

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СИЛЬНОТОЧНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Крысина Ольга Васильевна

**ГЕНЕРАЦИЯ ГАЗОМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ В ДУГОВЫХ
РАЗРЯДАХ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Специальность 01.04.04 – физическая электроника

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор
Коваль Н.Н.

Томск – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ГЕНЕРАЦИЯ ПЛАЗМЫ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ.....	11
1.1. Вакуумно-дуговой метод осаждения покрытий и его особенности	11
1.1.1. Процессы в катодной области дуги	12
1.1.2. Эрозия катода.....	18
1.1.3. Процессы в межэлектродном пространстве.....	22
1.1.4. Процессы на аноде.....	27
1.1.5. Процессы на подложке.....	29
1.1.6. Генерация металлической плазмы для синтеза покрытий	32
1.2. Твердые и сверхтвердые нанокристаллические покрытия на основе TiN	36
1.2.1. TiN покрытия: свойства, структура, особенности, применение	37
1.2.2. Нанокристаллические покрытия: методы синтеза, характеристики, особенности.....	39
1.2.3. Влияние добавочного элемента на структурно-фазовый состав и характеристики покрытий	43
1.2.3.1. Ti–Al–N покрытие	44
1.2.3.2. Ti–Si–N покрытие.....	46
1.2.3.3. Ti–Cu–N покрытие	49
1.2.3.4. Покрытия с многоэлементным (четырёх и более элементным) составом.....	51
1.3. Генерация многокомпонентной плазмы дуговых разрядов для формирования нанокристаллических покрытий.....	54
1.4. Влияние ионного и ионно-плазменного ассистирования на синтез и свойства покрытий.....	56
Выводы и постановка задачи исследования	63
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.	66
2.1. Экспериментальная установка	66
2.2. Исследование характеристик катодных пятен	73
2.3. Измерение параметров плазмы, плотности ионного тока, коэффициента электропереноса, скорости ионно-плазменного травления материалов, скорости роста покрытий и доли капельной фазы	75
2.4. Оборудование и методики исследования покрытий.....	81
2.4.1. Исследование структурно-фазовых характеристик покрытий	81
2.4.2. Исследование элементного состава покрытий	82
2.4.3. Измерение толщины и исследование физико-механических свойств покрытий.....	82

2.4.4. Исследование трибологических характеристик	86
2.4.5. Исследование термической стабильности покрытий и их стойкости к окислению	86
Выводы	88
ГЛАВА 3. ГЕНЕРАЦИЯ ГАЗОМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ ДУГОВЫХ РАЗРЯДОВ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ	89
3.1. Распыление композиционных катодов системы Ti–Cu	89
3.1.1. Характеристики катодных пятен на композиционных катодах	90
3.1.2. Эрозионные особенности композиционных катодов системы Ti–Cu при генерации плазмы для вакуумно-дугового осаждения покрытий	98
3.2. Параметры плазмы, генерируемой независимой и совместной работой источников газовой и металлической плазмы	105
3.3. Влияние плазменного ассистирования на процесс вакуумно-дугового осаждения и характеристики нитридных покрытий	113
3.3.1. Покрытия на основе TiN	113
3.3.2. MoN покрытие	118
Выводы	123
ГЛАВА 4. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ИЗНОСОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ	125
4.1. Синтез сверхтвёрдых Ti–Cu–N покрытий вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием и его особенности	125
4.1.1. Ионно-плазменная обработка подложек перед напылением	125
4.1.2. Напыление Ti–Cu–N покрытий из газометаллической плазмы дуговых разрядов	129
4.2. Физико-механические и трибологические характеристики Ti–Cu–N покрытий	135
4.3. Структурно-фазовый и элементный состав, структурная модель роста Ti–Cu–N покрытий	139
4.4. Термическая стабильность и стойкость к окислению Ti–Cu–N покрытий	143
4.4.1. Исследование термической стабильности Ti–Cu–N покрытий	144
4.4.2. Исследование стойкости Ti–Cu–N покрытий к окислению	147
4.5. Возможные области применения многокомпонентных покрытий на основе TiN	154
Выводы	157
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	159
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	162
ПРИЛОЖЕНИЕ А	189
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	191
ПРИЛОЖЕНИЕ В	192

ВВЕДЕНИЕ

В большинстве случаев именно состояние и свойства поверхностного слоя материала изделий определяют их эксплуатационные характеристики. Поэтому нанесение защитных, упрочняющих и износостойких покрытий на режущий инструмент, детали, узлы и агрегаты технологического оборудования и изделия машиностроения является эффективным способом повышения их физико-механических характеристик, работоспособности и срока службы.

Долгое время в качестве защитных покрытий широко применялся и продолжает применяться нитрид титана (TiN), который, обладая стехиометрическим составом, имеет золотистый цвет и высокую твердость в диапазоне от 20 до 30 ГПа [1]. В середине 90-х годов был открыт эффект экстремального улучшения физико-механических характеристик покрытий бинарных систем (TiN, ZrN, AlN и др.) при добавлении в их состав дополнительных легирующих элементов (Si, Cu, Al, Cr и др.) [2, 3]. Причиной такого эффекта является наличие в многокомпонентных покрытиях сложной многофазной нанокристаллической и/или аморфной структуры, которая обеспечивает такие уникальные свойства, как сверх- и ультратвердость (40–100 ГПа) [4, 5], низкий коэффициент трения ($\leq 0,1$) [6], высокую степень упругого возврата (80–94 %), упругую деформацию более 10 %, высокую прочность на разрыв 10–40 ГПа [7], высокую термическую стабильность (до 1700 °C) [8], стойкость к окислению при высоких температурах (> 1000 °C) [9–10].

В настоящее время для получения многокомпонентных защитных тонких (1–5 мкм) покрытий в основном используются PVD-методы (Physical Vapor Deposition), такие как магнетронное распыление [4, 11], вакуумно-дуговое осаждение [12, 13] и комбинированные методы [14–17], включающие одновременное использование ионных источников, магнетронов, электродуговых испарителей, лазерных систем абляции, CVD-методов (Chemical Vapor Deposition) и др.

Перспективным ионно-плазменным методом синтеза многокомпонентных износостойких нитридных покрытий является вакуумно-дуговое осаждение за счет высокой степени ионизации вакуумно-дуговой плазмы (20–100 %), широкого диапазона рабочего давления (10^{-4} –1 Па) и возможности регулировки параметров процесса синтеза покрытий в широком диапазоне (ток разряда, давление рабочего газа, напряжение смещения и др.), что позволяет целенаправленно воздействовать на структурные и физико-механические характеристики получаемых конденсатов [1, 18–19].

Основные особенности используемого в настоящей работе метода вакуумно-дугового осаждения: 1) напылительное оборудование помимо электродуговых испарителей оснащено дополнительным источником газовой плазмы «ПИНК» с комбинированным накаливаемым и

полым катодом [20, 21], что позволяет проводить не только предварительные процессы очистки и активации поверхности подложек перед напылением путем ее ионно-плазменной бомбардировки, но и синтез покрытий в режиме плазменного ассистирования, т.е. конденсация покрытий происходит из смешанной газометаллической плазмы; 2) в качестве материала катодов для синтеза многоэлементных покрытий применяются спеченные композиты [22, 23], которые способствуют генерации потока многокомпонентной смешанной плазмы по сравнению со случаем, когда одновременно испаряются нескольких одноэлементных катодов, что приводит к формированию однородных по элементному составу монослойных покрытий.

Стоит отметить, что характер протекания плазмохимических реакций на подложке, свойства, химический состав и структура осаждаемых покрытий в значительной степени определяются процессами, происходящими в межэлектродном пространстве вакуумной дуги. Поэтому важным является исследование следующих процессов: испарения материала катода катодными пятнами (КП) вакуумной дуги, транспортировки продуктов эрозии (ионы, паровая фаза, макрочастицы) от катода до подложки, состава и параметров генерируемой дуговыми разрядами газометаллической плазмы, конденсации покрытий на подложке, а также свойств синтезируемых покрытий.

К сожалению, до сих пор нет результатов комплексных исследований, которые бы затрагивали, как процессы на катоде, в разрядном промежутке и на подложке, так и исследования структурно-фазового состава, физико-механических и эксплуатационных свойств многокомпонентных покрытий на основе TiN, получаемых вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом при испарении катодов сложного состава. Поэтому тематика работы, направленная на исследование особенностей генерации газометаллической плазмы при испарении спеченных композиционных катодов с разной концентрацией дополнительного элемента для синтеза нанокристаллических защитных покрытий и выявление влияния плазменного ассистирования на свойства нитридных покрытий является **актуальной**.

Некоторые предварительные исследования в этих отдельно взятых направлениях проводились и ранее. В [21, 24] представлены конструкция, принцип работы источника газовой плазмы «ПИНК» с комбинированным накаливаемым и полым катодом и основные параметры генерируемой им плазмы; в [25–26] приведены примеры применения плазмы дуговых и тлеющих разрядов для модификации поверхностного слоя материалов и изделий (азотирование, алитирование); в [27–29] описано оборудование на основе плазменных дуговых источников и даны примеры его использования; в [30–31] рассмотрены свойства бинарных TiN покрытий; в [32–34] – свойства и структурно-фазовое состояние нанокристаллических покрытий на основе TiN, полученных при распылении двух катодов чистых металлов и композитов с относительно высоким содержанием дополнительного элемента (12–30ат.%).

Цель работы – проведение комплексных исследований генерации газометаллической плазмы в дуговых разрядах низкого давления для осаждения сверхтвердых покрытий с нанокристаллической структурой и высокими физико-механическими характеристиками, разработка процессов вакуумно-дугового плазменно-ассистированного нанесения многокомпонентных нанокристаллических защитных покрытий и выявление влияния режимов плазменного ассистирования на свойства синтезированных нитридных покрытий.

Научная новизна работы:

1. Исследованы особенности процессов функционирования катодных пятен и генерации плазмы вакуумной дугой при испарении многокомпонентных спеченных материалов на основе титана с разной концентрацией добавочного элемента (Cu) и обоснована целесообразность их использования в качестве катодов для напыления наноструктурных сверхтвердых (≥ 40 ГПа) нитридных покрытий.

2. Проведены комплексные исследования и анализ газометаллической плазмы, генерируемой самостоятельным дуговым разрядом с катодным пятном и несамостоятельным дуговым разрядом с комбинированным накаливаемым и полым катодом, а также выявлено влияние плазменного ассистирования на синтез и характеристики нитридных покрытий.

3. Выявлены особенности формирования многокомпонентных покрытий на основе TiN при добавлении в их состав дополнительного элемента и разработан способ вакуумно-дугового плазменно-ассистированного осаждения таких покрытий, когда они переходят в разряд нанокристаллических и обладают сверхтвердостью (≥ 40 ГПа), а также высокими защитными и прочностными свойствами.

4. Проведены комплексные и систематические исследования структурно-фазового и элементного состава многокомпонентных покрытий на основе TiN, получаемых вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом, а также анализ физико-механических, трибологических и эксплуатационных свойств, термической стабильности и стойкости к окислению этих покрытий.

Научная и практическая значимость и реализация результатов работы заключается в следующем:

1. Исследован процесс генерации газометаллической плазмы самостоятельным дуговым разрядом с катодным пятном и несамостоятельным дуговым разрядом с комбинированным накаливаемым и полым катодом в значительных ($\geq 0,1$ м³) вакуумных объемах при относительно низких рабочих ($\sim 0,1$ Па) давлениях.

2. Исследован процесс генерации металлической и газометаллической плазмы при испарении спеченных порошковых катодов вакуумной дугой низкого давления.

3. На основе полученных результатов реализован оптимальный способ вакуумно-дугового плазменно-ассистированного осаждения многокомпонентных покрытий на основе TiN, отличающихся сверхтвёрдостью (≥ 40 ГПа), высокой степенью упругого восстановления ($> 50\%$), низким коэффициентом трения ($\approx 0,2$), высокой износостойкостью (< 3000 мкм³/Н·м), высокой адгезионной прочностью к металлической и твердосплавной подложке (> 30 Н), хорошей термической стабильностью (до 1100 °С), увеличенной стойкостью к окислению (до 800 °С), которые нашли применение в промышленности.

4. Полученные результаты могут быть использованы для разработки и оптимизации режимов генерации газометаллической плазмы других составов с целью получения многокомпонентных нанокристаллических покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками для использования в современной промышленности в том числе и для аддитивных технологий.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. В электродуговом испарителе с катодом из порошковых спеченных Ti–Cu материалов с концентрацией меди ≤ 12 ат.% характеристики катодного пятна (средний ток, скорость перемещения по поверхности катода, коэффициент ионной эрозии) практически не отличаются от дуги с титановым катодом. Это позволяет при одинаковых токах дугового разряда реализовать в устройстве эксплуатационно-технические параметры (ресурс, скорость роста покрытий, долю капельной фракции), близкие к испарителю с титановым катодом. Вместе с тем, использование спеченного катода такого типа обеспечивает синтез сверхтвёрдых покрытий с нанокристаллической структурой.

2. При синтезе нитридных покрытий в системе с дуговым испарителем и ассистирующим генератором азотной плазмы с накалимым и полым катодами при постоянных значениях тока дуги и рабочего давления изменение тока разряда плазмогенератора обеспечивает в результате варьирования доли ионов азота в газометаллической плазме возможность управления элементарным составом и структурным состоянием покрытий.

3. Электродуговое испарение порошковых спеченных Ti–12 ат.%Cu катодов совместно с генерацией газоразрядной плазмы с помощью плазменного источника с комбинированным накалимым и полым катодом позволяет формировать сверхтвёрдые (до 45 ГПа) нанокристаллические Ti–Cu–N покрытия с низким коэффициентом трения (0,2), высокой износостойкостью (< 3000 мкм³/Н·м), повышенной степенью упругого восстановления ($> 50\%$), высокой адгезионной прочностью к металлической и твердосплавной подложке (> 30 Н), хорошей термической стабильностью (до 1100 °С) и увеличенной стойкостью к окислению (до 800 °С), которые по совокупности характеристик являются перспективными для промышленного использования.

Апробация результатов работы

Основные результаты данной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: Международной школе-конференции молодых ученых «Физика и химия наноматериалов» (Россия, Томск, 2005); International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, (Russia, Tomsk; 2006, 2008, 2010); Международной конференции «Газоразрядная плазма и ее применения» (Россия, Томск; 2007, 2013); 2nd ANKA/KNMF Joint Users Meeting, (Germany, Karlsruhe, 2010); Всероссийской конференции «Физика низкотемпературной плазмы» (ФНТП-2011) (Россия, Петрозаводск, 2011); XIV Latin American Workshop on Plasma Physics (LAWPP-2011) (Argentina, Mar del Plata, 2011); IV Международном Крейнделевском семинаре «Плазменная эмиссионная электроника» (Россия, Улан-Удэ, 2012); XXV International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum (Russia, Tomsk, 2012); International Congress on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter, High Current Electronics and Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (Russia, Tomsk; 2012, 2014); V Всероссийской конференции «Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине» (Россия, Новосибирск, 2013); Всероссийской (с международным участием) конференции «Физика низкотемпературной плазмы» (ФНТП - 2014) (Россия, Казань, 2014); XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014) (Russia, Moscow, 2014); XXII Международной конференции «Пленки и покрытия – 2015» (Россия, Санкт-Петербург, 2015); VIII International Conference «Plasma Physics and Plasma Technology» (Belarus, Minsk, 2015); X Международной научно-технической конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов» (Беларусь, Минск, 2015); XXI Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом» (Беларусь, Минск, 2015).

Публикации

По результатам выполненных исследований опубликовано 32 печатные работы, из которых 17 – статьи в журналах, входящие в перечень рецензируемых научных изданий ВАК, 1 – коллективная монография, 1 – глава в монографии, 13 – доклады в трудах отечественных и международных конференций.

Личный вклад автора

Автору принадлежит главная роль в определении цели и задач исследований, проведении экспериментов, получении научных результатов и их анализе. Обсуждение задач исследований, методов их решения и результатов осуществлялось совместно с научным руководителем и соавторами, фамилии которых указаны в опубликованных работах по теме диссертации. Автором самостоятельно выдвинуты защищаемые научные положения, сделаны выводы и даны рекомендации по результатам исследований.

Достоверность и обоснованность научных результатов работы

Достоверность и обоснованность результатов работы обеспечиваются систематическим характером исследований, использованием независимых дублирующих экспериментальных методик, сопоставлением результатов экспериментов с результатами других исследователей, практической реализацией научных положений.

Структура и краткое содержание диссертационной работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений, содержит 101 рисунок и 19 таблиц. Полный объем работы составляет 192 страницы. Список цитируемой литературы включает 296 наименований.

Во введении изложены область исследований, обоснованы актуальность выбранной темы диссертации, цели, выражены научная новизна и практическая ценность результатов, сформулированы выносимые на защиту научные положения.

В первой главе приведен анализ литературных данных по генерации плазмы для синтеза износостойких ионно-плазменных нитридных покрытий. Подробно описан вакуумно-дуговой метод осаждения и выделены его особенности. Рассмотрены процессы, происходящие при генерации низкотемпературной плазмы дугового разряда низкого давления с интегрально-холодным катодом в катодной области разряда, в межэлектродном промежутке, на аноде и подложке. Даны характеристики микрокристаллических нитридтитановых покрытий и способы формирования нанокристаллических покрытий на их основе при добавлении в их состав дополнительного элемента. Проанализировано влияние разных добавочных элементов и их концентрации на свойства и структурно-фазовое состояние нитридных покрытий. Описаны методы генерации плазмы дуговых разрядов для формирования нанокристаллических покрытий. Проведен сравнительный анализ влияния ионного и ионно-плазменного ассистирования на синтез ионно-плазменных покрытий. Обоснован выбор метода вакуумно-дугового плазменно-ассистированного синтеза нанокристаллических покрытий при испарении композиционных спеченных катодов. На основании анализа литературных данных обоснованы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе описаны экспериментальное оборудование для генерации газометаллической плазмы и осаждения покрытий и методики исследований. Приведены конструкции, параметры и особенности работы основных узлов экспериментальной установки: плазменного источника на основе самостоятельного дугового разряда с интегрально-холодным катодом и источника газовой плазмы на основе несамостоятельного дугового разряда с комбинированным накаливаемым и полым катодом («ПИНК»). Даны методики экспериментов по исследованию параметров плазмы, поведения катодных пятен, характеристик дуговых разрядов, а также методики исследования структурно-фазового и элементного состава покрытий, их

физико-механических и трибологических свойств, термической стабильности и стойкости к окислению.

В третьей главе показаны результаты экспериментов по исследованию характеристик катодных пятен и изучению эрозионных особенностей композиционных спеченных Ti–Cu катодов. Приведены параметры газометаллической плазмы в разных режимах ее генерации и проведен их сравнительный анализ с параметрами газовой и металлической плазмы, измеренными при одновременной и независимой работе плазменного источника «ПИНК» и электродугового испарителя, соответственно. Описано влияние плазменного ассистирования на структуру, элементный состав и свойства нитридных покрытий, синтезированных вакуумно-дуговым методом.

В четвертой главе рассмотрен синтез многокомпонентных нитридных покрытий с нанокристаллической структурой методом вакуумно-дугового осаждения с плазменным ассистированием. Приведены особенности режимов ионно-плазменного травления на этапе очистки, нагрева и активации поверхности подложек в газовой плазме дугового разряда с комбинированным накаливанием и полым катодом перед напылением и их влияние на свойства поверхности разных материалов. Описан вакуумно-дуговой процесс осаждения многокомпонентных покрытий при испарении композиционных катодов Ti–Cu системы в режиме с плазменным ассистированием. Изложены результаты исследования физико-механических и трибологических свойств Ti–Cu–N покрытий, их структурно-фазовый и элементный состав, предложена и обоснована модель формирования нанокристаллической структуры таких покрытий. Приведены результаты исследований термической стабильности Ti–Cu–N покрытий и стойкости их к окислению при высокотемпературном нагреве. Представлены примеры промышленного применения разработанных покрытий.

В заключении сформулированы основные выводы диссертационной работы.

В приложениях представлены акты использования и внедрения результатов диссертационной работы.

Диссертационная работа выполнена в рамках проекта № 14-29-00091 Российского научного фонда.

ГЛАВА 1. ГЕНЕРАЦИЯ ПЛАЗМЫ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ

В современных отраслях промышленности, таких как инструментальная, авиационная, машиностроение и т.д., требования к сроку службы и эксплуатационным характеристикам изделий постоянно возрастают, как следствие технического прогресса. Одним из методов существенного совершенствования инструментов и изделий, а также увеличения их срока службы является нанесение на их поверхность износостойких покрытий, которые значительно увеличивают эксплуатационные характеристики изделий, не изменяя свойств самого объемного материала.

В настоящее время наиболее перспективными методами нанесения покрытий являются вакуумные ионно-плазменные методы, среди которых широкое распространение для осаждения нитридных износостойких покрытий получили реактивное магнетронное распыление и вакуумно-дуговое осаждение [1, 7, 18, 35–37].

Наряду с основным преимуществом магнетронного метода – бескапельное напыление, он обладает и рядом существенных недостатков: относительно высокое рабочее давление для поддержания разряда и узкий диапазон основных параметров (давление, ток), при которых реализуются оптимальные условия осаждения покрытий. И, как следствие, низкая энергия частиц, участвующих в реакциях синтеза нитридов, что приводит к большой пористости покрытий и относительно низкой их адгезии с подложкой.

При использовании вакуумно-дугового метода осаждения, основанного на генерации потоков высокоионизированной металлической плазмы дуговым разрядом [1, 18], покрытия формируются на поверхности образцов в результате конденсации потока плазмы материала эродировующего катода. В качестве материала катода может применяться любой электропроводящий материал: металл, сплав или композит на основе металла. При наличии в разрядном промежутке реакционного газа на подложке синтезируется слой на основе соединений элементов материала катода и рабочего газа (нитриды, оксиды, карбиды). Высокая степень ионизации вакуумно-дуговой плазмы (20–100 %) и возможность регулировки параметров процесса синтеза покрытий в широком диапазоне (давление рабочего газа, ток разряда, напряжение смещения и др.) позволяют целенаправленно воздействовать на структурные и физико-механические характеристики получаемых конденсатов [18].

1.1. Вакуумно-дуговой метод осаждения покрытий и его особенности

Вакуумно-дуговые разряды активно используются в технологиях модифицирования поверхности материалов и изделий [1, 18]. Различают вакуумно-дуговые разряды с накаливаемым

и холодным катодами [1, 38]. В разряде с накалимым катодом основным источником электронов с катода является термоэлектронная эмиссия, для чего катод искусственно разогревается от вспомогательного устройства, а электроны, испускаемые накалимым катодом, способствуют возникновению и горению разряда. Все напряжение между электродами в большом интервале давлений приходится на область вблизи катода, а остальное пространство, заполненное равномерно светящейся плазмой, обладает практически потенциалом анода, причем катодное падение оказывается близким к потенциалу ионизации газа. Хотя такой разряд является несамостоятельным, тем не менее, его целесообразно называть дуговым, так как он характеризуется малым катодным падением и большим разрядным током [39].

Вакуумно-дуговой разряд с холодным катодом характеризуется наличием в катодной области дуги катодного пятна (КП), которое представляет собой совокупность отрицательного свечения дугового разряда, область катодного падения и активный участок поверхности катода [40]. Вблизи поверхности металла в области порядка длины свободного пробега ($\sim 10^{-5}$ – 10^{-6} см) иона формируется слой объемного заряда, в котором имеют место падение потенциала (катодное падение) ~ 10 В и сильные электрические поля $\sim 10^6$ – 10^7 В/см [41]. Этот слой является основным источником энергии, обеспечивающим существование пятна, и его главная особенность в том, что значение катодного падения потенциала по порядку величины близко к потенциалу ионизации металла, а их отношение для всех металлов находится в пределах 0,8–3 [42].

Такой вид дугового разряда, называемый вакуумно-дуговым разрядом с интегрально-холодным катодом, имеет следующие особенности [40, 42]:

- 1) низкое напряжение горения разряда, сравнимое с первым потенциалом ионизации атомов материала;
- 2) чрезвычайно большую плотность тока у поверхности катода ($\sim 10^8$ А/см²);
- 3) высокую концентрацию частиц в катодной области разряда ($\sim 10^{21}$ см⁻³);
- 4) наличие порогового тока, ниже которого дуга гаснет;
- 5) самопроизвольный обрыв тока.

Вакуумные дуговые разряды с накалимым катодом могут применяться для генерации газовой плазмы для модификации поверхности материалов (травления, азотирования, оксидирования и др.). Дуговые разряды с интегрально-холодным катодом используются для генерации металлической плазмы с целью осаждения покрытий.

1.1.1. Процессы в катодной области дуги

Единственным источником поставки частиц в разрядный промежуток является сам катод, поэтому почти все процессы происходят в катодной области разряда, в частности в КП, через

которое происходит перенос тока между катодом и столбом дуги [42]. В области КП поверхность катода разогревается до температуры, превышающей точку кипения материала катода [42]. Продукты эрозии, разлетающиеся приблизительно изотропно над поверхностью катода, содержат микрокапельную, паровую и ионизованную фазы, каждая из которых имеет свое резко отличающееся распределение скоростей (энергий) разлета. При переходе к более тугоплавким металлам увеличивается доля ионизованной фазы в основном за счет уменьшения доли микрокапельной фазы (на тугоплавких металлах при хорошем охлаждении катода доля микрокапельной фазы оказывается менее 1 % от полного расхода, на легкоплавких металлах она может достигать от единиц до десятков процентов) [43]. Наибольший унос происходит в виде ионной фазы. Например, для меди по данным Даалдера [19] ионная эрозия составляет ~ 40 мкг/Кл, капельная 25 мкг/Кл, а 12 % от общей уносимой массы составляют пары меди. По данным [44] поток плазмы, испускаемый КП вакуумной молибденовой дуги, состоит на 80 % из ионов, по [45] – на 90 %. Следовательно, ионная эрозия зависит только от электровзрывных и теплофизических свойств катода, а не от общего тока дуги [42].

Основными параметрами катодной области дугового разряда являются катодное падение потенциала (КПП) и пороговый ток. Их значения для разных материалов, а также физические константы ряда металлов приведены в таблице 1.1 авторами [40]. Главной особенностью КПП является то, что их значения по порядку величины близки к потенциалу ионизации металла, и отношение U_k/U_i находится в пределах 0,8–3 (см. таблицу 1.1).

Возникновение КП в процессе формирования дугового разряда обусловлено необходимостью переноса больших (10^1 – 10^4 А) токов через поверхность холодного и практически неэмитирующего проводника. Такая возможность реализуется в КП за счет высокой концентрации энергии в малой области на поверхности электрода (характерный размер КП $r \sim 10^{-4}$ – 10^{-2} см). При этом перенос тока осуществляется как ионами, поступающими из приэлектродной плазмы, так и электронами, которые эмитируются из металла в области КП за счет высокой температуры поверхности и электрического поля, создаваемого объемным зарядом в прикатодной плазме [46].

Основной теорией, описывающей процессы в катодной области вакуумной дуги, является эктонная теория, разработанная Г.А. Месяцем и др. [42]. Согласно ей, появление взрывной эмиссии электронов (ВЭЭ) из-за электрического взрыва струи жидкого металла является началом цикла в ячейке КП. ВЭЭ приводит к двум процессам, обеспечивающим функционирование каждой ячейки КП: 1) появлению жидкометаллической ванны вокруг эмиссионного центра ВЭЭ и 2) появлению струи плазмы, которая со скоростью $\sim 10^6$ см/с движется в сторону анода.

Таблица 1.1 – Значения минимальных уровней катодного падения потенциала (U_k) и пороговых токов дугового разряда (I_n) на чистых металлах [42]: U_i – потенциал ионизации, U_k – абсолютное значение катодного падения потенциала, I_n – пороговый ток, T_k – температура кипения при давлении 760 мм рт. ст., λ – теплопроводность

Группа	Атомный вес	Символ	U_i , эВ	U_k , В	U_k/U_i	I_n , А	T_k , К	λ , кал/ (см·с·°С)
I	63,54	Cu	7,68	16,0	2,08	1,6	3150	0,95
	107,88	Ag	7,54	13,0	1,73	1,2	2436	1,0
	197,2	Au	9,18	15,0	1,64	1,4	3120	0,74
II	24,32	Mg	7,61	12,5	1,64	–	1376	0,27
	112,41	Cd	8,96	11,0	1,23	0,19	1043	0,23
	200,61	Hg	10,39	8,0	0,77	0,04	630	0,07
III	26,97	Al	5,96	15,5	2,60	1,0	2621	0,50
	114,76	In	5,76	13,0	2,26	0,45	2323	–
	204,39	Tl	6,07	10,5	1,73	–	1745	0,12
IV	49,90	Ti	6,81	–	–	2,0	3442	0,036
	118,70	Sn	7,30	12,5	1,71	0,6	2995	0,16
V	121,76	Sb	8,50	–	–	0,29	1898	0,045
	180,88	Ta	7,88	–	–	1,5	5565	0,13
	209,00	Bi	8,00	9–12,5	1,12–1,60	0,27	1700	0,02
VI	52,01	Cr	6,74	–	–	2,5	2840	0,07
	95,95	Mo	7,35	–	–	1,5	5100	0,35
	183,92	W	8,10	–	–	1,6	5645	0,40
VII	55,84	Fe	7,83	17,0	2,17	1,5	3045	0,20
	58,94	Co	7,81	16,0	2,05	3,2	2528	0,17
	58,69	Ni	7,61	18,0	2,36	6,0	2415	0,20

Плазма, которая образуется в результате взрыва струи жидкого металла, создает большое давление $\sim 10^8$ Па на жидкий металл. Это приводит к его разбрызгиванию и появлению очередной струи жидкого металла, которая, как и предыдущая, будет иметь скорость $\sim 10^4$ см/с. Что касается предыдущей струи, то она за счет теплопроводности и снижения плотности тока уменьшает свою температуру. Это приводит к прерыванию ВЭЭ. Так заканчивается первая часть цикла (t_e), которую Г.А. Месяц и др. называли электронной. В течение второй части цикла

возникает ситуация, когда на горячем расплавленном металлическом катоде находится плотная плазма, оставшаяся от предыдущего микровзрыва. Ионы этой плазмы движутся к катоду, бомбардируют его и вызывают вторичную эмиссию электронов, которая обеспечивает протекание в этот период тока дуги. Этот процесс сопровождается увеличением КПП. При этом геометрическая длина зоны КПП увеличивается быстрее высоты струи жидкого металла. Поэтому электрическое поле в этой зоне за счет пондеромоторных сил будет «доускорять» струю. Это приводит к ускорению ее взрыва, появлению взрывной эмиссии и началу нового цикла. Вторая часть цикла названа ионной, а ее длительность t_i , т.е. длительность цикла определяется, как $t_u = t_i + t_e$.

Различаются КП двух типов. Пятна первого типа возникают на начальной стадии разряда (на катодах с диэлектрическими пленками и включениями) и независимо друг от друга быстро перемещаются по поверхности катода хаотическим образом со скоростью $v \sim 10^3\text{--}10^4$ см/с, оставляя после себя следы эрозии в виде микрократеров ($r \sim 10^{-3}\text{--}10^{-4}$ см). КП первого типа имеют малую эрозию ($\leq 10^{-6}$ г/Кл) и в настоящее время установлено, что эрозия в быстроперемещающихся КП первого типа носит не тепловой характер, и размер «пораженной» поверхности электрода в таких КП намного меньше размера токопередающей области. Скорость перемещения КП первого типа слабо зависит от материала электрода и резко возрастает при увеличении поверхностной плотности микронеровностей на катоде [41–42, 46]. Внутренняя структура КП первого типа состоит из значительного числа (нескольких десятков) одновременно существующих ячеек с размерами около микрометра. В частности, на медном катоде КП диаметром 50–80 мкм состоят из фрагментов с размерами 5–30 мкм и током 10–30 А. Фрагменты имеют тонкую внутреннюю структуру в виде одновременно существующих ячеек [47]. Внутри КП первого типа ячейки могут располагаться на расстоянии 20–50 мкм друг от друга [48].

КП второго типа двигаются относительно медленно, со скоростью $v \sim 10^1\text{--}10^2$ см/с, оставляя эрозионные следы большого размера ($r \sim 10^{-2}$ см) и производя существенно большую эрозию ($\sim 10^{-4}$ г/Кл), нежели КП первого типа. Эти КП имеют тенденцию к слиянию и легко образуют ассоциации – групповые пятна (~ 10 КП в группе на расстоянии порядка диаметра отдельных пятен), эрозия в которых максимальна. Экспериментальные работы показали, что эрозия в КП второго типа носит термический характер и определяется испарением, т.е. существует зависимость от параметров материала катода, таких как температура плавления, теплопроводность и т.д. [41–42, 46]. Следовательно, эти характеристики влияют на размер кратеров, эволюцию количества КП, характер перемещения и скорость КП.

Характер движения для обоих видов КП без наложения магнитного поля является хаотическим. Шмидт [41], впервые изучавший характер перемещения КП на ртути с помощью скоростной киносъемки, позволявшей зафиксировать траекторию КП, показал, что средний

квадрат смещения КП прямо пропорционален времени его движения, т.е. непосредственно установил хаотический характер движения быстроперемещающихся КП. Изменение магнитного поля в пределах 0,1–0,7 Тл практически не оказывает влияния ни на средний диаметр кратеров, ни на ширину трека, ни на скорость пятна [42].

При приложении магнитного поля перпендикулярно электрическому движению КП меняет характер с хаотического на направленный – против действия силы Ампера. Такое движение получило название «обратного движения» КП во внешнем магнитном поле [42, 49] и было обнаружено Штарком в начале 20 века [50]. КП как первого, так и второго типа перемещаются в сторону, противоположную предписываемой правилом Ампера, в пределах угла $\pm 45^\circ$ к направлению движения [47]. С увеличением индукции тангенциального магнитного поля траектория движения КП становится более выпрямленной, его направленная скорость увеличивается, достигая насыщения, уровень которого различен для каждого металла [48, 51].

Одним из важных параметров КП является средний ток на одно катодное пятно. Исследования, проведенные многими экспериментаторами, показали, что значение тока в КП существенно зависит от материала катода, типа КП, скорости нарастания тока, условий горения разряда и множества других причин [41]. По-видимому, имеет смысл разделять два понятия – минимальное значение тока, при котором еще может существовать КП и, следовательно, дуга (пороговый ток I_p), и среднее в статистическом смысле значение тока, приходящегося на одно пятно $I_{кп}$ [41, 52]. Экспериментально установлено [42, 46], что в вакуумных дугах в области токов от порогового I_p до $2 I_p$ КП существует в виде одиночной ячейки, а при больших токах обнаруживается тенденция к делению ячеек, т.е. $I_{кп} \approx 2I_p$. И при любом стационарном состоянии дуги число ячеек на катоде сохраняется постоянным во времени. Количество КП в среднем пропорционально значению тока [40].

Автор [40] на основе литературных данных выявил две главные зависимости значения порогового тока от материала катода: 1) для металлов с высокой температурой кипения пороговый ток имеет общее значение, чем для металлов с низкой температурой; 2) для возникновения дуги в вакууме или при низких давлениях требуются более высокие значения тока, чем при большей плотности среды. Исследование дуги на разных металлах, а также на пленочных катодах показало, что пороговый ток дугового разряда является возрастающей функцией теплопроводности и температуры кипения металла катода (рисунок 1.1).

