

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ФИЛЬТРОВАННОЙ ВАКУУМНО-ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРОШКОВОГО КАТОДА $\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$

В. В. Васильев¹, А. А. Лучанинов¹, Е. Н. Решетняк¹, В. Е. Стрельницкий¹,
Г. Н. Толмачева¹, Г. А. Прибытков², В. В. Коржова²

¹Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина,

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 01.02.2016

Методом вакуумно-дугового осаждения из фильтрованной плазмы с использованием порошкового $\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ катода синтезированы нитридные покрытия системы CrAlN с высокой твердостью (30–36) ГПа, шероховатостью поверхности на уровне (40–50) нм, низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью, что позволяет рекомендовать их в качестве защитных покрытий. Катодный материал изготовлен горячим прессованием смесей порошков хрома и алюминия, исследованы его структура и фазовый состав. Катодные заготовки имеют структуру металло-матричного композита с пористостью не более 3–4 %, с прочностью и пластичностью достаточной для изготовления катодов металлообработкой резанием.

Ключевые слова: вакуумно-дуговое осаждение, порошковый катод, фильтрованная плазма, нитридные покрытия, твердость.

СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ, ОСАДЖЕНИХ З ФІЛЬТРОВАНОЇ ВАКУУМНО-ДУГОВОЇ ПЛАЗМИ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ПОРОШКОВОГО КАТОДУ $\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$

В. В. Васильєв, О. А. Лучанінов, О. М. Решетняк, В. Є. Стрельницький,
Г. М. Толмачова, Г. А. Прибитков, В. В. Коржова

Методом вакуумно-дугового осадження з фільтрованої плазми із застосуванням порошкового $\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ катоду синтезовані нітридні покриття системи CrAlN з високою твердістю (30–36) ГПа, шорсткістю поверхні на рівні (40–50) нм і з низьким коефіцієнтом тертя та високою зносостійкістю, що дозволяє рекомендувати ці покриття як захисні. Катодний матеріал виготовлений гарячим пресуванням сумішей порошків хрому й алюмінію; досліджені його структура і фазовий склад. Катодні заготовки мають структуру метало-матричного композиту з пористістю, яка не перевищує 3–4 %, з міцністю і пластичністю достатньою для виготовлення катодів металообробкою різанням.

Ключові слова: вакуумно-дугове осадження, порошkový катод, фільтрована плазма, нітридні покриття, твердість.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF NITRIDE COATINGS DEPOSITED FROM FILTERED VACUUM ARC PLASMA GENERATED BY EVAPORATION OF CHROMIUM–ALUMINUM POWDER CATHODE

V. V. Vasyliiev, A. A. Luchaninov, E. N. Reshetnyak, V. E. Strel'nitskij,
G. N. Tolmacheva, G. A. Pribytkov, V. V. Korzhova

CrAlN coatings were synthesized by filtered vacuum-arc deposition method using the powder $\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ cathode. High hardness (30–36) GPa, low roughness of (40–50) nm, low friction coefficient and high wear durability enable use of these coatings as protective ones. The cathode material was made by hot compaction of chromium and aluminum powder mixtures, its structure and phase composition have been investigated. Hot compacted cathode blank have a structure of aluminum matrix composite of minimal (3–4 %) porosity, whose strength and plasticity is apt to be machined for fabrication the cathode.

Keywords: vacuum-arc deposition, powder cathode, filtered plasma, nitride coatings, hardness.

ВВЕДЕНИЕ

Покрyтия на основе нитрида хрома имеют хорошие механические свойства (твердость, износостойкость), а также высокую стойкость к коррозии и окислению [1]. Эти свойства способствуют широкому их применению в качестве защитных покрытий на режущем инструменте и на деталях машин. Так, в автомобильной промышленности такие покрытия наносят на клапаны, толкатели и распределительные валы. Они эффективны также для защиты режущего и формовочного инструмента, особенно в случае обработки пластмасс [2]. Добавка алюминия позволяет существенно повысить жаростойкость при сохранении высокой твердости.

Начало разработки CrAlN покрытий для технических применений приходится на 90-е годы предыдущего столетия [3, 4]. Первые покрытия были получены методом магнетронного напыления, в дальнейшем применяли и другие методы, в частности вакуумно-дуговой. Сейчас на рынке представлены CrAlN покрытия. Так, фирма Oerlikon Balzers разработала жаростойкие покрытия на основе CrAlN с торговой маркой BALINIT® [5]. Твердость заявленных покрытий составляет 32–33 ГПа, коэффициент трения по стали 0,35, максимальная рабочая температура +1100 °С. В результате исследований были найдены соотношения концентраций элементов, при которых формируется кубическая кристаллическая структура типа NaCl, при которой покрытия имеют высокие механические характеристики, а также жаростойкость [6, 9, 10, 11]. Теоретическое рассмотрение [6] предсказывает диапазон существования кубической фазы в $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ при $x \leq 0,48-0,75$ зависимости от характера распределения атомов Al в решетке.

Увеличение твердости CrAlN за счет введения в состав алюминия связывают с усилением межатомных связей в кристаллической решетке [6]. Улучшение устойчивости к окислению обусловлено тем, что согласно [9] в результате окислительных процессов на поверхности покрытия формируется псевдобинарный смешанный CrAlO слой со структурой корунда, который замедляет диффузию кислорода

и препятствует дальнейшему окислению. Анализ литературных данных показывает, что при низком содержании Al устойчивость CrAlN к высокотемпературному окислению снижается. Повышение содержания алюминия способствует повышению твердости, однако при этом стабильность твердого раствора ухудшается, а при содержании Al > 70 % возможно выделение вюрцитной фазы, что приводит к уменьшению твердости. С учетом этого в наших экспериментах в вакуумно-дуговом источнике фильтрованной плазмы использовались катоды, содержащие 50 ат. % алюминия и 50 ат. % хрома. Подобные катоды в настоящее время предлагаются на рынке. Так фирма Plansee [23] производит методом порошковой металлургии катоды AlCr состава 70/30 и 50/50 ат. % с размером зерен 100/50 мкм.

Такой подход мотивирован тем, что для получения плазмы сложного состава целесообразно использовать один многокомпонентный катод с необходимой концентрацией всех элементов, которые при испарении переходят в объем покрытия.

Метод осаждения с периодической имплантацией в покрытие ускоренных ионов из контактирующей с подложкой плазмы (PPI&D) довольно часто применяют для нанесения PVD покрытий [15–18]. В этом методе имплантация в покрытие ускоренных ионов происходит в течение длительности импульсов потенциала смещения отрицательной полярности амплитудой от нескольких сотен до нескольких тысяч вольт, которые подаются на подложку с определенной частотой. В промежутках между импульсами происходит осаждение покрытия, при этом поверхность покрытия распыляется значительно меньше, чем в случае осаждения при постоянном высоком потенциале подложки, но в полной мере сохраняются эффекты, связанные с бомбардировкой ионами повышенной энергии, что позволяет варьируя параметры импульсов воздействовать на структуру покрытия, уровень остаточных напряжений и другие его свойства [19].

Осажденные методом PPI&D вакуумно-дуговые покрытия на основе TiN и TiAlN подробно исследованы в работах [24–29]. Установлены зависимости структуры

и механических свойств покрытий от параметров импульсного потенциала, которые позволяют формировать качественные наноструктурные нитридные покрытия на основе TiN и TiAlN.

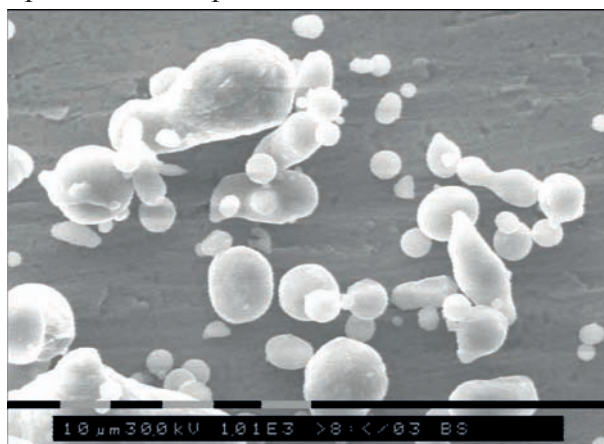
Целью данной работы являлось экспериментальное изучение процессов осаждения нитридных покрытий из фильтрованной плазмы вакуумно-дугового источника с порошковым катодом CrAl при подаче высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложку и свойств CrAlN покрытий. На первом этапе исследования был отработан способ изготовления катодов состава $\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$, пригодных для использования в вакуумно-дуговых технологиях. Затем были исследованы процессы синтеза, структура и свойства вакуумно-дуговых CrAlN покрытий, синтезированных с использованием таких катодов.

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ГОРЯЧЕПРЕССОВАННЫХ КАТОДОВ CrAl

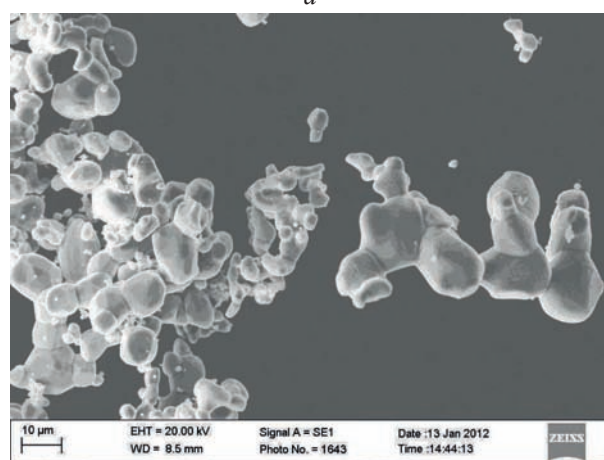
Заготовки для изготовления катодов диаметром 60 мм получали горячим прессованием порошковых смесей хрома марки ПХ1М (фракция < 50 мкм) и алюминия марки ПА-4 в состоянии поставки (85 % < 100 мкм согласно ТУ поставщика). Смеси имели эквиатомный состав $\text{Al}_{50}\text{Cr}_{50}$. Морфология исходных порошков показана на рис. 1. Частицы алюминиевого порошка, полученного распылением расплава, представляют собой закристаллизовавшиеся капли округлой формы различных размеров (рис. 1а). Форма мелких частиц близка к сферической, более крупные в большинстве имеют вытянутую форму. Мелкую фракцию порошка хрома получали ситовым отсевом после помола в вибромельнице порошка хрома марки ПХ1М.

