров Ф. Ф., Погребняк А. Д. и др. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. – Москва: МГУ, 2005. – 640 с.
18. Pogrebnyak A. D., Bondar O. V., Sobol O. V., Beresnev V. M. Changing of defect's structure and properties of superhard nanostructured Ti–Si–N coatings, fabricated using CPVD, before and after annealing // Soft Nanosci. Lett. – 2013. – N 3. – P. 46–51.
19. Pogrebnyak A. D., Eyidi D., Abadias G. et al. Structure and properties of arc evaporated nanoscale TiN/MoN multilayered systems // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2015. – **48**. – P. 222–228.
20. Азаренков Н. А., Соболев О. В., Береснев В. М. и др. Вакуумно-плазменные покрытия на основе многоэлементных нитридов // Металлофизика и новейшие технологии. – 2013. – **35**, N 8. – P. 1061–1084.
21. Углов В. В., Черенда Н. Н., Анищик В. М. и др. Структура и состав покрытий, сформированных при обработке материалов компрессионным и плазменными потоками // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – **4**. – С. 28–32.
22. Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M., Kaverina A. Sh. et al. Formation of superhard Ti–Hf–Si–N/NbN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayer coatings for highly effective protection of steel // Tech. Phys. Lett. – 2013. – **39**, N 2. – P. 189–192.
23. Pogrebnyak A. D. Structure and properties of nanostructured (Ti–Hf–Zr–V–Nb)N coatings // J. Nanomater. – 2013, art. ID 780125. – 12 p.
24. Pogrebnyak A. D., Bratushka S. N., Beresnev V. M., Levintant-Zayonts N. Shape memory effect and superelasticity of titanium nickelide alloys implanted with high ion doses // Russian Chem. Rev. – 2013. – **82**, N 12. – P. 1135–1159.
25. Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Beresnev V. M. et al. Effect of thermal annealing in vacuum and in air on nanograin sizes in hard and superhard coatings Zr–Ti–Si–N // J. Nanosci. Nanotech. – 2012. – **12**. – P. 9213–9219.
26. Koltunowicz T. N., Zhukowski P., Fedotov A. K. et al. Influence of matrix type on negative capacitance effect in nanogranular composite films FeCoZr-insulator // Elektronika ir Elektrotechnika (Electronics and Electrical Engineering). – 2013. – **19**, N 4. – P. 37–40.
27. Lyashenko I. A., Khomenko A. V., Metlov L. S. Phenomenological theory for the melting of a thin lubricant film between two atomically smooth solid surfaces // Tech. Phys. – 2010. – **55**, N 8. – P. 1193–1199.
28. Komarov A. F., Komarov F. F., Mironov A. M. et al. Formation of C<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films by high dose nitrogen implantation in the layered structures // Vacuum. – 2003. – **70**, N 2–3. – P. 141–145.
29. Zhukowski P., Koltunowicz T. N., Fedotova J. A., Larkin A. V. An effect of annealing on electric properties of nanocomposites (CoFeZr)<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> produced by magnetron sputtering in the atmosphere of argon and oxygen beyond the percolation threshold // Przegląd Elektrotechniczny. – 2010. – **86**, N 7. – P. 157–159.
30. Khomenko A. V., Prodanov N. V. Molecular dynamics simulations of ultrathin water film confined between flat diamond plates // Condens. Matt. Phys. – 2008. – **11**, N 4(56). – P. 615–626.
31. Pogrebnyak A. D., Ponomarev A. G., Shpak A. P., Kunitskii Yu. A. Application of micro- and nanoprobe to the analysis of small-sized 3D materials, nanosystems, and nanoobjects // Physics-Uspokhi. – 2012. – **55**, N 3. – P. 270–300.
32. Tyurin Y. N., Pogrebnyak A. D. Electric heating using a liquid electrode // Surf. Coat. Technol. – 2001. – **142–144**. – P. 293–299.
33. Veprek S., Veprek-Heijman M. G. J. Limits to the preparation of superhard nanocomposites: Impurities, deposition and annealing temperature // Thin Solid Films. – 2012. – **522**. – P. 274–282.
34. Koehler J. S. Attempt to design a strong solid // Phys. Rev. B. – 1970. – **2**, N 2. – P. 547–551.
35. Musil J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness // Surf. Coat. Technol. – 2012. – **207**. – P. 50–65.

Сумский государственный ун-т

Поступила 10.02.14

Харьковский национальный ун-т им. В. Н. Каразина

R'Institute, University of Poitiers, Poitiers, Futuroscope, France

Национальный технический ун-т “Харьковский политехнический ин-т”

Белгородский государственный ун-т

Белорусский государственный ун-т

ННЦ Харьковский физико-технический ин-т НАН Украины