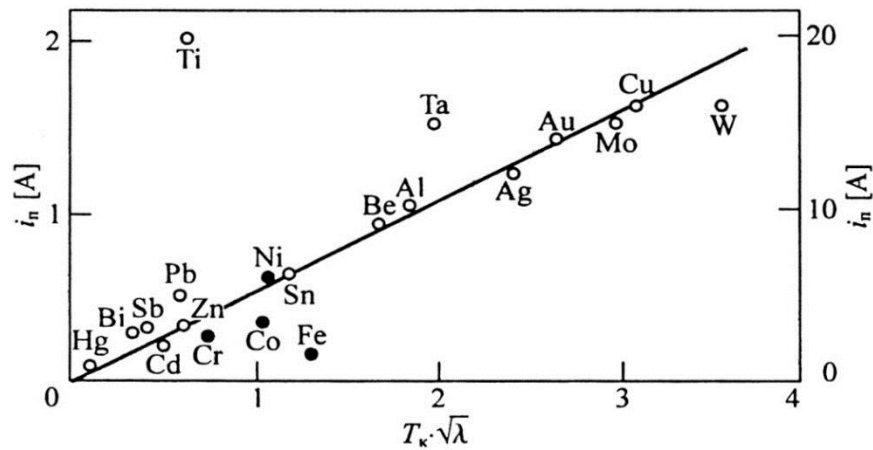


Рисунок 1.1 – Результаты измерений пороговых токов дугового разряда на чистых металлах. Масштаб по оси ординат справа относится к ферромагнитным металлам и хрому, отмеченным зачерненными кружками [40]

Даалдер [19] определил функции распределения размеров кратеров при токах в диапазоне 4,7–105 А, которые подчиняются логарифмически-нормальному закону. На рисунке 1.2 представлена зависимость наиболее вероятного диаметра кратера от тока, проходящего через КП. График показывает, что при низких токах диаметр кратера имеет приблизительно постоянное значение (≈ 4 мкм), а при токах свыше 50 А эта величина пропорциональна току.

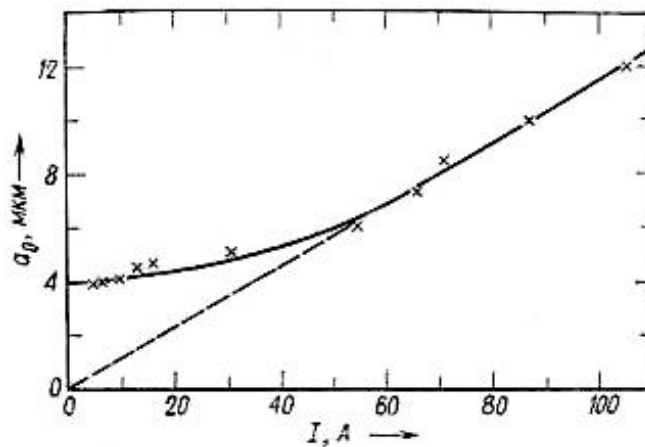


Рисунок 1.2 – Зависимость наиболее вероятного диаметра кратера от катодного тока для вакуумной дуги с медным катодом, имеющей единичное КП [19]

Плотность тока в ячейке КП меняется в течение цикла. При начале каждого нового дугового цикла (катод Cu, W) она составляет $\sim 10^9$ А/см², в конце цикла, перед тем, как прекращается взрывная эмиссия, $\sim 10^8$ А/см², а в завершении цикла $(3-5) \cdot 10^7$ А/см². Такие плотности тока способны обеспечить поддержание разрядных процессов в КП за счет джоулева разогрева металла [42].

При функционировании КП по данным Танберга [42] ячейки КП испускают плазменные струи, которые имеют скорость $(1-2) \cdot 10^6$ см/с. Причем, скорость струй пара возрастает с увеличением температуры плавления материала катода [39]. Эти струи образуются за счет взрыва микроучастков катода путем их джоулева разогрева. Причем основная доля энергии вкладывается в неидеальную плазму взорванного материала катода. Эта удельная энергия во много раз превышает энергию сублимации и для таких металлов, как Ag, Al, Cu, Mo, Ta и другие, достигает 10^5 Дж/г. Плазменные струи содержат в зависимости от материала катода одно-, двух-, трех-, четырех- и более зарядные ионы. Средний заряд ионов Al, Cu, Ti, Mo соответственно равен 1,7; 2,0; 2,1; 3,1 [53]. С увеличением тока доля многозарядных ионов убывает [39]. Электронная температура в зоне ячейки пятна составляет 4–5 эВ. Концентрация плазмы распределена крайне неоднородно. Непосредственно в зоне ячейки для меди она составляет $\sim 10^{22}$ см⁻³ (~ 1 мкм) и спадает до 10^{20} см⁻³ на расстоянии ~ 10 мкм [42].

Скорость разлета катодной плазмы для большинства металлов находится в пределах $(1-2) \cdot 10^6$ см/с [54], определяется в основном видом материала катода и слабо зависит от геометрии разрядного промежутка и тока разряда. Однако есть работы, где в низковольтном (< 3 кВ) вакуумно-искровом разряде с токами 10 кА значение скорости основного ионного потока возрастает до $6 \cdot 10^6$ м/с, а катодная струя эмитирует пучки ускоренных ионов до скоростей порядка $5 \cdot 10^7$ см/с многозарядных ионов материала катода (меди), составляющих 10–20 % полного ионного содержания плазмы [55].

Катодная плазма содержит ионы с кратностью заряда от одного до пяти и более, а также нейтральные атомы. Скорость движения жидкого металла из зоны КП составляет порядка 10^4 см/с. Удельное число капель составляет значение 10^7 Кл⁻¹ [42].

Следует отметить, что при токе ячейки порядка одного-двух пороговых токов каждая капля жидкого металла соответствует одному циклу в ячейке КП. Основанная на этой идее оценка длительности цикла в ячейке КП составляет 20–30 нс [42].

1.1.2. Эрозия катода

Плазменные струи, испускаемые КП, состоят из электронов, ионов, нейтральных атомов и капель материала катода. Основными продуктами эрозии являются ионы и капли, доля нейтрального пара в массопереносе не превышает 1 % [56, 57]. Расход массы катода в ионной фазе на единицу переносимого заряда является величиной постоянной для данного материала, в то время, как эрозия в капельной фазе зависит от условий эксперимента и увеличивается с возрастанием заряда, переносимого через единицу площади катода [58]. Количество унесенного

материала пропорционально заряду, прошедшему через КП, и характеризуется коэффициентом электропереноса или коэффициентом эрозии (χ , мкг/Кл).

Плазменные струи также содержат макрочастицы материала катода в виде жидких быстро затвердевающих капель, а также в виде капель и осколков (например, при испарении вольфрама, графита или кремния). Они увеличивают коэффициент эрозии, являются источниками нейтральных атомов в межэлектродном пространстве, нарушают однородность покрытий и увеличивают их шероховатость. Размеры и количество макрочастиц зависят в первую очередь от теплофизических и механических свойств материала катода, его температуры, вида тока разряда (непрерывный или импульсный) и его значения, скорости перемещения КП, рода и давления газа, количества газов, растворённых в катоде, и др. Размеры макрочастиц находятся в диапазоне 0,1–100 мкм; обычно они имеют размеры 0,1–10 мкм [59]. Распределение их по размерам в плазменном потоке имеет экспоненциальный характер: количество частиц уменьшается по мере увеличения их размеров. Они вылетают из КП преимущественно под углом 10–20° к плоскости катода со скоростями от нескольких метров в секунду до нескольких сотен метров в секунду, при этом более крупные частицы перемещаются под меньшими углами.

Таблица 1.2 – Коэффициенты электропереноса в вакуумных дугах [61]

Материал катода	Температура плавления $T_{пл}$, °C	Коэффициент электропереноса χ , мкг/К
Алюминий АВ0000	658	110–120
Медь электролитическая	1083	65–130
Молибден МЧВП	2620	47–52
Цирконий сплав 100	1860	51
Титан ВТ-1-1	1668	39–52
Хром ВХ2И	1907	22–40
Ниобий	2469	38
Графит АГ–1500	3845	17–27

Коэффициенты эрозии материала катода в значительной степени зависят от теплофизических и механических свойств испаряемых материалов, так как при быстром повышении давления в ячейке до нескольких десятков атмосфер [60] формируется волна сжатия, направленная внутрь катода со скоростью звука, при этом в окрестностях КП создаются термомеханические напряжения, многократно превышающие предел прочности материала катода, что приводит к разлёту расплава и разупрочнённого материала катода [1]. Тугоплавкие

металлы, обычно изначально более прочные, меньше теряют прочность при нагреве; в то время как менее прочные легкоплавкие материалы быстрее теряют прочность при повышении температуры, имеют больший объём расплавленного металла в лунках и больший коэффициент эрозии (таблица 1.2) [61]. По данным работы [62], увеличение размеров зерен также способствует росту эрозии в капельной фазе.

Коэффициент эрозии увеличивается и с ростом температуры катода (рисунок 1.3). Для легкоплавкого алюминиевого сплава коэффициент эрозии с увеличением температуры растёт значительно быстрее, чем для более тугоплавких меди и нержавеющей стали, а для тугоплавкого карбида титана в диапазоне температур 300–975 К он практически не увеличивается.

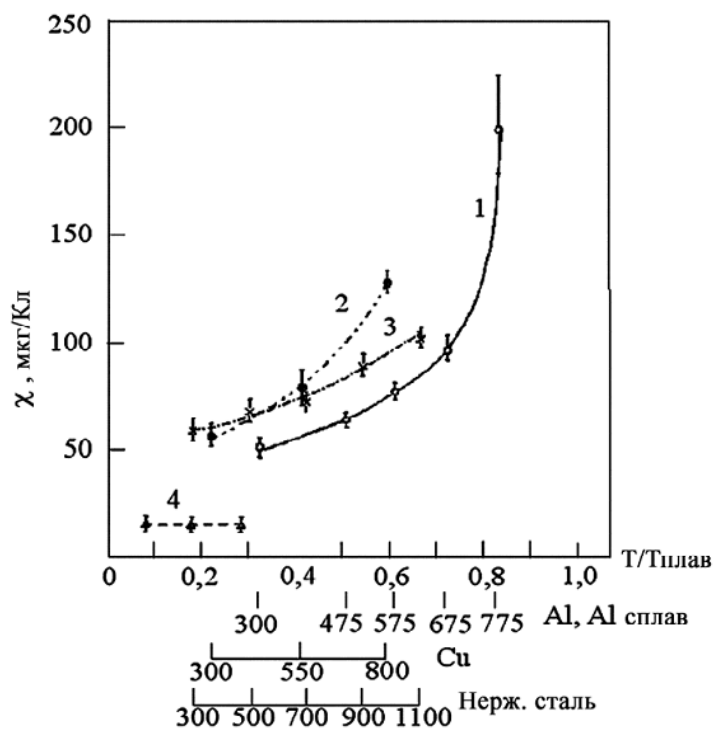


Рисунок 1.3 – Зависимость коэффициента эрозии от температуры катодов: 1 – алюминиевый сплав; 2 – медь; 3 – нержавеющая сталь; 4 – карбид титана [63]

По данным [59] размеры кратеров на титановом катоде с рабочей температурой $T_k = 770$ К достигают в диаметре 1 мм, что свидетельствует об уменьшении скорости движения КП. На поперечном шлифе наблюдается приповерхностная зона воздействия КП глубиной 20 мкм, в то время, как при $T_k = 390$ К зона воздействия КП не разрешается при увеличении оптического микроскопа $\times 200$. Необходимо учитывать, что при $T = 770\text{--}820$ К начинается рекристаллизационный отжиг титана, что приводит к значительному увеличению эрозии поверхности катода.

При длительном разряде, как правило, коэффициент эрозии возрастает с увеличением тока дуги через КП [1, 64], что связано с локальным увеличением температуры в самом пятне и его окрестностях, а также интегральной температуры катода испаряемой поверхности. Например, в [64] при увеличении тока с 7 до 36 А коэффициент эрозии для катода из нержавеющей стали возрастает с 58 до 68 мкг/Кл.

При увеличении тока дугового разряда происходит изменение параметров ионного компонента плазмы (рисунок 1.4) [65]. Это может быть обусловлено изменением процессов генерации ионов в КП или может происходить при движении частиц в электрическом поле, существующем в плазме положительного столба дуги. Доминирующей реакцией по мнению авторов [65] при этом является нерезонансная перезарядка ионов металла на собственных атомах и на атомах газовых примесей, выделяющихся из эродирующего катода.

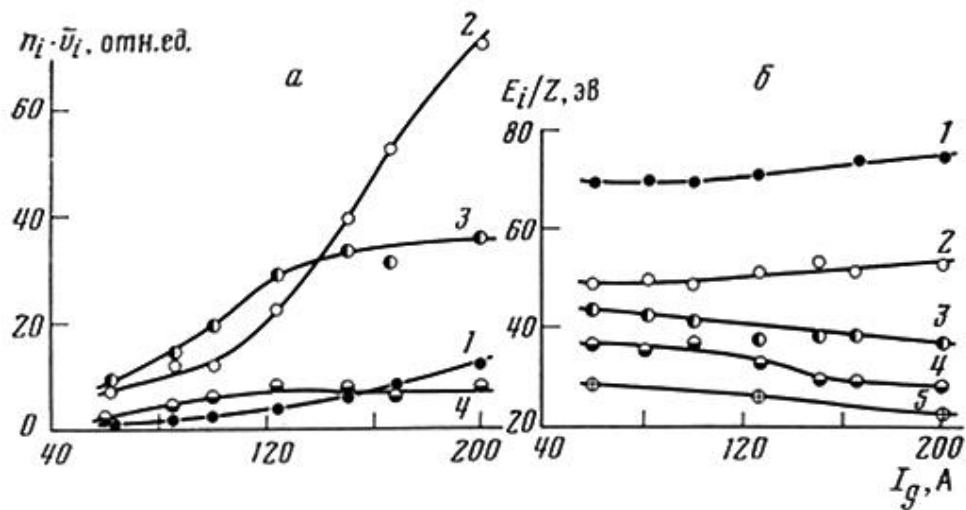


Рисунок 1.4 – Зависимость состава ионного компонента плазмы (а) и приведенной средней энергии ионов (б) от тока дугового разряда. Номер кривой соответствует величине заряда иона [65]

Влияние разрядного тока на характеристики плазмы вакуумной дуги и характер эрозии поверхности катода также обусловлены изменением интегральной температуры катода [59]. Например, в [65] интегральная температура молибденового катода при токе дугового разряда $I_0 = 90$ А была равна 410 К, а при токе $I_0 = 220$ А увеличивалась до 560 К.

Коэффициент эрозии уменьшается при повышении давления газа в разрядном промежутке в диапазоне 10^{-3} – 10^1 Па [66]. Причинами этого являются возникновение КП первого типа (наряду с КП второго типа) [51], у которых этот коэффициент на порядок ниже, что ускоряет возврат частиц на катод в результате столкновений с атомами и молекулами газа, а также образование на поверхности катода тугоплавких соединений газа с металлом. Первые два фактора оказывают

значительное влияние в диапазоне давлений 1–10 Па. Наибольшее снижение коэффициента эрозии происходит в случае химически активной пары газ–металл. Оно зависит от вида металла и газа, свойств образующегося соединения и существенно в диапазоне давлений 10^{-2} –10 Па. В частности, в системах Ti–N и Ti–C₂H₂, уменьшение коэффициента эрозии в диапазоне давлений 10^{-2} –10 Па вызвано образованием на поверхности катода соединений TiN и TiC, являющихся более тугоплавкими, чем титан (температура их плавления составляет соответственно 3323, 3530 и 1933 К). При этом существенно снижаются количество и размеры капель. Уменьшение коэффициента эрозии титанового катода с повышением давления азота происходит в основном в результате снижения генерации капельной фазы; уменьшение эрозии в виде заряженных частиц менее существенно [66].

Необходимо отметить, что в случае химически активной пары газ–металл с повышением тока разряда коэффициент эрозии заметно уменьшается, что можно объяснить активизацией процессов образования химических соединений на поверхности катода, обычно связанной с повышением его температуры, которым сопровождается увеличение тока разряда.

1.1.3. Процессы в межэлектродном пространстве

В стационарных вакуумных дугах плазма эмитируется из КП, согласно эктонной теории [42], и расширяется в межэлектродный промежуток, причем концентрация электронов в основании плазменной струи составляет $n_e = 10^{16}$ – 10^{18} см⁻³ [67]. Первичное ускорение ионов происходит в КП, а также в течение их движения по направлению к аноду. Структура и характер движения катодной струи, а также величина и скорость ионного потока определяются временными параметрами разряда и его током [68].

После возникновения дуги пространство между электродами быстро заполняется диффузной плазмой, состоящей из частично ионизованного металлического пара. Характер протекания плазмохимических реакций на подложке, свойства, химический состав и структура осаждаемых покрытий в значительной степени определяются процессами, происходящими в плазменном объеме вакуумной дуги. Взаимодействие ионов с поверхностью активизирует процесс образования покрытия: в приповерхностном слое возникают радиационные дефекты, и усиливается поверхностная миграция адсорбированных частиц, а также появляются локальные области возбуждения, которые могут стать центрами зародышеобразования. При наличии в плазме возбужденных молекул либо атомов реакционного газа на поверхности происходит процесс так называемой активированной сорбции, приводящей к значительному увеличению сорбированного газа. Поэтому важным является исследование процессов, происходящих в межэлектродном промежутке, измерение параметров плазмы, из которой ведется конденсация

покрытий при вариации основными параметрами процесса осаждения покрытий, и в частности, необходимо учитывать концентрацию заряженных частиц вакуумно-дуговой плазмы, их кинетическую энергию, распределение молекул газа по внутренним степеням свободы и т.п.

В [48] зависимость концентрации (n_e) и температуры (T_e) электронов от давления азота (рисунок 1.5) определялась по зондовой и спектроскопической методикам вблизи подложки. Обеими методиками выявлено, что повышение давления азота сопровождается снижением T_e и увеличением n_e . Снижение электронной температуры связано, вероятно, с неупругими соударениями электронов с молекулами азота.

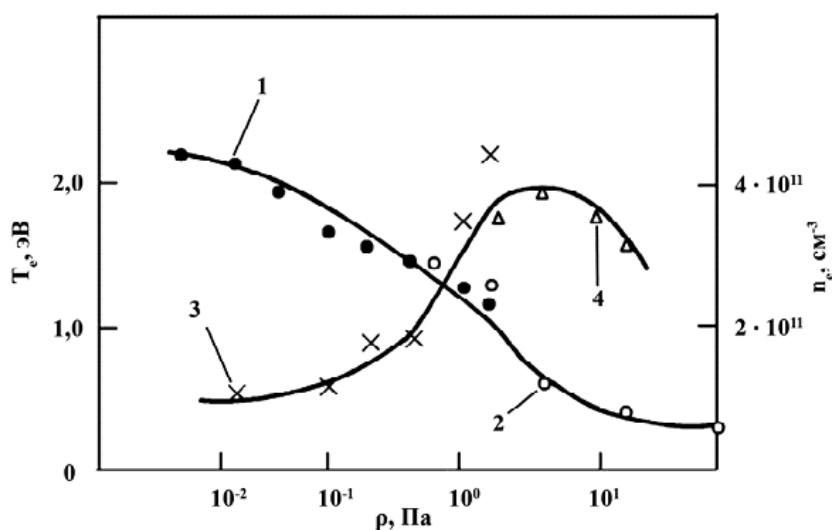


Рисунок 1.5 – Зависимости n_e и T_e от давления азота: 1, 2 – температура электронов; 3, 4 – концентрация электронов (1, 3 – спектроскопические измерения; 2, 4 – зондовые) [48]

Результаты, полученные масс-спектрометрическим методом [69] показали, что при низких давлениях азота (вплоть до 0,1 Па) в плазме вакуумной дуги с титановым катодом содержится 6 % ионов Ti^{3+} , 67 % ионов Ti^{2+} и 27 % ионов Ti^{+} , для других материалов зарядовое содержание ионов приведено в таблице 1.3.

В [1] приведены зависимости в более широком диапазоне давлений (рисунок 1.6). Из рисунка следует, что повышение давления азота в системе выше 0,13 Па сопровождается изменением зарядового состава плазмы и увеличением концентрации нейтральных частиц. Нейтрализация ионов титана наиболее эффективна при $p \sim 13$ Па, что связано, вероятно, со значительным снижением T_e и увеличением n_e в этой области давлений, т.е. с увеличением вероятности процессов рекомбинации.

Путём измерения и математической обработки доплеровских контуров линий Ti III, Ti II, Ti I получены энергетические распределения ионов титана при давлении азота $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па [44]. Значения средних энергий, найденные из этих распределений, равны 45 и 50 эВ, соответственно

для ионов Ti^+ и Ti^{2+} . Это не сильно отличается от значений 65 и 78 эВ, полученных масс-спектрометрическим методом.

Таблица 1.3 – Содержание ионов различной зарядности и их средние энергии в плазме стационарной вакуумной дуги (ток дуги для Fe, Cr, Ti, Cu, C, Al, Nb – 100 А, для Mo – 170 А) [70]

Элемент	Содержание ионов n_i , % и средняя энергия ионов $\bar{E}_i/Z$, эВ	Кратность заряда				
		1	2	3	4	5
Fe	n_i	54	46	0,5	–	–
	$\bar{E}_i/Z$	92	61	–	–	–
Cr	n_i	16	68	14	2	–
	$\bar{E}_i/Z$	73	37	34	–	–
Ti	n_i	27	67	6	–	–
	$\bar{E}_i/Z$	65	39	34	–	–
Cu	n_i	38	55	7	0,5	–
	n_i [71]	30	54	15	0,4	–
	$\bar{E}_i/Z$	59	45	44	–	–
Al	n_i	68	32	–	–	–
	$\bar{E}_i/Z$	26	19	–	–	–
C	n_i	98	2	–	–	–
	$\bar{E}_i/Z$	22	15	–	–	–
Nb	n_i	12	38	36	4	–
	$\bar{E}_i/Z$	–	–	–	–	–
Mo	n_i	3	33	42	19	3
	n_i [71]	16	64	13	1,5	–
	$\bar{E}_i/Z$	95	65	51	45	49

На рисунке 1.7 показано энергетическое распределение атомов титана при разных давлениях для углового распределения типа $\cos \theta$ [1]. С увеличением давления азота снижается энергия атомов и исходных ионов титана. Если при этом наблюдается повышение температуры газа, то уменьшение энергии частиц титана может быть следствием передачи энергии при упругих соударениях с молекулами азота.

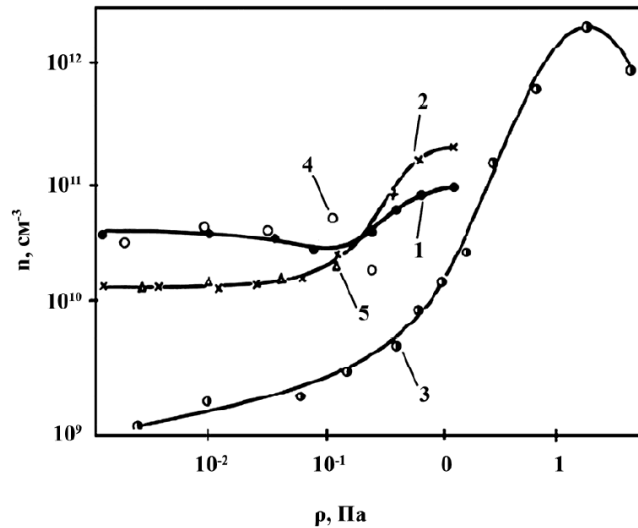


Рисунок 1.6 – Зависимости концентрации ионов и атомов титана от давления азота: 1, 4 – ионы Ti^{2+} , 2, 5 – ионы Ti^{+} , 3 – атомы Ti^0 : 1–3 – по данным [1], 4–5 – по данным [69]

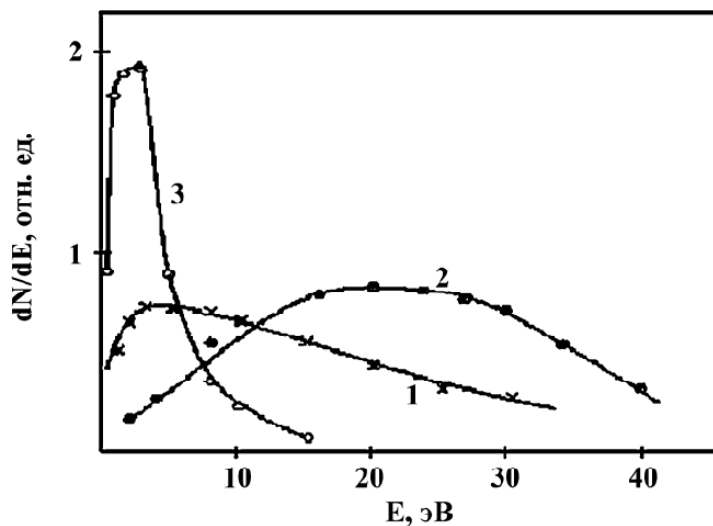


Рисунок 1.7 – Распределение по кинетическим энергиям атомов титана при давлениях: 1 – $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па; 2 – $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па; 3 – 5,33 Па для пространственных распределений типа $\cos \theta$ [1]

В [48], благодаря применению различных методов исследования плазмы, идентифицирован механизм образования молекулярных ионов азота в газометаллической плазме, которые появляются в результате перезарядки многозарядных ионов титана, генерируемых КП. Установлен диапазон давлений ($p < 0,13$ Па), в котором преимущественным процессом связывания азота в покрытии является его хемосорбция из-за взаимодействия с поверхностью ускоренных ионов N^{2+} .

На рисунках 1.8–1.10 приведены параметры газометаллической плазмы вакуумно-дугового разряда и характеристики ионных потоков.

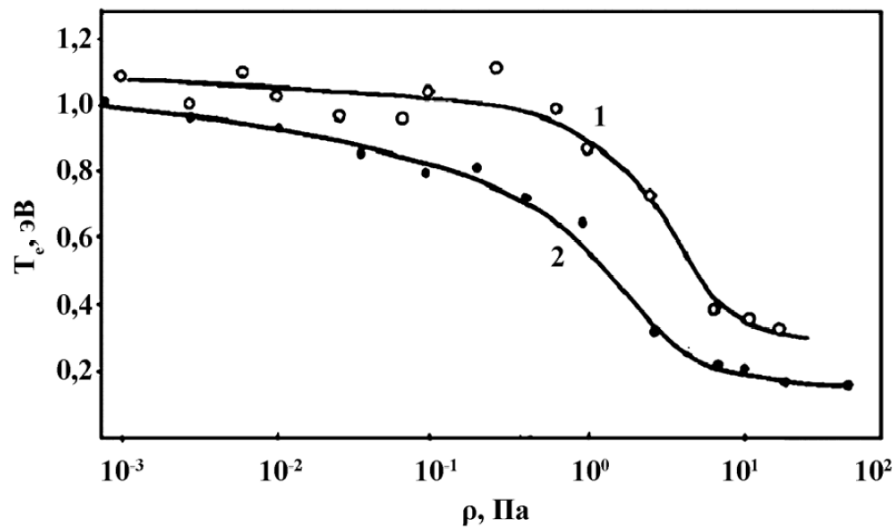


Рисунок 1.8 – Температура электронов в зависимости от давления азота на разных расстояниях от катода: 1 – 190 и 2 – 290 мм

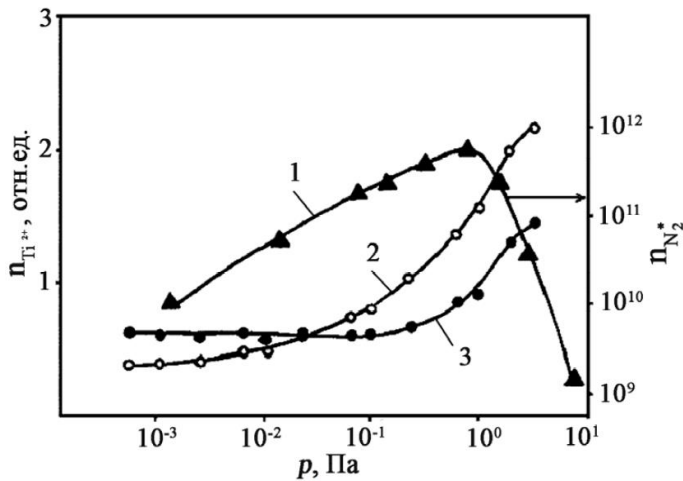


Рисунок 1.9 – Концентрация ионов Ti^{2+} и возбужденных молекул азота (1) в состоянии $A^3\Sigma_i^+$ в зависимости от давления рабочего газа: аргона (2) и азота (3)

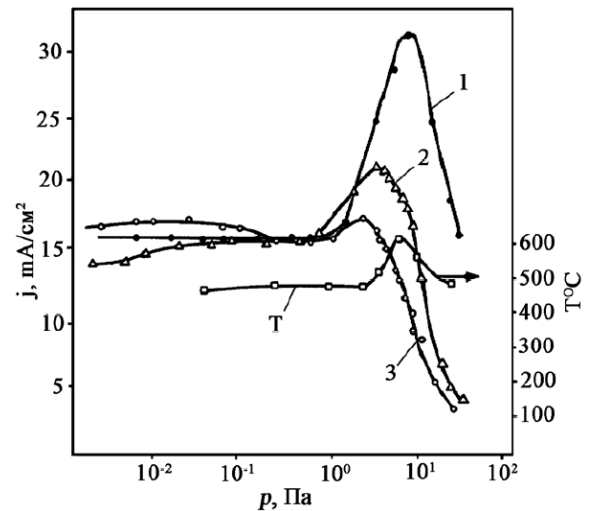


Рисунок 1.10 – Зависимость плотности ионного тока на зонд и температуры образца от давления разных газов: 1 – гелия, 2 – аргона, 3 – азота

На основе этих данных авторы [1, 48] выявили следующее:

1) с удалением зонда от катода (рисунок 1.8) при увеличении давления азота температура T_e уменьшается быстрее, особенно в диапазоне высоких давлений (1–10 Па);

2) с повышением давления газа в случае азота и аргона концентрация двукратно ионизованных атомов титана не падает (рисунок 1.9), как это следовало бы только из одного механизма перезарядки, а, наоборот, существенно возрастает. С увеличением давления более 1 Па в плазме, наряду с деионизацией, начинает интенсивно развиваться встречный процесс

образования ионов. В области давлений 1–10 Па возможна ионизация атомов титана из-за их столкновений с возбуждёнными молекулами или атомами газа, находящимися в метастабильном состоянии;

3) в диапазоне давлений $p > 1$ Па (рисунок 1.10) регистрируются максимумы измеряемых токов, причём наибольшая амплитуда соответствует зондовому сигналу при напуске гелия.

На основании проведенных экспериментов авторы [1, 48] полагают, что в вакуумной дуге имеются два механизма генерации ионов: один из них непосредственно связан с процессами, происходящими в катодном пятне и описан выше, второй механизм реализуется при взаимодействии продуктов эрозии, вылетающих из КП, с газом. Согласно последнему, капельная фракция (до 50 %), состоящая из расплавленных капель (от 40 до 0,1 мкм и менее), может служить источником нейтральных атомов титана, если к каплям будет подвод дополнительной энергии, что может обеспечиваться с помощью возбуждённых частиц газа, находящихся в метастабильных состояниях. Температура капель при релаксации на их поверхности возбуждённых молекул или атомов газа может существенно повышаться, что приводит к испарению капель. Полученные в результате испарения капель атомы титана могут служить источником дополнительных ионов – как по каналу многоступенчатого взаимодействия с электронами, так и при взаимодействии с газовыми молекулами или атомами.

В [72–73] показано, что испарение катодных капель в межэлектродном пространстве может происходить за счет образования на их поверхности «капельных пятен». Они были зафиксированы, как плотные плазменные микросгустки ($n_e \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $T_e \sim 1 \text{ эВ}$), причем характер их движения и наличие внутри них плотного конденсированного ядра, показали, что они являются результатом процесса интенсивного плазмообразования при испарении капель, эмитируемых КП. На базе обнаруженного эффекта был сконструирован и создан сильноточный импульсный вакуумно-дуговой испаритель на основе отражательного разряда [74] для генерации «бескапельного» потока металлической плазмы.

1.1.4. Процессы на аноде

Процессы на аноде имеют второстепенное значение по сравнению с процессами на катоде. Анодным падением потенциала (АПП) называют разность потенциалов между концом невозмущённого анодными явлениями положительного столба плазмы и анодом. Анодное падение напряжения по отношению к плазме может быть положительным или отрицательным. Положительное падение возникает в условиях, когда подвод электронов к аноду затруднён (малые размеры). Если анод обладает большой поверхностью соприкосновения с плазмой, то возникает отрицательное АПП, обычно в несколько вольт. В этом случае к аноду движутся и

электроны, и ионы, т.е. ионный ток имеет направление, противоположное направлению ионов в положительном столбе. Обеспечивают анодный ток в основном электроны, доля ионов составляет менее 1 % [39].

Вакуумная дуга при сравнительно низких токах существует в парах металла, эмитированного с катода. Анод в этих условиях фактически представляет собой положительный зонд, т.е. собирает из окружающей плазмы такое количество электронов, которого достаточно для поддержания тока в цепи. Однако, на анод попадают и положительные ионы, обладающие высокой энергией, увеличивая общий ток, и нейтральные атомы металлического пара, которые конденсируются на аноде. Кроме того, аноду сообщается энергия излучения катода и плазмы. Все эти составляющие вносят вклад в энергию, поступающую на поверхность анода, которая должна быть скомпенсирована теплоотводом вглубь анода, обратным излучением в разряд и испарением материала анода. При малых токах единственным существенным членом энергетического баланса является теплоотвод от поверхности вглубь материала [19].

Энергия, которая расходуется в вакуумной дуге, выделяется примерно поровну на аноде и катоде, часть её расходуется в межэлектродном пространстве, которая затем передается аноду [48]. Поэтому требуется достаточно интенсивное охлаждение катода и анода для поддержания их в рабочем состоянии. В то время, как температура катода должна быть на уровне минимально возможной, температура анода может быть различной. Если уменьшить размеры анода и снизить интенсивность его охлаждения, то его температура существенно увеличивается, вплоть до плавления и испарения, например, с целью нанесения покрытий из материала анода. В случае, если температура анода составляет несколько сотен градусов Цельсия, то на нем осаждается достаточно плотное покрытие с относительно высокой адгезией. Например, при испарении титана в присутствии азота на аноде с температурой около 500 °С осаждается покрытие из нитрида титана с микротвёрдостью 20–24 ГПа. Однако износостойкость таких покрытий примерно вдвое ниже, чем TiN покрытий, полученных при отрицательном потенциале на подложке. Если температура анода находится на уровне комнатной, что обычно бывает, когда вакуумная камера установки, являющаяся анодом, охлаждается водой, на нём осаждаются покрытия хрупкие, пористые и напряжённые, особенно при осаждении тугоплавких металлов и их соединений. В последнем случае нередко самопроизвольные растрескивания покрытий с образованием полидисперсной пыли. При нанесении на изделия покрытий из окислов, которые обычно являются диэлектриками (например, окислы алюминия или титана), анод покрывается диэлектрической пленкой, и дуговой разряд прекращается.

1.1.5. Процессы на подложке

Для синтеза покрытий процессы, происходящие на подложке, имеют решающее значение. Они непосредственно влияют на свойства покрытий, осаждаемых на её поверхности. В первую очередь характер взаимодействия плазмы с материалом подложки определяется энергией ионов и плотностью их потока при прочих равных условиях [48]. Энергия ионов, бомбардирующих подложку, состоит из их начальной энергии и энергии, приобретённой в дебаевском слое, примыкающем к подложке, при приложении к ней отрицательного потенциала:

$$E_i = E_0 + eZU_n, \quad (1.1)$$

где E_i – энергия иона; E_0 – начальная энергия; Z – кратность заряда иона; U_n – потенциал подложки.

Толщина дебаевского слоя изменяется в зависимости от потенциала поверхности и для $n_0 = 2,86 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ приведена в (таблица 1.4) [18].

Таблица 1.4 – Толщина объемного слоя заряда в зависимости от потенциала поверхности [18]

Номер эксперимента	Потенциал поверхности U_c , В	Толщина объемного слоя заряда d_c , мм
1	0	0,23
2	10	0,24
3	100	0,73
4	200	1,19
5	1500	9,29

На рисунке 1.11 приведены зависимости скорости осаждения/распыления от потенциала подложки при взаимодействии с поверхностью подложки плазменных потоков [75].