Особенностью двойной диаграммы CrAl является присутствие множества промежуточных соединений (алюминидов хрома). Поэтому температуру горячего прессования выбирали с таким расчетом, чтобы она не превышала температуры начала активного взаимодействия на границах разнородных частиц с образованием твердых и хрупких алюминидов хрома. При

соблюдении этого условия удалось получить прессовки с пористостью 3–4 %.



а



б

Рис. 1. Морфология исходных порошков: а — алюминий; б — хром

Типичный вид микроструктуры горячепрессованных порошковых композиций представлен на рис. 2. После горячего

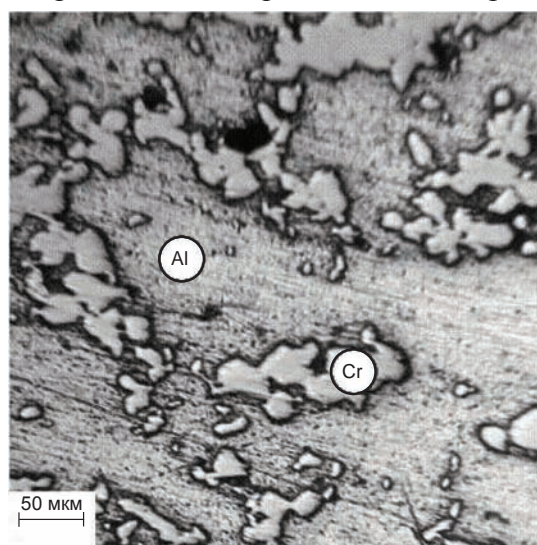


Рис. 2. Микроструктура горячепрессованных заготовок из порошковых смесей алюминия и хрома (шлиф не травлен)

прессования микроструктура композита представляет собой алюминиевую матрицу с включениями частиц хрома. Встречаются немногочисленные поры, сосредоточенные преимущественно на границах включений с алюминиевой матрицей. Других структурных составляющих при металлографическом исследовании не выявлено.

Результаты металлографии подтверждаются рентгенограммами образцов, подвергнутых горячему прессованию (рис. 3). Все линии на рентгенограммах принадлежат компонентам порошковых смесей: алюминию и хрому.

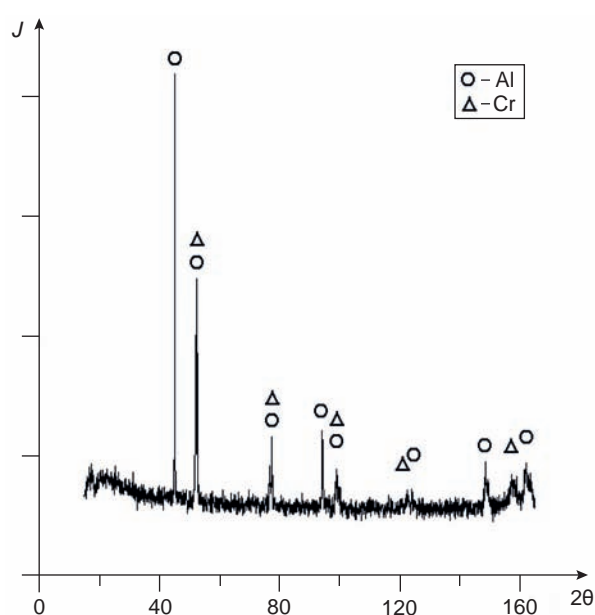


Рис. 3. Рентгенограммы прессовок из порошковых смесей алюминия и хрома

Сплошная алюминиевая матрица сформировалась путем сварки смежных частиц алюминия в процессе термосиловой обработки порошковых смесей. Несмотря на то, что надежного соединения включений хрома с алюминиевой матрицей не происходит, прочность и пластичность полученных композитов оказывается достаточной для обработки заготовок резанием при изготовлении из них катодов [30].

ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ CrAlN И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Осаждение нитридных покрытий системы CrAlN осуществлялось вакуумно-дуговым способом с использованием $\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$

катодов, изготовленных методом порошковой металлургии.

Покрытия наносились на подложки из коррозионностойкой стали 12X17 размером 17×20 мм и толщиной 1,5 мм. Расстояние от выходного отверстия фильтра до образцов составляло 210 мм. Покрытия осаждались при токе дуги 100 А в условиях подачи импульсного потенциала смещения на подложку. Импульсный потенциал подавался от генератора высоковольтных импульсов с параметрами: амплитуда (U) в пределах (0,5–2,5) кВ, длительность импульсов (τ) 6 мкс, частота повторения (ν) 1,3 или 12 кГц. В промежутках между импульсами подложка находилась под потенциалом -100 В. Время осаждения покрытий составляло 30 или 60 минут.

Подача реакционного газа (азота) в вакуумную камеру осуществлялась через источник плазмы. В некоторых экспериментах для стабилизации горения вакуумно-дугового разряда дополнительно в камеру подавался аргон. Давление азота в камере менялось в интервале 0,02–0,12 Па, а парциальное давление аргона не превышало 0,03 Па.

Состав покрытий контролировался методом рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА) на вакуумном сканирующем кристалл-дифракционном спектрометре СПРУТ. По интенсивности характеристических линий $\text{CrK}\alpha$ и $\text{AlK}\alpha$ были рассчитаны значения массовой концентрации алюминия в хrome C_{Al} (без учета азота), которые позволяют оценить степень воспроизводимости состава катода в покрытиях. Исследования фазового состава, текстуры, субструктуры и напряженного состояния покрытий проводились рентгеноструктурным методом на дифрактометре ДРОН-3 в излучении $\text{CuK}\alpha$. Съемка дифрактограмм для фазового анализа проводилась в схеме θ - 2θ сканирования с фокусировкой по Брэггу-Брентано в интервале углов от 20 до 90 град. Размер ОКР оценивался из соотношения Селякова-Шеррера. Уровень остаточных напряжений в покрытиях был определен с помощью метода рентгеновской тензометрии. Морфологию поверхности покрытий изучали с помощью оптического микроскопа Leica MTU 253 и оптического 3D профилометра FRT. Твердость (H) и модуль

Юнга (E) покрытий измерялись наноиндентором G200 производства фирмы MTS методом CSM (непрерывного измерения жесткости). Значение H брали на глубине индентации, равной 10 % от толщины пленки. Адгезионные свойства были изучены с помощью скретч-тестера REVETEST производства компании CSM, радиус закругления алмазного индентора 200 мкм. Эрозионную стойкость оценивали по результатам кавитационных испытаний на установке с магнестрикционным вибратором МСВ-1 при частоте 20 кГц гравиметрическим методом. Абразивный износ по схеме плоскость-диск определяли гравиметрическим методом. Скорость движения поверхности абразивного диска, контактирующей с плоскостью образца, составляла 4,38 м/с, нагрузка на образец — 1 Н. Продолжительность испытаний 5 минут.

Особенности работы вакуумно-дугового источника фильтрованной плазмы с порошковыми катодами $\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$

В ходе испытаний $\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ катоды использовались в оригинальном усовершенствованном источнике вакуумно-дуговой плазмы с прямолинейным фильтром [31]. Основные преимущества данного источника: высокая производительность; стабильность параметров независимо от степени выгорания катода; обеспечение равномерности толщины покрытия на большой площади при высоком качестве очистки плазмы от макрочастиц; конструкционная простота, невысокая стоимость изготовления по сравнению с известными источниками с криволинейными фильтрами. Усовершенствованный вакуумно-дуговой испаритель, специальная конструкция улавливающих макрочастицы экранов и оригинальная конфигурация транспортирующего плазменный поток магнитного поля обеспечивают высокий коэффициент пропускания фильтра — до 50 %.

В области расположения подложек создавалось магнитное поле напряженностью 50 Э двумя водоохлаждаемыми катушками Гельмгольца, выполненными из трубки $\varnothing 8$ мм, которые размещались в камере (рис. 4). Ток в катушках составлял 100 А. При этом магнитное поле в плазмоведущем тракте достигало значения $H_{\text{макс}} = 350$ Э.

Покрyтия осаждались при токе дуги 100 А и подаче импульсного потенциала смещения на подложку. Исползованные параметры процесса обеспечивали скорость осаждения Cr-Al-N покрытий около 4 мкм/ч.

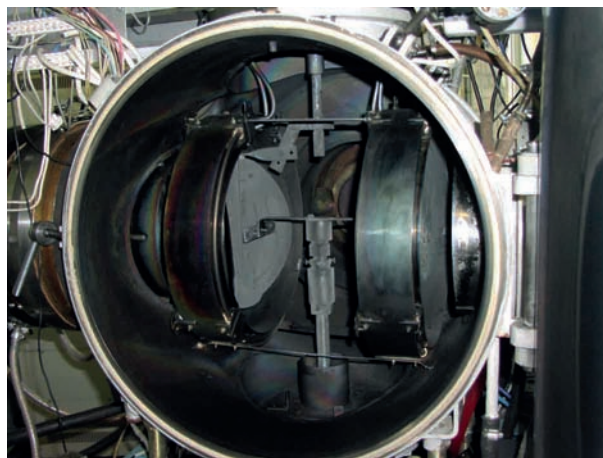


Рис. 4. Фото внутреннего устройства вакуумной камеры оригинальной установки для осаждения нитридных покрытий из фильтрованной плазмы

Испытания показали, что в исследованных режимах работы порошковые катоды состава $\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ обеспечивали стабильную работу источника без погасаний. Эрозия поверхности катодов во время работы была равномерной (рис. 5).

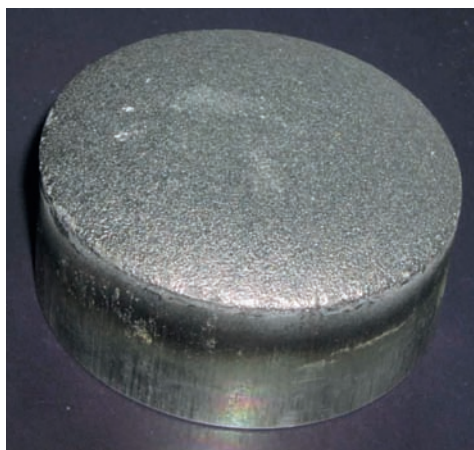
Микроскопическое изображение поверхности одного из покрытий CrAlN , синтезированных на установке с использованием порошкового катода, приведено на рис. 6. Видно, что поверхность достаточно однородна, с минимальным количеством дефектов, наличие которых в первую очередь обусловлено несовершенством поверхности стальной подложки. Согласно результатам математической обработки микроскопических изображений покрытий, полученных при различных параметрах осаждения, площадь, занимаемая дефектами, не превышает 3% поверхности покрытия, а размер большинства из них (~90 %) не более 1,4 мкм. Незначительное количество капель на поверхности покрытия свидетельствует о том, что источник обеспечивает высокое качество фильтрации потока вакуумно-дуговой плазмы.