Видно, что в области малых энергий ионов преобладает процесс конденсации; с увеличением энергии возрастает роль распыления, а при определённых значениях энергии ионов скорости процессов конденсации и распыления становятся равными. Знание таких зависимостей важно при разработке технологических режимов синтеза защитных покрытий.

Увеличение давления рабочего газа приводит к снижению количества и кратности заряда ионов металла, что приводит к снижению интенсивности распыления. При напуске химически активного газа (азота) на подложке формируется твердое нитридное покрытие, устойчивое к распылению. Это приводит к сдвигу «равновесного» потенциала в большую сторону (рисунок 1.12).

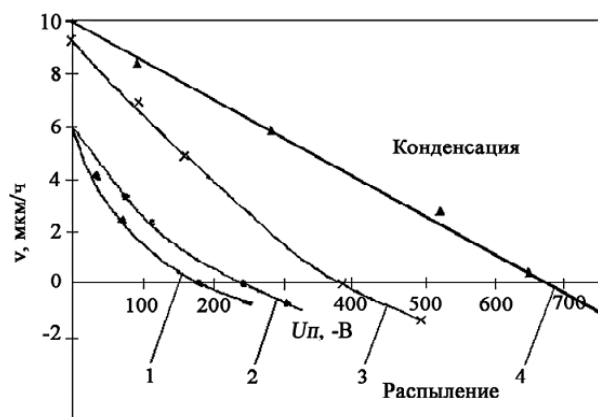


Рисунок 1.11 – Зависимость скорости осаждения/распыления от потенциала подложки при взаимодействии с потоками плазмы хрома (1); молибдена (2); циркония (3) и титана (4). Материал подложки сталь 30, давление азота – $2,66 \cdot 10^{-3}$ Па [75]

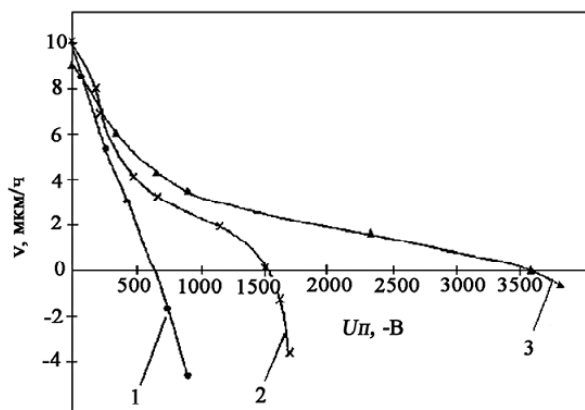


Рисунок 1.12 – Изменение скорости конденсации титановой плазмы от потенциала подложки при давлении азота $2,66 \cdot 10^{-3}$ Па (1); $2,66 \cdot 10^{-2}$ Па (2) и $9,3 \cdot 10^{-2}$ Па (3) [75]

Следует отметить, что для ионно-плазменного напыления характерным является высокая энергия частиц, формирующих покрытие, что приводит к значительному снижению температуры подложки, необходимой для синтеза высокоадгезионного слоя. Например, для получения TiN покрытия в равновесных термодинамических условиях (химическое, термическое и диффузионное осаждение покрытий) требуется температура подложки 1000–1300 К, а в неравновесных термодинамических условиях (методы с применением потоков ускоренных частиц) 300–600 К [18].

Процесс формирования и роста нитридного покрытия типа TiN на металлической подложке можно разделить на следующие стадии [18]:

1. Переход частиц из газовой фазы в адсорбированный слой и заполнение адсорбированного слоя атомами металла и азота и молекулами азота. При этом, молекулы азота, имеющие наиболее слабую энергию связи с поверхностью, при повышенных температурах активно десорбируются обратно в газовую фазу, а возникающий поток десорбции возбужденных молекул азота сталкивается в газовой фазе с налетающим потоком частиц металла, имеющих высокую кинетическую энергию. В результате этого происходит частичная диссоциация десорбируемого потока и возврат на поверхность потока атомов азота.

2. Диссоциация адсорбированных молекул азота на поверхности на атомы под действием термической и нетермической активации.

3. Поверхностная миграция атомов металла и азота и их хемосорбция на активных центрах поверхности. Сумма хемосорбированных плотностей потоков атомов металла и азота с учетом их распыления и определяет скорость роста покрытия и степень стехиометрии соединения.

Т.е. на всех стадиях формирования покрытия основополагающими параметрами влияния являются энергия ионов, поступающих к поверхности положки, температура конденсации, отношение плотностей потоков атомов азота и металла.

На рисунке 1.13 представлены значения параметра x_1 (отношение плотностей потоков атомов азота и металла, поступающих в кристаллическую решетку) в зависимости от энергии ионов металла для разных значений температуры конденсации. Из полученных зависимостей следует, что каждому набору технологических параметров и постоянной температуры соответствует критическое значение энергии ионов, обеспечивающее максимальное количество диссоциированных молекул азота. А также существует верхнее и нижнее значение температуры, при которой формируется стехиометрический нитрид титана ($0,6 \leq x \leq 1,2$).

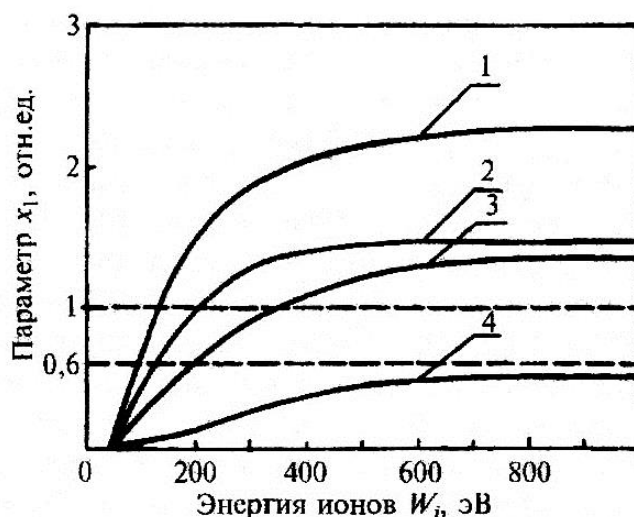


Рисунок 1.13 – Параметр x_1 в зависимости от энергии ионов металла для следующих значений температуры конденсации: 1 – 400 К; 2 – 500 К; 3 – 550 К; 4 – 700 К [18]

Эксплуатационные и физико-химические свойства стехиометрического нитрида титана, полученные при различных наборах технологических параметров напыления и разных температурах конденсации, будут различными. Авторы [18] выявили, что для решения большинства технологических задач необходимо работать в диапазоне температур 425–570 К, но при этом x_1 не должно быть существенно больше единицы. Однако можно получать высокие характеристики покрытий, в том числе и высокую адгезию к подложке, при температурах меньше 425 К, но тогда необходимо увеличить степень ионизации плазменного потока.

1.1.6. Генерация металлической плазмы для синтеза покрытий

Благодаря успешным исследованиям [1] по возбуждению и горению дугового разряда сотрудниками Харьковского физико-технического института в 1966 году был создан вакуумно-дуговой испаритель титана, что послужило первым этапом при создании ряда вакуумно-дуговых насосов. Успехи по разработке электрофизических вакуумных насосов способствовали развитию с конца 60-х годов тематики по использованию вакуумной дуги для осаждения покрытий, а также созданию напылительного оборудования.

Основным узлом напылительных вакуумно-дуговых установок является электродуговой испаритель, конструкция которого должна удовлетворять следующим требованиям [48]:

- надёжный запуск и поддержание дугового разряда в широком диапазоне токов;
- локализация катодных пятен на испаряемой поверхности катода;
- оптимальная диаграмма направленности плазменных потоков;
- минимальные количество и размеры капель в потоках плазмы;
- максимальный коэффициент использования материала катода (отношение массы отработанного катода к массе исходного);
- достаточный запас испаряемого материала, определяемый начальными размерами катода;
- возможность удобной и быстрой замены катодов.

Несмотря на множество экспериментальных вариантов вакуумно-дуговых испарителей, для нанесения покрытий применяется лишь несколько их разновидностей или модификации на их основе. Это испарители с изолированными экранами, с магнитным удержанием катодного пятна, с арочными магнитными полями, их различные комбинации, а также планарные испарители [48]. Примеры электродуговых испарителей с коаксиальной формой катода приведены на рисунках 1.14–1.15.

У вакуумно-дугового испарителя с магнитным удержанием КП (рисунок 1.14) катод 1, выполненный в виде усеченного конуса, установлен внутри корпуса 8, сделанного из нержавеющей стали. Снаружи корпуса установлен соленоид 9. Катод у основания охвачен изолированным экраном 4, способствующим погасанию катодных пятен в случаях их перехода на поверхность основания 2. Токоподвод 3 дугового разряда совмещён с системой водяного охлаждения катода. Поджигающее устройство состоит из керамической вставки 6, прижатой к катоду пластиной, связанной через токоподвод 7 с генератором поджигающих импульсов.

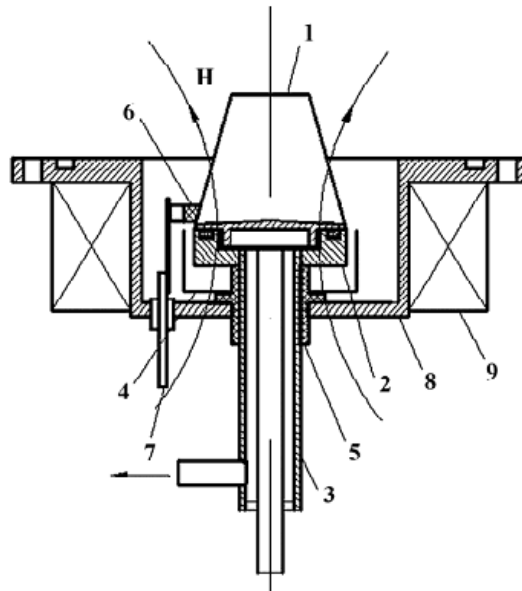


Рисунок 1.14 – Конструктивная схема вакуумно-дугового испарителя с магнитным удержанием КП на испаряемой поверхности катода: 1 – катод; 2 – основание; 3 – токоподвод катода; 4 – изолированный экран; 5 – изолятор токоподвода; 6 – керамическая вставка поджигающего устройства; 7 – токоподвод поджигающего устройства; 8 – корпус катодного узла; 9 – соленоид

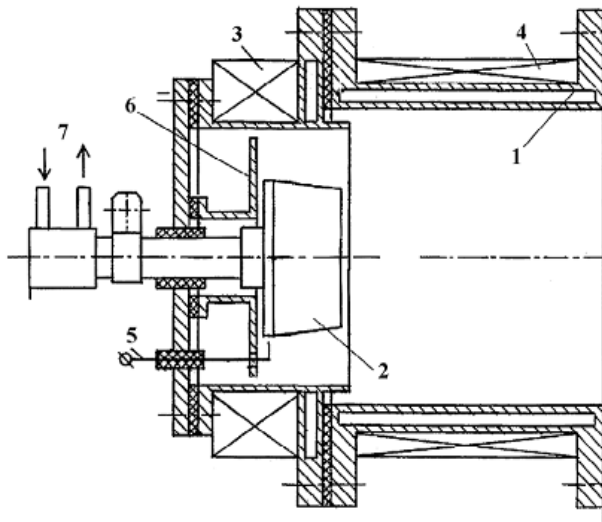


Рисунок 1.15 – Схема испарителя с фокусировкой плазменного потока: 1 – анод; 2 – катод; 3 – стабилизирующий соленоид; 4 – фокусирующий соленоид; 5 – поджигающий электрод; 6 – экран; 7 – трубки подачи воды

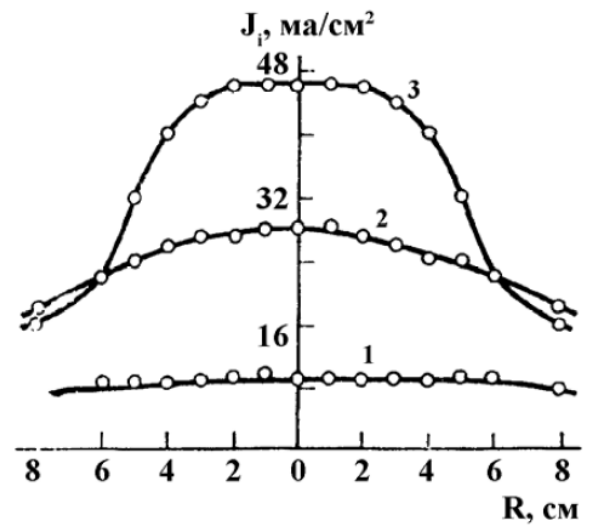


Рисунок 1.16 – Радиальное распределение плотности тока на выходе фокусирующей системы испарителя установки «Булат-6» при разных значениях H_ϕ : 1 – 0, 2 – 3, 3 – 10 мТл. Материал катода – титан; ток дуги – 100 А, $H_{стаб} = 20$ мТл

С целью увеличения коэффициента использования испаренного материала катода потоки металлической плазмы можно фокусировать с помощью электрических и магнитных полей. На рисунках 1.15 и 1.16 представлена схема испарителя с фокусировкой плазменного потока и радиальное распределение плотности тока на выходе фокусирующей системы этого испарителя в установке «Булат-6».

Соленоид 3 (рисунок 1.15) создаёт на оси катода магнитное поле напряжённостью $H_{\text{стаб}} \sim 15\text{--}20$ мТл для удержания КП на торцевой поверхности, а соленоид 4 – магнитное поле $H_{\text{ф}} \sim 5\text{--}10$ мТл, обеспечивающее фокусировку плазменного потока. Т.е., радиальное электрическое поле не даёт возможности ионам,двигающимся под углом к оси анода 1, попасть на стенку анода, а осевая скорость ионов, не изменяющая своё значение, перемещает их к выходу анода. С такой конструкцией практически весь генерируемый катодом ионный поток попадает в зону среза анода (рисунок 1.16). Плотность ионного тока в центральной части диаметром ≈ 80 мм при фокусирующем поле 10 мТл в несколько раз превышает ионный ток при отсутствии фокусирующего магнитного поля. Испарители с фокусировкой плазменного потока были использованы впервые в широко распространенных вакуумно-дуговых установках типа «Булат- 6» и ННВ6.6-И1.

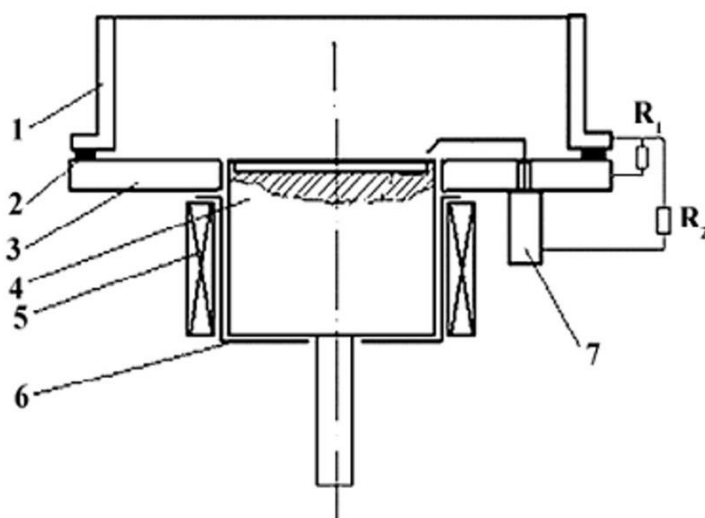


Рисунок 1.17 – Конструктивная схема комбинированного вакуумно-дугового испарителя: 1 – анод; 2 – уплотняющая и изолирующая прокладка; 3 – дополнительный анод; 4 – катод; 5 – соленоид; 6 – экран; 7 – поджигающее устройство

Также возможно применение комбинации разных способов удержания КП на испаряемой поверхности катода. Такая конструкция испарителей применяется на таких установках, как «Булат-3», ИЭТ-8 и в некоторых установках фирмы Multi Arc Vacuum Systems (рисунок 1.17) [48]. Использование комбинированной системы удержания КП позволило снизить уровень

минимального тока разряда ($I_{минTi} = 35-40$ А) и уменьшить долю капельной фракции в плазменном потоке.

Для генерации металлической плазмы также используются планарные испарительные устройства с большими плоскими или круглыми катодами [1, 76, 77–80], они предназначены для нанесения покрытий на протяжённые изделия или большие партии изделий. Для равномерного испарения на планарных катодах организуют принудительное движение КП в требуемой области с применением электрических и магнитных полей.

Несмотря на многообразие конструкций электродуговых испарителей, основной интерес к синтезу защитных покрытий заданного состава представляют:

- условия стабильного поджига и горения дуги;
- состав генерируемого плазменного потока;
- количественные характеристики и энергетический спектр компонент плазменного потока;
- предельные возможности вакуумной дуги по генерации максимума ионной компоненты и минимума микрокапельной фазы.

Генерация металлической плазмы и последующий синтез покрытий являются процессом сложным и многофакторным, взаимосвязь параметров, определяющих процессы существования вакуумно-дугового разряда на интегрально-холодном катоде представлена на рисунке 1.18.



Рисунок 1.18 – Схема взаимосвязи параметров, определяющих процессы существования вакуумно-дугового разряда на интегрально-холодном катоде [81]

Вакуумно-дуговое осаждение покрытий (как и другие виды ионно-плазменного синтеза покрытий) проводят как многоэтапный процесс в едином вакуумном цикле [82]. На первом этапе осуществляется очистка, нагрев и активация поверхности образцов металлосодержащими ионами или ионами инертного газа. На втором этапе возможно нанесение вспомогательного подслоя для увеличения адгезии основного покрытия с подложкой. На третьем этапе проводят непосредственно синтез основного покрытия. Заключительный этап предполагает охлаждение напыленных образцов.

Для описания конкретного процесса синтеза покрытий ионно-плазменными методами необходимо задать и определить значения множества параметров, основными из которых являются: I_d – разрядный ток, U_s – напряжение смещения на подложке, i_s – плотность ионного тока на подложку, T_s – температура подложки, d_{s-t} – расстояние от подложки до мишени, a_D – скорость роста покрытия, p_{RG} – парциальное давление реактивного газа, p_T – общее давление газа. Процесс осаждения покрытий с использованием каждой комбинации приводит к формированию пленки с конкретной структурой, которую можно назвать «дискретной», потому что невозможно плавно или непрерывно изменять структуру образующихся покрытий, изменяя и варьируя один из параметров процесса [83]. По мнению авторов [83–84] решением этой сложной задачи может стать регулирование энергии E , вводимой в покрытие в процессе синтеза. Энергия может поступать в растущее покрытие следующими способами: 1) нагрев подложки; 2) бомбардировка поверхности ионами или быстрыми нейтральными частицами; 3) химические реакции с энергией образования соединений. Роль каждого фактора определяется конкретным типом процесса.

1.2. Твердые и сверхтвердые нанокристаллические покрытия на основе TiN

Одним из основных применений вакуумно-дуговых разрядов является синтез защитных покрытий на поверхности материалов и изделий с целью их защиты от износа, коррозии и др. Современные защитные покрытия должны соответствовать высоким требованиям и сочетать высокие физико-механические и эксплуатационные характеристики для обеспечения надежности работы и увеличения срока службы инструмента, деталей, механизмов и различных изделий.

Известно, что эксплуатационные свойства упрочняющих покрытий в значительной степени определяются особенностями их структурно-фазового состояния, уровнем внутренних напряжений, дефектностью структуры и размерами кристаллитов. Широкое применение в качестве защитных покрытий на металлообрабатывающем инструменте и др. приобрела такая известная бинарная система, как нитрид титана (TiN). Но из-за постоянно возрастающих требований к тонкопленочным материалам нитридтитановые покрытия стали замещаться

многокомпонентными системами на их основе с характеристиками, кратно превышающими свойства традиционного TiN покрытия.

1.2.1. TiN покрытия: свойства, структура, особенности, применение

Тугоплавкие соединения титана отличаются широким спектром функциональных свойств, среди которых высокая коррозионная стойкость в различных агрессивных средах. Среди наиболее широко используемых из них является покрытие нитрида титана благодаря его высоким физико-механическим, теплофизическим, антикоррозионным и другим характеристикам, а также относительной дешевизне и экологической безопасности как в производстве, так и в применении.

TiN – это покрытие золотистого цвета с твердостью, которая может изменяться от 20 до 54 ГПа в зависимости от параметров осаждения [1]. Покрытие может содержать фазы Ti_2N с гексагональной решеткой и TiN с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой. Область гомогенности фазы Ti_2N крайне узка, она образуется в узком диапазоне давлений азота (около 0,01 Па). Поэтому в данном диапазоне давлений покрытие содержит одновременно смесь фаз Ti_2N с α -Ti или с TiN, при этом оно имеет максимальную твердость. Но такие покрытия практически неработоспособны из-за их высокой хрупкости. Соединение TiN_x [18] образует кристаллическую решетку со структурой B1 (структура типа NaCl), представляющую собой две кубические решетки титана и азота, вставленные одна в другую. Степень стехиометрии x изменяется в пределах от 0,6 до 1,2; при $x < 1$ азотная подрешетка является дефектной с наличием вакансий на местах азота [85]. По данным [1] параметр решетки TiN изменяется в пределах $a = 0,425\text{--}0,426$ нм в широком спектре нестехиометрии ($x = 0,9\text{--}1,5$). С увеличением давления азота до 1 Па микротвердость покрытий снижается, они становятся монофазными (TiN), более устойчивыми к износу при резании и эрозии [86–88], уменьшается количество и размеры капельной фазы. Устойчивыми к различным типам износа являются нестехиометричные монофазные TiN покрытия с микротвердостью около 25 ГПа; при этом содержание азота в них составляет около 40 % [89].

Ионно-плазменные TiN покрытия обычно обладают столбчатой структурой с нитевидными зернами диаметром 25–70 нм, вытянутыми в сторону роста. Средний диаметр столбцов составляет около 200 нм [90–91].

TiN покрытия начинают окисляться на воздухе при температуре 400–550 °C, образуя тетрагональную структуру TiO_2 с некоторым содержанием азота [48, 87]. Кислород диффундирует в покрытие, замещая азот, который уходит из покрытия. При этом создаётся

чёткая граница между слоями, а оксинитриды не образуются. Окисление для Ti_2N покрытий начинается при более низких температурах [48].

Теоретическая плотность TiN равна $5,2 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, реальная – ниже из-за несовершенств решетки [92]. Коэффициент термического расширения $7,4 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Модуль Юнга составляет 500–640 ГПа и зависит от содержания азота в покрытии [93, 94]; по другим данным эта величина находится в диапазоне 384–446 ГПа в зависимости от материала подложки [92]. Покрытия из нитрида титана электропроводны ($6 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{см}$), причем их проводимость зависит от содержания в них азота [95].

Остаточные сжимающие напряжения в покрытиях обусловлены особенностями осаждения (в частности, потенциалом подложки), и могут меняться, например, от $-0,85 \text{ ГПа}$ при 5 В, и достигать максимума $-5,2 \text{ ГПа}$ при 100 В. С дальнейшим увеличением потенциала до 480 В – уменьшаются до нуля, и, меняя знак, увеличиваются до $+0,3 \text{ ГПа}$ при потенциалах более 500 В. При обычно применяемых напряжениях на подложке (до 200 В) остаточные напряжения составляют около $1,7\text{--}4 \text{ ГПа}$ [89, 96].

Коэффициент трения TiN покрытий сильно зависит от условий испытаний. При скольжении по хромистой стали (HRC 63) он составляет около 0,8 в условиях низкой относительной влажности ($> 10 \%$). При относительной влажности 50 % и более в начале испытаний – 0,6; однако после приработки уменьшается до 0,2 [97]. С повышением температуры ($600 \text{ }^\circ\text{C}$ и более) он увеличивается до $1,1\text{--}1,2$ [98]. При скольжении TiN по обычной углеродистой стали и комнатной температуре коэффициент трения составляет 0,9 [99].

Основные физико-механические характеристики и стойкость инструментов с износостойкими TiN покрытиями стабильны в течение нескольких лет.

Повышенный интерес, проявляемый исследователями за последние десятилетия к покрытиям типа TiN , связан именно с перспективами их практического применения, так как в них высокая твердость удачно сочетается с износостойкостью и химической стабильностью [100]. Покрытия из нитрида титана достаточно универсальны по отношению к обрабатываемым материалам. Они успешно применяются в условиях преимущественно абразивного износа при обработке большинства материалов, в том числе конструкционных сталей, чугунов, бронз и т.п. Их эффективность значительно ниже при резании вязких хромоникелевых сталей, титана и титановых сплавов, алюминия.

Используются TiN покрытия на всех видах инструментов, материал которых допускает нагрев режущей кромки до температуры $400\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ без потери служебных характеристик, для металлорежущих инструментов, пробойников, штампов и др. [18, 101, 102]. TiN покрытия, помимо износостойкости, коррозионной стойкости, высокой температуры испарения и химической стабильности, обладают рядом других значимых характеристик, включая

оптические и электронные. Например, отмечались возможности применения таких покрытий в микроэлектронике для создания диффузионных барьеров в полупроводниковых устройствах [103], в косметике [104] и в оптике, как пленки с избирательным пропусканием по длинам волн [105].

В [106] установлено положительное влияние оптимизированных по технологическим параметрам получения ионно-плазменных покрытий нитрида титана на стойкость к питтинговой коррозии стальных поверхностей (увеличение срока службы в ~ 10 раз). Разработанная в [106] ремонтно-восстановительная технология с применением ионно-плазменных TiN покрытий в качестве антикоррозионной защиты апробирована и внедрена на предприятии ООО «Волготрансгаз» для продления срока службы компрессионных лопаток газоперекачивающего агрегата ГТК-25И.

Нанесение ионно-плазменных нитридтитановых покрытий также успешно применяется в производстве ответственных деталей авиационной техники для увеличения их коррозионной стойкости [107–108].

Одним из важных направлений улучшения рабочих характеристик является создание многослойных покрытий или монослойных многокомпонентных покрытий на основе износостойкого TiN покрытия.

1.2.2. Нанокристаллические покрытия: методы синтеза, характеристики, особенности

На смену бинарным нитридным системам (TiN, ZrN, MoN и др.), нашедшим широкое применение в промышленности как защитные покрытия, пришли многокомпонентные нанокристаллические трех- [2–3, 9], четырех- [8, 109–110], пяти- [12] и более [111–113] элементные покрытия с уникальными характеристиками, среди которых сверх- (≥ 40 ГПа) и ультратвердость (≥ 80 ГПа), низкий коэффициент трения ($< 0,3$), высокая степень упругого возврата (80–94 %), упругая деформация более 10 %, высокая прочность на разрыв 10–40 ГПа [7], высокая термическая стабильность и стойкость к окислению (более 1000 °C) [8, 114–115]. Эти особые свойства связаны именно с поверхностными и размерными эффектами указанных покрытий, например, объем поверхностного слоя (поверхностной фазы) в этих покрытиях очень высокий, а размеры отдельных кристаллитов (d) не превышают 100 нм [116].

Интенсивные исследования многокомпонентных покрытий с нанокристаллической структурой, как в области их синтеза, так и в области исследования их механических, эксплуатационных свойств и структурно-фазовых особенностей, а также в поиске расширения области их функционального применения, начались с середины 90-х годов 20 века. основополагающей статьёй, впервые в научном мире описывающей концепцию получения

сверхтвердого нитридного покрытия со структурными элементами в нанометровом диапазоне, была статья Вепрека и др. [2]. Авторами выделены основные правила, следуя которым можно получить сверхтвердые покрытия: 1) использование трех- и четырехкомпонентных систем, которые будут образовывать бинарные соединения с сильной сегрегацией по отношению друг к другу; 2) применение методов низкотемпературного напыления покрытий во избежание взаимной диффузии гетероструктур с низким периодом модуляции; 3) один из материалов должен быть в аморфном состоянии и иметь как можно меньшую толщину слоя между кристаллитами (1–2 монослоя); 4) второй материал должен быть кристаллическим с размером зерна в нанометровом диапазоне, ближе к границе стабильности кристаллической фазы. Пример получения нанокристаллического сверхтвердого покрытия нового поколения авторами [2] приведен на трехкомпонентной системе nc-TiN/a-Si₃N₄ (где nc – нанокристаллическое состояние, а – аморфное), покрытие которой синтезировали CVD-методом.

В покрытиях такой системы [4] наноразмерные кристаллиты основной фазы (TiN) внедрены в аморфную матрицу нитрида кремния (Si₃N₄). Максимальная твердость (50–60 ГПа) в таких покрытиях достигается при концентрации кремния 8–10 ат.% и среднем размере кристаллитов TiN 3–4 нм. Максимум твердости соответствует условию образования непрерывной зернограничной прослойки нитрида кремния толщиной один монослой во всем объеме покрытия.

На данный момент существует две основные модели формирования нанокристаллической структуры в зависимости от фазового состава покрытий [117]. В первой формируется покрытие типа nc-MeN/hard phase (твердая фаза), где в роли твердой фазы выступает a-Si₃N₄, BN и другие, а роль кристаллической фазы выполняет, например, бинарная система TiN. Здесь сверхтвердые покрытия получают согласно принципам создания нанокомпозитных покрытий с самоорганизацией микроструктуры в процессе спинодального распада при их росте [2, 118]. Во второй при добавлении в состав MeN покрытий металлов, не образующих соединений с азотом, таких как Cu, Ni, Y, Au и др., атомы добавочного элемента окружают кристаллиты нитридов основного элемента, тем самым ограничивая их рост в нанометровом диапазоне. Формируется покрытие системы nc-MeN/soft phase (мягкая фаза), где Me = Ti, Zr, Cr, Ta и др. И в первом и во втором случае твердость покрытий может достигать и превышать 40 ГПа, что переводит их в класс сверхтвердых.

Важно подчеркнуть, что твердость наноструктурных материалов строго соотносится с их структурой [2, 119–120], то есть с такими структурными характеристиками, как фазовый состав, а, следовательно, размер кристаллитов и граничной зоны, текстура, уровень остаточных напряжений, наличие дислокаций. В нанокристаллических материалах и покрытиях доля граничного слоя быстро возрастает при измельчении зерен от 100 до 4–5 нм. Считая, что зерна

имеют сферическую форму, и, полагая толщину слоя 1 нм, что соответствует 2–3 атомным слоям для большинства металлов, авторы [121] получили следующие соотношения между диаметром зерна и объемной долей поверхностного слоя (таблица 1.5).

Таблица 1.5 – Соотношение между средним размером зерна и объемной долей поверхностного слоя [121]

Средний размер зерна, d , нм	100	50	25	20	10	6	4
Объемная доля поверхностного слоя, %	6	12	24	30	60	100	150

Таким образом, в нанокристаллических материалах, начиная с диаметра зерен 6 нм, объем граничного слоя становится больше объема кристаллов и начинает играть доминирующую роль в определении свойств материала.

Похожие данные приводят авторы [122], которые установили, что объемная доля атомов в границах составляет $\sim 87,5$ % для материалов с размерами зерен 2 нм, ~ 44 % – для зерен с размером 3 нм, ~ 50 % – для зерен с размером 5 нм, ~ 30 % – для зерен с размером 10 нм и ~ 3 % – для зерен с размером 100 нм [122].

Кроме того, подтверждено многими исследованиями, что уменьшение размера зерна в нанокристаллических материалах приводит к значительным изменениям их свойств. Причем при некотором значении размера кристаллита прекращается появление новых дислокаций, а уже существующие удерживаются в образовавшихся нанофазах, так что их передвижение через границы раздела зерен становится невозможным. Многие авторы приводят разные значения размера зерен, что объясняется выбором неодинаковых химических систем и методов формирования наноструктур.

В [119] WC/DLC, TiC/DLC, WC/DLC/WS₂ системы сформированы таким образом, что действия дислокаций прекращалось при $d = 3\text{--}5$ нм и расстоянии между кристаллитами $l \sim 1$ нм. Значение твердости в таких пленках существенно повысилось, до 27–32 ГПа, и стал проявляться упрочняющий эффект. Однако дальнейшее уменьшение размера кристаллита приводило к исчезновению упрочняющего эффекта и нестабильности нанокристаллической фазы.

В связи с таким поведением свойств при дальнейшем уменьшении зерен, в [123] предложена теоретическая модель для расчета критического размера кристаллита, в основе которой лежит отношение Холла и Петча, согласно которому прочность и твердость поликристаллических материалов увеличиваются с уменьшением размера зерна [124–125].

$$\sigma = \sigma_0 + k \cdot d^{-0,5}, \quad (1.2)$$

где σ – предел текучести; d – средний размер зерна; k – положительная константа; σ_0 – напряжение решетки, необходимое для активизации движения изолированных дислокаций.

Из формулы можно найти критический размер кристаллита:

$$d_{peak} = \left[\frac{3 \cdot W}{k} (H_0 - H_{ic}) + \sqrt{\left[\frac{3 \cdot W}{k} (H_0 - H_{ic}) \right]^2 + 7 \cdot W} \right]^2, \quad (1.3)$$

где W – толщина граничной зоны между кристаллитами; k – константа; H_0 – твердость кристаллитов; H_{ic} – твердость межкристаллитной зоны.

Так же в [123] приводится способ нахождения каждого члена в уравнении (1.3).

Экспериментально подтверждено, что эта теория действительна для Cu [126–129], Ni [130–131], Fe [132] с $d_{peak} = 2,9; 3,9; 4,3$ нм, соответственно. Именно такие значения диаметра кристаллитов соответствовали максимальному значению твердости, возможной у нанокристаллических систем покрытий данных элементных составов.

Однако эффект упрочнения, согласно уравнению Холла–Петча, за счет перехода материала в нанокристаллическое состояние, наблюдается до значений размера зерна ~ 10 нм. Дальнейшее уменьшение размера кристаллитов приводит к тому, что прочность материала снижается, и это связано с появлением сильного зернограничного скольжения из-за увеличения объемной доли границ зерен.

На примерах сверхтвердых нанокристаллических композитных систем MeN/Si₃N₄ (где MeN = TiN, VN, W₂N) авторы [133] показали, что, если композит состоит из кристаллитов с $d \leq 4$ –5 нм, связанных тонкой аморфной матрицей ($l = 0,3$ –0,6 нм). Однако при этом необходимо отметить следующее:

- 1) дислокационные источники не могут образовывать дислокации в нанокристаллах размером $d < 10$ нм;
- 2) такие нанокристаллы свободны от дислокаций;
- 3) даже при появлении дислокаций под большим, примененным к материалу напряжением, их передвижение через аморфную матрицу между кристаллитами невозможно.

Такие явления в структуре приводят к изменению физических, химических и механических свойств материала. Например, в [133] при размере кристаллита $d \leq 2,5$ нм твердость W₂N/a-Si₃N₄ достигает значения $H = 52$ ГПа, а в случае nc-TiN/a-Si₃N₄ – $H = 47$ ГПа, к тому же в таких двухфазных системах (нанокристаллиты/аморфная матрица) твердость и напряжение пропорциональны модулю упругости, что подтверждает хрупкость материалов.

На основе вышеизложенного можно заключить, что наноструктурные покрытия характеризуются более высокой плотностью границ зерен или межфазных границ, при этом размерность структурных элементов (средний размер зерен хотя бы в одном направлении, толщина слоев и т.п.) должна находиться в наномасштабном диапазоне (менее 100 нм), а главным принципом получения сверхтвердости в наноструктурных покрытиях является создание структуры с нанозернами, свободными от дислокаций, или с небольшим их количеством [134].

Наноструктурные и нанослойные покрытия стали успешно применяться при выпуске изделий машиностроения [135–142]. Например, покрытия Ti–Al–Si–N системы наносят в качестве функционального покрытия на режущий твердосплавный инструмент [135, 139, 140], Ti–B–N покрытия для повышения ресурса работы штампового инструмента и фильер при изготовлении изделий из алюминиевых сплавов [143], для увеличения коррозионной стойкости и износостойкости освоено получение Ti–B–C/Ti–Cr–C–N покрытий [144, 145]. Наноструктурные покрытия также применяются для защиты деталей газовых турбин и компрессоров, авиационных двигателей, клапанов двигателей внутреннего сгорания, топливных ячеек, фильер для экструзии стекла и др., работающих в условиях одновременного воздействия высокой температуры и коррозионной среды.

1.2.3. Влияние добавочного элемента на структурно-фазовый состав и характеристики покрытий

Одним из удачных примеров конструирования «новых» твердых и сверхтвердых покрытий, в которых сочетание двух разных материалов приводит к появлению уникальных свойств, объединяющих их технические достоинства и даже компенсирующие их возможные недостатки, является добавление различных элементов (Al, Si, Cu, B и др.) в бинарные покрытия на основе нитридов или карбидов переходных металлов (Ti, Zr, W, V, Cr и др.). Трехкомпонентные системы на основе нитрида титана с добавочными элементами, которым посвящено множество исследований и публикаций, благодаря наличию у них нанокристаллической структуры и уникальных свойств, помимо классификации, описанной в п. 1.2.2, можно разбить на две группы: 1) системы, в которых добавочный элемент (Al, Cr, Zr и др.) образует нитридные фазы; 2) системы, в которых добавочный элемент (Cu, Ag, Ni, Y и др.) при выбранных условиях синтеза инертен к азоту. Приведено несколько примеров покрытий, относящихся к первой или второй группе, которые успешно нашли свою область промышленного применения.

решётки $a = 0,2991$ нм и $c = 1,3621$ нм и сосуществует с Ti_3AlN , TiN_{1-x} , AlN , TiAl фазами при 1000°C . Следовательно, фаза $\alpha\text{-Ti}$ существует при содержании азота вплоть до 30 % [147].

$\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ покрытия представляют собой метастабильные твёрдые растворы замещения с кубической решёткой типа B1 нитрида титана, где $0 \leq x \leq 0,6$. При дальнейшем увеличении содержания алюминия ($x = 0,7$) появляется вторая неидентифицированная фаза, а при $x = 0,85$ покрытие приобретает вюрцитоподобную структуру [87, 148]. При этом увеличение концентрации алюминия приводит к уменьшению периода решётки с 0,426 нм, характерного для TiN , до 0,416 нм для $\text{Ti}_{0,3}\text{Al}_{0,7}\text{N}$. Изменения решётки указывают на замещение атомов титана атомами алюминия в решётке TiN , так как атом Al (0,118 нм) меньше атома Ti (0,134 нм).

$\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$ покрытие имеет столбчатую структуру с размерами зёрен около 50 нм [146]. Микротвёрдость покрытий находится в диапазоне от 10 до 42 ГПа. Наблюдается рост микротвёрдости покрытий с увеличением содержания алюминия. Максимум твердости в покрытии достигается при $\sim 60\text{--}70$ мол. % AlN , после чего становится менее твердости TiN покрытия (до 10 ГПа) [87].

В значительной степени на состав $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ покрытий и концентрацию элементов влияет величина потенциала подложки в процессе осаждения (рисунок 1.20). С изменением потенциала подложки от 0 до -300 В концентрация алюминия сильно уменьшается; отношение Al/Ti для $72\text{Ti}\text{--}28\text{Al}$ также уменьшается вдвое.

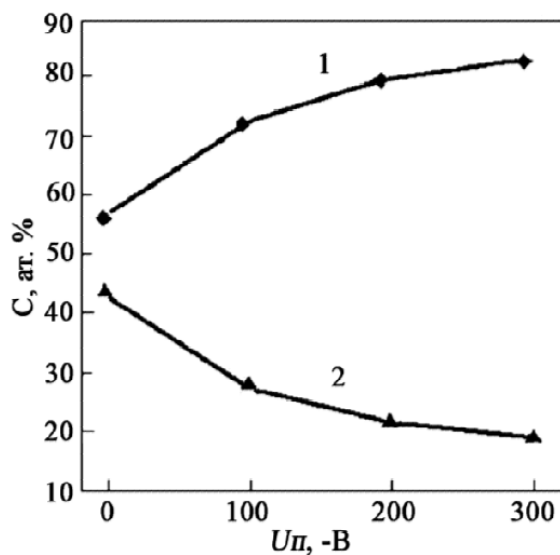


Рисунок 1.20 — Изменение концентрации алюминия и титана в $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ покрытиях в зависимости от потенциала подложки [148]: 1 — Ti; 2 — Al

$\text{Ti}\text{--}\text{Al}\text{--}\text{N}$ покрытия в условиях сухого трения имеют по сравнению с TiN коэффициент трения, меньший в 1,5 раза. Причем он незначительно меняется при использовании смазки, что

объясняется близкими значениями коэффициентов трения Ti–Al–N и оксида алюминия, образующегося при сухом трении [149].

Высокая термостойкость Ti–Al–N покрытий и образование на их поверхности Al_2O_3 слоя обеспечивают значительное повышение работоспособности режущих инструментов. Эти покрытия более универсальны по отношению к обрабатываемым материалам, чем TiN, и наиболее эффективны при резании материалов с низкой теплопроводностью, таких, как нержавеющие стали, титановые и никелевые сплавы [146–148, 150]. Они успешно применяются на инструментах как из быстрорежущих сталей, так и твёрдых сплавов.

Ti_2AlN покрытие [151–152] отличается высокой твердостью и температурной стойкостью, а также обладает повышенной эластичностью. Высокая температурная стойкость покрытия определяется образованием пленки окиси алюминия, имеющей низкую теплопроводность и значительную химическую стабильность. В зависимости от условий напыления в покрытии наблюдается присутствие как фаз титана и алюминия, так и TiAl интерметаллида. При этом отмечено, что с ростом I_{Al} на подложку процентное содержание интерметаллида в покрытии увеличивается, а уменьшение I_{Al} приводит к преобладанию в покрытии фазы TiN. Покрытие применяется для обработки титановых и никелевых сплавов, нержавеющей стали, закаленных материалов, литых сталей и пластиков. Высокая температурная стойкость покрытия определяет возможность его использования для высокоскоростной и без эмульсионной обработки материалов [153]. Области применения таких покрытий режущих, формообразующих, штамповочный и хирургический инструмент.

1.2.3.2. Ti–Si–N покрытие

Исследованиям Ti–Si–N системы посвящено большое количество статей. Кремний является одним из самых популярных элементов при легировании нитридов переходных металлов, поэтому Ti–Si–N систему можно рассматривать в качестве модельной. Основная причина этого факта – кремний обладает высоким химическим сродством к азоту и самым малым атомным радиусом среди рассматриваемых элементов переходной группы, что позволяет легко объяснить тенденцию возрастания твердости в Ti–Si–N системах по сравнению с TiN покрытиями (рисунок 1.21). Из большинства вариантов объяснения этой тенденции, признание получило формирование определенной нанокристаллической структуры, предложенной Вепреком и упомянутой выше [2, 118]. Необходимо отметить, что первой работой, в которой сообщалось о возможности получения сверхтвердых (до 60 ГПа) покрытий Ti–Si–N системы CVD-методом, была работа Ли и др. [154]. Предложенная концепция [2, 155–156] предполагает использование в процессе осаждения интенсивной сегрегации спинодальной фазы на основе

термодинамического контроля переноса и диффузии, в результате чего, вследствие самоорганизации вещества, может формироваться устойчивая наноструктура.

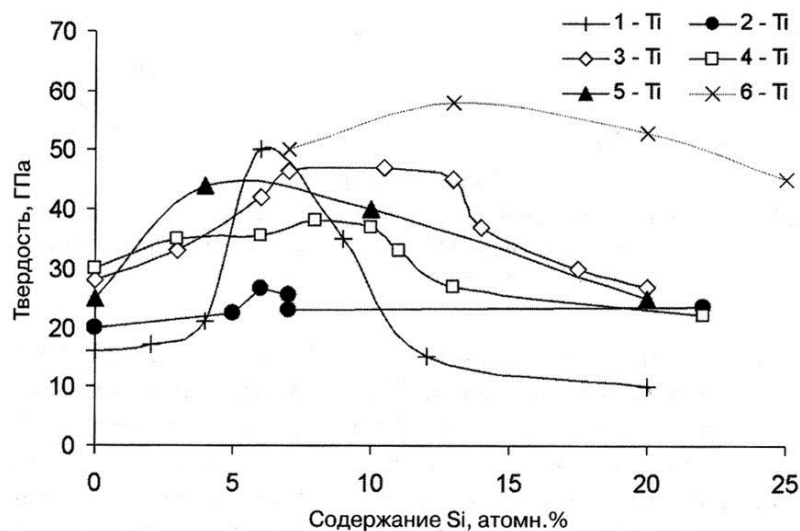


Рисунок 1.21 – Зависимость твердости Ti-Si-N пленок от содержания кремния [157]

Измельчение структуры TiN, которая представляет собой поликристаллический нитрид титана со средним размером столбчатых зерен несколько сотен нанометров в высоту и несколько десятков нанометров в диаметре (см. фрагмент А на рисунке 1.22), при добавлении кремния обусловлено в основном двумя механизмами [48]. Во-первых, обволакивание нанокристаллов TiN наноразмерными слоями нитрида кремния, подавляет рекристаллизацию нанозерен TiN с ростом толщины покрытия (см. фрагмент В на рисунке 1.22). Во-вторых, синтез нанопазы нитрида кремния в процессе непрерывного осаждения покрытия способствует возникновению дополнительных центров зарождения нанокристаллов TiN. Таким образом, легирование покрытия нитридом кремния до определенной концентрации стимулирует измельчение зеренной структуры нитрида титана. При содержании 15–20 ат.% аморфной фазы нитрида кремния в материале покрытия средний размер нанокристаллов TiN не превышает 7 нм. Нанокристаллы такого размера слишком малы для активации дислокационных источников, что приводит к снижению пластичности и повышению твердости покрытий. Оценки среднего расстояния между зернами нитрида титана свидетельствуют о том, что для достижения максимально высоких механических свойств покрытия, нанокристаллы TiN должны быть разделены между собой лишь несколькими мономолекулярными слоями нитрида кремния. С увеличением концентрации аморфной фазы нитрида кремния в покрытиях среднее расстояние между нанозернами TiN становится достаточным для возникновения и развития трещин в аморфной матрице. При этом твердость покрытия с преобладанием аморфной фазы нитрида кремния монотонно приближается к твердости массивного нитрида кремния (см. фрагмент С на рисунке 1.22).

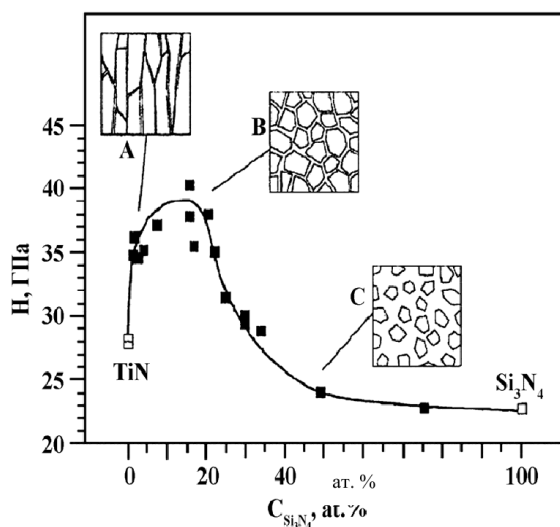


Рисунок 1.22 – Влияние концентрации нитрида кремния на твердость nc-TiN/a-Si₃N₄ системы [158]

Сверхтвердые наноккомпозиты, созданные по принципу [2], соответствуют порогу перколяции, т.е. поверхность кристаллитов нитридов переходных металлов оказывается покрытой мономолекулярным Si₃N₄ слоем [159].

Для синтеза стойких функциональных наноккомпозитов ионно-плазменными методами требуется оптимизация процессов осаждения. Авторы [118] выдвинули основные требования к параметрам осаждения с термодинамически направляемым регулированием состава для получения устойчивых сверхтвердых нитридных наноккомпозитов: 1) высокая активность азота, достигаемая при правильном выборе парциального давления (≥ 1 Па); 2) контролируемая диффузией скорость реакции, имеющая место при достаточно высокой температуре (≥ 500 °C); 3) исключение примесей, в частности, кислорода ($\leq 0,2$ ат. %).

Ti-Si-N покрытия, полученные согласно вышеперечисленным принципам, помимо высоких значений твердости (30–45 ГПа) и относительно низкого модуля Юнга (200–250 ГПа), характеризуются высоким сопротивлением абразивному износу [160]. Во-первых, с увеличением содержания кремния в покрытиях снижается коэффициент трения (с 0,9 до 0,5) [161–163]. Во-вторых, на трибологические свойства покрытий положительное влияние во время испытаний оказывает образование SiO₂ или Si(OH)₂ слоев, играющих роль твердой смазки [164–165]. Поэтому износостойкость Ti-Si-N покрытий почти в 2 раза выше, чем у бинарных TiN покрытий [161–162], а их служебные характеристики имеют высокие значения [166].

1.2.3.3. Ti–Cu–N покрытие

Использование в качестве добавки в TiN покрытиях элемента, обладающего низким сродством к азоту, не так популярно, и исследованию систем типа пс–ПМ–N/soft phase (где ПМ – переходные металлы) посвящено относительно небольшое количество исследовательских работ. При использовании в качестве добавки Cu, Ag, Ni и др. в системы TiN, ZrN, CrN, AlN и др. наблюдается следующая тенденция (рисунок 1.23). Увеличение концентрации легирующей добавки приводит сперва к увеличению твердости покрытия до некоторого максимума (рисунок 1.23, б), после которого увеличение содержания дополнительного элемента приводит к постепенному уменьшению твердости (рисунок 1.23, а).

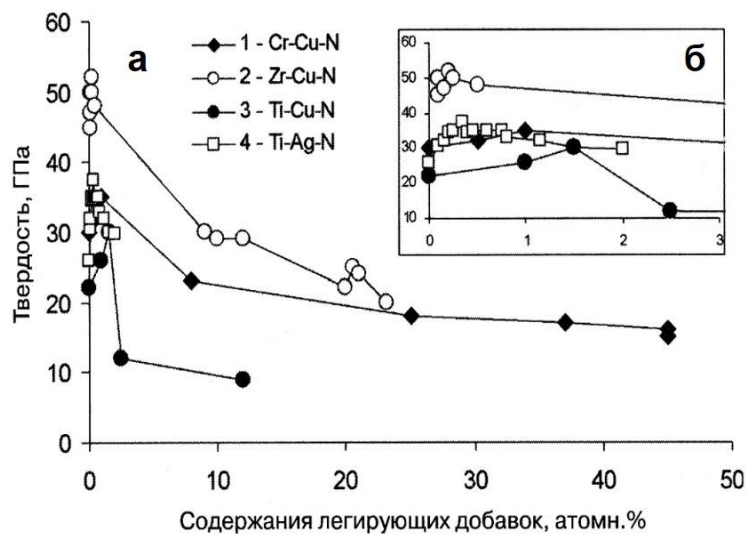


Рисунок 1.23 – Зависимость твердости ПМ–N пленок от содержания легирующих добавок Cu и Ag. Цифры 1–4 соответствуют данным работ [167–170]

Для рассматриваемых систем максимальное значение твердости достигается при относительно низких концентрациях дополнительного элемента (несколько ат.%). В [167] делается предположение, что увеличение твердости обусловлено искажениями решетки, возникающими из-за наличия атомов меди в фазе нитридов переходного металла. Это подтверждается существенным сдвигом положения рефлексов на рентгенограммах при добавлении небольшого количества меди в состав и исчезновением сдвига при высокой концентрации меди. Рост твердости в [168–170] авторы объясняли наличием в покрытиях нанокompозитной структуры, где медь и серебро существуют, как отдельная фаза [168, 171]. В [170] также была замечена связь твердости покрытий с величиной сдвига положения пиков на рентгенограммах, хотя авторы связывали ее с наличием сжимающих напряжений, а не наличием меди в твердых растворах.

Приведем еще несколько примеров синтеза и исследования систем на основе нитрида титана с добавлением меди, полученные методом магнетронного распыления, вакуумно-дугового осаждения; напылением покрытий, которое сопровождается одновременной обработкой растущего покрытия ионным пучком (Ion Beam Assisted Deposition – IBAD); гибридным методом, сочетающим два или более перечисленных методов в едином вакуумном цикле.

Авторами [167] с помощью IBAD-метода сформированы покрытия толщиной 400 нм, состоящие из нитрида титана с выделенной ориентацией кристаллитов [111], при этом концентрация меди в покрытии в зависимости от параметров режима могла меняться от 1 до 12 ат.%. Высокой твердостью (≈ 30 ГПа) и высокой степенью упругого восстановления (до 91 %) обладали покрытия с низкой концентрацией меди в узком диапазоне концентраций (около 2 ат.%). При увеличении концентрации меди эти значения уменьшались. При увеличении концентрации меди существенно уменьшался размер кристаллитов с 25 до 5 нм, но кристаллиты, формирующие покрытие, становились разориентированными.

В [172] авторы исследовали влияние температуры образцов во время напыления (от комнатной температуры до 700 °C) и напряжения смещения на подложку (от плавающего потенциала до –150 В) на характеристики покрытия, осажденного методом магнетронного распыления $\text{Ti}_{80}\text{Cu}_{20}$ мишени. Были выявлены следующие тенденции. При увеличении напряжения смещения от плавающего потенциала до –150 В концентрация меди падает с 13 до 0,5 ат.% (определено методом обратного резерфордовского рассеяния). Этот вывод подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа, уширение пика TiN (002) уменьшается при увеличении смещения до –150 В. При температуре 325 °C и напряжении смещения –150 В покрытие имеет текстуру в направлении плоскости [111]. С увеличением температуры до 605 °C помимо кристаллической решетки нитрида титана (рефлексы (111), (002), (220)) наблюдается появление рефлексов кристаллической решетки меди (рефлексы (111), (002)). При этом концентрация азота в покрытии падает с 48 до 43 ат.%, а размер кристаллитов увеличивается с 8 до 40 нм для кристаллитов с ориентацией [002]. Также наблюдается увеличение твердости Ti–Cu–N покрытия с 25 до 40 ГПа при уменьшении концентрации меди с 13 до 8 ат.%.

В [173] Ti–Cu–N покрытия синтезировали распылением двух мишеней (Ti и Cu). Концентрация меди в зависимости от параметров режима изменялась от 0 до 10 ат.%. При потенциале подложки –150 В можно получить покрытие с концентрацией меди в диапазоне 0–9,74 ат.%. При этом максимальная твердость (32 ГПа) соответствует концентрации меди 5,2 ат.%. Размер кристаллитов нитрида титана 13–15 нм. Кристаллической фазы меди в покрытии не наблюдается. Коэффициент трения снижается с 0,8 до 0,5. При положительном потенциале

(+35 В) при концентрации меди 9,59 ат.% наблюдается сдвиг дифракционного рефлекса TiN (200) из-за появления рефлекса Cu (111), также зафиксировано появление рефлекса Cu (200). Размеры кристаллитов уменьшаются с 38 до 25 нм при увеличении концентрации меди от 0 до 10 ат.%. Максимальная твердость (31 ГПа) наблюдается при концентрации меди 3 ат.%. Коэффициент трения уменьшается при увеличении концентрации меди и может достигать 0,2.

Авторы [174] методом вакуумно-дугового испарения двух катодов (Ti и Ti–30%Cu) осаждали Ti–Cu–N покрытие, и, варьируя соотношение токов испарителей, изменяли концентрацию меди в покрытии в диапазоне от 0 до 5,8 ат.%. При этом соотношение Ti/N оставалось примерно равным единице. Размер кристаллитов изменялся в пределах от 13,8 до 23,4 нм в зависимости от концентрации меди (0–5,8 ат.%), причем минимальный размер кристаллитов наблюдался при концентрации меди 5,8 ат.%. Максимальная твердость (37 ГПа) соответствовала содержанию меди в покрытии 0,6 ат.%.

При испарении двух катодов чистых металлов (Ti и Cu) авторы [32–33] синтезировали TiN/Cu покрытия с начальной твердостью $H \approx 40$ ГПа, в которых при столбчатом механизме роста формировалась структура с высоким уровнем внутренних напряжений и двухуровневой зеренной субструктурой, образованной в процессе фрагментации зерен размером 0,1–0,3 мкм на субзерна размером 15–20 нм с углом разориентации $\Delta\phi \leq 5^\circ$. Происходящая при такой фрагментации релаксация внутренних напряжений вызывала деградацию твердости покрытий TiN/Cu до $H = 20$ –22 ГПа.

Гибридным методом в [14, 175], сочетающим магнетронное распыление медной мишени и вакуумно-дуговое испарение титанового катода, синтезированы Ti–Cu–N покрытия с концентрацией меди от 0 до 4,3 ат.% и средним размером кристаллитов нитрида титана от 4 до 25 нм, в зависимости от концентрации меди. Максимальная твердость (47 ГПа) достигнута при концентрации меди 1,5 % и размере кристаллитов 8 нм. Коэффициент трения покрытия с максимальной твердостью составил 0,3.

Таким образом, покрытия пс–ПМ–N/soft phase системы и, в частности, Ti–Cu–N, полученные ионно-плазменными методами осаждения, обладают нанокристаллической структурой (до 4 нм) и сверхтвердостью (до 60 ГПа). При этом концентрация дополнительного элемента (меди) в композиции для достижения высоких физико-химических показателей не должна превышать ≈ 15 ат.%.

1.2.3.4. Покрытия с многоэлементным (четырёх и более элементным) составом

Следующим этапом для универсализации свойств получаемых нитридных функциональных покрытий многие исследователи выбрали переход от двух- и трехэлементных

к более сложным покрытиям на основе четырех и более элементов, в которых, соответственно, присутствуют несколько составляющих переходных металлов и азот, как компонент наполнения, стимулирующий сильные ковалентные связи. Ниже приведено несколько ярких примеров дизайна многокомпонентных нитридных покрытий, синтезированных различными группами авторов.

Так, при введении хрома в Ti–B–N покрытия происходит значительное измельчение структуры, увеличение твердости до 40–50 ГПа и уменьшение коэффициента трения до 0,45 [109]. Легирование хромом также приводит к смене механизма изнашивания с абразивного на адгезионный. Ti–Cr–B–N покрытия успешно используются для улучшения качества режущего инструмента [141].

Добавление Al в боронитридные покрытия способствует получению ультрамелкозернистой структуры; например, в [176] удалось получить Ti–Al–B–N покрытия с размером кристаллитов 0,3–0,8 нм. Кроме этого, износостойкость таких покрытий значительно выше (в 3–4 раза), чем у Ti–B–N [177].

Такие многокомпонентные покрытия, как Ti–Si–C–N, имеют низкий коэффициент трения 0,2–0,3 [178–179], так как углерод в их составе играет роль твердой смазки. Поэтому Ti–B–C–N и Ti–Si–C–N покрытия характеризуются высокой стойкостью в условиях абразивного воздействия [180–181].

Среди покрытий, демонстрирующих высокие функциональные характеристики, особое место занимают многоэлементные покрытия, полученные в виде твердых растворов внедрения на основе титана, циркония, гафния, кремния и т.п. Группой авторов под руководством А.Д. Погребняка [111, 182] предложена концепция формирования многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе как новый метод инжиниринга многокомпонентных покрытий с высокими физико-химическими характеристиками и высокой термической стабильностью. В соответствии с этой концепцией, высокая энтропия смешивания многокомпонентных (≥ 5 элементов) систем может стабилизировать образование однофазного состояния в виде неупорядоченной фазы твердого раствора и предотвратить образование интерметаллических фаз в процессе кристаллизации. Образованные таким образом высокоэнтропийные сплавы могут обладать повышенной прочностью в сочетании с хорошей стойкостью к окислению и коррозии, поэтому сплав должен состоять из пяти и более основных элементов с атомной концентрацией между 5 и 40 %. В [111] показано, что нитридные наноструктурные покрытия типа (Ti–Zr–Hf–V–Nb)N, полученные при вакуумно-дуговом испарении высокоэнтропийных сплавов, включают в себя только одну фазу твердого раствора, структура которой состоит из субмикронных зерен размером 0,3–0,8 мкм, на границах которых

формируется прослойка из примесных атомов, внутри которых формируется фрагментированная нанозеренная структура размером 40–60 нм с субграницами из нитридной фазы.

Исследуемые (Ti–Zr–Hf–V–Nb)N покрытия демонстрируют [182] высокие значения микротвердости (от 19 до 30 ГПа) и модуля Юнга (от 281 до 384 ГПа), измеренные в диапазоне нагрузок от 0,5 до 1,5 Н. Увеличение потенциала на подложке приводило к увеличению значения микротвердости покрытий от 25 до 27 ГПа, а увеличение давления рабочего газа – к уменьшению микротвердости.

В [183] предложена концепция конструирования многокомпонентных (на примере Ti–Al–Si–Cr–Ni–Cu–O–C–N системы) функциональных покрытий, предполагающая самоорганизацию микроструктуры на стадии формирования покрытий путем одновременного зарождения островков различных взаимно нерастворимых или малорастворимых фаз. Условиями выбора элементов покрытия является обеспечение: 1) многофазности состава покрытий; 2) объемного содержания одного порядка у этих фаз; 3) управления скоростью зарождения островков роста и возможностью релаксации концентраторов напряжений на границе сопряжения с металлической фазой; 4) снижения зернограницного проскальзывания при развитой системе межфазных границ; 5) снижения модуля упругости покрытий и минимизация их различия с модулями подложки; 6) снижения чувствительности покрытий к загрязнению кислородом. Согласно этой концепции, на магнетронно-дуговом комплексе получены многоэлементные Ti–Al–Si–Cr–Ni–Cu–O–C–N покрытия с аналогичной TiN кристаллической решеткой типа B1 с параметром 0,422 нм. Покрытия нестехиометрические, так как суммарное содержание Ti, Al, Cr, Si, т.е. элементов, растворимых в подрешетке титана, составило 45 ат.%, в то время как растворимых в подрешетке азота (O, C, N) – около 42 ат.%. Покрытия обладали сверхтвёрдостью (до ≈ 47 ГПа) и высокой термической стабильностью (до 900–1000 °C).

Другим примером [112] покрытий, подтверждающих обоснованность перечисленных выше принципов формирования многокомпонентных функциональных покрытий, служит Al–Cr–Si–Ti–Cu–N система. Выбранный состав обеспечивает возможность формирования широкого спектра различных фаз и сложных соединений на их основе со значениями энтальпии образования одного порядка, а также достаточное содержание пластичной металлической фазы для релаксации внутренних напряжений. Сформированные покрытия имели структуру распределенных в аморфной матрице наноразмерных (менее 6–15 нм) частиц нитридных фаз, обладали твердостью до 25 ГПа, достаточной трещиностойкостью, высокой адгезией к подложке и высокой термической стабильностью.

1.3. Генерация многокомпонентной плазмы дуговых разрядов для формирования нанокристаллических покрытий

Для синтеза полиэлементных нанокристаллических покрытий ионно-плазменными методами необходимо обеспечить генерацию многокомпонентной плазмы, из которой происходит их конденсация. Существует всего два основных способа генерации многокомпонентной плазмы в дуговых разрядах низкого давления для формирования наноструктурных нитридных покрытий:

- 1) создание нескольких потоков металлической плазмы при испарении двух- и более одноэлементных катодов в присутствии реакционного газа азота;
- 2) испарение композиционных катодов, в состав материала которых входит несколько элементов (составные или мозаичные катоды; спеченные порошковые катоды; катоды, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС)).

Принципиальное отличие испарения многоэлементных катодов от катодов чистых металлов состоит в том, что в первом случае перенос вещества осуществляется смешанным потоком металлических и неметаллических атомов и ионов, а в случае одновременного использования нескольких одноэлементных катодов имеет место несколько направленных потоков металлической плазмы. В этом случае основной недостаток – достижение однородности покрытия, для которого необходимы точные расчеты оптимального расстояния катод-подложка, при котором сохранится высокая скорость осаждения, но будет достигнута однородность элементного состава.

Также возможно применение составных (мозаичных) катодов, когда в корпусе катода из одного металла выполняют вставки из других элементов. Недостатками рассматриваемой конструкции являются: 1) подбор оптимальных режимов синтеза и составов катода (количество вставок, площадь, занимаемая каждым элементом на рабочей поверхности мишени) для получения однородных по составу покрытий является трудоемкой и технологически сложной задачей; 2) существуют ограничения по используемым для мишени материалам, например, нельзя запрессовать хрупкие материалы (кремний); 3) в вакуумно-дуговом методе возможна локальная привязка дуги к одному из используемых материалов, разных по физико-химическим характеристикам, что влияет на однородность и повторяемость элементного состава синтезируемых покрытий.

Применение многоэлементных материалов в качестве катодов, например, полученных различными методами из смесей дисперсных порошков, исключает проблемы однородности покрытия, сложности напылительного оборудования (за счет уменьшения количества испарительных или распылительных систем), а также в случае применения вакуумно-дугового

метода получения покрытий становится возможным использование в качестве легирующих добавок таких элементов, как углерод, кремний, бор, фосфор и др. в составе многоэлементного катода.

Для получения композиционных материалов широко известны такие методы, как горячая экструзия, горячее прессование, горячее изостатическое прессование и др. Недостатками этих методов является высокая остаточная пористость, высокое содержание примесей, неоднородность химического состава и структуры по объему, использование дорогого и сложного оборудования для изготовления материалов [184–186].

СВС-технология позволяет производить широкий спектр мишеней на основе керамики, металлокерамики и интерметаллидов. В распылительных устройствах могут быть использованы как дисковые, так и планарно-протяженные прямоугольные сегментные СВС-мишени [187]. В основе СВС лежат реакции экзотермического взаимодействия химических элементов или соединений, протекающих в режиме горения. Процесс синтеза целевого продукта идет за счет тепла химических реакций и не требует внешней энергии для нагрева. Высокая температура СВС-процесса (2000 °С и выше) обеспечивает синтез многокомпонентных и композиционных материалов на основе тугоплавких соединений непосредственно в волне горения [188]. Однако элементный состав порошковых катодов, получаемых СВС, довольно узкий, так как реакция синтеза возможна в порошковых смесях только определенного набора и соотношения компонентов, которые обеспечивают достаточную термичность композиций. Также СВС-технология является непригодной для изготовления катодов с малыми добавками второго компонента (например, меди или кремния к титану) [189], а в титаносодержащих СВС-материалах титан обычно присутствует в виде тугоплавких карбидов или боридов [190], что также ограничивает круг применений такой технологии.

Для массового производства многокомпонентных распыляемых катодов с минимальными удельными затратами наиболее пригодна технология, основанная на холодном прессовании и спекании порошковых смесей. Одна из причин отсутствия производства мишеней для ионно-плазменного синтеза покрытий по данной технологии – практически полное отсутствие систематических исследований структурно-фазового состава и свойств спеченных композиций, в том числе и на основе титана, т.е. требуется проведение научных исследований спекания с целью поиска новых технологических решений, обеспечивающих высокое качество мишеней [189]. В последнее десятилетие появился ряд работ по исследованию и получению композитных материалов перспективных составов (на основе титана) при спекании смесей элементарных порошков [23, 191–192]. Характерными технологическими элементами порошковой металлургии является: а) получение и подготовка порошков исходных материалов, которые могут представлять собой чистые металлы или их сплавы, металлоиды, соединения металлов с

неметаллами и различные другие химические соединения; б) прессование из подготовленной шихты изделий необходимой формы в специальных пресс-формах; в) термическая обработка (спекание) спрессованных изделий, проводимая при температурах ниже температуры плавления основного компонента шихты. К основным достоинствам технологии можно отнести следующие [193]:

1. Изготовление большинства тугоплавких металлов и соединений, псевдосплавов, пористых материалов возможно только методами порошковой металлургии.

2. Значительная экономия металла в связи с возможностью прессования изделий с окончательными размерами, не нуждающихся или почти не нуждающихся в последующей механической обработке; отходы металлокерамического производства составляют всего 1–5 %, потери же металла при обычных методах изготовления могут достигать до 80 %.

3. Возможность получения материалов высокой чистоты, так как металлокерамическая технология не приносит, в отличие от литья, никаких загрязнений в изготавливаемый материал.

4. Простота технологии, не требующая высокой квалификации обслуживающего персонала.

В литературе встречаются работы по осаждению покрытий при распылении/испарении композиционных катодов, выполненных по технологии порошковой металлургии [194–196], но описания комплексных исследований процессов испарения композиционных катодов при осаждении защитных покрытий вакуумно-дуговым методом, а также параметров генерируемой плазмы, отсутствуют, что является одной из мотиваций проведения исследований в этом направлении.

1.4. Влияние ионного и ионно-плазменного ассистирования на синтез и свойства покрытий

Возрастающий объем исследований в значительной степени направлен на разработку комбинированных методов ионно-плазменной и ионно-лучевой обработки поверхности, открывающих новые возможности изменения свойств покрытий. В основе этих методов лежат идеи модификации микроструктуры как собственно покрытий, так и межфазной зоны (металл–покрытие).

С помощью дополнительной ионной бомбардировки можно обеспечить существенное уменьшение размеров зерен в покрытиях. Кинетическая энергия бомбардирующих ионов превращается в тепловую в нанолокальных объемах, которые затем охлаждаются с крайне высокими скоростями – около 10^{14} К/с [197]. Ионная бомбардировка в процессе осаждения также увеличивает плотность центров зародышеобразования, подвижность атомов, уменьшает

количество вакансий и пор, вводит тепловую энергию непосредственно в поверхностную зону, стимулируя протекание реакций и диффузионных процессов.

Для каждого типа соединения существует определённая температура и интервал энергий осаждаемых частиц, в котором взаимоконкурирующие процессы зарождения, поверхностной подвижности и аннигиляции радиационных дефектов приводят к наиболее совершенной структуре. Ионная бомбардировка приводит к уменьшению размеров зёрен, а также способствует формированию нанокристаллической структуры. Регулируя энергию и плотность потока бомбардирующих ионов, можно управлять размерами зёрен и кристаллитов в них [48].

В большинстве работ [198–206] нанесение покрытий осуществляется в комбинации с достаточно высокоэнергетическими (до десятков кэВ) ионными потоками до, непосредственно во время или после осаждения покрытий. Существенные ограничения на широкое использование высокоэнергетических ионных пучков в комбинированных методах нанесения покрытий связаны с усложнением технологического цикла при их генерации. Это приводит к увеличению стоимости обработки. Технологии нанесения покрытий, совмещенные с обработкой ионами низких энергий, более дешевые [20–21, 207].

Одним из методов, нашедшим широкое применение, является метод ионно-стимулированного осаждения (IBAD-метод), получивший свое развитие в начале 80-х годов. Он объединяет процесс нанесения тонких пленок с облучением высокоэнергетическими ионами от автономного источника ионов газа. Применение независимых друг от друга источников ионов и источника пара обуславливает управляемость, воспроизводимость и гибкость данной технологии. Такие параметры, как поток ионов, поток атомов, энергия ионов, угол падения ионов и др., могут управляться независимо и в широком диапазоне.

Аппаратура для ионно-стимулированного осаждения состоит из испарителя металла и источника высокоэнергетических ионов (газа или металла) для одновременного или последовательного облучения осаждаемого материала [208]. В качестве источников ионов применяются источники Кауфмана, Пеннинга, радиочастотные и кластерные источники, дуоплазматроны и другие. Энергии ионов в этих источниках изменяются от сотен электронвольт до десятков килоэлектронвольт при плотностях токов 1–200 мкА/см².