Таким образом, порошковые катоды состава $\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ продемонстрировали высокое качество и работоспособность, что делает их вполне пригодными для изготовления

нитридных CrAlN покрытий вакуумно-дуговым методом в широком диапазоне изменений параметров осаждения.



а



б

Рис. 5. Фото цилиндрического катода $\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ до начала эксплуатации (а) и после осаждения покрытий (б)

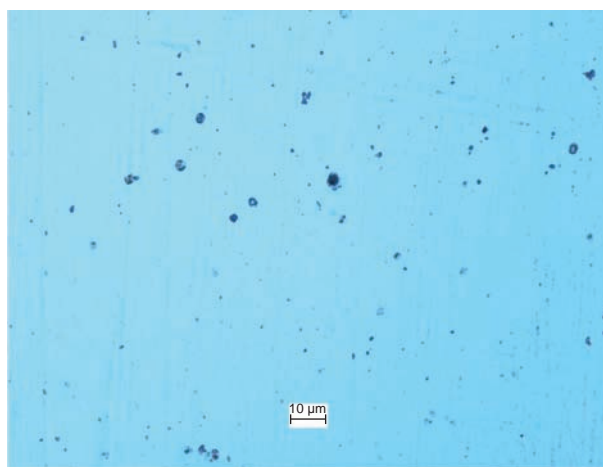


Рис. 6. Микроскопическое изображение поверхности покрытия CrAlN, синтезированного из источника фильтрованной плазмы с катодом $\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$, изготовленным методом порошковой металлургии

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПOKPЫТИЙ CrAlN, ОСАЖЕННЫХ ИЗ ФИЛЬТРОВАННОЙ ВАКУУМНО-ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРОШКОВОГО КАТОДА $\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$

Исследование влияния параметров осаждения на состав, структуру и механические свойства покрытий

При вакуумно-дуговом способе осаждения нитридных покрытий основными параметрами, определяющими их состав, структуру и свойства, являются давление азота в вакуумной камере, потенциал смещения на подложке и толщина конденсатов, которая регулируется временем осаждения [1, 32]. В табл. 1 приведены параметры осаждения исследованных в работе покрытий системы CrAlN, их толщина и состав, а также результаты наноиндентирования. Образцы разделены на три группы. Образцы первой группы были изготовлены для определения оптимального парциального давления азота в вакуумной камере. Образцы второй группы позволили исследовать влияние на структуру и свойства покрытий значения амплитуды высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложке. Образцы третьей группы с покрытиями большей толщины служили для проведения дополнительных испытаний на износостойкость.

Из табл. 1 видно, что значения весовой концентрации алюминия в хrome C_{Al} (без учета азота) свидетельствуют о достаточно хорошей воспроизводимости состава катода в покрытиях. Содержание алюминия в катоде составляет 34 вес. %, а для покрытий CrAlN согласно результатам рентгенофлуоресцентного анализа значения C_{Al} находятся в пределах 32–35 вес. %. Это существенно отличается от результатов, полученных для вакуумно-дуговых покрытий системы TiSiN [33], для которых состав катода в покрытиях воспроизводится крайне неудовлетворительно, содержание кремния в покрытиях TiSiN в несколько раз меньше, чем в катоде. Главным образом это обусловлено селективным распылением кремния в результате бомбардировки поверхности растущей пленки энергетическими ионами

[29, 33–34]. Для покрытий CrAlN величина амплитуды высоковольтных импульсов на подложке не влияет на соотношение концентраций атомов металлов в пленке. С ростом амплитуды наблюдается тенденция к снижению концентрации Al в пленках, однако значительного распыления легких частиц алюминия с поверхности в результате ионной бомбардировки за время осаждения пленки не наблюдается. Эти данные совпадают с результатами, известными для подобной системы TiAlN [36].

Результаты наноиндентирования показывают, что все покрытия характеризуются достаточно высокой твердостью в пределах (30–36) ГПа и модулем Юнга около 400 ГПа. В табл. 1 также приведен параметр H/E , высокие значения которого на уровне 0,08–0,09 свидетельствуют о хорошей устойчивости материала покрытия к пластической деформации. Таким образом, во всех исследованных режимах осаждения были получены покрытия с высокими механическими характеристиками, что позволяет рекомендовать их в качестве защитных покрытий.

Рентгеноструктурные исследования показали, что во всех покрытиях формируется

нитрид с кубической структурой типа NaCl. Никаких других кристаллических фаз обнаружено не было.

Рентгеновские дифрактограммы образцов первой группы, которые были осаждены при различных значениях парциального давления азота в вакуумной камере, приведены на рис. 7. Можно увидеть, что все дифрактограммы имеют подобный вид. Единственной линией покрытий оказывается достаточно широкое отражение (220) твердого раствора (Cr, Al)N на базе нитрида с кубической структурой. Кристаллическая вюрцитная фаза на базе гексагонального AlN или фазы с меньшим содержанием азота не формируются. Кроме того, на дифрактограммах видны достаточно узкие линии подложки α -Fe, что обусловлено небольшой толщиной покрытий (~2 мкм). Вид дифрактограмм свидетельствует о формировании в покрытиях сильной аксиальной текстуры с осью [110] в направлении нормали к поверхности, что характерно для нитридных покрытий, осажденных в условиях подачи импульсного потенциала смещения на подложку [25–26, 28]. Ширина и положение линии (220) почти не изменяются при изменении давления азота

Таблица 1

Параметры осаждения и характеристики покрытий CrAlN

Группа образцов	№ образца	Парциальное давление азота, Па	Амплитуда импульсов U , кВ	Время осаждения, мин.	Толщина покрытия, мкм	Содержание алюминия, вес. %	H , ГПа	E , ГПа	H/E
I	196	0,05	1,5	30	1,9	34,8	32,5	374	0,087
	185	0,1			1,7	33,6	33,1	385	0,086
	194	0,2			2,0	32,0	33,4	388	0,086
	184	0,3			1,6	34,0	33,2	368	0,090
II	191	0,1	0	30	2,2	35,3	29,6	404	0,073
	193		0,5		2,2	35,4	33,4	390	0,087
	185		1,0		1,7	33,6	33,1	385	0,086
	186		1,5		1,6	33,3	36,2	436	0,083
	189		2,0		1,5	33,4	30,5	385	0,079
	192		2,5		1,6	33,2	30,2	373	0,081
III	195	0,1	0	60	3,8	34,4	31,9	420	0,076
	187		1,5		3,2	33,2	34,4	431	0,080
	197		2		2,9	33,1	33,3	417	0,080
	199		2,5		3,3	33,0	29,6	388	0,076

в интервале (0,05–0,3 Па), что свидетельствует о незначительных изменениях параметров субструктуры образцов: периода кристаллической решетки нитрида, размера областей когерентного рассеяния. При давлении азота 0,1 Па линии нитрида наиболее интенсивны, что обусловлено более совершенной кристаллической структурой, поэтому это значение давления было выбрано базовым для дальнейших исследований.

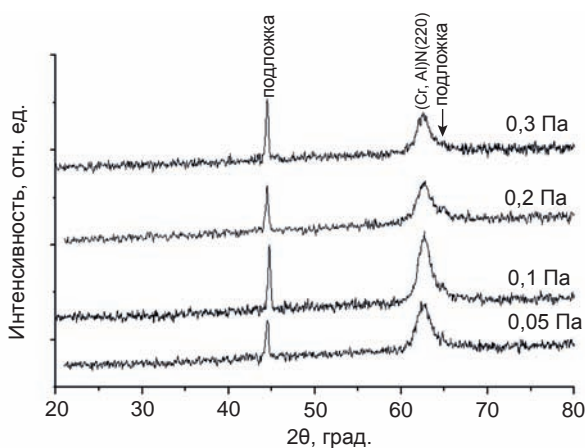


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы образцов первой группы, осажденных при различных значениях парциального давления азота и амплитуде импульсного потенциала смещения 1,5 кВ

Влияние амплитуды импульсного потенциала смещения на структуру и напряженное состояние покрытий

Рентгеновские дифрактограммы образцов второй группы, которые были осаждены при различных значениях амплитуды импульсного потенциала смещения на подложке, приведены на рис. 8. На всех дифрактограммах кроме узких линий подложки α -Fe хорошо выявляются достаточно широкие пики твердого раствора замещения алюминия в решетке нитрида хрома (Cr, Al)N, который имеет кубическую структуру типа NaCl. С изменением амплитуды высоковольтного импульсного потенциала интенсивность, ширина и положение линий несколько изменяются, что свидетельствует об изменениях структурных характеристик покрытий.

Соотношение интенсивностей линий на дифрактограммах отличается от табличных значений, характерных для этой структуры, согласно которым наиболее интенсивной должна быть линия (200). Это

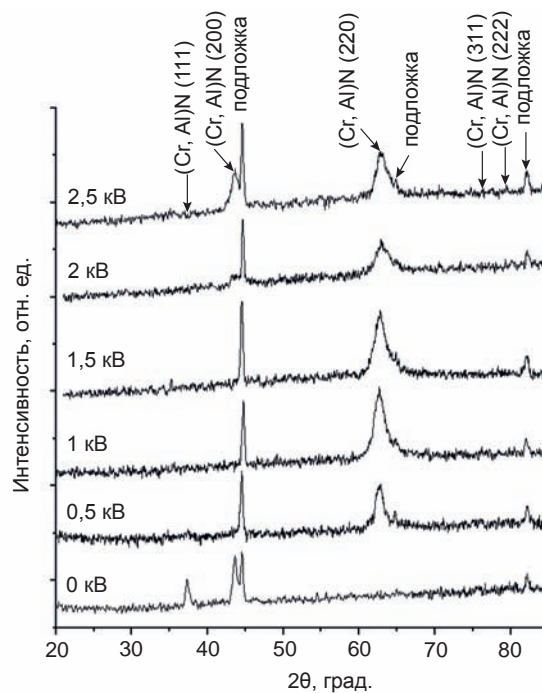


Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы образцов второй группы, осажденных при различных значениях амплитуды импульсного потенциала смещения подложки

свидетельствует о формировании текстуры в покрытиях. Количественные характеристики текстуры определялись по рассчитанным текстурным коэффициентам [28] для трех первых отражений нитрида: (111), (200) и (220). Результаты расчетов приведены на рис. 9.