В работе [208] показана возможность формирования однокомпонентных (Al, Ni, Cu, Cr, V, Ti, Mo, Ta, Nb), бинарных (TiN, MoN, TaN, NbN) и трехкомпонентных нанокристаллических (Cr–V–N, Cr–Al–N) покрытий в условиях бомбардировки газовыми ионами с энергией несколько десятков кэВ с помощью ионного источника Пеннинга и двухлучевого электронного испарителя. Скорость осаждения покрытий при этом составила 1,0–1,5 нм/с; неравномерность плотности покрытия по площади (100×100 мм) – 0,5 % при толщине покрытий 1 мкм. Авторами [209] выявлено, что стимулирование роста покрытий бомбардировкой ионами азота ($E = 30$ кэВ)

инициирует образование нанокристаллической ($d = 20\text{--}50$ нм) структуры у нитрида ванадия с образованием большого количества межзеренных пор. В случае стимулирования ионами реакционного газа, дополнительным источником поступления азота в покрытия является радиационно-стимулированная диссоциация молекулярного азота и адсорбция атомов азота осаждаемым покрытием с последующим образованием химических соединений [210].

Осаждение нитридных покрытий на основе металлов четвертой группы (Ti, Zr, Hf) велось на охлаждаемые водой подложки методом электронно-лучевого испарения при бомбардировке растущего покрытия ионами азота с разной энергией в диапазоне 10–30 кэВ [211]. Формирование фаз и элементный состав в покрытии в основном зависит от соотношения количества ионов азота к количеству атомов металла (I/A), приходящих на подложку. Нитридные покрытия с кубической решеткой B1 MeN при низком соотношении I/A (0,5) имеют преимущественную ориентацию кристаллитов (111), при интенсификации бомбардировки ионами азота ($I/A = 1$) кристаллиты меняют свою ориентацию и растут вдоль плоскости [100].

В [203] описаны полученные пленки нитрида тантала испарением танталовой мишени при одновременном воздействии пучком ионов азота с энергией 10 кэВ. Интенсивность ионной бомбардировки влияет на размер структурных составляющих, а также на фазовый состав пленки. При скорости конденсации тантала $r_{Ta}=0,2$ нм/с формируется стехиометрический нитрид тантала ($c_N/c_{Ta} = 1$), при меньшей скорости – $c_N/c_{Ta} > 1$, при более высокой – $c_N/c_{Ta} < 1$. При высокой скорости конденсации ($r_{Ta} = 0,4$ нм/с) формируется покрытие, в фазовый состав которого входят гексагональный и кубический нитрид тантала, а также фаза чистого тантала. При уменьшении скорости металлическая фаза исчезает. Решетка нитрида тантала становится кубической, при этом уменьшается размер кристаллитов (с 80–90 до 5–20 нм), и покрытие переходит в класс наноструктурных.

В [212] при комнатной температуре осаждались покрытия Ti или Co при одновременной их бомбардировке собственными ионами. Ускоряющее напряжение для ассистирующих ионов составило 7 кВ, плотность ионного тока 4–5 мкА/см², отношение плотности ионного потока (J_i) к плотности потока нейтральных атомов (J_A) – $J_i/J_A = 0,1\text{--}0,4$. Выявлено с применением методики ксенонового маркера (Xe-маркера) физическое сшивание покрытия с подложкой в процессе ионно-ассистируемого осаждения, а также уменьшение содержания водорода в покрытии при ассистировании собственными ионами.

Существенно улучшаются физико-механические и триботехнические свойства твердосплавного инструмента при сочетании ионно-плазменного осаждения покрытий с последующим воздействием импульсных мощных ионных пучков (МИП) [213].

Высокодозную прямую имплантацию ионов композиций $Al^+ + V^+$, $Ti^+ + V^+$, $Ti^+ + C^+$, $Hf^+ + V^+$ проводили с помощью вакуумно-дугового импульсного ионного источника «ДИАНА» при

ускоряющем напряжении 70 кВ [214]. Имплантация ионов $Al^{+}+B^{+}$ в TiCN покрытие толщиной 1,5 мкм приводит к внедрению атомов до глубины 180 нм, причем толщина модифицированного слоя с постоянной концентрацией внедряемых атомов составляет 100 нм. Твердость покрытия при этом увеличивается с 16,5 до 20,1 ГПа. В TiN системе (5 мкм) после облучения ионами $Al^{+}+B^{+}$ (32–64 мКл/см²) кристаллиты приобретают преимущественную ориентацию (111) в ходе частичного нагрева и последующей рекристаллизации, также идет изменение фазового состава (образование $Ti_{1-x}Al_xN$, TiB, Ti_3AlN фаз) [215]. Здесь ионная бомбардировка приводит к увеличению нанотвердости и износостойкости, причем с увеличением дозы эффект усиливается.

В [216] авторами установлено, что воздействие МИП с плотностью энергии 9 и 14 Дж/см² на нитридное (Ti,Cr)N покрытие приводит к увеличению параметра решетки твердого раствора (Ti,Cr)N покрытия за счет его обогащения титаном. С возрастанием плотности энергии при МИП обработке с 9 до 14 Дж/см² твердость (Ti,Cr)N покрытия снижается с 38 до 24 ГПа за счет снижения уровня напряжений, увеличения размера кристаллитов, частичного распада и абляции твердого раствора (Ti,Cr)N, а также формирования в нем трещин. Максимальное увеличение износостойкости сплава Ti5K6 с (Ti,Cr)N покрытием достигается в результате его предварительной обработки МИП (4 Дж/см²) перед нанесением покрытия и последующего воздействия МИП с плотностью энергии 14 Дж/см².

Ионное облучение TiN и CrN покрытий привело к переупорядочению структуры, которая все же сохранила свою поликристаллическую природу, но стала содержать более крупные зерна и наночастицы исходных фаз [217].

В [218] приведена комбинация двух видов ионных источников для получения высокоадгезионных функциональных покрытий, осаждаемых вакуумно-дуговым методом: 1) мощный импульсный ионный пучок (НРИВ) (энергия пучка 600 кэВ, длительность импульса ~ 100 нс, структура пучка (70 % H^{+} , 30 % C^{+}), диапазон плотности мощности 10^6 – 10^8 Вт/см², плотность энергии 0,1–15 Дж/см²) и 2) импульсно-периодический источник металлических ионов (средняя мощность в пучке до 4,5 кВт, плотность мощности до 400 Вт/см², энергия 200 кэВ, ток 2 кА, длительность импульса до 400 нс). Первый вид пучка использовался при имплантации ионов Ti в Al, Cu, Si и Fe и миксинга системы покрытие/подложка. Второй – для ионно-стимулированного осаждения покрытий.

Вместе с тем, при ионной имплантации в результате генерации избыточной концентрации дефектов могут сформироваться локальные неоднородности на поверхности облучаемого материала, являющиеся потенциальными очагами коррозионного разрушения. Кроме того, ионная имплантация сопровождается интенсивным распылением поверхности, ограничивающим достижение высокой концентрации внедряемой примеси, которая лимитируется предельной дозой насыщения. В результате этого концентрация внедренных элементов оказывается

недостаточной для повышения сопротивляемости рабочих поверхностей изделий воздействию агрессивных газовых сред [219].

Другим способом дополнительного ионного воздействия на покрытия для улучшения их характеристик, одновременного снижения температуры подложки во время напыления и уменьшения внутренних напряжений в покрытиях является применение в процессе синтеза ионной имплантации из газометаллической плазмы (Plasma-Based Ion Implantation with Deposition (PBIID)) [220, 221]. Здесь в процессе осаждения покрытий на подложку одновременно с постоянным отрицательным потенциалом подают короткие (~ 1 мкс) отрицательные импульсы напряжения амплитудой 0,2–20 кВ.

TiN покрытия получены при низкой температуре подложек (100–150°C) из конструкционных сталей и алюминия [222]. При этом их твердость составила 21 ГПа, а внутренние напряжения 0,9–2,9 ГПа. Параметры смещения, подаваемого на подложку при нанесении покрытий, были следующие: постоянное отрицательное смещение 75 В, амплитуда отрицательных импульсов 5 кВ, длительность импульсов 1–3 мкс, частота следования 1–2 кГц.

Это направление получило развитие в Харьковском физико-техническом институте с начала двухтысячных годов [48, 223–224] сначала при осаждении TiN покрытий, а затем и для многокомпонентных и многослойных покрытий на его основе. Многослойные наноструктурные TiN–CrN покрытия получали с одновременной ионной имплантацией в процессе осаждения, где на подложкодержатель наряду с отрицательным постоянным потенциалом подавали импульсный потенциал длительностью 10 мкс, частотой следования 7 кГц и амплитудой 2 кВ [48]. В случаях осаждения покрытий при режиме, сочетающем постоянный отрицательный потенциал подложки (230 В) и имплантацию ионов из газометаллической плазмы (титана, хрома и азота), при сопоставимых давлениях азота наблюдался существенный прирост твердости (до 60 ГПа) по отношению к покрытиям, полученным без имплантации (40–50 ГПа).

В [225] показана возможность применения устойчивого тлеющего разряда с полым катодом при использовании импульсно-периодических напряжений (длительность импульса 10^{-2} –1 мкс, частота его следования $\sim 10^3$ Гц, индукция магнитного поля $B \sim 1$ –10 мТл) помимо азотирования для ионно-плазменного осаждения покрытий. В этом случае образцы помещаются внутри полости катода, а металлическая плазма формируется вакуумно-дуговым испарителем с титановым катодом и через отверстие (с вольфрамовой сеткой с размером ячейки 1×1 мм²) в полой катод транспортируется к подложкам. Следовательно, используя разряд в полой катод и дуговой испаритель, можно получить покрытие нитрида титана с микротвердостью 52 ГПа за счет формирования многослойной наноразмерной структуры с толщиной отдельного слоя в пределах 4–6 нм.

Одним из перспективных методов ассистирования процесса синтеза покрытий является низкоэнергетическое ионное облучение [20–21, 207], в ходе которого не происходит существенного изменения системы покрытие/подложка, но появляется возможность регулирования структурно-фазового и элементного состава покрытий и их свойств.

Например, в [207] показано, что одновременное с напылением титана облучение ионами азота, во-первых, исключает формирование высокоэнергетических нано- и субмикрорекристаллических субструктур с высокой кривизной кристаллической решетки и высокой плотностью частичных дисклинаций в границах зерен и связанных с этим высоких локальных напряжений, и во-вторых, оно стимулирует эпитаксиальный механизм формирования нитридной фазы на подложке γ -аустенита, и в-третьих, приводит к повышению пластичности нитридного покрытия (от 3 до 6 %).

Плазменное ассистирование можно использовать при вакуумно-дуговом осаждении покрытий, которое является одним из этапов комплексной обработки сталей [25, 30, 226], включающей предварительное ионное азотирование поверхности и последующее нанесение TiN покрытия в едином технологическом цикле. Такая комбинированная обработка стали 40X позволяет формировать в поверхностном слое нитрид (γ' -Fe₄N) и обеспечивает градиентное снижение твердости по глубине образца. Это обеспечивает повышение адгезии TiN покрытия к стальной подложке и существенное увеличение износостойкости полученной композиции.

В процессе вакуумного ионно-плазменного нанесения покрытий для сохранения приемлемой скорости нагрева и очистки поверхности необходимо создать плазму, обеспечивающую подвод энергии к обрабатываемой поверхности с мощностью 1–3 Вт/см² и концентрацией 10^{10} – 10^{11} см⁻³. Установлено, что использование генератора газовой плазмы на основе дугового разряда с накалимым катодом в процессе напыления позволяет за счет увеличения степени ионизации реакционного газа снизить давление азота и сократить время формирования покрытия [20].

В [31, 226] показаны эксперименты по осаждению TiN покрытий вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом при токе газового плазмогенератора 10–12 А и токе дугового испарителя 50–100 А, в которых изучалось влияние отрицательного напряжения смещения на формирование ионно-плазменных покрытий, а его значение составляло 15, 200, 600 и 1000 В. Установлено, что при плазменно-ассистированном нанесении покрытия напряжение смещения, прикладываемое к образцу, имеет определяющее значение в изменении структуры и фазового состояния в процессе формирования слоя. Исследования показали, что при малых отрицательных значениях напряжения смещения формируется пластинчатая структура с высоким уровнем упругих полей напряжения. Увеличение смещения приводит к формированию в пластинах наноразмерной поликристаллической структуры в результате разбиения на отдельные

разориентированные кристаллиты. Оптимальным напряжением смещения оказывается $U_{см} = -200$ В. Предполагается, что модификация структуры и свойств TiN, осажденных в условиях вакуумно-дугового распыления титана при облучении низкоэнергетическими ионами азота, обусловлена развитием релаксационных процессов вследствие ионного миксинга, генерации точечных дефектов и повышения диффузионной подвижности адатомов на поверхности растущего покрытия.

В [226–227] показано, что за счет создания дополнительной газоразрядной плазмы, имеющей относительно высокую электронную температуру, вариацией напряжения смещения на модифицируемых образцах из проводящих материалов может быть существенно снижен объем капельной фракции в покрытии. Авторы полагают, что изменение доли капельной фракции связано с отклонением дозаряженных в плазме газового дугового разряда микрокапель от находящегося под отрицательным потенциалом образца.

В работе [228] декоративные TiN покрытия толщиной ≈ 100 – 120 нм осаждали на кремний вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием. Результаты Оже-спектрометрии показали почти полное отсутствие кислородосодержащих загрязнений как на границе раздела покрытие-подложка, так и в самом покрытии. Содержание кислорода в данном покрытии составляет $\leq 2\%$, углерод не обнаруживается, и нет явно выраженной границы раздела покрытие-подложка. Методом скретч-тестирования выявлено увеличение адгезии TiN покрытий, осажденных в режиме с плазменным ассистированием, к кремниевой подложке в ≈ 2 раза по сравнению с TiN покрытиями, синтезированными без плазменного ассистирования. Кроме этого, авторами [29, 228] комбинированным методом при магнетронном распылении композиционных мишеней и ассистировании газоразрядной плазмой сформированы покрытия сложного состава Ti–Al–Si–Cr–Ni–Cu–O–C–N, которые обладают сверхтвёрдостью ($H \geq 40$ ГПа) и высокой адгезией (≥ 30 Н).

На основе приведенных примеров использования ионного и ионно-плазменного ассистирования в процессе или после осаждения покрытий можно сделать вывод, что дополнительная бомбардировка газовыми или металлическими ионами позволяет кардинально изменять структуру конденсата. При ионном стимулировании роста покрытий возможно повысить содержание атомарной и ионной компонент в газовом потоке за счет уменьшения молекулярной составляющей. Энергия, приносимая ионным пучком, может приводить к повышению коэффициента диффузии, что дает возможность наносить покрытия при невысоких температурах, тем самым уменьшая размер зерен. В этом случае, за счет создания дефектов на поверхности пленки и вбивания атомов и молекул испаряемого металла происходит принудительная генерация центров зарождения, что также уменьшает размер зерен вплоть до нанометрового масштаба [209, 229–231].

Необходимо отметить, что описанные примеры использования газоразрядной плазмы, генерируемой источником газовой плазмы, для плазменного ассистирования во время вакуумно-дугового или магнетронного синтеза покрытий [25, 29–31, 207, 226–228] проводились при фиксированных параметрах плазменного генератора «ПИНК» и не затрагивали исследования параметров газометаллической плазмы при изменении характеристик несамостоятельного разряда в широком диапазоне и комплексные исследования характеристик нитридных покрытий в зависимости от доли газовой компоненты ионного тока газометаллической плазмы, регулируемой током дугового разряда «ПИНК».

Выводы и постановка задачи исследования

По результатам анализа исследований, опубликованных в научных работах, можно сделать следующие выводы:

1. В научном и промышленном мире получили широкое применение тонкие (3–5 мкм) покрытия для защиты рабочей поверхности материалов и изделий от износа и придания ей уникальных функциональных свойств. Особое место занимают многокомпонентные нанокристаллические нитридные покрытия на основе известных бинарных систем (TiN и др.). Основные способы их получения – PVD-методы: реактивное магнетронное распыление и вакуумно-дуговое осаждение. Несмотря на множество исследований самих покрытий, оптимизации режимов нанесения или генерации плазменных потоков, мало работ, которые имели бы комплексный подход и охватывали все аспекты, начиная с материала используемого катода (мишени); характеристик катодных пятен, которые функционируют на его рабочей поверхности; особенностей генерации плазмы, из которой ведется конденсация покрытий; исследования этой плазмы в области подложек; осаждения покрытий на подложках; изучения покрытий для выявления структурно-фазового состояния, элементного состава, таких физико-химических свойств, как твердость, модуль Юнга, шероховатость, износостойкость, адгезия к подложке, термическая стабильность и стойкость к окислению; и заканчивая оптимизацией процесса осаждения для получения покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками на стальных и твердосплавных подложках.

2. Современным ионно-плазменным методом синтеза защитных покрытий является вакуумно-дуговой метод осаждения, включающий целый ряд преимуществ, в том числе и для промышленного использования, таких как универсальность, высокая производительность, высокая воспроизводимость параметров покрытий и приемлемая экологичность. В основе метода лежит использование самостоятельного вакуумно-дугового разряда с интегрально-холодным катодом, который характеризуется низким напряжением горения разряда (20–40 В), сравнимым

с первым потенциалом ионизации атомов материала; чрезвычайно большой плотностью тока у поверхности катода ($\sim 10^8$ А/см²); высокой концентрацией частиц в катодной области разряда ($\sim 10^{21}$ см⁻³); наличием порогового тока. Высокая степень ионизации вакуумно-дуговой плазмы (20–100 %) и возможность регулировки параметров процесса синтеза покрытий в широком диапазоне (давление рабочего газа, ток разряда, напряжение смещения и др.) позволяют целенаправленно воздействовать на структурные и физико-механические характеристики получаемых конденсатов.

3. В настоящее время существует две основные модели формирования нанокристаллической структуры нитридных покрытий в зависимости от их фазового состава. В рамках первой модели формируется покрытие типа nc-MeN/hard phase, где в роли твердой фазы выступает α -Si₃N₄, BN и др., а роль кристаллической фазы выполняет, например, бинарная система нитрида титана. Здесь сверхтвердые покрытия получают согласно принципам создания нанокомпозитных покрытий с самоорганизацией микроструктуры в процессе спинодального распада при их росте. Во второй – при добавлении в состав MeN покрытий металлов, не образующих соединений с азотом, таких как Cu, Ni, Y, Au и др., атомы добавочного элемента окружают кристаллиты нитридов основного элемента, тем самым ограничивая их рост в нанометровом диапазоне, формируется покрытие nc-MeN/soft phase системы (Me = Ti, Zr, Cr, Ta и др.). В обеих моделях твердость покрытий может достигать и превышать 40 ГПа, что переводит их в класс сверхтвердых. Покрытия Ti-Cu-N системы, получаемые ионно-плазменными методами, в состав которых входят легкодоступные и достаточно недорогие металлы, мало изучены, но имеют большие перспективы для применения в качестве износостойких покрытий для режущего инструмента, деталей машин, штампов и др., так как при оптимизации параметров процесса получения переходят в класс нанокристаллических покрытий, приобретают сверхтвердость, обладают высокой износостойкостью и другими полезными для эксплуатации свойствами.

4. Существует два основных метода ионно-плазменного синтеза многокомпонентных покрытий, включающих 1) использование нескольких плазменных потоков (несколько одноэлементных катодов), 2) использование многокомпонентной плазмы, генерируемой при испарении (распылении) мозаичного, составного или композиционного катода. Для формирования однородных по элементному и фазовому составу покрытий наиболее перспективным является использование многокомпонентной плазмы. Для обеспечения однородности плазмы по элементному составу необходимо, чтобы размер структурных составляющих с разным элементным составом был соизмерим с размером катодных пятен вакуумной дуги. Для получения материалов с такой микроструктурой лучше всего подходят порошковые технологии с применением смесей из элементарных порошков или порошковых

лигатур. Наиболее приемлемыми являются композиционные катоды, получаемые методами порошковой металлургии (прессование и спекание порошков в вакууме).

5. Для увеличения плотности центров зародышеобразования, подвижности атомов, уменьшения размеров зерна, увеличения реакционной способности рабочего газа, стимулирования диффузионных процессов, в том числе для формирования слоев и покрытий с нанокристаллической структурой помимо источников металлической плазмы (электродуговые испарители, магнетроны, электронно-лучевые испарители и др.) используются ионные или ионно-плазменные источники различной энергетики (от единиц эВ до десятков кэВ) до, во время или после процесса осаждения покрытий. Здесь, регулируя энергию и плотность потока бомбардирующих ионов, а также соотношение плотностей потоков металлической и газовой плазмы, можно получать слои и покрытия с разным элементным и фазовым составом, а также разным состоянием дефектной субструктуры. Для генерации газометаллической плазмы и последующего получения однородных нанокристаллических нитридных покрытий без внесения существенных изменений свойств материала подложки перспективным является использование совместно с источником металлической плазмы (электродуговой испаритель) источника газовой плазмы (плазменный источник с комбинированным накаливаемым и полым катодом).

6. Многофакторность процессов генерации газометаллической плазмы для осаждения покрытий и взаимосвязь между отдельными параметрами обуславливают комплексность подхода к выявлению зависимостей типа (основные характеристики разрядов) – (параметры плазмы) – (структура) – (свойства), изучение которых приведет к оптимизации процессов вакуумно-дугового осаждения с плазменным ассистированием с целью формирования нанокристаллических нитридных покрытий с требуемыми физико-механическими, а, соответственно, и эксплуатационными свойствами.

На основании вышеизложенного, можно сформулировать **основные задачи** настоящей работы:

1. Исследование процессов генерации металлической и газометаллической плазмы при испарении катодов моно- и полиэлементного состава в дуговых разрядах низкого давления.
2. Исследование влияния плазменного ассистирования на процесс электродугового осаждения и основные характеристики синтезируемых нитридных покрытий.
3. Разработка способа вакуумно-дугового плазменно-ассистированного осаждения многокомпонентных нанокристаллических защитных покрытий на основе нитрида титана с добавочными элементами.
4. Комплексное исследование структурно-фазовых, физико-механических и эксплуатационных характеристик многокомпонентных нитридных защитных покрытий.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Экспериментальная установка

Все экспериментальные работы по исследованию процессов, происходящих при генерации плазмы дуговых разрядов низкого давления, по измерению ее параметров, исследованию синтеза нанокристаллических нитридных покрытий и оптимизации режимов их напыления при вакуумно-дуговом испарении композиционных катодов в режиме с плазменным ассистированием проводились на экспериментальной автоматизированной вакуумной ионно-плазменной установке [232], общий вид и схема которой представлены на рисунках 2.1 и 2.2, соответственно.



Рисунок 2.1 – Внешний вид экспериментальной ионно-плазменной установки

Установка включает в себя рабочую вакуумную камеру, системы вакуумной откачки, газового питания, водяного охлаждения, электропитания, управления и диагностики. Рабочая камера, изготовленная из нержавеющей стали, имеет внутренние размеры 750×600×600 мм. Система вакуумной откачки данной установки, в которую входит пластинчато-роторный насос НВР-6Д (скорость откачки $v_o = 17$ л/с), турбомолекулярный насос АБ-1500 ($v_o = 720$ л/с) и система клапанов, позволяет получать предельное давление не хуже $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Рабочие газы (аргон, азот, кислород и др.) подаются посредством системы из двух регуляторов расхода газа РРГ-10, управляемых от контроллера ADAM-5000E. Измерение давления в системе осуществляется универсальным комбинированным ионизационно-тепловым вакуумметром «Мерадат-ВИТ» с использованием манометрических преобразователей: термопарного ПМТ-6 и ионизационного

ПМИ-10. Стенки камеры, вал манипулятора и корпуса генераторов плазмы оборудованы системами водяного охлаждения.

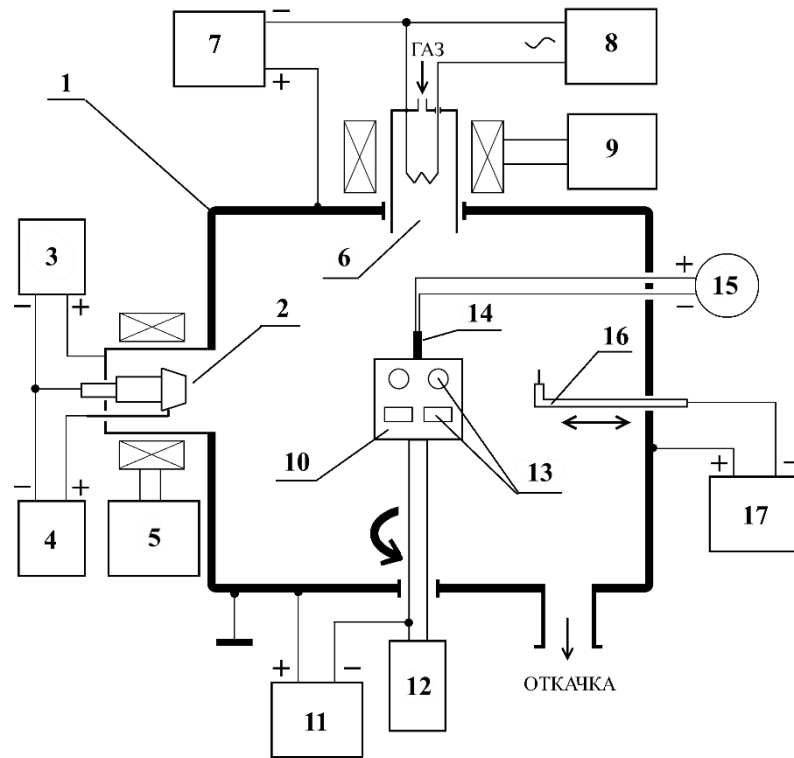
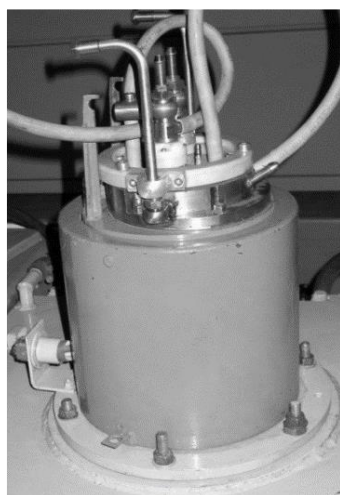


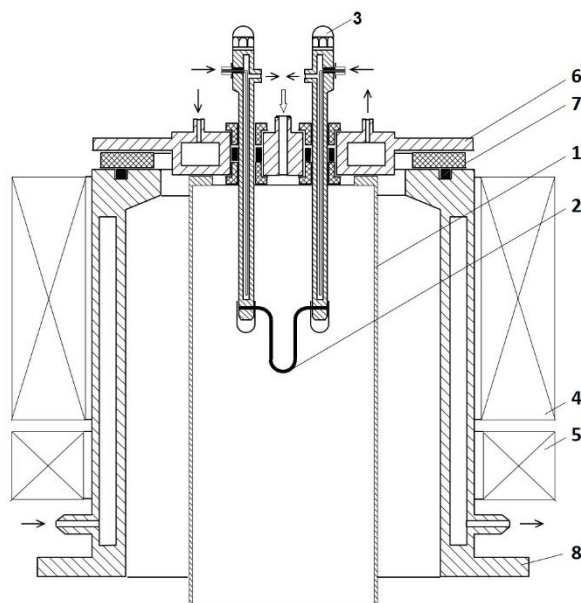
Рисунок 2.2 – Упрощенная схема экспериментальной ионно-плазменной установки: 1 – корпус вакуумной камеры; 2 – электродугового испарителя; 3 – источник питания разряда электродугового испарителя ИПД-250 ($U = 80$ В; $I = 250$ А); 4 – источник питания поджига дугового разряда испарителя ($U = 6$ кВ; $I = 10$ А; $\tau = 20$ мкс); 5 – источник питания катушек продольного магнитного поля ($U = 200$ В; $I = 2$ А); 6 – плазменный источник «ПИНК»; 7 – источник питания дугового разряда плазменного источника «ПИНК» ИПП-150 ($U = 150$ В; $I = 150$ А); 8 – источник питания накала термокатода плазменного источника «ПИНК» ($U = 20$ В; $I = 200$ А); 9 – источник питания катушек продольного магнитного поля плазменного источника «ПИНК» ($U = 200$ В; $I = 2$ А); 10 – вращающийся рабочий стол; 11 – источник напряжения смещения рабочего стола ($U = -1000$ В; $I = 15$ А); 12 – электропривод вращения рабочего стола, изолированный от камеры; 13 – образцы; 14 – термopapa; 15 – блок регистрации температуры образцов; 16 – подвижный цилиндрический зонд Ленгмюра; 17 – блок питания зонда

В экспериментах для генерации газовой, металлической и газометаллической плазмы использовали два плазмогенератора ионно-плазменной установки при индивидуальной работе каждого (газовая или металлическая плазма) или одновременном их использовании (газометаллическая плазма).

В качестве источника газовой плазмы применялся плазменный источник «ПИНК» с комбинированным накаливаемым и полым катодом [21], разработанный в лаборатории плазменной эмиссионной электроники (ЛПЭЭ) ИСЭ СО РАН (рисунок 2.3). Генератор плазмы «ПИНК» расположен на верхнем фланце камеры.



а



б

Рисунок 2.3 – Внешний вид (а) и принципиальная схема (б) плазменного источника «ПИНК»: 1 – катодная полость; 2 – накаливаемый вольфрамовый катод; 3 – электроввод; 4 – стабилизирующая катушка; 5 – фокусирующая катушка; 6 – водоохлаждаемый фланец; 7 – изолятор; 8 – водоохлаждаемый корпус

Источник газовой плазмы «ПИНК» представляет собой плазменный источник на основе несамостоятельного дугового разряда с комбинированным накаливаемым и полым катодом. На фланце 6 смонтированы два водоохлаждаемых электроввода 3 для питания прямонакального катода 2. Цилиндрический экраный электрод 1 диаметром 90 мм и длиной 350 мм закреплен на вакуумной стороне фланца 6. Катод выполнен из вольфрамовой проволоки длиной 125 мм и толщиной 1,5 мм. Питание накала обеспечивается трансформатором с регулировкой переменного (50 Гц) напряжения по его первичной обмотке. Электрическое питание разряда осуществляется от источника напряжения, включающего в себя трехфазные трансформатор и выпрямитель. Плазменный источник изолирован от корпуса установки и находится под плавающим потенциалом. Газ в источник газовой плазмы подается через газоввод на фланце 6 от системы напуска газа, включающей два регулятора расхода газа РРГ-10.

Источник газовой плазмы «ПИНК» [21, 233] работает по следующему принципу. После подачи газа, стабилизации давления в камере и создании в рабочем объеме плазмогенератора

продольного магнитного поля с магнитной индукцией $B = 0,1\text{--}3$ мТл включается накал катода и подается напряжение на электроды разрядной системы. Электроны, эмитируемые термокатодом, ускоряются в направлении к дополнительному электроду, который в момент зажигания разряда выполняет роль вспомогательного анода, и ионизируют газ в катодной полости, тем самым провоцируя зажигание разряда в промежутке нагретый катод-поджигающий электрод. При этом полый катод заполняется плазмой, которая распространяется в вакуумную камеру. Это приводит к переключению горения разряда на основной анод (внутренние стенки вакуумной камеры), т.е. происходит зажигание основного несамостоятельного дугового разряда. Под действием внешнего магнитного поля траектория электронов, эмитированных с нагретого катода, искривляется. Движение электронов происходит по цилиндрической спирали, что увеличивает их путь к аноду, тем самым приводя к увеличению эффективности ионизации газа. Изменяя ток накала, следовательно, и эмиссию электронов с термо катода, можно легко регулировать ток разряда от десятков до сотен ампер при напряжении горения в несколько десятков вольт. Такой разряд классифицируется как несамостоятельный дуговой разряд с нагретым катодом без катодного пятна. Данный дуговой разряд позволяет эффективно генерировать низкотемпературную плазму в больших объемах ($\geq 0,1$ м³) с концентрацией $n_e \sim 10^9\text{--}10^{11}$ см⁻³ и однородностью не хуже ± 15 % от среднего значения.

Типичные вольт-амперные характеристики несамостоятельного дугового разряда с нагретым катодом, подробно исследованного в [233], приведены на рисунке 2.4 для рабочего газа аргона и азота. В исследованном диапазоне токов (40–200 А) характеристики имеют растущий характер для обоих газов; но в азоте при сравнимых токах дуговой разряд горит при несколько большем напряжении, чем в аргоне.

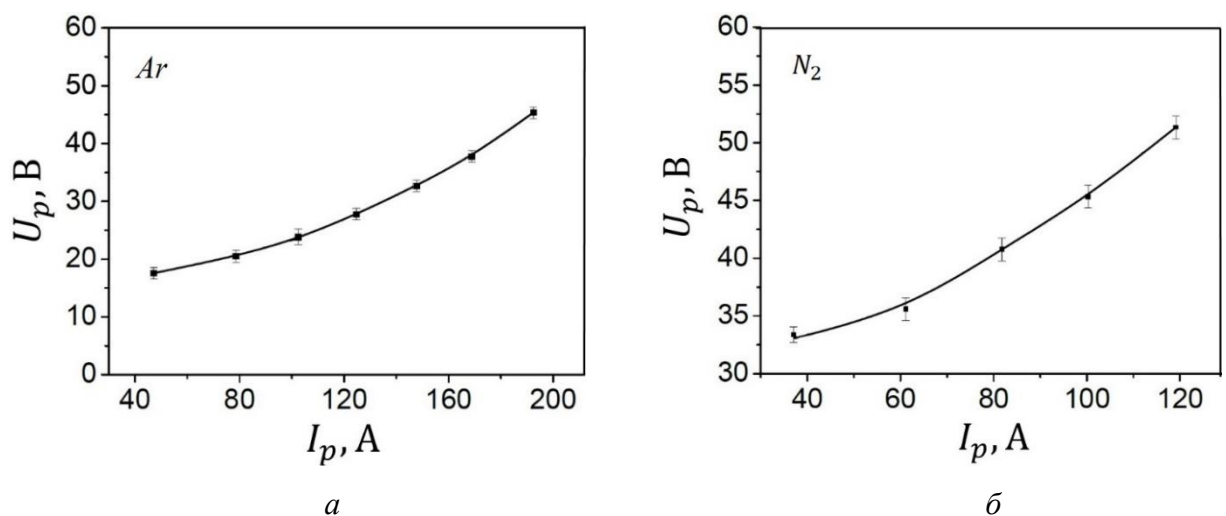


Рисунок 2.4 – Вольт-амперные характеристики несамостоятельного дугового разряда: а – аргон, б – азот; $p = 1$ Па, $I_H = 165$ А, $B = 2,1$ мТл [233]

Увеличение давления приводит к росту тока разряда и уменьшению напряжения горения (рисунок 2.5) [233]. Динамика изменения тока несамостоятельного дугового разряда и напряжения его горения для обоих видов газа (аргон, азот) носит одинаковый характер.

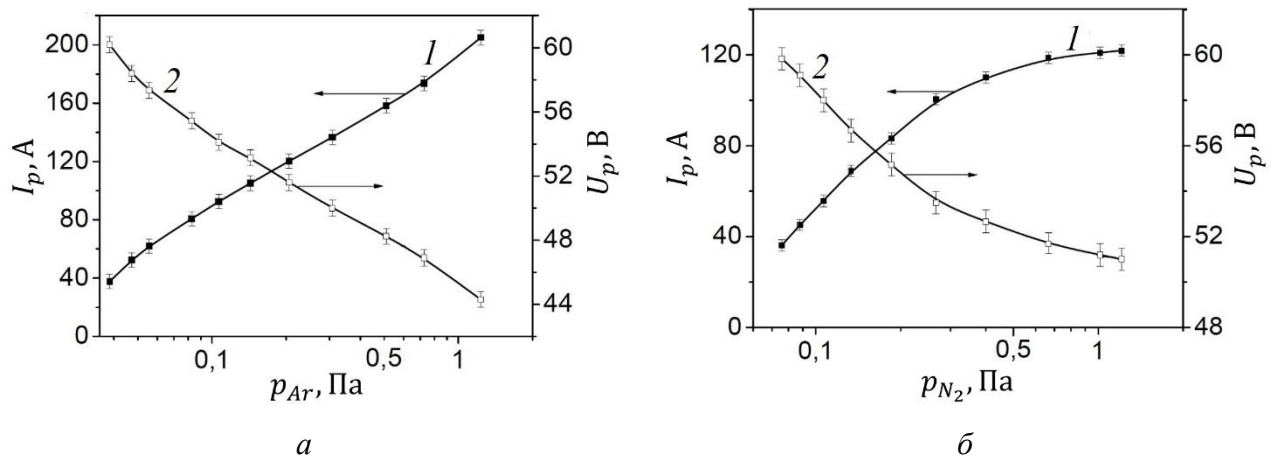


Рисунок 2.5 – Зависимость тока разряда I_p (1) и напряжения горения U_p (2) от давления в рабочей камере: а – аргон, б – азот; $I_n = 165$ А, $B = 2,1$ мТл [233]

В качестве источника металлической плазмы использован стандартный для установок типа ННВ6.6-И1 электродуговой испаритель на основе самостоятельного дугового разряда с интегрально-холодным катодом, магнитным удержанием катодного пятна и фокусировкой плазменного потока (рисунок 2.6) [1, 48, 75]. Электродуговой испаритель расположен на боковом фланце рабочей камеры.

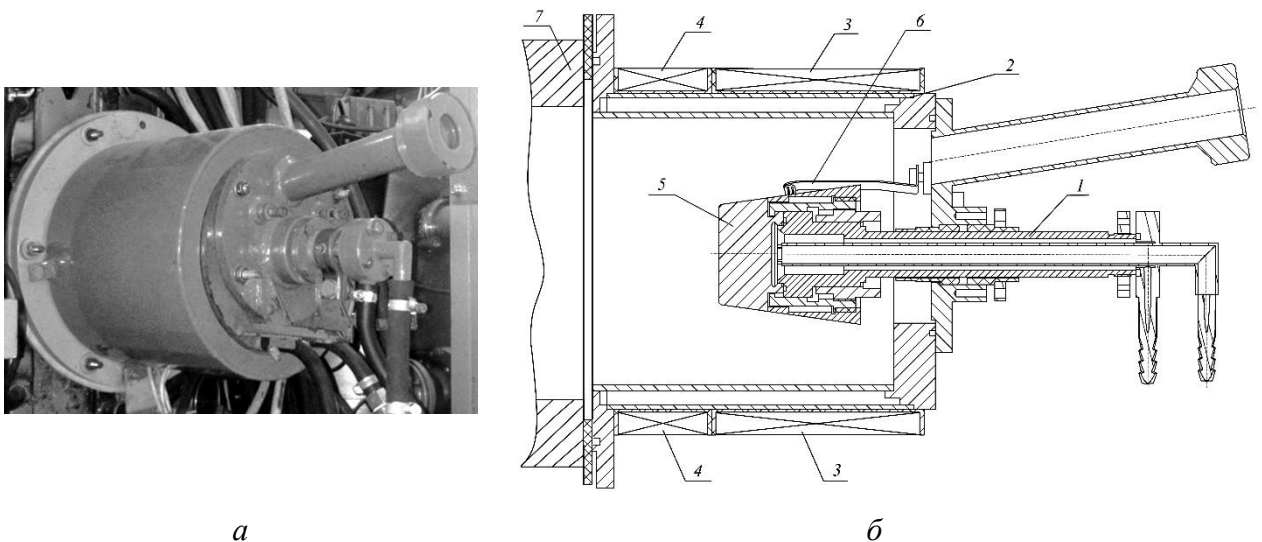


Рисунок 2.6 – Внешний вид (а) и принципиальная схема (б) электродугового испарителя: 1 – катододержатель; 2 – водоохлаждаемый корпус; 3 – стабилизирующая магнитная катушка; 4 – фокусирующая магнитная катушка; 5 – сменный катод; 6 – поджигающий электрод; 7 – анод (стенки камеры)

Катодный узел дугового испарителя выполнен в виде водоохлаждаемой токоподводящей трубы 1 (катододержателя), закрепленной на фланце через изолятор (рисунок 2.6, б), к которой подводится постоянное напряжение отрицательной полярности. Поджигающий электрод 6 через изолятор закреплен на этом же фланце. На катододержателе устанавливается сменный катод 5. Корпус 2 выполнен в виде водоохлаждаемого цилиндра. Анодом являются стенки вакуумной камеры 7.

На корпусе установлены магнитные катушки 3 и 4 для создания магнитного поля, стабилизирующего катодное пятно на торце катода (стабилизирующая катушка 3) и фокусирующего плазменный поток (фокусирующая катушка 4).

Инициирование дугового разряда осуществляется с помощью поджигающего устройства, состоящего из изолированного ввода, пружинящей планки и керамической вставки. При подаче высоковольтного импульса положительной полярности (до 6 кВ) на поджигающий электрод происходит высоковольтный пробой по тонкой металлической пленке, осаждающейся на поверхности керамической вставки в процессе работы испарителя. При первоначальном включении испарителя на керамическую вставку наносят проводящий углеродный слой (графитовым карандашом). В результате пробоя на боковой поверхности катода иницируется катодное пятно, которое затем выходит на торцевую поверхность катода и поддерживает горение дугового разряда. Перемещение катодного пятна по рабочей поверхности катода стабилизируется продольным магнитным полем, создаваемым соленоидом 3. Испарение материала катода катодным пятном ведет к формированию плазменного потока, фокусировка которого на выходе из электродугового испарителя обеспечивается магнитной катушкой 4.

Скорость перемещения катодных пятен и их количество на поверхности рабочего катода оценивались методом скоростного фотографирования с высоким пространственным и временным разрешением.

Для электродугового испарителя представленной конструкции напряжение горения разряда составляет 20–40 В и сохраняется практически постоянным в рабочем диапазоне токов 50–150 А. Типичная вольт-амперная характеристика самостоятельного дугового разряда с интегрально-холодным катодом, где в качестве материала катода использован технически чистый титан ВТ1-0, а давление аргона составляло 0,3 Па, приведена на рисунке 2.7.

Катодный дуговой испаритель позволяет стабильно работать с максимальным током разряда до 150 А, что обеспечивает среднюю плотность ионного тока на подложку $\sim 1 \text{ мА/см}^2$ и максимальную скорость напыления покрытия до 5 мкм/ч, если подложка располагается в центре рабочей камеры на расстоянии 300 мм от выходной апертуры электродугового испарителя в режиме с вращением оснастки.

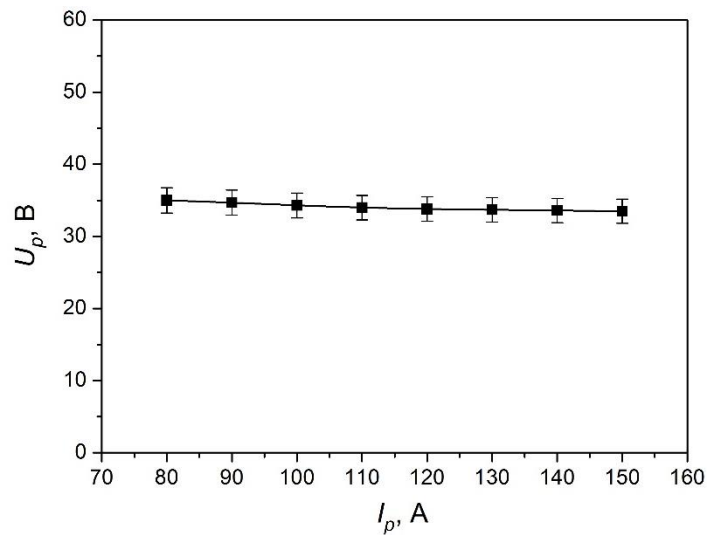


Рисунок 2.7 – Вольт-амперная характеристика самостоятельного дугового разряда при использовании катода из технически чистого титана BT1-0 ($p_{Ar} = 0,3$ Па)

В качестве материала катода были выбраны технически чистый титан (сплав BT1-0: 99,5 %Ti), медь (сплав МЗ: 99,5 %Cu) и композиционные материалы системы Ti–Cu, изготовленные методом порошковой металлургии и подробно описанные в [22, 23, 234]. Концентрации добавочного элемента (меди) в композитах были относительно низкими и выбраны следующими: 5,5 ат.%; 9 ат.% и 12 ат.%. Количество примеси в катодах контролировалось методом энергодисперсионного анализа рентгеновских лучей на растровом микроскопе Philips SEM 515 с микроанализатором EDAX ECON IV (п. 2.4.1), а структурно-фазовый состав – с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (п. 2.4.1). Внешний вид катода, не подвергавшегося воздействию дугового разряда (а), после эксплуатации в течение ≈ 20 ч (б), а также свечение треков катодных пятен на поверхности катода (в) приведены на рисунке 2.8.

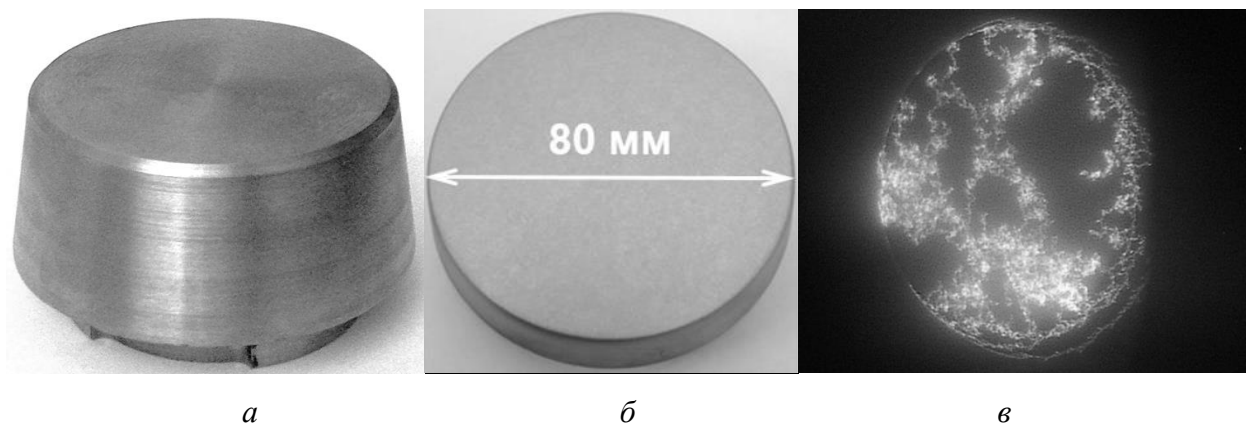


Рисунок 2.8 – Внешний вид композиционного катода: а – исходный; б – после воздействия дуги в течение ≈ 20 ч; в – свечение треков катодных пятен на поверхности катода

Твердость, температура плавления и фазовый состав используемых катодов приведены в таблице 2.1, пористость композиционных заготовок не превышала 8 % (значения температуры плавления и пористости, фазовый состав композиционных катодов взяты из [235]).

Таблица 2.1 – Характеристики материалов используемых катодов

Состав катода	Твердость H , ГПа	Температура плавления $T_{пл}$, °C	Относительное содержание фаз, %		
			α -Ti	Ti ₂ Cu	Неидентифицированные
Ti	2,21	1668	100	–	–
Cu	0,77	1083	–	–	–
Ti–5,5%Cu	4,48	1350	73	23,6	3,4
Ti–9%Cu	6,85	1150	40	30	–
Ti–12%Cu	5,76	1050	60,8	38	1,2

2.2. Исследование характеристик катодных пятен

Наблюдение катодных пятен и исследование их эволюции осуществлялось в соответствии с упрощенной схемой, представленной на рисунке 2.9, через смотровое окно 4, выполненное из кварцевого стекла толщиной 6 мм. Изображение поверхности катода проектировалось на входную матрицу CCD-камеры SensiCam 7 с помощью объектива 5 («Гелиос-44»).

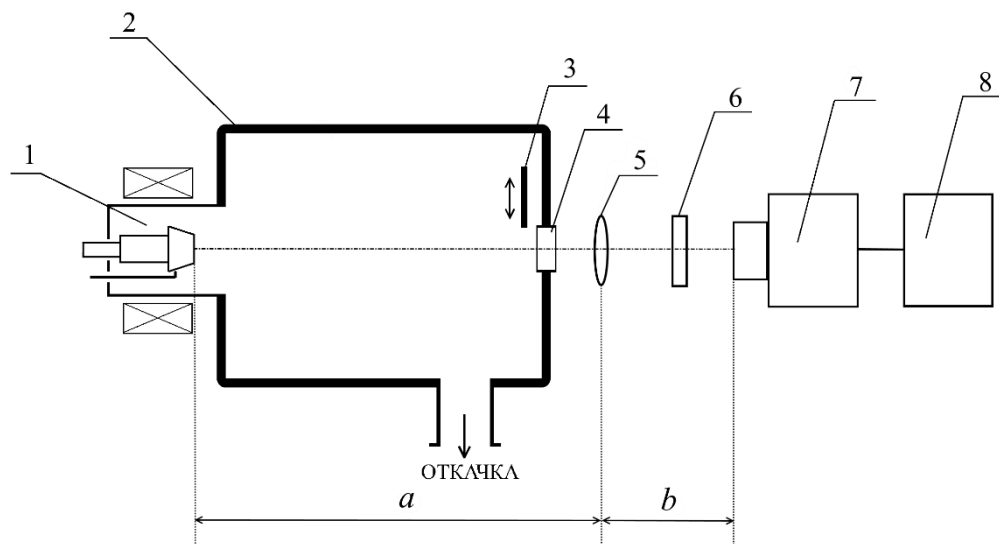


Рисунок 2.9 – Схема экспериментов по диагностике КП с пространственно-временным разрешением: 1 – электродуговой испаритель; 2 – вакуумная камера; 3 – механический затвор; 4 – смотровое окно; 5 – объектив; 6 – нейтральный светофильтр; 7 – CCD-камера; 8 – персональный компьютер

Излучение, возникающее при функционировании КП, выводилось через окно 4, снабженное для защиты от паров материала катода механическим затвором 3, кроме того, кварцевое окно перед каждой серией экспериментов очищалось от запыления. Ослабление светового потока осуществлялось с помощью диафрагм и набора нейтральных светофильтров 6. Спектральный диапазон, в котором проводилась регистрация, составлял $\Delta\lambda \approx 370\text{--}800\text{ нм}$.

Входная матрица CCD-камеры размерами $8,6 \times 6,9\text{ мм}$ содержала 1280×1024 пикселей с размером пикселя $(6,7 \times 6,7) \cdot 10^{-3}\text{ мм}$. Яркостные сигналы изображения каждого пикселя переводились в цифровой вид. Для интегрирования яркостных сигналов требуемого числа пикселей использовалось специальное программное обеспечение. Это позволяло провести оценку относительной яркости как отдельных КП, так и их групп. Камера позволяла производить съемку с экспозицией $t_{\text{эксп}}$ в широком диапазоне $100\text{ нс--}100\text{ мс}$ как в виде одиночных кадров, так и их последовательности ($N \leq 256$). В последнем случае временной интервал между кадрами составлял около 100 мс . Кроме того, на один кадр можно было наложить до десяти последовательных изображений с временами экспозиции и задержки $0,1\text{--}1,0\text{ мкс}$.

Для проведения наблюдений требовалось, чтобы система регистрации обеспечивала соответствующее поперечное увеличение μ и пространственное разрешение Δl , что связано с выбором расстояний a и b (см. рисунок 2.9). С учетом конструкции установки и доступа к ней, значение a выбрано равным 140 см .

Для расчета расстояния b и значения μ была применена хорошо известная система уравнений тонкой линзы:

$$\begin{cases} \frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f} \\ \mu = \frac{b}{a} \end{cases} \quad (2.1)$$

Фокусное расстояние объектива «Гелиос-44» составляло $f = 58\text{ мм}$, следовательно, $b = 60\text{ мм}$. Тогда поперечное увеличение системы $\mu = 0,04$, т.е. наша система обеспечивала двадцатипятикратное уменьшение реального изображения катода. Учитывая, что линейный размер пикселя матрицы $\Delta l_{\text{п}} = 6,7 \cdot 10^{-3}\text{ мм}$, пространственное разрешение в направлении, перпендикулярном оптической оси, при данном увеличении составит $\Delta l_{\text{п}}/\mu \approx 0,16\text{ мм}$.

Данная методика позволила проследить эволюцию количества КП при изменении тока дугового разряда, измерить ток на одно КП и скорость одиночного КП на катодах разного состава.

Для очистки исследуемых катодов от диэлектрических пленок, адсорбированных газов и загрязнений, непосредственно перед съемкой поверхности катода проводилась его очистка дугой

в среде аргона при давлении $p_{\text{Ar}} = 0,4$ Па и токе дугового разряда $I_d = 100$ А в течение 5 мин. При таком токе дугового разряда на поверхности появляется несколько ассоциаций (групп) КП, которые за короткий промежуток времени очищают поверхность и сглаживают рельеф поверхности, сформированный условиями спекания композиционных катодов.

Время экспозиции при фотографировании поверхностей катода выбрано в зависимости от целей эксперимента в диапазоне $t_{\text{эксп}} = 100$ нс–10 мс [236]. Для подсчета количества отдельных КП и количества их групп, а также для выявления особенностей перемещения КП, регистрация изображений проводилась при времени экспозиции $t_{\text{эксп}} = 5$ мкс. Для фоторегистрации светового трека, наблюдаемого при перемещении одиночного КП, использовался дополнительный нейтральный светофильтр (НС-10) и диафрагма F16. Время экспозиции выбиралось максимально возможным для данной камеры ($t_{\text{эксп}} = 10$ мс). При таких параметрах съемки на снимке поверхности катода наблюдался трек (треки) КП. Для оценки средней длины трека при фиксированном режиме выполнено 10 измерений. Исходя из длины трека и времени экспозиции, определена средняя скорость перемещения КП.

2.3. Измерение параметров плазмы, плотности ионного тока, коэффициента электропереноса, скорости ионно-плазменного травления материалов, скорости роста покрытий и доли капельной фазы

Для контроля процесса роста покрытий, где основными факторами являются параметры и условия ионной бомбардировки растущего покрытия, необходимо знать параметры плазмы, из которой ведется конденсация покрытия. Основными параметрами плазмы являются ее концентрация и потенциал, температура электронов и плавающий потенциал.

Для исследования параметров низкотемпературной плазмы в зависимости от характеристик дуговых разрядов использован одиночный цилиндрический зонд Ленгмюра (рисунок 2.10). (Оснастка во время измерения параметров плазмы удалялась из камеры). Зонд был изготовлен из вольфрамовой проволоки диаметром 0,5 мм и длиной $l = 4$ мм. С целью защиты от подпыления керамические изоляторы зонда закрывались металлическими экранами, находящимися под плавающим потенциалом. Зонд закреплялся через фланец, расположенный на боковой стенке камеры (см. рисунок 2.2). Через ввод Вильсона зонд устанавливался в центре камеры в позиции оснастки на расстоянии 300 мм от торца испаряемого катода и на расстоянии 420 мм от выходной апертуры источника газовой плазмы «ПИНК».

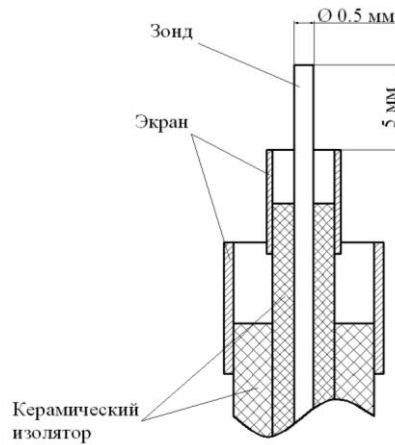


Рисунок 2.10 – Схема одиночного цилиндрического зонда

Исследовалась газовая, металлическая и газометаллическая плазма, генерируемая независимой работой плазменного источника «ПИНК», электродугового испарителя и при их одновременном использовании.

В качестве материала испаряемого катода применялся титановый сплав ВТ1-0 и спеченный порошковый Ti–12ат.%Cu композит. Рабочими газами были выбраны аргон и азот высокой чистоты. При исследовании низкотемпературной плазмы давление рабочего газа (аргон, азот) оставалось неизменным ($p = 0,34$ Па), варьировались токи дуговых разрядов плазменных источников (плазменный генератор «ПИНК», электродуговой испаритель). Они изменялись в следующих диапазонах: ток разряда электродугового испарителя $I_d = 50\text{--}100$ А, ток разряда «ПИНК» $I_p = 5\text{--}100$ А.

С помощью источника питания постоянного тока на зонд подавалось напряжение смещения в диапазоне от -300 В до $+300$ В. При каждом значении напряжения смещения в зависимости от полярности приложенного напряжения измерялся ток ионов или электронов. Для каждого режима снималась зондовая характеристика, по которой исходя из общепринятой методики [38, 237] вычислялись необходимые параметры плазмы. Сначала строились зависимости $I = f(U)$ и $\ln(I) = f(U)$. Из характеристики $I = f(U)$ определялось значение электронного тока на зонд I_e^0 , когда потенциал зонда равен потенциалу плазмы. Значение плавающего потенциала $\varphi_{пл}$ находилось графическим методом, как потенциал, при котором суммарный ток на зонд равняется нулю. Температура электронов определялась из зондовой характеристики, построенной в полулогарифмическом масштабе, по ее углу наклона в круто падающей части:

$$T_e = \frac{\Delta \ln I}{\Delta U}. \quad (2.2)$$

Потенциал плазмы определялся из точки пересечения касательных, проведенных к кривой $\ln(I) = f(U)$. Концентрация плазмы рассчитывалась по электронной ветви зондовой вольт-

амперной характеристики (ВАХ), исходя из значения тока электронов на зонд I_e^0 и температуры электронов по формуле [237]:

$$n_e = \frac{I_e^0}{eS \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_e}}} . \quad (2.3)$$

Стоит подчеркнуть, что для исследования параметров плазмы применялась автоматизированная система измерения зондовых характеристик, разработанная в ЛПЭЭ ИСЭ СО РАН [238].

Блок-схема автоматизированной системы зондовых измерений параметров плазмы приведена на рисунке 2.11. Данная система производит одновременное измерение тока и потенциала зонда, используя один двухканальный аналого-цифровой преобразователь (АЦП) с минимальной разницей момента выборки между каналами. Для уменьшения амплитудных и фазовых искажений в качестве датчиков сигнала использованы токовый шунт и частотно-компенсированный делитель. Далее сигнал усиливался малошумящими инструментальными усилителями с программируемым коэффициентом усиления для обеспечения большей точности в области малого сигнала.

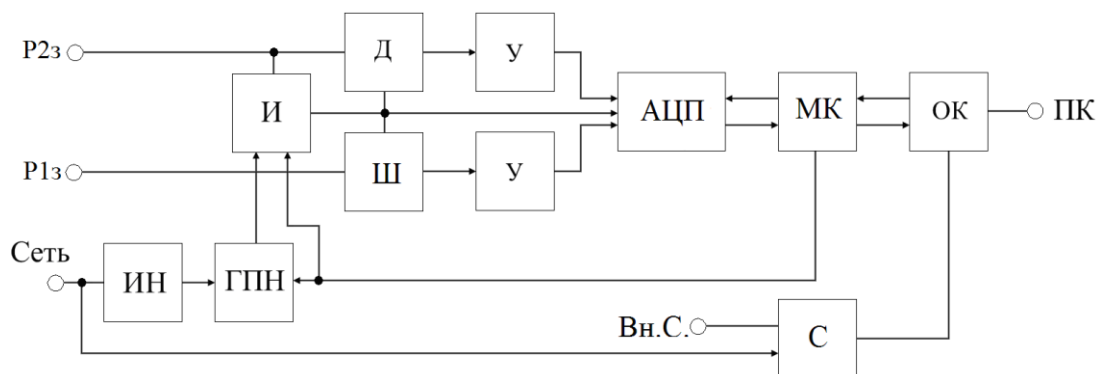


Рисунок 2.11 – Блок-схема автоматизированной системы зондовых измерений параметров плазмы: P1з – разъем для подключения зонда; P2з – разъем для подключения опорного электрода; Д – делитель; Ш – токовый шунт; У – усилители; АЦП – аналого-цифровой преобразователь; МК – микроконтроллер; С – блок синхронизации; ОК – оптический конвертер; Вн.С. – внешняя синхронизация; Сеть – источник питания (220 В, 50 Гц); ПК – порт для подключения к персональному компьютеру; ИН – вторичный источник питания; ГПН – генератор пилообразного напряжения; И – инвертор

Для измерения импульсно-периодических сигналов добавлен блок синхронизации. Его работа может осуществляться в двух режимах: с внутренней и внешней синхронизацией. Внутренняя синхронизация – синхронизация с источником питания системы. Она позволяет

уменьшить влияние пульсаций разряда на результат измерений, если разряд и измерительная система подключены к одному источнику питания.

Внешняя синхронизация позволяет синхронизировать работу системы с током разряда. Для выбора оптимального момента выборки данных существует возможность использования программной задержки от момента прихода сигнала с блока синхронизации. Для измерения разрядов с постоянным током реализован режим непрерывных измерений, при котором блок синхронизации отключается, а последующая выборка осуществляется сразу после сохранения данных.

Основным элементом, определяющим точность и, в случае работы без синхронизации, быстродействие системы является АЦП. В системе использован быстродействующий, малопотребляющий сдвоенный 14-разрядный АЦП последовательного приближения со скоростью преобразования 5,2 мкс, с высокоскоростным параллельным интерфейсом, обеспечивающий 175 тысяч выборок в секунду. Микроконтроллер управляет системой в соответствии с установленными параметрами, обеспечивая необходимую задержку срабатывания, временное хранение информации и передачу данных в ПК для дальнейшей обработки результатов.

Оптический конвертор необходим для гальванической развязки измерительной системы от ПК, а также преобразования оптического интерфейса в USB-интерфейс. Настройка системы осуществляется с помощью ПК посредством специализированного программного обеспечения. Полученные данные сохраняются на компьютере в формате программы Microsoft Excel для дальнейшей обработки.

Основные особенности автоматизированной системы зондовых измерений:

- проведение исследований как одиночным, так и двойным зондом;
- одновременное измерение мгновенных значений напряжения и тока;
- дискретная быстрая автоматическая регулировка усиления с коэффициентами 1, 2, 5, 10;
- защита аналоговых входов от перенапряжения, короткого замыкания;
- регулировка задержки момента измерения от импульса синхронизации от 1 мкс до 65 мс с дискретностью 1 мкс, джиттер 250 нс;
- гальваническая развязка измерительной части от ПК и схемы синхронизации;
- возможность ионной очистки зонда в момент паузы между измерениями.

Основные характеристики разработанной системы:

- диапазон входных напряжений от минус 300 до +300 В;
- диапазон входных токов от минус 300 до +300 мА;
- разрядность АЦП – 14 бит;

- наличие USB-интерфейса;
- регулируемое количество точек за период и время измерения (до 10^4);
- наличие входа синхронизации и возможность синхронизации с питающей сетью.

Источник смещения потенциала зонда представляет собой транзисторный усилитель мощностью 100 Вт, на вход которого приходит сигнал с АЦП. В свою очередь АЦП управляется от того же микроконтроллера, что и измерительный блок, через гальванически развязанный SPI-интерфейс. Изменение напряжения производится после выборки значений напряжения и тока на зонде с задаваемым шагом, что позволяет несколько упростить процесс расчета параметров плазмы из ВАХ.

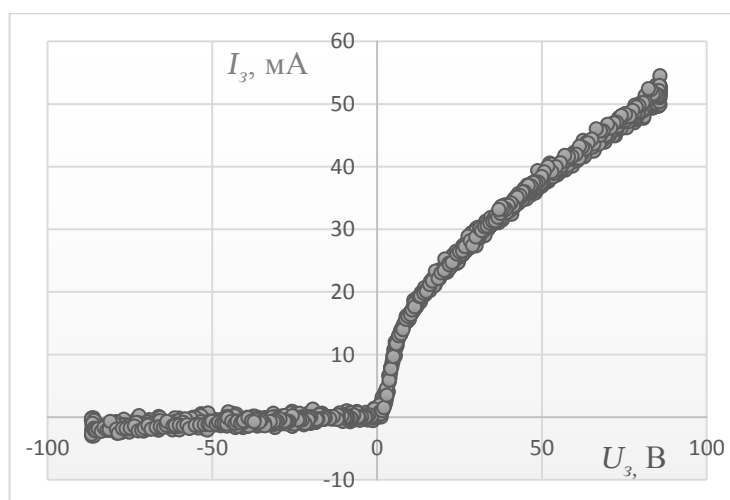


Рисунок 2.12 – Характерная ВАХ зонда для плазмы дугового разряда низкого давления, снятая с помощью автоматизированной системы зондовых измерений

Для обеспечения работы в импульсном режиме на выходе усилителя установлено быстродействующее твердотельное реле. Для ионной очистки зонда в систему добавлен дополнительный нестабилизированный источник питания с напряжением 100 В, подключаемый к зонду также с помощью реле. Оба реле управляются программно микроконтроллером измерительного блока.

Характерная ВАХ, снятая с помощью представленной системы, показана на рисунке 2.12.

Полученные значения ВАХ проходили усреднение в диапазоне 0,1 В и сглаживались по трем точкам в соответствии с [233].

Для измерения потока ионов на подложку использовался цилиндрический коллектор общей площадью 1100 см^2 , расположенный в центре рабочей камеры на расстоянии 300 мм от тыльной стороны испаряемого катода электродугового испарителя и 420 мм от выходной апертуры плазменного источника «ПИНК». При этом на коллектор во время измерения подавалось

отрицательное напряжение смещения амплитудой 300 В. Ионный ток фиксировался миллиамперметром.

Измерение температуры подложки фиксировалось с помощью хромель-алюмелевой термопары, расположенной непосредственно в углублении оснастки (см. рисунок 2.2) и изолированной от нее с помощью кварцевого «стаканчика» диаметром 6 мм и длиной $l = 50$ мм. Кроме того, для контроля достоверности значений, производились дополнительные измерения температуры с помощью инфракрасного пирометра Kleiber 740-LO (IMPAC, LumaSense Technologies).

Унос материала определяли взвешиванием катода до и после горения дугового разряда в течение 60 или 120 мин при токе разряда 100 и 50 А, соответственно, при давлении рабочего газа азота $p = 0,3$ Па. Коэффициент электропереноса рассчитывался по известной формуле:

$$g = \frac{\Delta m}{I_d \cdot t}, \quad (2.4)$$

где Δm – изменение массы материала катода, мкг; I_d – ток дугового разряда, А; t – время горения дугового разряда, с.

Скорость ионно-плазменного травления поверхности образцов в плазме, генерируемой несамостоятельным разрядом с комбинированным накалимым и полым катодом, измерялась с помощью бесконтактного микро-нано-профилометра МНП-1 [238], разработанного в Конструкторско-технологическом институте научного приборостроения СО РАН. Для измерения на поверхности образца перед ионно-плазменной обработкой крепилась стеклянная маска, предотвращающая распыление находящейся под ней поверхности. Скорость травления материала рассчитывалась исходя из высоты образовавшейся ступеньки и времени ионно-плазменной обработки.

Скорость роста покрытий определялась через измерение толщины покрытия, сформированного за определенное время. Толщину покрытий находили по методу калотест, описанному в п. 2.4.3, а также с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4.

Оценка капельной фракции (поверхностная плотность капель, распределение по размерам, их концентрацию) в объеме нитридных покрытий проводилась с помощью растровых снимков поверхности (РЭМ-изображения) покрытий и их последующей обработкой с помощью лицензионного аналитического программного обеспечения (ПО) ImageScope для оптического микроскопа OLYMPUS GX-71 Томского материаловедческого центра коллективного пользования Томского государственного университета (ТМЦКП ТГУ). Осаждение продуктов эрозии катодов (BT1-0, Ti–12ат.%Cu) для расчета капельной фазы проводилось при достаточно кратковременном напылении (15 мин) таким образом, чтобы исследуемые капли не были замурованы формирующимся покрытием, и их количество на исследуемой поверхности было

достаточно для объективной оценки. Основные параметры процесса осаждения покрытий для расчета капельной фракции следующие: ток дугового разряда $I_d = 50$ А, давление азота $p = 0,3$ Па, длительность процесса формирования покрытия $t = 15$ мин. Образцы находились на расстоянии 300 мм от испаряемого катода и были под плавающим потенциалом. Продукты эрозии катода наносились на стальные подложки в двух режимах: 1) с вращением оснастки со скоростью 5 об/мин; 2) без вращения, когда подложки располагались напротив дугового испарителя. В обоих режимах подложки располагались перпендикулярно плазменному потоку. Количество растровых снимков для каждого образца при увеличении $\times 1000$ составляло 30 шт. В качестве подложек использовались образцы из стали 12X18H10T, отполированные до шероховатости $R_a \approx 0,07$ мкм.

2.4. Оборудование и методики исследования покрытий

2.4.1. Исследование структурно-фазовых характеристик покрытий

Методами растровой (сканирующей) электронной микроскопии (РЭМ) анализировалась топология поверхности покрытий на основе TiN, а также оценивалась толщина покрытия по поперечным сколам подложки с нанесенным на нее покрытием. Для этих целей использовали прибор Philips SEM 515 (ТМЦКП ТГУ), оснащенный микроанализатором элементного состава EDAX ECON IV (метод энергодисперсионного анализа рентгеновских лучей). Предельные характеристики микроскопа: диапазон ускоряющего напряжения 3–30 кВ; разрешение до 10 нм (при ускоряющем напряжении 30 кВ); диапазон увеличений 20–60000 крат; глубина резкости, соответствующая предельному разрешению человеческим глазом элементов конечного изображения (0,2 мм), составляет порядка 0,5 от его линейных размеров.

Для изучения дефектной субструктуры и определения фазового состава покрытий использован метод просвечивающей (трансмиссионной) дифракционной электронной микроскопии (ПЭМ), основанной на анализе результатов рассеяния пучка электронов с энергией 50–200 кэВ при прохождении его через тонкий (100–200 нм) образец. Исследования проводились на дифракционном электронном микроскопе ЭМ-125 (г. Сумы, Украина) с разрешением электронно-оптической системы 1 нм, диапазоном увеличений 100–800000 крат и диапазоном ускоряющих напряжений 50–125 кВ. Образцы покрытий для исследований ПЭМ готовили методом тонких фольг [240].

Рентгенофазовый анализ (РФА) состава покрытий проводился на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (ТМЦКП ТГУ) с монохроматизированным $\text{CuK}\alpha$ -излучением в геометрии скользящего пучка и на станции PDIFF специализированного источника синхротронного излучения ANKA (KIT, г. Карлсруэ, Германия) [241]. В основе РФА лежит явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке исследуемого материала. В исследуемых

покрытиях методом РФА определены фазовый состав, размер областей когерентного рассеяния (ОКР), параметры кристаллической решетки и величина деформации кристаллической решетки ($\Delta d/d$) сформированных покрытий.

Приведенные методы исследования структурно-фазового состояния материала являются взаимодополняющими, а анализ результатов, полученных этими методами, дает объективную картину о структуре покрытий и их фазовом составе.

2.4.2. Исследование элементного состава покрытий

Исследование элементного состава покрытий проводилось методом электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), который основан на определении энергии и интенсивности потоков Оже-электронов, испускаемых твердыми телами при их бомбардировке первичным электронным пучком (1–10 кэВ) и предположении о прямо пропорциональной зависимости интенсивности линий (плотности тока) Оже-электронов от концентрации атомов анализируемого элемента. При проведении экспериментов использовался Оже-электронный спектрометр «Шхуна-2» (его разрешение по глубине 0,5–1,0 нм; чувствительность 0,1–0,5 ат.%; чувствительность по поверхностной концентрации 10^{12} – 10^{13} ат/см²) Центра измерения свойств материалов Томского политехнического университета (ЦИСМ ТПУ) [242]. Диаметр зондирующего пучка электронов с энергией 3 кэВ составлял 1 мкм. Размер области сканирования 10×10 мкм при развороте пучка в растр. Для послойного анализа материала производилось его распыление пучком ионов аргона с энергией $E = 3$ кэВ.