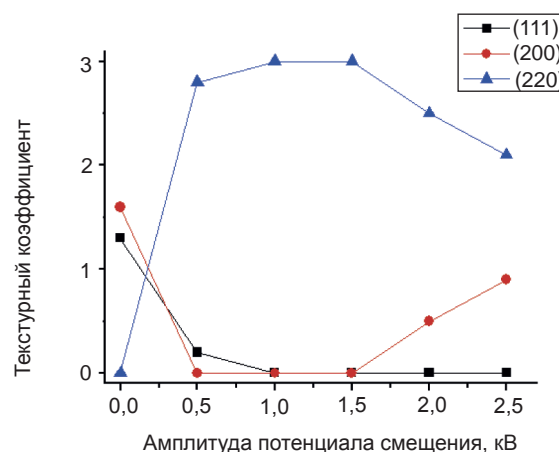
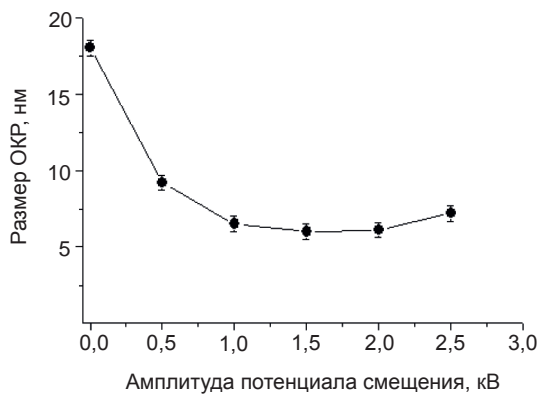


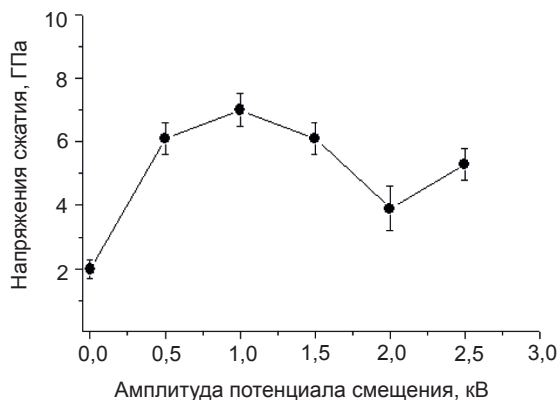
Рис. 9. Зависимость текстурных коэффициентов для отражений (111), (200), (220) нитрида (Cr, Al)N от амплитуды импульсного потенциала смещения на подложке

При постоянном потенциале смещения (в отсутствие импульсов) преобладает ориентация кристаллитов плоскостями (111) или

(200) параллельно поверхности пленки. Размер ОКР нитрида составляет величину 18 нм (см. рис. 10а). Подача импульсного потенциала смещения амплитудой до 1,5 кВ приводит к формированию сильной аксиальной текстуры [110] и снижению размера ОКР до 6 нм. С увеличением амплитуды потенциала от 0,5 до 1 кВ интенсивность линии (220) на дифрактограммах увеличивается, она становится единственной линией. При дальнейшем увеличении амплитуды до (2–2,5) кВ интенсивность линии (220) уменьшается, и на дифрактограммах появляется отражение (200). Таким образом, ориентация [100] начинает конкурировать с [110]. Подобную смену преимущественной ориентации и размера ОКР с увеличением амплитуды импульсного потенциала мы наблюдали ранее для покрытий на основе (Ti, Al)N [28].



а

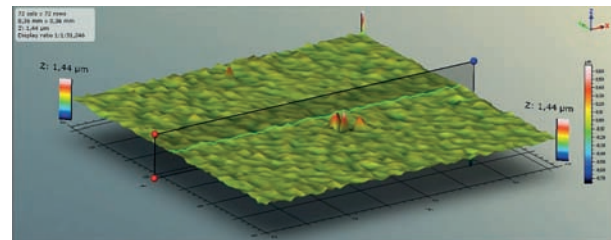


б

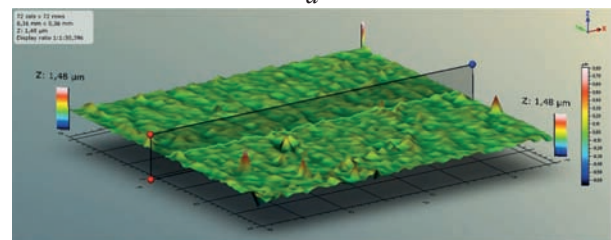
Рис. 10. Результаты рентгенографического исследования влияния амплитуды импульсного потенциала смещения на структурные характеристики покрытий (Cr, Al)N: а — размер ОКР; б — остаточные напряжения сжатия

Согласно данным оптической профилометрии (FRT) поверхность пленок

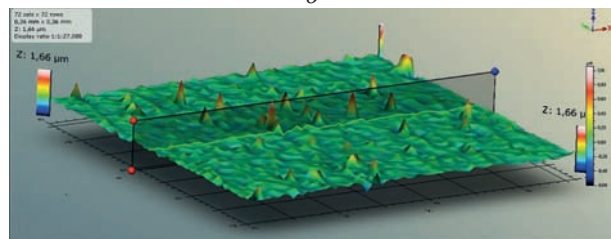
имеет ячеистый микрорельеф с размерами ячеек порядка нескольких микрометров и единичными локальными микровыступами. На рис. 11 приведены 3D-изображения поверхности покрытий. Видно, что с увеличением амплитуды импульсов размер ячеек несколько растет и увеличивается количество выступов, при этом поверхность пленки становится более шероховатой. Значения средней шероховатости поверхности покрытий приведены в табл. 2. При низких значениях амплитуды потенциала шероховатость находится на уровне 35–40 нм, а с увеличением амплитуды несколько возрастает до 50 нм.



а



б



в

Рис. 11. Полученные методом оптической профилометрии (FRT) 3D-изображения поверхности покрытий Cr-Al-N, осажденных при различных значениях амплитуды импульсного потенциала смещения на подложке: а — 0 кВ; б — 1,5 кВ; в — 2,5 кВ

Важной характеристикой покрытий, влияющей на их эксплуатационные свойства, является уровень остаточных напряжений. Результаты определения напряжений в покрытиях методом рентгеновской тензометрии представлены на рис. 10б. Видно, что с ростом амплитуды потенциала в интервале 0–2 кВ напряжения изменяются немонотонно: сначала растут, а затем уменьшаются, что

соответствует формуле Дэвиса [37]. Такой ход зависимости для покрытий (Cr, Al)N менее резкий, чем у покрытий системы TiN, где максимум напряжений достигает 10 ГПа, и отличается от зависимости для покрытий (Ti, Al)N, где уровень напряжений почти не меняется [38]. При дальнейшем увеличении амплитуды до 2,5 кВ в покрытиях (Cr, Al)N наблюдается рост напряжений, который сопровождается уменьшением твердости покрытий и изменением текстуры. Подобные изменения в системе (Ti, Al)N связывали с распадом пересыщенного твердого раствора с кубической структурой и формированием в составе покрытий гексагональной фазы AlN. Таким образом, общие тенденции структурных изменений покрытий (Cr, Al)N, которые наблюдаются с увеличением амплитуды импульсного потенциала смещения на подложке, в целом подобны изменениям, ранее зафиксированным для покрытий на основе (Ti, Al)N [28, 38].

Адгезия покрытий к подложке была оценена по результатам скретч-тестирования (Revetest). В табл. 2 представлены значения нагрузок L_{C_1} и L_{C_2} , при которых в покрытиях возникают первые трещины и происходит отслоение, соответственно. На рис. 12 приведены изображения участков трека (тестовой царапины), отвечающие вышеуказанным нагрузкам. Покрытия начинают разрушаться при достаточно низких значениях силы нагружения на уровне нескольких ньютонов, то есть адгезия к подложке невысока. Это обусловлено тем, что покрытия сильно деформируются вместе с мягкой стальной подложкой, твердость которой составляет всего 2,5 ГПа. Корреляции

между адгезией покрытий и уровнем остаточных сжимающих напряжений не наблюдается.

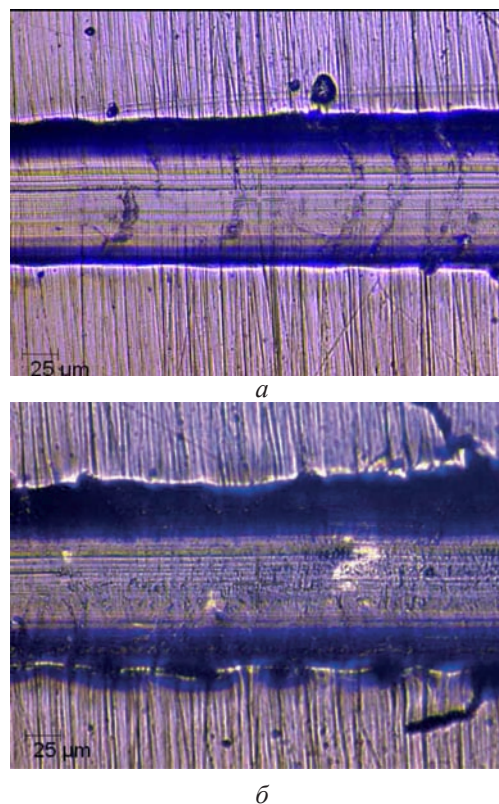


Рис. 12. Микроскопическое изображение поверхности покрытия Cr-Al-N после скретч-теста: а — $L_{C_1} = 9,0 \text{ H}$; б — $L_{C_2} = 12,4 \text{ H}$

Этот тест дает также информацию о коэффициенте трения алмазного индентора по поверхности покрытий (см. табл. 2). Значение μ_1 соответствует нагрузке L_{C_1} , при которой покрытие сохраняет свою целостность, для большинства исследованных покрытий $\mu_1 = 0,15$. При нагрузке L_{C_2} покрытие начинает разрушаться, коэффициент трения μ_2 несколько возрастает, однако не превышает значения 0,3.