2.4.3. Измерение толщины и исследование физико-механических свойств покрытий

Для измерения толщины покрытий выбран метод сферического шлифа (ЦИСМ ТПУ: Calotest CAT-S-0000, CSEM, Швейцария). Вращением стального шара диаметром 25,4 мм (1 дюйм) по поверхности на одном выбранном участке системы покрытие/подложка с использованием алмазной суспензии формируется характерная сферическая лунка (рисунок 2.13), в срезе которой наблюдается резкая граница между подложкой и покрытием.

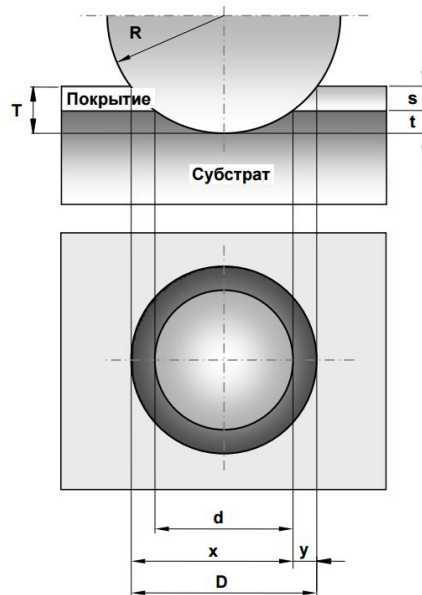


Рисунок 2.13 – Схема измерения толщины покрытия методом сферического шлифа

По таким параметрам как диаметры отпечатков на подложке и в покрытии, а также диаметр шара, можно определить глубину внедрения в субстрат t , общую глубину внедрения T и толщину покрытия s :

$$t = R - \frac{1}{2}\sqrt{4R^2 - d^2}, \quad (2.5)$$

$$T = R - \frac{1}{2}\sqrt{4R^2 - D^2}, \quad (2.6)$$

$$s = T - t, \quad (2.7)$$

где R – радиус шара, D – внешний диаметр сферического отпечатка, d – внутренний диаметр отпечатка.

Одним из недорогостоящих экспресс-методов является измерение микротвердости. Поэтому все измерения твердости системы покрытие/подложка, а также исходной твердости подложек проводились на микротвердомере ПМТ-3М («ЛОМО», Россия). Путем вдавливания четырехгранной алмазной пирамиды Виккерса ($\alpha = 136^\circ$) под действием постоянной нагрузки ($P = 0,5\text{--}500,0$ г) в течение 10–15 с на поверхности образца формируется отпечаток, по длине диагонали которого можно вычислить микротвердость по Виккерсу HV , используя формулу [243]:

$$HV = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,854 \frac{P}{d^2}, \quad (2.8)$$

где P – нагрузка на алмазную пирамидку, d – среднее арифметическое значение длин двух диагоналей восстановленного отпечатка.

Величина микротвердости определяется делением приложенной нагрузки в ньютонах (килограмм-сила) на условную площадь боковой поверхности полученного отпечатка в

квадратных миллиметрах. Глубина отпечатка оценивается как $h = d/7$. Чтобы исключить влияние свойств подложки на измеренное значение твердости покрытия, глубина отпечатка не должна превышать $0,1s$, где s – толщина измеряемого покрытия. В противном случае, измеренную твердость можно относить только к системе покрытие/подложка.

Для определения твердости (H) методом наноиндентации, а также измерения модуля Юнга (E), степени упругого восстановления (W) и индекса пластичности покрытий (H/E), использован нанотвердомер (ЦИСМ ТПУ: NANO Hardness Tester NHT-S-AX-000X, CSEM, Швейцария). Алмазный индентор воздействует на поверхность покрытия с непрерывно возрастающей нагрузкой до заданного значения (0,8–300 мН) в течение 1 мин, затем происходит разгрузка индентора (рисунок 2.14). Фиксируется изменяющаяся нагрузка к глубине проникновения и площади отпечатка индентора. Анализ данных проводится известным методом Оливера и Фарра [244].

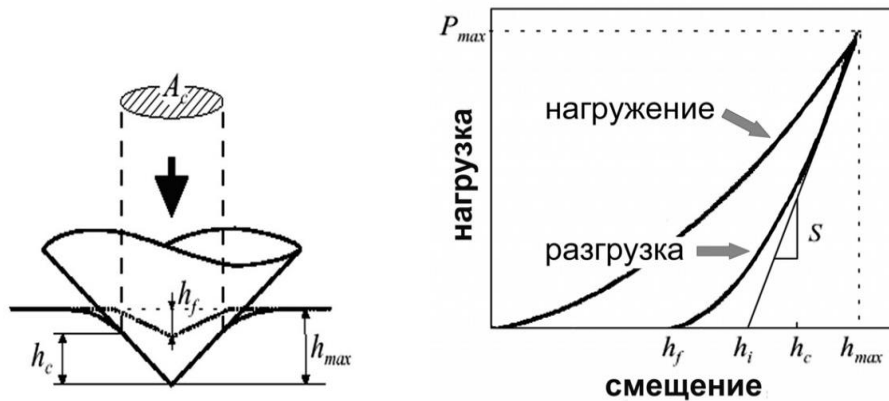


Рисунок 2.14 – Алгоритм измерения твердости методом наноиндентации

На рисунке 2.14 обозначено: h_c – глубина внедрения с учетом прогиба поверхности, h_f – глубина восстановленного отпечатка, h_{max} – максимальная глубина внедрения индентора, A_c – проекция площади контакта.

Твердость H равна отношению максимальной нагрузки P_{max} к площади проекции контакта индентора с поверхностью A_c :

$$H = P_{max}/A_c. \quad (2.9)$$

Модуль упругости находится из наклона разгрузочной кривой по формуле:

$$E = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \left(\frac{dh}{dP} \right). \quad (2.10)$$

Степень упругого восстановления определяется по формуле:

$$W = \frac{(h_{max} - h_f)}{h_{max}}. \quad (2.11)$$

Одной из важных характеристик является адгезия покрытия к подложке. Чем больше сила адгезии в системе покрытие-подложка, тем вероятнее, что образец с покрытием будут обладать лучшими механическими характеристиками. Оценка адгезии покрытия к твердосплавной подложке проводилась методом скретч-тест на оборудовании CSEM Micro-Scratch Tester MST-S-AX-000 (ЦИСМ ТПУ) по критической нагрузке. Параметры измерения: радиус алмазного индентора 20 мкм, нормальная нагрузка P_n до 30 Н, время эксперимента 1 мин, длина отрезка перемещения индентора 10 мм, скорость продольного перемещения образца относительно алмазной иглы 10 мм/мин. Используемый нами метод скретч-тест заключается в контролируемом нанесении царапины на образец при помощи алмазного индентора, принципиальная схема скретч-теста показана на рисунке 2.15.

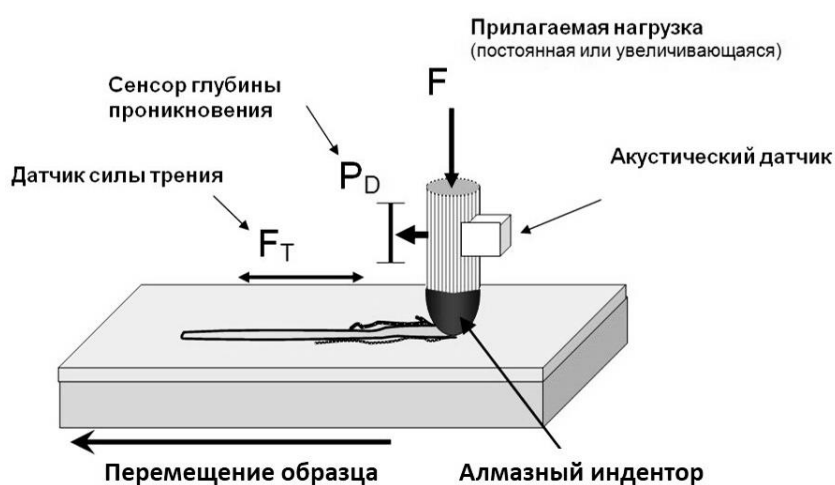


Рисунок 2.15 – Принципиальная схема скретч-теста

Нагрузка на образец через алмазный индентор постепенно увеличивается до заданного значения с постоянной скоростью. При этом образец перемещается также с постоянной скоростью на заданное расстояние (обычно 10–20 мм). Результирующие напряжения, возникающие у границы сопряжения покрытие/подложка, могут вызвать отслаивание, шелушение или откалывание фрагментов покрытия. Минимальная нормальная нагрузка, при которой регистрируется разрушение покрытия, называется критической (L_c), и ее значение может быть зарегистрировано по флуктуациям акустической эмиссии (датчик акустической эмиссии) или визуально с помощью металлографического микроскопа.

Морфология и шероховатость (R_a) поверхности осажденных покрытий, а также подложек перед напылением, исследовалась с помощью трехмерного бесконтактного профилометра (ЦИСМ ТПУ: Micro Measure 3D Station, STIL, Франция), размер зоны сканирования которого составляет $x = 100$ мм, $y = 100$ мм, $z = 50$ мм. Кроме того, для контроля использовался оптический микро-нано-профилометр МНП-1 [238].

2.4.4. Исследование трибологических характеристик

Высокотемпературный трибометр (ЦИМС ТПУ: PC-Operated High Temperature Tribometer THT-S-AX0000, CSEM, Швейцария) позволил исследовать трибологические характеристики покрытий, как при нормальных условиях (комнатная температура, воздух), так и при высоких значениях температуры (до 800 °C). На данном приборе реализована измерительная методика «Шар на диске». Тестируемый образец подвергается воздействию сферического наконечника с определенной нагрузкой (1–60 Н). Наконечник установлен на жесткий рычаг, представляющий собой лишенный трения датчик силы. Наконечник может быть выполнен из разных материалов (сплав ВК, сталь ШХ-15, корунд и др.) и выбирается исходя из характеристик исследуемого материала. В нашем случае, для исследования сверхтвердых покрытий на твердосплавной подложке выбран корунд (Al_2O_3).

Коэффициент трения определяется во время теста путем измерения прогиба эластичного рычага. Износ материала определяется измерением образованного трека, сформировавшегося во время испытания. Параметр износа, по которому можно судить о скорости износа, определяется по формуле:

$$V = \frac{2 \cdot \pi \cdot R \cdot A}{F \cdot L}, \quad (2.12)$$

где R – радиус трека, мкм; A – площадь поперечного сечения канавки износа, мкм^2 ; F – величина приложенной нагрузки, Н; L – пройденная шариком дистанция, м.

Благодаря зафиксированному нагревающему элементу, можно осуществлять нагрев вращающегося диска с образцом до высоких температур, вплоть до 800 °C. В экспериментах по исследованию стойкости покрытий к окислению на открытом воздухе серия образцов с покрытиями проходила триботест при разных значениях температуры в диапазоне от 200 до 800 °C.

Контрольные измерения триботехнических характеристик при комнатной температуре проводились с использованием трибометра Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester (TRIBOtechnic, Франция).

2.4.5. Исследование термической стабильности покрытий и их стойкости к окислению

Исследования термической стабильности и стойкости к окислению покрытий проводились в режиме *ex situ* и *in situ*. В режиме *ex situ* велся предварительный высокотемпературный нагрев и выдержка образцов с покрытиями (в вакууме или воздушной среде) в течение выбранного времени, их охлаждение до комнатной температуры и исследование. В режиме *in situ* регистрация

характеристик покрытий проводилась непосредственно во время нагрева или выдержки образцов при высокой температуре.

Отжиг образцов покрытий на подложках из твердого сплава ВК-8 и молибдена (технически чистый молибден МЧ; $\geq 99,96\ \%\text{Mo}$) в вакууме проводился в карболитовой трубчатой печи МТФ 12/38/250/301 с системой вакуумной откачки (KIT, г. Карлсруэ, Германия). Образцы с покрытиями отжигались в вакууме ($p \sim 10^{-3}$ Па) в диапазоне температур 300–1200 °С. Время отжига составило 1 ч. После отжига образцы охлаждались в вакууме до комнатной температуры.

Высокотемпературное воздействие на образцы с покрытиями на открытом воздухе проводилось в муфельной печи СНОЛ-1,6.2,5.1/11-И2, где температуру поднимали до 300, 400, 500 и 700 °С. Скорость роста температуры образцов составила 10°/мин. После выдержки образцов при определенной температуре в течение 20 мин, образцы охлаждались в объеме печи до комнатной температуры в течение нескольких часов.

В режиме *ex situ* исследовались морфология поверхности и ее шероховатость, твердость, структурно-фазовый и элементный состав.

Предварительные эксперименты по окислению твердосплавных образцов с покрытиями проводили в режимах *ex situ* и *in situ* на PDIFF-beamline специализированного источника синхротронного излучения ANKA (KIT, г. Карлсруэ, Германия) [241]. Нагрев велся до температуры 800 °С, скорость нагрева – 10°/мин, время съемки одной рентгенограммы – 2 мин.

Для проведения динамических экспериментов по окислению покрытий на открытом воздухе в режимах *in situ* применены методы рентгеноструктурного анализа на базе оборудования ЦКП «Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения» (Институт ядерной физики им. Будкера СО РАН, г. Новосибирск) с использованием синхротронного излучения (СИ) на станциях порошковой дифракции на каналах СИ накопителя ВЭПП-3 [245].

Образцы располагали в высокотемпературной рентгеновской камере-реакторе XRK-900 (Anton Paar, Австрия). Образцы с покрытиями нагревали до температуры 800–850 °С в кислородно-азотной смеси до полного разрушения покрытий. Одновременно проводилась регистрация рентгенограмм с помощью позиционно-чувствительного однокоординатного детектора OD-3M-350 [246] производства Института ядерной физики СО РАН. Детектор позволяет регистрировать рентгенограммы в диапазоне углов $\sim 30^\circ$ с дискретностью $\sim 0,01^\circ$, время записи одной рентгенограммы составило ≈ 3 с. Детектор установлен на прецизионном гониометре фирмы HUBER (Германия). Рабочая длина волны излучения составляла 0,17135 нм. Математическая обработка рентгенограмм выполнена с помощью пакетов Microsoft Office и Origin 7.5.

Выводы

Описанная автоматизированная ионно-плазменная установка, включающая вакуумно-дуговой генератор металлической плазмы и источник газовой плазмы с комбинированным накаливаемым и полым катодом, и совокупность методик и методов измерения параметров газовой, металлической и газометаллической плазмы, характеристик катодных пятен, определения физико-химических характеристик покрытий, их структурно-фазового и элементного состава, позволили успешно провести эксперименты и выполнить поставленные в диссертации основные задачи.

ГЛАВА 3. ГЕНЕРАЦИЯ ГАЗОМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ ДУГОВЫХ РАЗРЯДОВ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

3.1. Распыление композиционных катодов системы Ti–Cu

При генерации металлической плазмы дуговых разрядов с катодным пятном основные процессы, как было описано в главе 1, происходят в катодной области дугового разряда и на поверхности испаряемого катода. Генерация плазмы осуществляется вследствие множества последовательных микровзрывов на поверхности катода, обусловленных передачей электрического тока до 1 кА через поверхность интегрально-холодного проводника. При горении дугового разряда на поверхности катода наблюдаются ярко светящиеся быстро и хаотически перемещающиеся области, названные катодными пятнами (КП) [41–42].

Поведение КП, их количество и основные характеристики (размер, скорость и др.) зависят от следующего: 1) теплофизических характеристик материала катода (тепло- и электропроводности, температуры плавления и кипения); 2) условий дугового испарения материала катода (тока разряда, величины и конфигурации магнитного поля, конструкции электродной системы, давления и др.) [41–42, 48]. Кроме этого, существует зависимость между свойствами КП и перечисленными характеристиками катода и разряда. Значение разрядного тока при остальных фиксированных условиях эксперимента определяет количество пятен, существующих на рабочей поверхности катода.

Исследуемые композиционные порошковые материалы и, в частности спеченные материалы системы Ti–Cu, являются новыми объектами для использования в качестве испаряемых катодов при вакуумно-дуговом осаждении многокомпонентных нанокристаллических покрытий и в то же время сложными ввиду своей многофазной структуры [22–23], поэтому выявление закономерностей поведения КП, их характеристик, и эксплуатационных параметров катодов (коэффициент эрозии, доля капельной фазы в плазменном потоке, скорость конденсации покрытия и пр.) является важным, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

Исходя из того, что основа в составе катодов Ti–Cu системы с относительно низким содержанием меди (≤ 12 ат.%) – титан, а Ti–Cu–N покрытия, синтезируемые при испарении композиционных Ti–Cu катодов, являются перспективной заменой традиционных бинарных TiN покрытий, все эксплуатационные характеристики Ti–Cu катодов и особенности генерации плазмы (процессы, связанные с функционированием КП, параметрами плазмы и пр.) сравнивались с характеристиками катодов из технически чистого титана ВТ1-0, широко используемого для синтеза нитридтитановых покрытий вакуумно-дуговым методом. Фотографические исследования при горении дугового разряда также проводились при испарении

медного катода МЗ (99,5%Cu), который использовался для сравнения характеристик с исследуемыми Ti–Cu и Ti катодами.

3.1.1. Характеристики катодных пятен на композиционных катодах

Скоростная съемка КП стационарной вакуумной дуги на катодной поверхности проводилась при фиксированных параметрах таких, как род газа (Ar или N₂) и его давление ($p = 0,37$ Па), индукция магнитного поля на торце катода (13,6 мТл). В качестве изменяющегося параметра выбран ток дугового разряда. Он варьировался в диапазоне $I_0 = 17–150$ А.

Значение разрядного тока определяет количество пятен, существующих на рабочей поверхности катода [42]. Поэтому, важными фундаментальными, а также практическими вопросами являются определение количества функционирующих КП при заданных значениях тока дугового разряда и условиях горения дуги и определение среднего значения тока на одно КП. Зная эти параметры, можно выявить эрозионные характеристики катода, а также определить минимальный ток стабильного горения разряда и выбрать оптимальный рабочий ток для осаждения покрытий требуемой толщины.

Методом скоростной съемки (раздел 2.2) в работе удалось проследить эволюцию количества КП на поверхности катода при увеличении тока дуги и зафиксировать изменения, происходящие при вариации параметрами дугового разряда с композиционными катодами Ti–Cu системы и катодами чистых металлов (Ti, Cu), т.е. было определено количество КП, количество их групп, площадь свечения КП при разных значениях тока дугового разряда в разных газах.

Для подсчета количества отдельных КП и их групп, а также наблюдения динамики их перемещения, проводилась регистрация изображений при времени экспозиции $t_{\text{эксп}} = 5$ мкс (рисунок 3.1). Размер каждого наблюдаемого КП определялось путем измерения размера светящейся области и составило не менее 160 мкм, что было ограничено пространственным разрешением используемой камеры.

Необходимо отметить, что КП вакуумной дуги, согласно литературным данным [40, 42], имеют ячеистую структуру и наблюдаемые нами КП состоят из множества фрагментов. Действительно, пороговый ток (I_n) для медного и титанового катода согласно [40, 42] составляет 1,6 и 2,0 А, соответственно, а КП в виде одиночной ячейки существует при токах от I_n до $2I_n$. В нашем случае минимальный ток на одно КП составил 11,3 и 17,0 А для титанового и медного катода, соответственно, что подтверждает предположение о наличии фрагментации наблюдаемых КП.

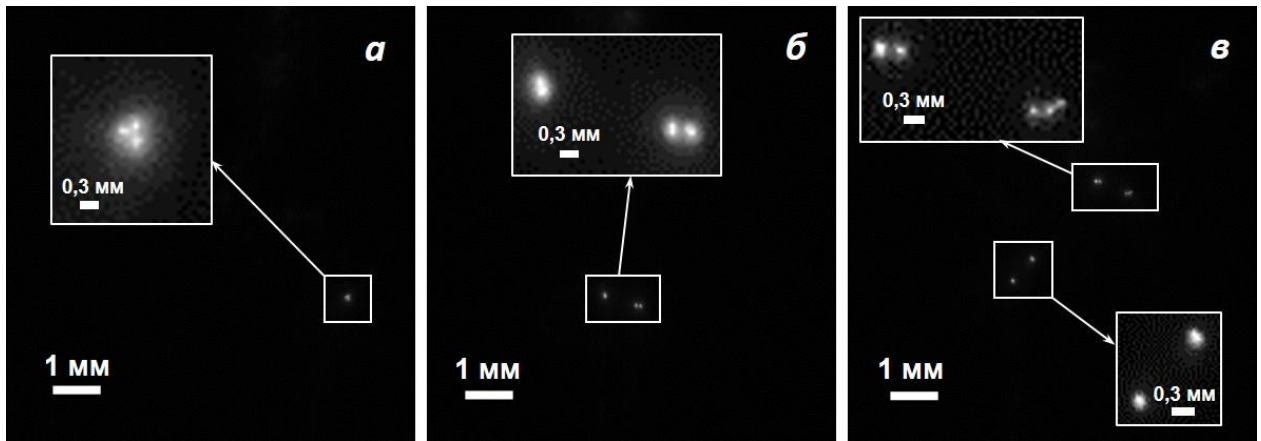


Рисунок 3.1 – Характерное изображение КП на поверхности Ti–12ат.%Cu катода ($t_{\text{эксп}} = 5$ мкс): а – $I_d = 50$ А; б – $I_d = 100$ А; в – $I_d = 150$ А

Рассмотрим условия, при которых дуговой разряд горит на поверхности катодов чистых металлов в среде инертного газа аргона при постоянном давлении. В этом случае с увеличением тока разряда на деление КП могут влиять только физико-химические характеристики материала испаряемого катода. Из рисунка 3.2 видно, что деление КП на медном и титановом катоде происходит с разной скоростью [247–249]. При достижении тока $I_d = 150$ А на медном катоде максимальное число зафиксированных КП составляет 3, на поверхности титанового катода функционирует в среднем 7,3 КП. Эти показатели совпадают с результатами работ [250–251] для медного катода. Для обоих материалов катода зависимости количества КП от тока дугового разряда имеют линейный характер, что ранее описано в [252–253].

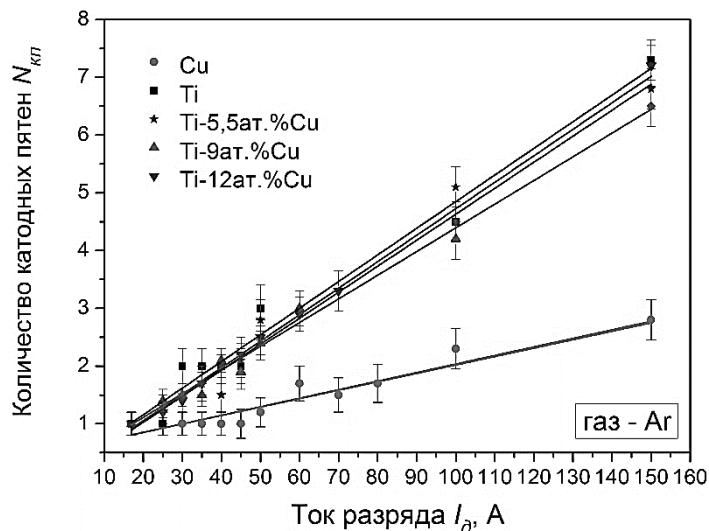


Рисунок 3.2 – Зависимость среднего количества КП, функционирующих на поверхности катодов разного состава в среде аргона, от тока дугового разряда

На композиционных катодах количество КП с ростом тока дугового разряда, как и в случае катодов чистых металлов, увеличивается линейно [247–249]. Причем разница количества КП при определенном токе на композиционном катоде системы Ti–Cu и титановом катоде не превышает одного КП и находится в пределах погрешности измерения. Следовательно, эволюция КП на спеченных порошковых катодах системы Ti–Cu с низким содержанием меди ($\leq 12\text{ат.}\%\text{Cu}$) в среде аргона аналогична эволюции КП на титановом катоде, что было не очевидно до проведения данных экспериментов.

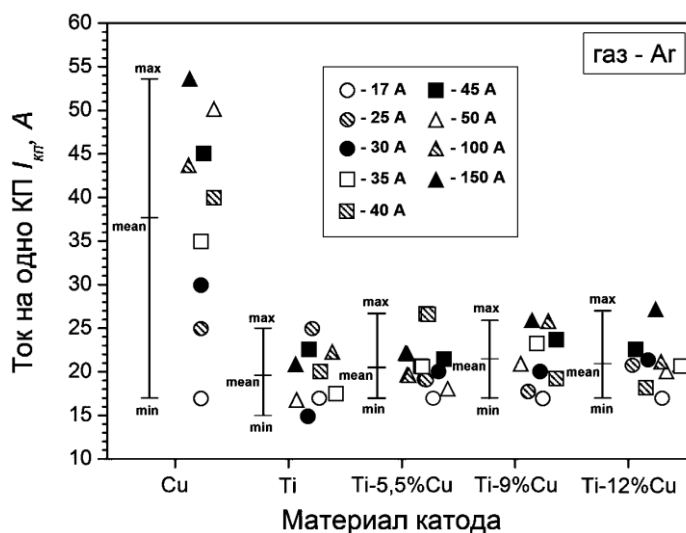


Рисунок 3.3 – Зависимость тока на одно КП от материала испаряемого в среде аргона катода в диапазоне токов дугового разряда $I_d = 17\text{--}150\text{ A}$

Деление КП при увеличении тока дугового разряда на медном катоде в аргоне начинается при токе разряда $I_d > 50\text{ A}$, на титаносодержащих катодах – при $I_d > 25\text{ A}$ (рисунок 3.2) [247–249], что не противоречит оценкам значений этого тока в работе [252] для материалов с разными точкой кипения и температурной проводимостью. Это видно из значений среднего тока на одно КП (рисунок 3.3). Средний ток на одно КП ($I_{KП}$) для медного катода в выбранном диапазоне значений общего тока (17–150 A) находится в пределах от 17 до 53,4 A, при увеличении общего тока разряда от 17 до 50 A значение тока на одно КП сначала увеличивается, а после $I_d \approx 50\text{ A}$ резко снижается, так как происходит деление КП на два. Затем происходит повторное увеличение $I_{KП}$ в пределах от 17 до 53,4 A до момента, когда происходит следующее деление КП. Для титанового катода и композиционных Ti–Cu катодов наблюдается подобная тенденция, но диапазон токов на КП $I_{KП}$ для аргоновой среды лежит в пределах 15–27 A. Значения тока $I_{KП}$ практически совпадают для всех спеченных катодов системы Ti–Cu с содержанием меди $\leq 12\text{ат.}\%$ и титанового катода.

На всех исследуемых катодах наблюдается объединение нескольких КП в ассоциации (рисунок 3.1, таблица 3.1), причем максимальное наблюдаемое количество групп при 150 А достигает четырех и соответствует титаносодержащим катодам. Количество групп КП на титановом катоде и Ti–Cu катодах при фиксированном токе разряда в диапазоне 17–150 А отличается в среднем не более чем на 0,5.

Таблица 3.1 – Среднее количество групп КП, функционирующих на поверхности катодов разного состава в среде аргона и азота, в зависимости от тока дугового разряда

Ток разряда I_0 , А	Среднее количество групп катодных пятен									
	Cu		Ti		Ti–5,5ат.%Cu		Ti–9ат.%Cu		Ti–12ат.%Cu	
	Ar	N ₂	Ar	N ₂	Ar	N ₂	Ar	N ₂	Ar	N ₂
17	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
25	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
30	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
35	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
40	1,0	1,0	1,0	1,5	1,5	1,4	1,1	1,3	1,2	1,0
45	1,0	1,0	1,5	2,0	1,6	1,6	1,2	1,3	1,1	1,1
50	1,0	1,0	1,7	2,0	1,6	2,0	1,5	1,8	1,2	1,6
60	1,0	1,1	1,8	2,0	1,7	2,0	1,7	1,9	1,5	1,8
70	1,5	1,3	1,9	2,2	1,8	2,1	1,9	2,0	1,8	2,1
80	1,3	1,5	2,2	2,7	2,1	2,3	2	2,2	2,0	2,3
100	1,8	2,0	2,5	3,5	2,5	2,8	2,2	3	1,9	2,6
150	2,2	2,7	4,0	4,5	3,4	4,3	3,6	3,9	3,5	3,8

При переходе на химически активный газ азот, который используется для синтеза нитридных соединений типа TiN, может происходить так называемое «отравление» поверхности эродируемого катода, в ходе чего на его поверхности формируется тонкая пленка (~ 0,1–10 нм) соединения азота с химическими элементами катода [254]. Это приводит к изменению характера движения привязки КП и процессов, происходящих на поверхности испаряемого катода.

Линейная зависимость увеличения количества КП от общего тока разряда сохраняется при переходе на реактивный газ азот для всех исследуемых материалов катода [247–249]. Количество КП при фиксированном токе для медного катода и композиционных катодов в среде аргона и азота полностью совпадает (рисунки 3.2, 3.4). В случае использования катода из титана наблюдается небольшое увеличение угла наклона прямой, но в среднем увеличение количества КП для титанового катода в среде азота, по сравнению со средой аргона, не превышает 1,7.

Различие между количеством КП при определенном токе для титанового катода и спеченных Ti–Cu катодов с низкой концентрацией меди ($\leq 12\text{ат.}\%$) не превышает двух КП.

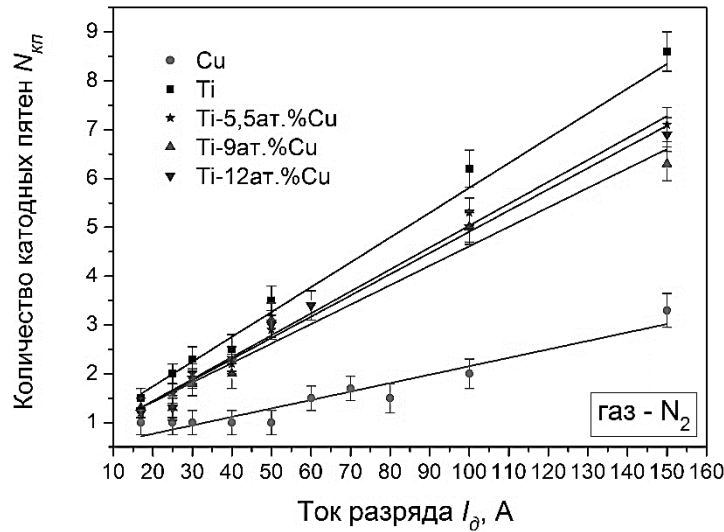


Рисунок 3.4 – Зависимость среднего количества КП, функционирующих на поверхности катодов разного состава в среде азота, от тока дугового разряда

Значения среднего тока на одно КП (I_{kp}) при переходе с аргона на азот в соответствии с выводами, сделанными выше по количеству КП, для катодов системы Ti–Cu с низкой концентрацией меди существенно не меняются, их вариация находится в пределах 3 А [247–249]. Для медного катода значение среднего I_{kp} остается прежним ($\approx 37,5$ А). Для титанового катода средний ток на одно КП уменьшается с 19,5 А до 14 А при переходе с аргона (рисунок 3.3) на азот (рисунок 3.5).

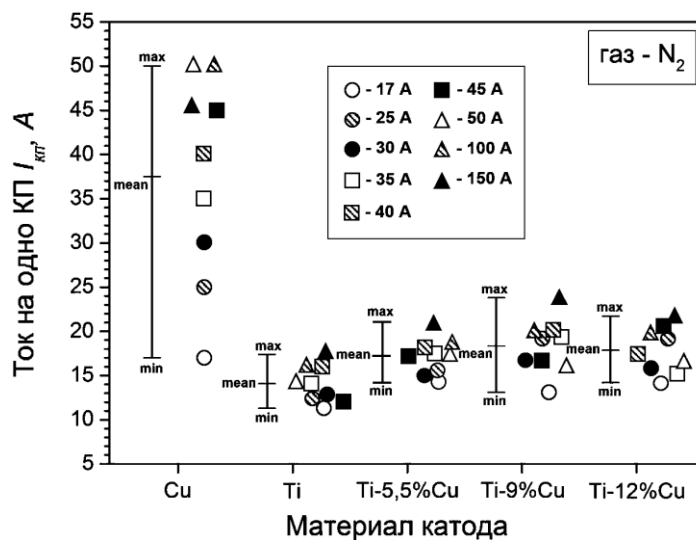


Рисунок 3.5 – Зависимость тока на одно КП от материала испаряемого в среде азота катода в диапазоне токов дугового разряда $I_d = 17\text{--}150$ А

Количество групповых КП при переходе с аргона на азот практически не изменилось, их значения при фиксированном токе совпадают в пределах $\pm 0,5$ для всех исследуемых катодов (см. таблицу 3.1).

Важной характеристикой эрозионной способности материала катода является скорость перемещения КП по поверхности катода. По динамике перемещения КП можно определить равномерность испарения катода по площади рабочей поверхности, наличие или отсутствие локальных привязок КП и выявить другие особенности горения дугового разряда при испарении интегрально-холодного катода сложного состава (стабильность горения дуги и др.).

Для регистрации светового трека, наблюдаемого при перемещении КП на поверхности катодов чистых металлов и спеченных композитов, использовалась экспозиция $t_{\text{эксп}} = 10$ мс. При таких параметрах съемки на снимке поверхности катода наблюдался трек (треки) КП (рисунки 3.6, 3.7).

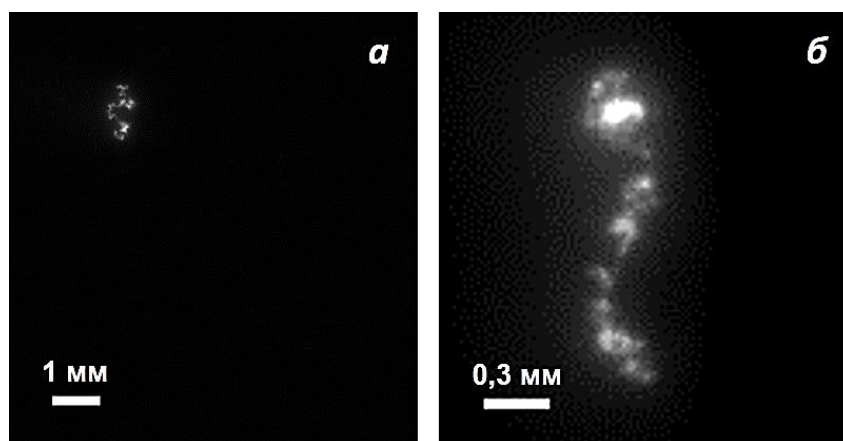


Рисунок 3.6 – Характерные изображения световых треков одиночных КП при разном увеличении на поверхности Ti–12ат.%Cu катода (Ar, $I_d = 25$ А, $t_{\text{эксп}} = 10$ мс)

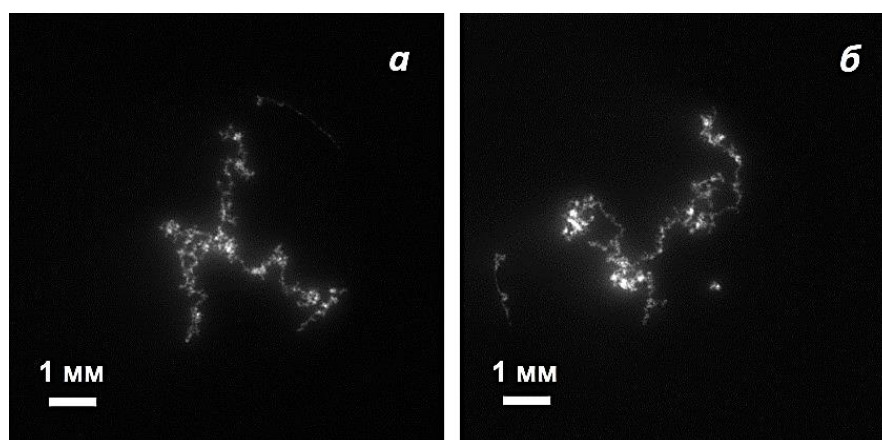


Рисунок 3.7 – Характерные изображения световых треков КП на поверхности Ti–5,5ат.%Cu катода: а – Ar; б – N₂ ($I_d = 150$ А, $t_{\text{эксп}} = 10$ мс)

По длине трека КП и используемом значении времени экспозиции, определялась средняя скорость перемещения КП. Оценка скорости КП проводилась только тогда, когда на катоде наблюдалось перемещение одиночного КП ($I_0 = 25$ А, см. рисунок 3.6) во избежание наложения дорожек, оставляемых разными КП при большем токе (см. рисунок 3.7).