Таблица 2

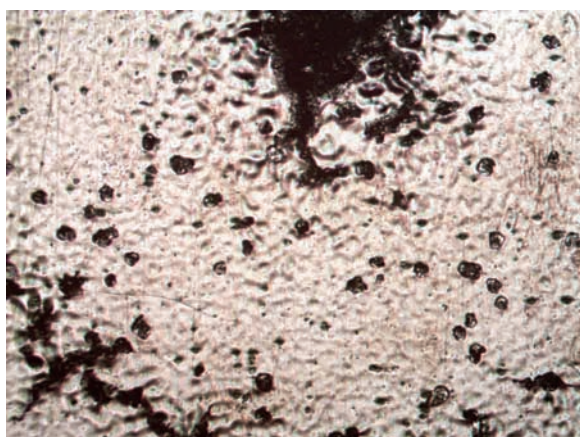
Шероховатость поверхности и результаты скретч-тестов покрытий CrAlN

№ образца	U, кВ	FRT	Revetest			
		R_a , нм	L_{C_1} , H	L_{C_2} , H	μ_1	μ_2
191	0	38	9,0	12,4	0,15	0,25
193	0,5	36	5,5	7,6	0,10	0,30
185	1,0	56	6,5	9,8	0,10	0,30
186	1,5	45	5,9	10,2	0,10	0,25
189	2,0	50	4,0	6,8	0,10	0,25
192	2,5	52	1,2	2,2	0,10	0,23

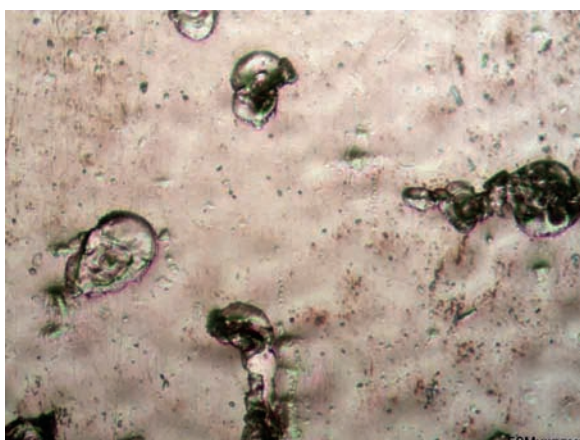
Изучение износостойкости покрытий (Cr, Al)N

Для оценки износостойкости образцы с покрытиями подвергались кавитационным и абразивным испытаниям. Вследствие кавитационного воздействия на поверхности покрытий возникают отдельные дефекты округлой формы со средним размером до 50 мкм (рис. 13). Плотность дефектов неоднородна по площади зоны кавитационного воздействия (рис. 14), что, видимо, обусловлено неоднородностью распределения ультразвукового поля, создаваемого магнитострикционным вибратором. Наибольшая эрозия наблюдается в центре зоны, а также в кольце по краю зоны.

На рис. 15а изображены кинетические кривые кавитационного износа стальной подложки и подложки с нанесенными на поверхность тонкими (1,5–2 мкм) покрытиями (Cr, Al)N. Видно, что нанесение на стальную подложку даже тонкого покрытия позволяет



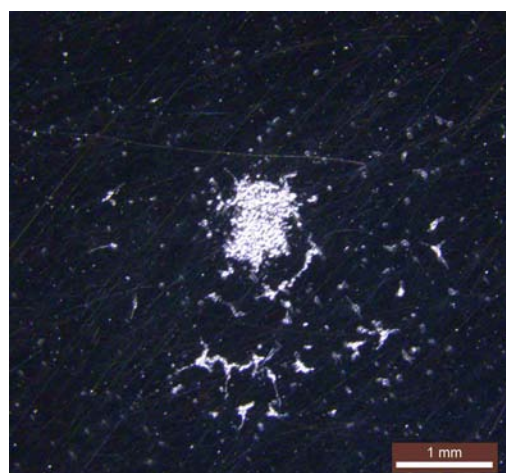
а



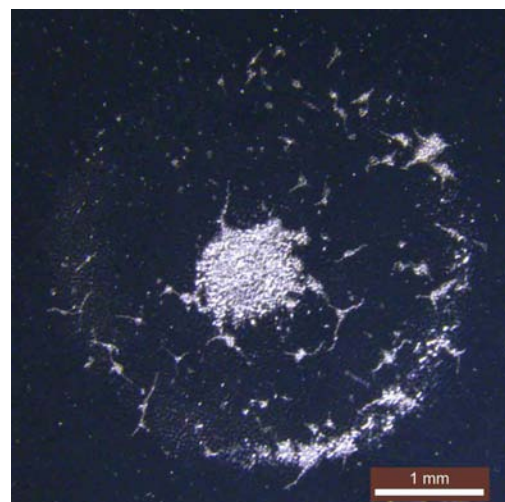
б

Рис. 13. Микроскопическое изображение кавитационных дефектов на поверхности (Cr, Al)N покрытий: а — увеличение $\times 5$; б — увеличение $\times 20$

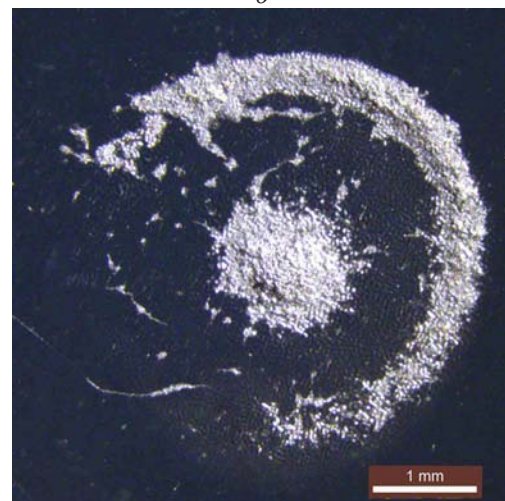
отсрочить начало быстрого кавитационного износа в 3–4 раза.



а



б



в

Рис. 14. Микроскопическое изображение зоны кавитационного воздействия на поверхности тонких (1,5–2 мкм) покрытий (Cr, Al)N после: а — 1 часа; б — 1,5 часов; в — 3 часов испытаний

На рис. 15б приведена диаграмма, иллюстрирующая кавитационный износ покрытий, осажденных при различных значениях амплитуды импульсного потенциала, после 1 часа кавитационного воздействия. Видно, что износ образцов с покрытиями на порядок меньше, чем стали. Наилучшие результаты продемонстрировало покрытие, осажденное при амплитуде 2 кВ.

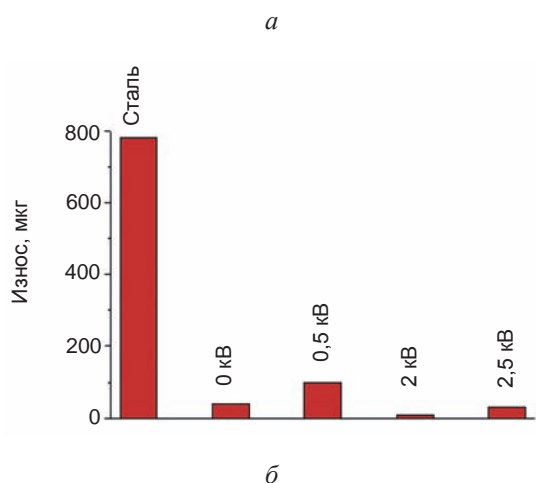
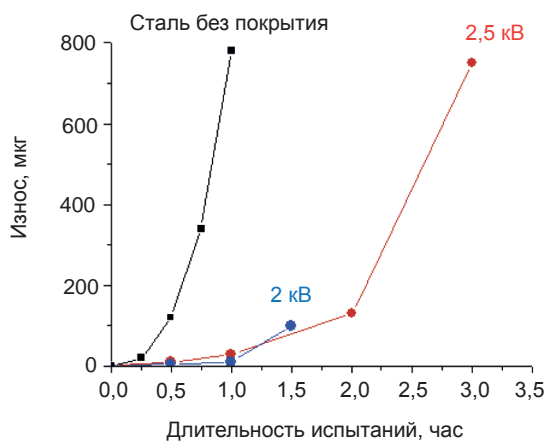


Рис. 15. Кавитационный износ тонких (1,5–2 мкм) покрытий (Cr, Al)N, осажденных при различных значениях амплитуды импульсного потенциала: а — кинетические кривые износа; б — износ покрытий за 1 час испытаний

Результаты кавитационных испытаний более толстых покрытий приведены на рис. 16 и 17. Сравнивая результаты для тонких и толстых покрытий, можно сделать вывод, что независимо от толщины износ образцов с покрытиями почти на порядок меньше, чем стали. Защитные свойства покрытий, осажденных при низкой амплитуде импульсного потенциала

(0–1,5 кВ) с увеличением толщины несколько улучшаются, а при высокой (2–2,5 кВ) наоборот.

Стойкость покрытий к абразивному износу иллюстрирует рисунок 18. Все испытанные покрытия демонстрируют достаточно хорошие защитные свойства. Износ образцов с покрытиями, осажденными при импульсном потенциале смещения (1,5–2,5 кВ), на порядок меньше, чем стальной подложки. Худшие защитные свойства продемонстрировало покрытие, осажденное при постоянном потенциале смещения на подложке (амплитуда 0 кВ). Абразивный износ этого покрытия только в пять раз меньше, чем стали.

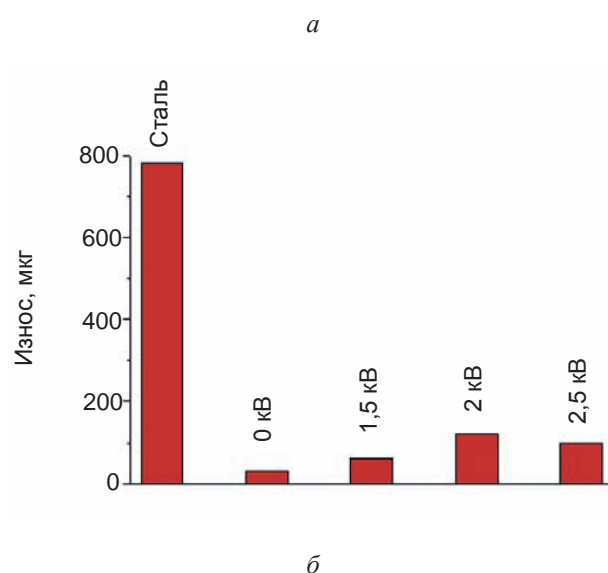
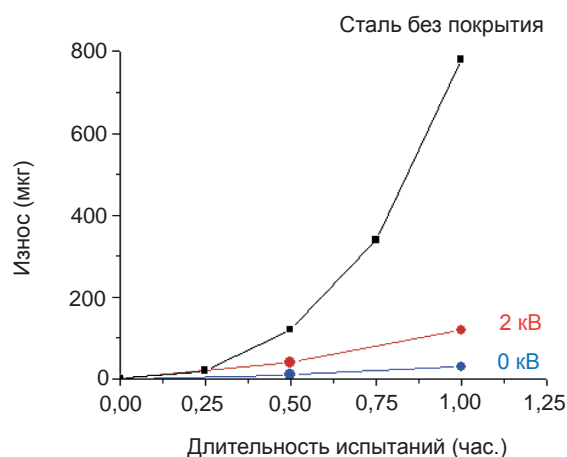
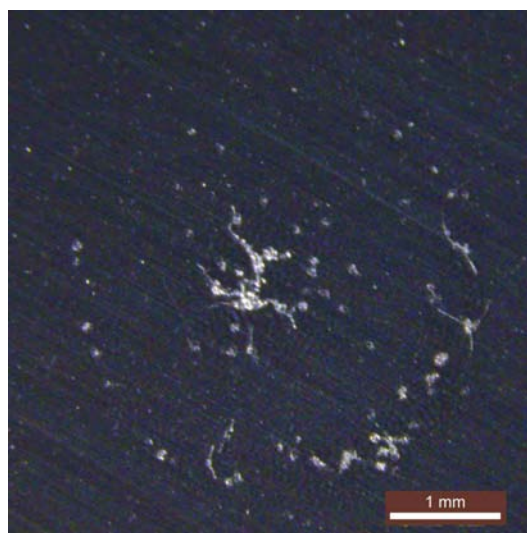
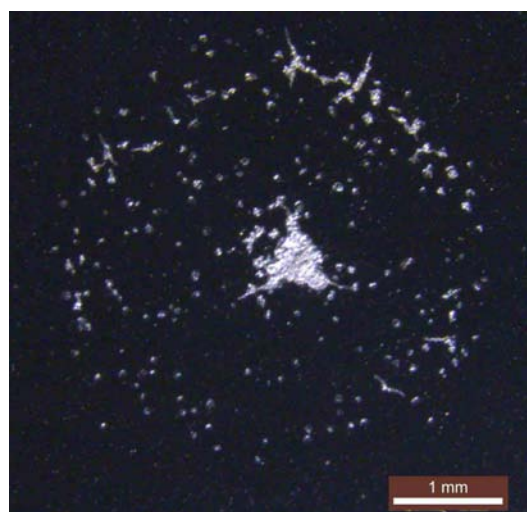


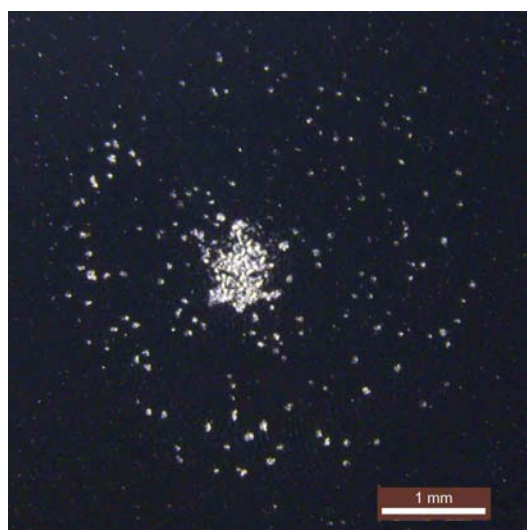
Рис. 16. Кавитационный износ толстых (3–4 мкм) покрытий (Cr, Al)N, осажденных при различных значениях амплитуды импульсного потенциала: а — кинетические кривые износа; б — износ покрытий за 1 час испытаний



а



б



в

Рис. 17. Микроскопическое изображение зоны кавитационного воздействия после 1 часа испытаний на поверхности толстых (3–4 мкм) покрытий (Cr, Al)N, осажденных при амплитуде импульсного потенциала: а — 0 кВ; б — 1,5 кВ, в — 2 кВ

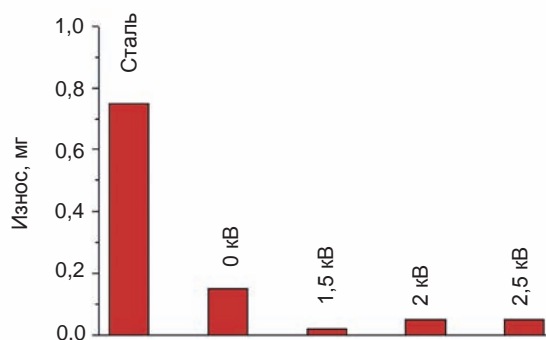


Рис. 18. Абразивный износ толстых (3–4 мкм) покрытий (Cr, Al)N, осажденных при различных значениях амплитуды импульсного потенциала

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с применением вакуумно-дугового источника фильтрованной плазмы с порошковым катодом $\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ и в условиях подачи высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложку осаждены покрытия системы CrAlN. Исследовано влияние параметров осаждения на состав, структуру и свойства покрытий. Установлены параметры осаждения, позволяющие синтезировать покрытия (Cr, Al)N с кубической структурой типа NaCl, соотношение металлических компонентов в которых хорошо соответствует составу катода. Покрытия характеризуются шероховатостью поверхности на уровне (40–50) нм, высокой твердостью (30–36) ГПа и низким коэффициентом трения. Такие характеристики соответствуют лучшим образцам, приведенным в литературе, что позволяет использовать их в качестве защитных покрытий.

Установлено, что общие тенденции изменений структуры и текстуры покрытий (Cr, Al)N, наблюдаемых с увеличением амплитуды импульсного потенциала смещения на подложке, в целом подобны изменениям, которые известны для покрытий на основе системы (Ti, Al)N. Подача импульсного потенциала смещения амплитудой 0,5–2,5 кВ приводит к уменьшению ОКР до 6–9 нм и формированию сильной аксиальной текстуры. При увеличении амплитуды до (2–2,5) кВ ориентация [100] начинает конкурировать с [110], которая характерна для амплитуды 0,5–1,5 кВ [28].

Остаточные напряжения сжатия в покрытиях с ростом амплитуды потенциала в интервале 0–2 кВ меняются немонотонно: сначала растут

до (6–7) ГПа, а затем уменьшаются до 4 ГПа. Такой ход зависимости для покрытий (Cr, Al)N менее резкий, чем у покрытий системы TiN, где максимум напряжений достигает 10 ГПа при амплитуде 0,5 кВ, и отличается от зависимости для покрытий (Ti, Al)N, где уровень напряжений почти не меняется и остается в пределах (4–5) ГПа [28, 38, 39]. При дальнейшем увеличении амплитуды до 2,5 кВ происходит рост напряжений, что сопровождается уменьшением твердости покрытий. В подобной системе (Ti, Al)N такие изменения связывали с распадом пересыщенного твердого раствора с кубической структурой и формированием в составе покрытий нежелательной гексагональной фазы AlN [38].

Таким образом, для всех вышеупомянутых покрытий оптимальным с точки зрения минимизации напряжений и сохранения кубической структуры является значение амплитуды импульсного потенциала в интервале 1,5–2 кВ.

Следует отметить, что уровень напряжений сжатия в синтезированных покрытиях (Cr, Al)N достигает больших, но не критических значений. Обычно лучшие эксплуатационные свойства демонстрируют нитридные покрытия, уровень напряжений в которых не превышает 5 ГПа [29].

Проведенные испытания вакуумно-дуговых покрытий (Cr, Al)N, синтезированных с применением порошковых катодов, продемонстрировали достаточно высокие защитные свойства таких покрытий против кавитационного и абразивного износа. Нанесение на подложку из стали даже тонкого покрытия (1,5–2 мкм) позволяет отсрочить начало быстрой фазы кавитационного износа в 3–4 раза. Как кавитационный, так и абразивный износ покрытий, нанесенных при подаче импульсного потенциала 1,5–2,5 кВ, на порядок меньше, чем износ стали.

Катодный материал, изготовленный горячим прессованием смесей порошков хрома и алюминия, имеет структуру металлматричного композита с пористостью не более 3–4 %, с прочностью и пластичностью, позволяющей путем металлообработки резанием изготовление катодов для использования в вакуумно-дуговых технологиях осаждения покрытий.

Поиск дополнительного улучшения свойств покрытий, на наш взгляд, можно проводить в двух направлениях. Во-первых, можно варьировать состав покрытий в сторону увеличения содержания алюминия, либо усложнения их элементного состава путем добавления небольшого количества легирующих элементов при изготовлении порошковых катодов по разработанной методике. Во-вторых, необходимо обеспечить оптимальный уровень остаточных напряжений. Снижение уровня напряжений позволит добиться повышения адгезии покрытий к подложке и улучшения их эксплуатационных свойств.

ВЫВОДЫ

1. Исследована структура и фазовый состав материала, полученного горячим прессованием порошковых смесей хрома и алюминия. Установлено, что при оптимальном режиме термосиловой обработки возможно получение порошкового композита с пористостью не более 3–4 %. Горячепрессованные заготовки имеют структуру металлматричного композита с прочностью и пластичностью, достаточной для металлообработки резанием и изготовления из них катодов, используемых в вакуумно-дуговых технологиях осаждения покрытий.
2. Исследована работоспособность вакуумно-дугового источника фильтрованной плазмы с экспериментальными образцами порошковых катодов состава $\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$. Стабильная работа источника в широком диапазоне изменения параметров показывает, что такие катоды пригодны для использования в вакуумно-дуговых технологиях осаждения нитридных покрытий.
3. С применением порошковых катодов $\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ в условиях подачи высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложку осаждены покрытия системы CrAlN. Исследовано влияние параметров осаждения на состав, структуру и свойства покрытий. Установлены параметры осаждения, позволяющие синтезировать покрытия (Cr, Al)N с кубической структурой типа NaCl,

соотношение металлических компонентов в которых хорошо соответствует составу катода. Покрытия характеризуются высокой твердостью (30–36) ГПа, шероховатостью поверхности на уровне (40–50) нм и низким коэффициентом трения, что позволяет использовать их в качестве защитных покрытий.

4. Установлено, что общие тенденции изменений структуры и текстуры покрытий (Cr, Al)N, которые наблюдаются с увеличением амплитуды импульсного потенциала смещения на подложке, в целом подобны изменениям, характерным для покрытий (Ti, Al)N. Подача импульсного потенциала смещения амплитудой 0,5–2,5 кВ приводит к уменьшению ОКР до 6–9 нм и формированию сильной аксиальной текстуры. При увеличении амплитуды до (2–2,5) кВ ориентация [100] начинает конкурировать с [110], которая характерна для амплитуды 0,5–1,5 кВ.
5. Остаточные напряжения сжатия в покрытиях (Cr, Al)N с ростом амплитуды потенциала в интервале 0–2 кВ меняются немонотонно: сначала растут до (6–7) ГПа, а затем уменьшаются до 4 ГПа. Такой ход зависимости для покрытий (Cr, Al)N менее резкий, чем у покрытий системы TiN, где максимум напряжений достигает 10 ГПа при 0,5 кВ, и отличается от зависимости для покрытий (Ti, Al)N, где величина напряжений почти не меняется и остается на уровне 4–5 ГПа. При дальнейшем увеличении амплитуды до 2,5 кВ в покрытиях (Cr, Al)N происходит рост напряжений. Установлено, что оптимальные с точки зрения минимизации напряжений значения амплитуды импульсного потенциала при осаждении всех вышеупомянутых покрытий находятся в интервале 1,5–2 кВ.
6. Вакуумно-дуговые покрытия (Cr, Al)N, синтезированные с использованием порошковых катодов, продемонстрировали высокую износостойкость. Установлено, что кавитационный и абразивный износ (Cr, Al)N покрытий, осажденных при подаче импульсного потенциала 1,5–2,5 кВ, на порядок меньше, чем износ стали.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mayrhofer P. H., Rachbauer R., Holec D., Rovere F., Schneider J. M. Protective Transition Metal Nitride Coatings // in book: Comprehensive Materials Processing / ed. by S. Hashmi. — Amsterdam: Elsevier. — 2014. — Vol. 4. — P. 355–387.
2. Jan Perne. Plastic flow behavior of (Cr, Al)N hard coatings in dependence of strain rate and nanostructure // Thin Solid Films. — 2014. — Vol. 556. — P. 390–394.
3. Knotek O., Atzor M., Barimani A. and Jungblut F. Development of low temperature ternary coatings for high wear resistance // SCT. — 1990. — Vol. 42. — P. 21–28.
4. Knotek O., Löffler F., Scholl H. J., Barimani C. The multisource arc process for depositing ternary Cr- and Ti-based coatings // SCT. — 1994. — Vol. 68–69. — P. 309–313.
5. <http://www.oerlikonbalzerscoating.com/buk/eng/01-products-services/02-balinit-coatings/indexW3DnavidW261.php>
6. Mayrhofer P. H., Music D., Reeswinkel Th., Fuss H. -G., Schneider J. M. Structure, elastic properties and phase stability of $Cr_{1-x}Al_xN$ // Acta Materialia. — 2008. — Vol. 56. — P. 2469–2475.
7. Yukio Makino. Prediction of phase change in pseudobinary transition metal aluminum nitrides by band parameters method // SCT. — 2005. — Vol. — 193. — P. 185–191.
8. Alling B., Karimi A., Abrikosov I. A. Electronic origin of the isostructural decomposition in cubic $M_{1-x}Al_xN$ (M = Ti, Cr, Sc, Hf): A first-principles study // SCT. — 2008. — Vol. 203. — P. 883–886.
9. Banakh O., Schmid P. E., Sanjines R., Levy F. High-temperature oxidation resistance of $Cr_{1-x}Al_xN$ thin films deposited by reactive magnetron sputtering // SCT. — 2003. — Vol. 163–164. — P. 57–61.
10. Bobzin K., Lugscheider E., Maes M. The effect of pulse sequence modulation and pulse energy on structural coating properties and coating composition // SCT. — 2005. — Vol. 200. — P. 1560–1565.
11. Makino Y., Nogi K. Synthesis of pseudobinary Cr-Al-N films with B1 structure by rf-assisted magnetron sputtering method // SCT. — 1998. — Vol. 98. — P. 1008–1012.
12. Holzherr M., Falz M., Schmidt T. Influence

- of hollow cathode plasma on CrAlN-thin film deposition with vacuum arc evaporation sources // SCT. — 2008. — Vol. 203. — P. 505–509.
13. Rafaja D., Wüstefeld C., Dopita M., Klemm V., Heger D., Schreiber G., Šíma M. Formation of defect structures in hard nanocomposites // SCT. — 2008. — Vol. 203. — P. 572–578.
 14. Yucel Birol. Sliding wear of CrN, CrAlN and AlTiN coated AISI H13 hotwork tool steels in aluminium extrusion // Tribology International. — 2013. — Vol. 57. — P. 101–106.
 15. Mo J. L., Zhu M. H. Sliding tribological behavior of CrAlN coating // Tribology International. — 2008. — Vol. 41. — P. 1161–1168.
 16. Lugscheider E., Bobzin K., Hornig Th., Maes M. Investigation of the residual stresses and mechanical properties of (Cr, Al)N arc PVD coatings used for semi-solid metal (SSM) forming dies // TSF. — 2002. — Vol. 420–421. — P. 318–323.
 17. Mo J. L., Zhu M. H., Leyland A., Matthews A. Impact wear and abrasion resistance of CrN, CrAlN and AlTiN PVD coatings // SCT. — 2013. — Vol. 215. — P. 170–177.
 18. Xing-zhao Ding, Zeng X. T., Liu Y. C., Fang F. Z., Lim G. C. Cr_{1-x}Al_xN coatings deposited by lateral rotating cathode arc for high speed machining applications // TSF. — 2008. — Vol. 516. — P. 1710–1715.
 19. Ying Longn, Junjie Zeng, Donghai Yu, Shanhua Wu. Microstructure of TiAlN and CrAlN coatings and cutting performance of coated silicon nitride inserts in cast iron turning // Ceramic International. — 2014. — Vol. 40. — P. 9889–9894.
 20. Tetsuhide Shimizu, Yoshikazu Teranishi, Kazuo Morikawa, Hidetoshi Komiya, Tomotaro Watanabe, Hiroshi Nagasaka, Ming Yang. Impact of pulse duration in high power impulse magnetron sputtering on the low-temperature growth of wurtzite phase (Ti, Al)N films with high hardness // TSF. — 2015. — Vol. 581. — P. 39–47.
 21. Reiter A. E., Derflinger V. H., Hanselmann B., Bachmann T., Sartory B. Investigation of the properties of Al_{1-x}Cr_xN coatings prepared by cathodic arc evaporation // SCT. — 2005. — Vol. 200. — P. 2114–2122.
 22. Sabitzer C., Paulitsch J., Kolozsvári S., Rachbauer R., Mayrhofer P. H. Influence of bias potential and layer arrangement on structure and mechanical properties of arc evaporated CrAlN coatings // Vacuum. — 2014. — Vol. 106. — P. 49–52.
 23. <http://www.plansee.com/en/products/thin-film-material/sputtering-targets-and-arcing-cathodes/aluminum-chromium.html>
 24. Zhang G. P., Gaob G. J., Wang X. Q., Lv G. H., Zhou L., Chen H., Pang H., Yang S. Z. Influence of pulsed substrate bias on the structure and properties of TiAlN films deposited by cathodic vacuum arc // Applied Surface Science. — Vol. 258. — P. 7274–7279.
 25. Mukherjee, Prokert F., Richter E., Möller W. Comparison of TiN and Ti_{1-x}Al_xN coatings deposited on Al using plasma immersion ion implantation assisted deposition // Surface & Coatings Technology. — 2005. — Vol. 200. — P. 2459–2464.
 26. Vasyliiev V. V., Luchaninov A. A., Reshetnyak E. N., Strel'nitskij V. E. Comparative characteristics of stress and structure of TiN and Ti_{0,5-x}Al_{0,5}Y_xN coatings prepared by filtered vacuum-arc PIIID method, Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. — 2012. — Vol. 1, No 2. — P. 02NFC24-1-3.
 27. Mukherjee S., Prokert F., Richter E., Moller W. Intrinsic stress and preferred orientation in TiN coatings deposited on Al using plasma immersion ion implantation assisted deposition // Thin Solid Films. — 2003. — Vol. 445. — P. 48–53.
 28. Belous V. A., Vasyliiev V. V., Goltvyanytsya V. S., Goltvyanytsya S. K. et al. Structure and properties of TiAlYN coatings deposited from filtered vacuum-arc plasma // Surface & Coatings Technology. — 2011. — Vol. 206. P. 1720–1726.
 29. Belous, Vasyliiev V., Luchaninov A., Marinin V., Reshetnyak E., Strel'nitskij V., Goltvyanytsya S., Goltvyanytsya V. Cavitation and abrasion resistance of TiAlYN coatings prepared by the PIII&D technique from filtered vacuum-arc plasma // Surface & Coatings Technology. — 2013. — Vol. 223. — P. 68–74.
 30. Прибытков Г. А., Коржова В. В., Коростелева Е. Н. Прочностные свойства и особенности разрушения композитов Al-Cr, Al-Cr-Si, полученных горячим уплотнением порошковых смесей // Деформация и разрушение

материалов. — 2013. — № 8. — С. 13–20.

31. Васильев В. В., Стрельницький В. Є. Спосіб транспортування вакуумно-дугової катодної плазми із фільтруванням від мікрочасток і пристрій для його здійснення / Патент України на винахід № 97584 від 27.02.2012.
32. Андреев А. А., Саблев Л. П., Шулаев В. М., Григорьев С. Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. — Харьков: ННЦХФТИ, 2005. — 236 с.
33. Васильев В. В., Лучанинов А. А., Решетняк Е. Н., Стрельницький В. Е., Толмачева Г. Н., Прибытков Г. А., Гурских А. В., Криницын М. Г. Применение порошковых катодов для осаждения TiSiN покрытий из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы // PSE. — 2015. — Т. 13, № 2. — С. 148–163.
34. Белоус В. А., Заднепровский Ю. А., Ломино Н. С., Соболев О. В. Роль аргона в газовой смеси с азотом при получении нитридных конденсатов системы TiSiN в вакуумно-дуговых процессах осаждения // ЖТФ. — 2013. — Т. 83, вып. 7. — С. 69–76.
35. Кунченко В. В., Кунченко Ю. В., Картмазов Г. Н., Неклюдов И. М. и др. Наноструктурные сверхтвердые nc-TiN/a-Si₃N₄-покрытия, полученные методом вакуумно-дугового осаждения // Вопросы атомной науки и техники, Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. — 2006, № 4. — С. 185–190.
36. Belous V. A., Vasyliiev V. V., Goltvyanytsya V. S., Goltvyanytsya S. K. et al. Structure and properties of TiAlYN coatings deposited from filtered vacuum-arc plasma // Surface & Coatings Technology. — 2011. — Vol. 206. — P. 1720–1726.
37. Davis C. A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment // Thin Solid Films. — 1993. — Vol. 226. — P. 30–34.
38. Reshetnyak E. N. Structure and stress state of TiN and Ti_{0.5-x}Al_{0.5}Y_xN coatings prepared by the PIII&D technique from filtered vacuum-arc plasma // ВАИТ, Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. — 2014. — № 1 (20). — С. 159–162.
39. Akkaya S. S., Vasyliiev V. V., Reshetnyak E. N., Kazmanli K., Solak N., Strel'nikskij V. E., Ürgen M. Structure and properties of TiN

coatings produced with PIII&D technique using high efficiency rectilinear filter cathodic arc plasma // Surface & Coatings Technology. — 2013. — Vol. 236. — P. 332–340.

LITERATURA

1. Mayrhofer P. H., Rachbauer R., Holec D., Rovere F., Schneider J. M. Protective Transition Metal Nitride Coatings // in book: Comprehensive Materials Processing / ed. by S. Hashmi. — Amsterdam: Elsevier. — 2014. — Vol. 4. — P. 355–387.
2. Jan Perne. Plastic flow behavior of (Cr, Al)N hard coatings in dependence of strain rate and nanostructure // Thin Solid Films. — 2014. — Vol. 556. — P. 390–394.
3. Knotek O., Atzor M., Barimani A. and Jungblut F. Development of low temperature ternary coatings for high wear resistance // SCT. — 1990. — Vol. 42. — P. 21–28.
4. Knotek O., Löffler F., Scholl H. J., Barimani C. The multisource arc process for depositing ternary Cr- and Ti-based coatings // SCT. — 1994. — Vol. 68–69. — P. 309–313.
5. <http://www.oerlikonbalzerscoating.com/buk/eng/01-products-services/02-balinit-coatings/indexW3DnavidW261.php>
6. Mayrhofer P. H., Music D., Reeswinkel Th., Fuss H. -G., Schneider J. M. Structure, elastic properties and phase stability of Cr_{1-x}Al_xN // Acta Materialia. — 2008. — Vol. 56. — P. 2469–2475.
7. Yukio Makino. Prediction of phase change in pseudobinary transition metal aluminum nitrides by band parameters method // SCT. — 2005. — Vol. 193. — P. 185–191.
8. Alling B., Karimi A., Abrikosov I. A. Electronic origin of the isostructural decomposition in cubic M_{1-x}Al_xN (M = Ti, Cr, Sc, Hf): A first-principles study // SCT. — 2008. — Vol. 203. — P. 883–886.
9. Banakh O., Schmid P. E., Sanjines R., Levy F. High-temperature oxidation resistance of Cr_{1-x}Al_xN thin films deposited by reactive magnetron sputtering // SCT. — 2003. — Vol. 163–164. — P. 57–61.
10. Bobzin K., Lugscheider E., Maes M. The effect of pulse sequence modulation and pulse energy on structural coating properties and coating composition // SCT. — 2005. — Vol. 200. — P. 1560–1565.

11. Makino Y., Nogi K. Synthesis of pseudobinary Cr-Al-N films with B1 structure by rf-assisted magnetron sputtering method // SCT. — 1998. — Vol. 98. — P. 1008–1012.
12. Holzherr M., Falz M., Schmidt T. Influence of hollow cathode plasma on CrAlN-thin film deposition with vacuum arc evaporation sources // SCT. — 2008. — Vol. 203. — P. 505–509.
13. Rafaja D., Wüstefeld C., Dopita M., Klemm V., Heger D., Schreiber G., Šíma M. Formation of defect structures in hard nanocomposites // SCT. — 2008. — Vol. 203. — P. 572–578.
14. Yucel Birol. Sliding wear of CrN, CrAlN and AlTiN coated AISI H13 hotwork tool steels in aluminium extrusion // Tribology International. — 2013. — Vol. 57. — P. 101–106.
15. Mo J. L., Zhu M. H. Sliding tribological behavior of AlCrN coating // Tribology International. — 2008. — Vol. 41. — P. 1161–1168.
16. Lugscheider E., Bobzin K., Hornig Th., Maes M. Investigation of the residual stresses and mechanical properties of (Cr, Al)N arc PVD coatings used for semi-solid metal (SSM) forming dies // TSF. — 2002. — Vol. 420–421. — P. 318–323.
17. Mo J. L., Zhu M. H., Leyland A., Matthews A. Impact wear and abrasion resistance of CrN, CrAlN and AlTiN PVD coatings // SCT. — 2013. — Vol. 215. — P. 170–177.
18. Xing-zhao Ding, Zeng X. T., Liu Y. C., Fang F. Z., Lim G. C. Cr_{1-x}Al_xN coatings deposited by lateral rotating cathode arc for high speed machining applications // TSF. — 2008. — Vol. 516. — P. 1710–1715.
19. Ying Longn, Junjie Zeng, Donghai Yu, Shanhua Wu. Microstructure of TiAlN and CrAlN coatings and cutting performance of coated silicon nitride inserts in cast iron turning. // Ceramic International. — 2014. — Vol. 40. — P. 9889–9894.
20. Tetsuhide Shimizu, Yoshikazu Teranishi, Kazuo Morikawa, Hidetoshi Komiya, Tomotaro Watanabe, Hiroshi Nagasaka, Ming Yang. Impact of pulse duration in high power impulse magnetron sputtering on the low-temperature growth of wurtzite phase (Ti, Al)N films with high hardness // TSF. — 2015. — Vol. 581. — P. 39–47.
21. Reiter A. E., Derflinger V. H., Hanselmann B., Bachmann T., Sartory B. Investigation of the properties of Al_{1-x}Cr_xN coatings prepared by cathodic arc evaporation // SCT. — 2005. — Vol. 200. — P. 2114–2122.
22. Sabitzer C., Paulitsch J., Kolozsvári S., Rachbauer R., Mayrhofer P. H. Influence of bias potential and layer arrangement on structure and mechanical properties of arc evaporated CrAlN coatings // Vacuum. — 2014. — Vol. 106. — P. 49–52.
23. <http://www.plansee.com/en/products/thin-film-material/sputtering-targets-and-arcing-cathodes/aluminum-chromium.html>
24. Zhang G. P., Gaob G. J., Wang X. Q., Lv G. H., Zhou L., Chen H., Pang H., Yang S. Z. Influence of pulsed substrate bias on the structure and properties of TiAlN films deposited by cathodic vacuum arc // Applied Surface Science. — 2012. — Vol. 258. — P. 7274–7279.
25. Mukherjee, Prokert F., Richter E., Möller W. Comparison of TiN and Ti_{1-x}Al_xN coatings deposited on Al using plasma immersion ion implantation assisted deposition // Surface & Coatings Technology. — 2005. — Vol. 200. — P. 2459–2464.
26. Vasyliov V. V., Luchaninov A. A., Reshetnyak E. N., Strel'nitskij V. E. Comparative characteristics of stress and structure of TiN and Ti_{0,5-x}Al_{0,5}Y_xN coatings prepared by filtered vacuum-arc PIIID method, Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. — 2012. — Vol. 1, No. 2. — P. 02NFC24-1-3.
27. Mukherjee S., Prokert F., Richter E., Moller W. Intrinsic stress and preferred orientation in TiN coatings deposited on Al using plasma immersion ion implantation assisted deposition // Thin Solid Films. — 2003. — Vol. 445. — P. 48–53.
28. Belous V. A., Vasyliov V. V., Goltvyanytsya V. S., Goltvyanytsya S. K. et al. Structure and properties of TiAlYN coatings deposited from filtered vacuum-arc plasma // Surface & Coatings Technology. — 2011. — Vol. 206. — P. 1720–1726.
29. Belous, Vasyliov V., Luchaninov A., Marinin V., Reshetnyak E., Strel'nitskij V., Goltvyanytsya S., Goltvyanytsya V. Cavitation and abrasion resistance of TiAlYN coatings prepared by the PIII&D technique from filtered

- vacuum-arc plasma // *Surface & Coatings Technology*. — 2013. — Vol. 223. — P. 68–74.
30. Pribytkov G. A., Korzhova V. V., Korosteleva E. N. Prochnostnye svoystva i osobennosti razrusheniya kompozitov AlCr, CrAlSi, poluchennyh goryachim uplotneniem poroshkovyh smesey // *Deformaciya i razrushenie materialov*. — 2013. — No. 8. — P. 13–20.
31. Vasil'ev V. V., Strel'nitskij V. E. Sposib transportuvannya vakuumno-dugovoï katodnoï plazmi iz fil'truvannyam vid mikrochastok i pristrrij dlya jogo zdijsnennya / Patent Ukraïni na vinahid No. 97584 vid 27.02.2012.
32. Andreev A. A., Sablev L. P., Shulaev V. M., Grigor'ev S. N. Vakuumno-dugovye ustrojstva i pokrytiya. — Har'kov: NNCHFTI, 2005. — 236 p.
33. Vasil'ev V. V., Luchaninov A. A., Reshetnyak E. N., Strel'nickij V. E., Tolmacheva G. N., Pribytkov G. A., Gurskih A. V., Kronicyn M. G. Primenenie poroshkovyh katodov dlya osazhdeniya TiSiN pokrytij iz fil'trovannoï vakuumno-dugovoj plazmy // *PSE*. — 2015. — Vol. 13, No. 2. — P. 148–163.
34. Belous V. A., Zadneprovskij Yu. A., Lomino N. S., Sobol' O. V. Rol' argona v gazovoj smesi s azotom pri poluchenii nitridnyh kondensatov sistemy TiSiN v vakuumno-dugovyh processah osazhdeniya // *ZhTF*. — 2013. — Vol. 83, vyp. 7. — P. 69–76.
35. Kunchenko V. V., Kunchenko Yu. V., Kartmazov G. N., Neklyudov I. M. i dr. Nanostrukturnye sverhtverdye nc-TiN/a-Si₃N₄-pokrytiya, poluchennye metodom vakuumno-dugovogo osazhdeniya // *Voprosy atomnoj nauki i tehniki, Ser.: Fizika radiacionnyh povrezhdenij i radiacionnoe materialovedenie*. — 2006. — No. 4. — P. 185–190.
36. Belous V. A., Vasylijev V. V., Goltvyanytsya V. S., Goltvyanytsya S. K. et al. Structure and properties of TiAlYN coatings deposited from filtered vacuum-arc plasma // *Surface & Coatings Technology*. — 2011. — Vol. 206. — P. 1720–1726.
37. Davis C. A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment // *Thin Solid Films*. — 1993. — Vol. 226. — P. 30–34.
38. Reshetnyak E. N. Structure and stress state of TiN and Ti_{0.5-x}Al_{0.5}Y_xN coatings prepared by the PIII&D technique from filtered vacuum-arc plasma // *VANT, Seriya: Vakuum, chistye materialy, sverhprovodniki*. — 2014. — No. 1 (20). — P. 159–162.
39. Akkaya S. S., Vasylijev V. V., Reshetnyak E. N., Kazmanli K., Solak N., Strel'nitskij V. E., Ürgen M. Structure and properties of TiN coatings produced with PIII&D technique using high efficiency rectilinear filter cathodic arc plasma // *Surface & Coatings Technology*. — 2013. — Vol. 236. — P. 332–340.