Из-за непрямолинейного хаотического перемещения КП, измеренную по световым трекам скорость нельзя назвать точной. В зависимости от свойств материала катода характер перемещения КП различен. Например, в случае легкоплавких катодов КП, разогревая некоторую область поверхности катода, привязывается к ней и практически «стоит на месте», хотя процессы образования взрывоэмиссионных центров происходят непрерывно, но только в районе расплавленной области. Некоторые авторы называют такие КП, обычно существующие на легкоплавких катодах (например, на меди), пятнами третьего рода [255]. На тугоплавких материалах КП не имеет локальных привязок и перемещается с большей скоростью по всей поверхности катода. Поэтому, значения измеренной в данной работе скорости КП являются усредненными.

Значения скорости движения одиночного КП для катодов из чистых металлов и Ti–Cu композитов при $I_0 = 25$ А приведены на рисунке 3.8 [247–249]. Измеренные в процессе эксперимента скорости перемещения КП на катодах чистых металлов хорошо согласуются с данными, полученными авторами [61, 250–251]. Хотя, как отмечалось в [61], скорость хаотического движения КП для стационарной дуги на массивных катодах ниже значений для импульсных и квазистационарных разрядов. Значения скорости перемещения КП для композиционных катодов и титанового катода в среде аргона совпадают в пределах погрешности (≈ 2 м/с). Скорости перемещения КП для композиционного катода с содержанием 9 ат.%Cu выше на ≈ 30 %, чем у остальных титаносодержащих катодов в среде аргона. Это, по-видимому, связано с неоднородностью фазового состава и дефектностью структуры композита, что вызвано недостаточно оптимизированной методикой получения композиционного материала данного состава (Ti–9ат.%Cu). Скорость движения КП на медном катоде в среде аргона ниже в ≈ 5 раз, чем скорость перемещения КП на титановом катоде.

Скорость перемещения КП на катоде влияет на локальную и интегральную температуру испаряемого катода, а это влияет на размеры кратеров, оставляемых КП и соответственно на количество и размер металлических капель, являющихся нежелательными продуктами эрозии материала катода при горении дугового разряда. Совпадение значений скорости перемещения КП на композитах системы Ti–Cu с концентрацией меди до 12 ат.% и на титановом катоде, косвенно свидетельствует об одинаковых параметрах капельной фракции в генерируемых плазменных потоках при испарении дугой данных катодов (подтверждение данного факта приведено ниже).

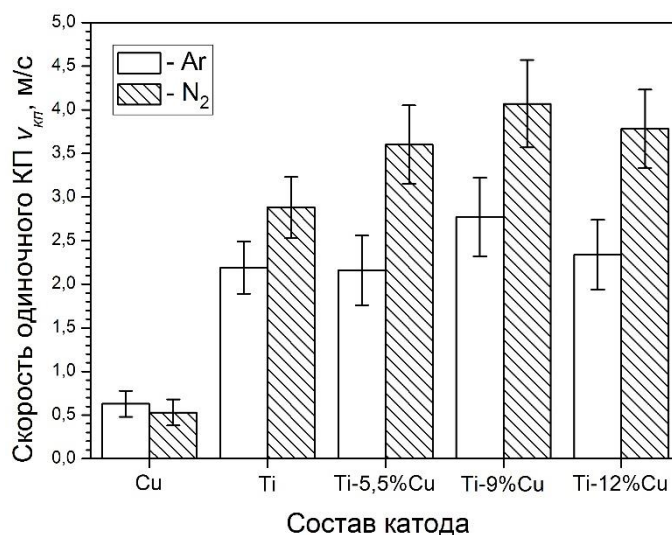


Рисунок 3.8 – Скорость перемещения одиночного КП для Ti, Cu и композиционных Ti–Cu катодов в среде аргона и азота

При переходе с инертного аргона на реактивный газ азот, вследствие «отравления» поверхности катода [254, 256], скорость перемещения КП на титаносодержащих катодах увеличивается на 33–67 % от скорости движения КП при использовании аргона. На медном катоде скорость движения КП остается практически прежней ввиду инертности к азоту при данных условиях. На композиционных Ti–Cu катодах увеличение скорости происходит заметнее, нежели на чистом титановом катоде. Это объясняется тем, что в состав композиционных катодов помимо твердого раствора α -Ti входят интерметаллидные соединения Ti_2Cu и твердый раствор α -Ti(Cu). Кроме того, до 8 % от общего объема катода занимают поры [235], что ведет к нежелательному присутствию в объеме катода остаточных газов. Именно за счет сложной структуры, а также из-за наличия пор и адсорбированных газов, скорость КП на композиционных катодах немного выше скорости КП на поликристаллическом титане. Максимальное увеличение скорости КП по сравнению с титаном наблюдается на катоде состава Ti–9ат. %Cu (в 1,41 раз) [249, 257–258].

Для отслеживания динамики скорости перемещения КП в аргоне и азоте при увеличении общего тока разряда ($I_d = 25\text{--}100\text{ А}$) проводилась оценка площади светящейся области КП (рисунки 3.6, 3.7) с помощью ПО Imagescope при разных значениях общего тока дугового разряда. Из рисунка 3.9 видно, что значения площади светящейся области при перемещении КП по поверхности для титанового катода и композиционных катодов с концентрацией меди $\leq 12\text{ ат. \%}$ совпадают в пределах погрешности метода измерения. Это доказывает равенство средней скорости перемещения КП на перечисленных катодах в заданном диапазоне токов дугового разряда ($I_d = 25\text{--}150\text{ А}$). Площадь светящейся области увеличивается линейно с возрастанием тока на каждом отдельно взятом из катодов следующего состава: Ti, Ti–5,5ат. %Cu,

Ti–9ат.%Cu; Ti–12ат.%Cu, что соответствует увеличению количества КП, функционирующих на катоде (рисунки 3.2, 3.4).

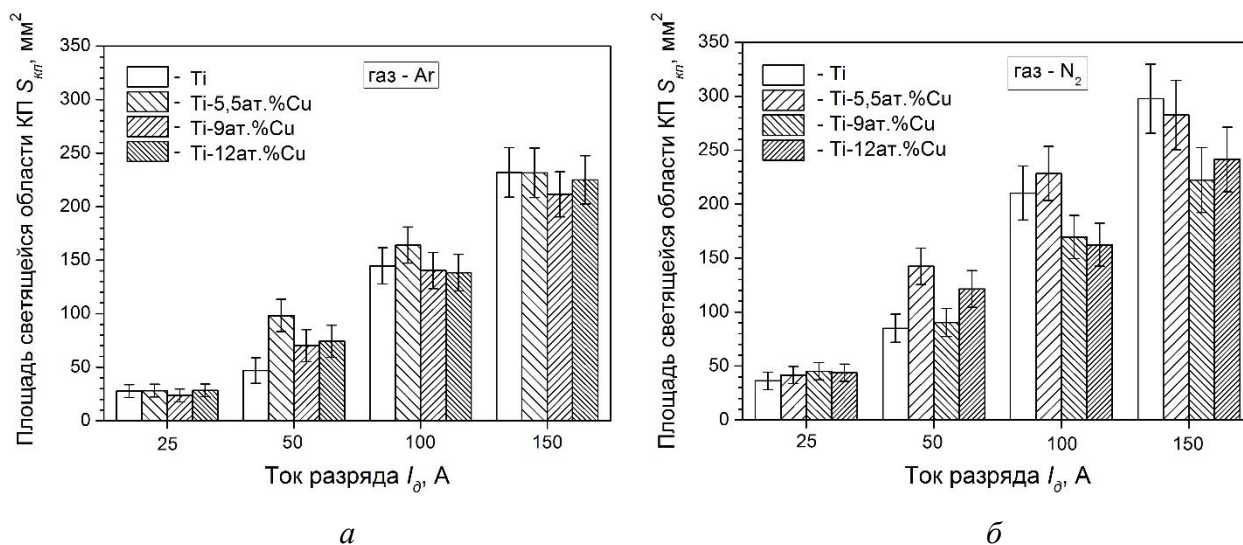


Рисунок 3.9 – Влияние тока дугового разряда и состава катода на площадь светящейся области катодных пятен: а – в среде аргона и б – азота ($t_{\text{эксп}} = 10$ мс)

Площадь светящейся области увеличивается с ростом тока ($I_d = 25\text{--}150$ А) от 28 до 232 mm^2 в аргоне и от 36 до 298 mm^2 – в азоте. При сопоставлении этих значений с количеством КП при фиксированном токе дугового разряда (см. рисунки 3.2, 3.4), видно, что на каждое КП при $I_d = 150$ А тока дугового разряда приходится 31,7 и 31,3 mm^2 площади светящейся области. Это косвенно доказывает, что средняя скорость перемещения каждого КП при увеличении тока разряда сохраняется. Увеличение площади светящейся области при переходе с аргона на азот и фиксированном токе дугового разряда также свидетельствует об увеличении скорости перемещения КП по поверхности катода в среде реактивного газа.

Параметры КП на композиционных Ti–Cu катодах с концентрацией меди $\leq 12\text{ат.}\%$ более близки к параметрам КП на титановом катоде, что подтверждает схожесть эксплуатации этих катодов при получении нитридных покрытий методом вакуумно-дугового осаждения и является весьма важным для разработки технологических процессов [257–258].

3.1.2. Эрозионные особенности композиционных катодов системы Ti–Cu при генерации плазмы для вакуумно-дугового осаждения покрытий

При использовании катодов сложного состава и структуры всегда стоит вопрос о равномерности испарения материала катода дугой на рабочей поверхности. Для используемых

спеченных порошковых катодов системы Ti–Cu с низкой концентрацией меди исследованы структура материала катода после воздействия дуги и эродированная поверхность катода.

На рисунке 3.10 дана характерная структура катодов системы Ti–Cu с концентрацией меди ≤ 12 ат. % [258]. Образцы для исследования отрезали непосредственно вблизи зоны оплавления, на расстоянии 2–3 мм, после испарения катода вакуумной дугой не менее 1 ч при токе $I_0 = 50$ А.

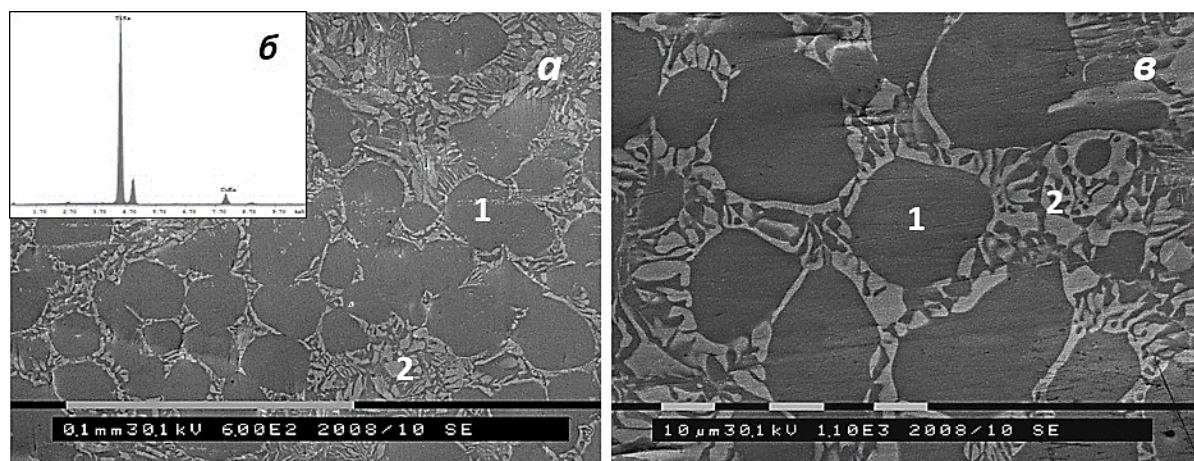


Рисунок 3.10 – Характерные РЭМ-изображения структуры катодов системы Ti–Cu после воздействия дугового разряда (а, в), энергодисперсионный микроанализ образца Ti–12ат.%Cu катода (б), цифрами отмечены характерные структурные области

Результаты исследования элементного и фазового состава катодов системы Ti–Cu показали, что материал катода можно разделить на две зоны: 1 – гранулоподобные области, которые занимают около 62, 50 и 38 % от общей площади для Ti–5,5ат.%Cu, Ti–9ат.%Cu и Ti–12ат.%Cu катодов, соответственно, по элементному составу в них преобладает титан, концентрация меди находится в пределах 0,5 – 1,5 %; по фазовому составу они соответствуют α -Ti или твердому раствору меди в чистом титане α -Ti(Cu); 2 – занимает остальную площадь и соответствует по элементному составу титану и меди, а по фазовому составу – эвтектидной смеси интерметаллида Ti_2Cu и α -Ti(Cu). Результаты элементного анализа, проведенного с помощью энергодисперсионного микроанализа (EDX-анализ) по площади, показали, что после воздействия дугового разряда в поверхностном слое материала катода количественное соотношение элементов почти не изменяется. Количество меди соответствует 4,88; 8,87; 10,97 ат.% для композиционных Ti–5,5ат.%Cu, Ti–9ат.%Cu и Ti–12ат.%Cu катодов.

Элементное картирование (EDX-анализ) непосредственно эродированной поверхности катодов показало, что медь распределена по поверхности равномерно и ее концентрация соответствует исходной. Характерное изображение кратеров, оставляемых КП вакуумной дуги на композиционных Ti–Cu катодах, приведено на рисунке 3.11. При элементном анализе

отдельно взятого кратера (рисунок 3.11, б) выявлено количественное соответствие элементного состава исходному катоду.

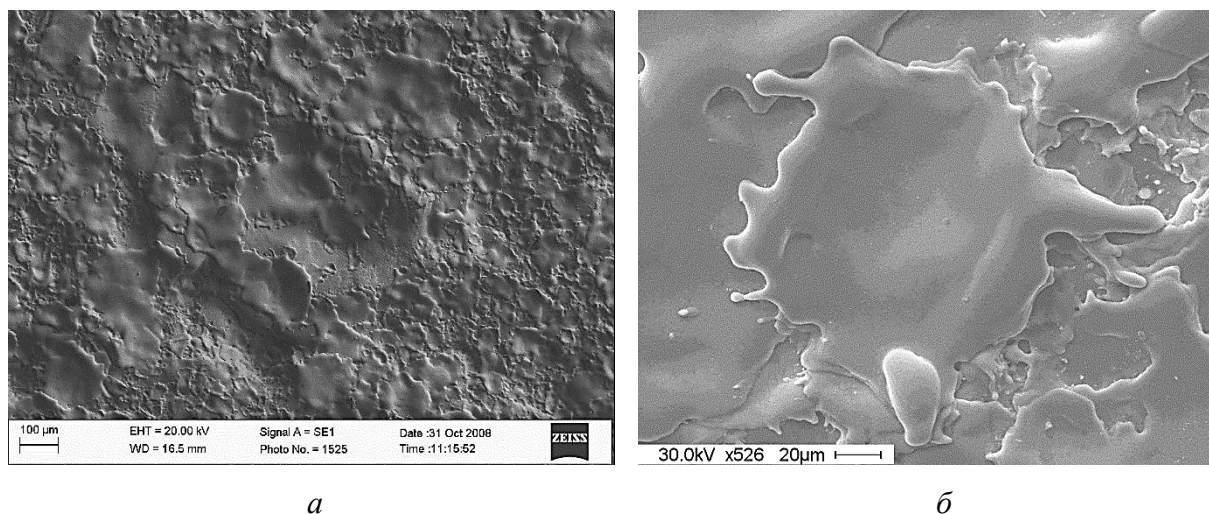


Рисунок 3.11 – Характерные РЭМ-изображения поверхности Ti–12ат.%Cu (а) и Ti–5,5ат.%Cu (б) катодов после горения дугового разряда в течение 60 мин в азоте, $p_{N_2} = 0,3$ Па, $I_d = 50$ А

Из распределения кратеров по размерам (рисунок 3.12) видно, что диаметр кратеров, оставляемых КП на поверхности испаряемого катода, находится в диапазоне от 50 до 300 мкм, средний диаметр кратеров соответствует $d_{cp} \approx 100$ мкм [249, 258].

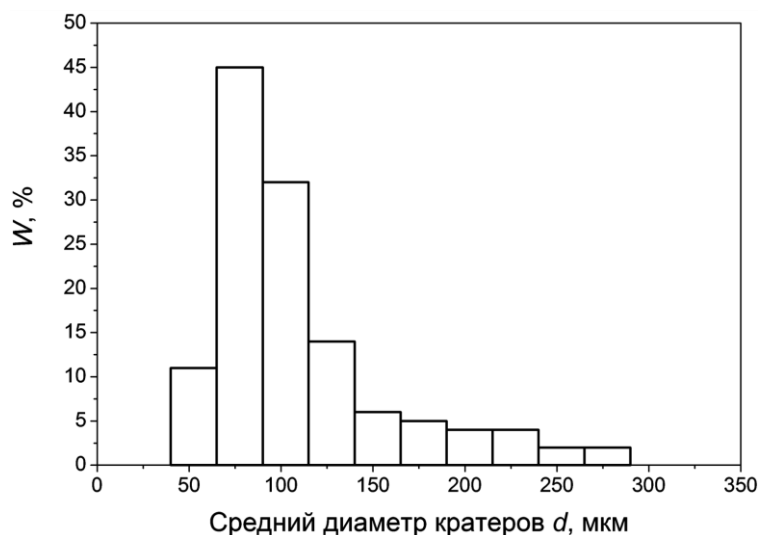


Рисунок 3.12 – Распределение кратеров по размерам для Ti–12ат.%Cu катода после горения дугового разряда в течение 60 мин в азоте, $p_{N_2} = 0,3$ Па, $I_d = 50$ А

В работе [259] описано наличие одиночных и объединенных кратеров на массивном титановом катоде с диаметром в десятки микрометров; в [61] наблюдались кратеры от КП

вакуумной дуги с размерами до 1 мм на массивных титановых катодах с аналогичными размерами. Наши результаты измерения диаметров кратеров соответствуют указанным в работах [61, 259]. Более точное сравнение затруднено, так как в литературе отсутствует полное описание условий эксперимента (ток разряда, время горения дуги, величина индукции магнитного поля, конфигурация магнитного поля, толщина катода, интегральная температура катода и др.).

Установлено, что размеры структурных составляющих материала Ti-12ат.%Cu катода находятся в диапазоне 6–40 мкм (см. рисунок 3.10). Сопоставление результатов измерений размеров структурных элементов катода и кратеров, оставляемых КП, свидетельствует о равномерном испарении композиционного материала с поверхности катода [249, 257–258]. Все эксперименты с целью исследования элементного и фазового состава материала катода после воздействия дуги, измерению кратеров на эродированной поверхности проводились непосредственно на массивных катодах ($\varnothing$ 80 мм, $h = 45$ мм, см. рисунок 2.8), которые используются в промышленных установках для синтеза нитридтитановых покрытий.

При испарении материала катода катодными пятнами происходит генерация плазменного потока, который из-за высокой степени ионизации можно легко контролировать и использовать для конденсации защитных покрытий. При испарении вакуумной дугой титанового катода в диапазоне токов 50–100 А в районе расположения образцов, используемых в качестве подложек, в центре рабочей камеры на расстоянии 300 мм от поверхности катода (см. рисунок 2.2), металлическая плазма, исследованная зондовым методом, имеет следующие параметры [257, 260–261]: потенциал плазмы $\varphi_{пл} = (3,7–4,8)$ В; температуру электронов $T_e = (0,8–0,9)$ эВ; концентрацию плазмы $n_e = (2,5–4,8) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Параметры металлической плазмы, генерируемой при испарении катодов из технически чистого титана и композиционного Ti-12ат.%Cu материала

Катод	Ток дугового разряда I_d , А	Потенциал плазмы $\varphi_{пл}$, В	Температура электронов T_e , эВ	Концентрация плазмы n_e , 10^{10} см^{-3}
Ti	50	3,8	0,8	2,6
	100	4,8	0,9	4,6
Ti-12ат.%Cu	50	3,7	0,9	2,5
	100	4,7	0,9	4,8

Основные параметры многокомпонентной плазмы, сформированной при испарении композиционного спеченного катода состава Ti-12ат.%Cu, совпадают с параметрами титановой плазмы в пределах погрешности. Это еще раз подтверждает рациональность использования

спеченного Ti–Cu композита в качестве материала катода для генерации многокомпонентной плазмы требуемой концентрации для синтеза нитридных Ti–Cu–N покрытий с высокими свойствами, как замены традиционных покрытий бинарной TiN системы, синтезируемых из титановой плазмы при испарении стандартных катодов из сплава BT1-0.

При выборе материала катода немаловажным критерием является коэффициент электропереноса или коэффициент эрозии (γ), являющийся одной из основных эксплуатационных характеристик катодов. Проведенные измерения коэффициента эрозии для композиционных катодов системы Ti–Cu с низким содержанием меди ($\leq 12\text{ат.}\%$) показали практически его полное совпадения в пределах погрешности с коэффициентом эрозии для титанового катода при токах дугового разряда 50 и 100 А (рисунок 3.13) [258]. Для сравнения на графике даны значения коэффициента эрозии для медного катода.

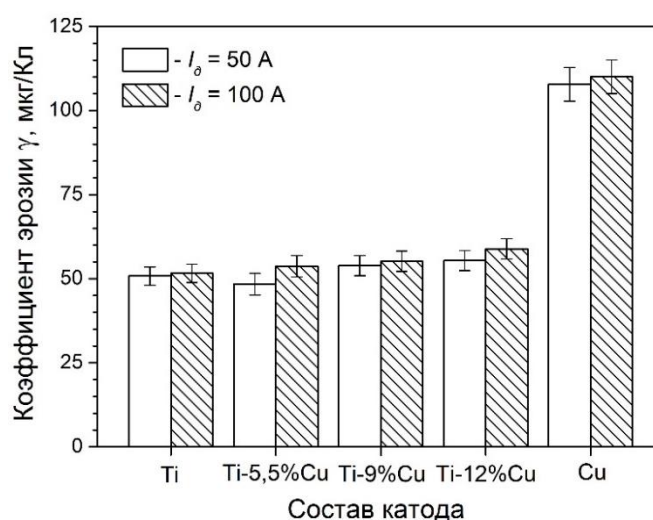


Рисунок 3.13 – Значения коэффициента эрозии в зависимости от материала катода и тока дугового разряда ($t = 60$ мин, $p_{N_2} = 0,3$ Па)

Наряду с явными преимуществами вакуумно-дугового метода осаждения покрытий (высокая степень ионизации плазменного потока, высокая производительность, широкий диапазон параметров) основным его недостатком или особенностью остается наличие в плазменном потоке макрочастиц, которые представляют собой капли расплавленного металла, образовавшиеся в результате взрыва микронеровностей на поверхности катода при необходимости передачи тока до 10^3 А. Вопрос о пагубном влиянии капель в объеме покрытий до сих пор остается открытым, так как для разных областей применения есть свои критерии. Для оптоэлектроники и микроэлектроники наличие капельной фракции недопустимо; для инструментальной, авто-, авиапромышленности и др. их наличие не так критично, а в некоторых случаях, например, для получения развитой пористой структуры (фильтры, основы для костных

имплантатов и др.), наоборот, необходимо. Явным становится необходимость оценки доли капельной фракции в плазменном потоке при испарении исследуемого катода в разных режимах горения дугового разряда.

С целью выявления особенностей капельной фракции плазменного потока, генерируемого при испарении композиционных катодов системы Ti–Cu по сравнению с капельной фракцией с титанового катода (BT1-0), нами исследованы образцы с напыленными покрытиями.

Характерные изображения поверхности образцов с покрытиями, сформированными при испарении Ti и Ti–12ат. %Cu катодов для режимов с вращением оснастки со скоростью 5 об/мин и без вращения [257–258], приведены на рисунке 3.14.

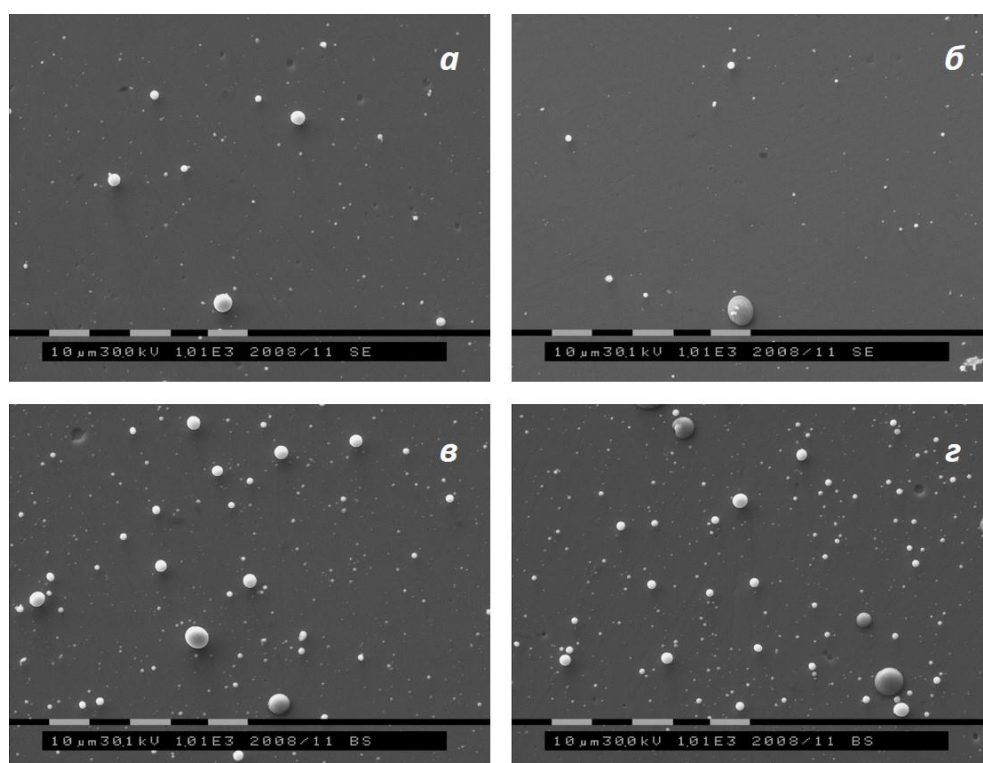


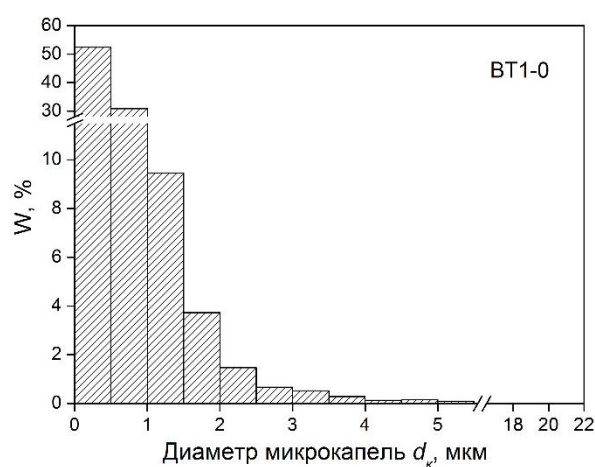
Рисунок 3.14 – Типичные РЭМ-изображения TiN (а, в) и Ti–Cu–N (б, г) покрытий, осажденных на стальную подложку в режиме с вращением (а, б) и без вращения (в, г) оснастки. Режим: $I_0 = 50$ А, $t = 15$ мин, $p_{N_2} = 0,37$ Па, $U_{см} = U_{пл} = -10$ В, расстояние от катода до оснастки 300 мм, скорость вращения оснастки 5 об/мин

При оценке капельной фракции, образующейся при испарении композиционных катодов системы Ti–Cu вакуумной дугой, выявлены следующие особенности по сравнению со случаем использования катода из технически чистого титана (таблица 3.3, рисунок 3.15). При увеличении $\times 1000$ поверхностная плотность капель (количество капель на единицу площади) в случае Ti–Cu катода меньше в 1,6 и 1,1 раза для режима с вращением и без вращения оснастки, соответственно, по сравнению со случаем испарения титанового катода. Но при этом концентрация капель

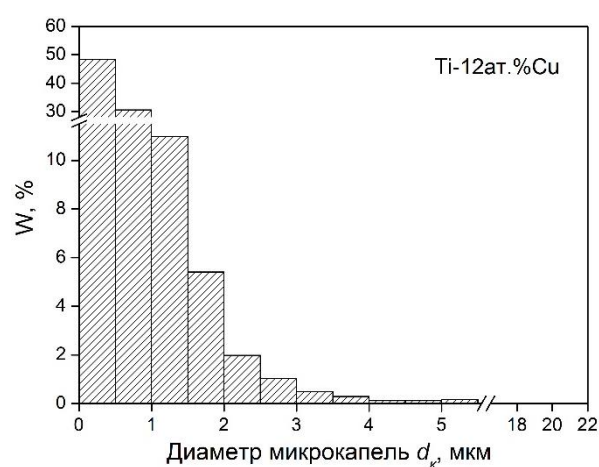
(процентное содержание капель на поверхности напыленных тестовых образцов) для композиционного катода больше в 1,4 раза, чем для титанового катода в режиме без вращения оснастки. Для режима с вращением оснастки значения концентраций капель для этих катодов одинаковы.

Таблица 3.3 – Параметры капель TiN и Ti–Cu–N покрытий. Режим осаждения: $I_d = 50$ А, $t = 15$ мин, $p_{N_2} = 0,37$ Па, $U_{см} = U_{пл} = -10$ В, расстояние от катода до оснастки 300 мм

Покрытие	Режим	Поверхностная плотность капель $n_{кп}$, 10^6 см^{-2}	Концентрация капель $C_{кп}$, %	Средний диаметр капель d_{av} , мкм	Максимальный диаметр капель d_{max} , мкм
TiN	С вращением оснастки	1,58	0,57	0,56	17,7
Ti–Cu–N		0,97	0,54	0,63	20,7
TiN	Без вращения оснастки	2,57	2,02	0,67	16,7
Ti–Cu–N		2,38	2,85	0,72	20,1



а



б

Рисунок 3.15 – Распределение капель по размерам для TiN (а) и Ti–Cu–N (б) покрытий, нанесенных на стальную подложку в режиме без вращения оснастки, расчет по снимкам, снятым при увеличении $\times 1000$. Режим осаждения: $I_d = 50$ А, $t = 15$ мин, $p_{N_2} = 0,37$ Па, $U_{см} = U_n = -10$ В, расстояние от катода до оснастки 300 мм

Распределение капель по размерам имеет экспоненциально убывающий вид (см. рисунок 3.15). Минимальный размер капель, обнаруженных при увеличении $\times 1000$, составляет 64 нм. При этом при испарении композиционных катодов средний диаметр наблюдаемых капель

при различных режимах осаждения и съёмки незначительно превышает средний диаметр капель для титанового катода, но не более, чем на 13 %. Это увеличение для среднего диаметра капель связано вероятно с тем, что на образцах с осажденными покрытиями при испарении композиционного катода максимальный диаметр капель, зафиксированных при РЭМ-съёмке, превышает максимальный диаметр титановых капель на ≤ 20 %.

С использованием композиционных катодов на подложках из ВК-8 были сформированы тестовые нитридные покрытия системы Ti–Cu–N для оценки скорости роста покрытий при разных токах дугового разряда (рисунок 3.16) [258, 262–263]. Скорость роста для TiN и Ti–Cu–N покрытий совпадает в пределах погрешности измерения для тока дугового разряда 50 и 100 А и составляет в среднем 1,5 и 3 мкм/ч в случае, когда напыляемые подложки находятся на расстоянии 300 мм от испаряемого катода.

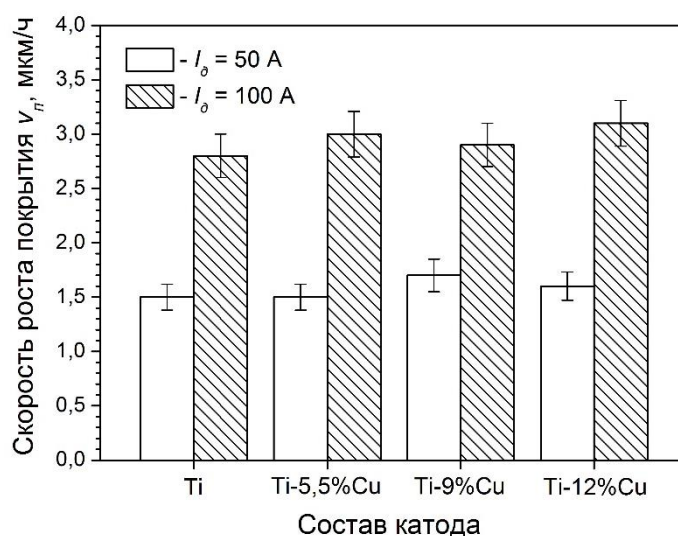


Рисунок 3.16 – Значения скорости роста покрытий в зависимости от материала катода и тока дугового разряда ($t = 60$ мин, $p_{N_2} = 0,3$ Па)

3.2. Параметры плазмы, генерируемой независимой и совместной работой источников газовой и металлической плазмы

Для формирования высококачественных твердых и сверхтвердых нитридных защитных покрытий необходимо решить несколько задач.

Во-первых, на этапе нагрева подложки, очистки ее поверхностного слоя от загрязнений и адсорбированных газов, необходимо обеспечить такие условия ионно-плазменной обработки, чтобы произошло стравливание верхнего слоя толщиной не более десятков нанометров и не изменилась конфигурация напыляемых деталей, а также данная обработка не вносила значительных изменений в структурно-фазовый и элементный состав основы и не ухудшала ее

исходные функциональные свойства [264]. Традиционным КИБ-методом (конденсация с ионной бомбардировкой), основанным на использовании самостоятельного вакуумного дугового разряда с КП, на этапе очистки поверхности и нагрева подложек используются продукты эрозии материала катода (в дальнейшем применяемого для формирования покрытия), ускоренные при приложении отрицательного потенциала (1– 5 кВ) к подложке. Здесь наряду с очисткой поверхности и ее нагревом происходит формирование диффузного слоя за счет проникновения атомов элементов испаряемого катода на глубину ~ 1 мкм [48]. Однако наряду с явными преимуществами, такими как высокая адгезия синтезируемого покрытия с подложкой, бомбардировка высокоэнергетическими металлическими ионами может привести к образованию сжимающих напряжений в формируемом слое, что в свою очередь приводит к росту покрытий с нестабильной структурой и свойствами, а также к нежелательному изменению свойств материала подложки.

Во-вторых, при синтезе нитридных покрытий необходимо обеспечить эффективное нитридообразование на поверхности подложки и растущего покрытия. Здесь основными критериями являются энергия поступающих к подложке частиц, температура конденсации и отношение плотностей потоков атомов реактивного газа и металла. В-третьих, необходимо уменьшить долю капельной фракции в плазменном потоке в районе подложки.

Все три обозначенные задачи можно решить или приблизиться к решению, используя газоразрядную плазму несамостоятельного дугового разряда, генерируемую плазменным источником «ПИНК» с комбинированным накалимым и полым катодом [20–21]. Эффективную очистку, нагрев и активацию поверхности подложек перед напылением можно производить в плазме, генерируемой плазменным источником «ПИНК», за счет бомбардировки низкоэнергетичными ионами инертного газа. Благодаря ионно-плазменному стравливанию поверхностного слоя требуемой толщины и контролируемому нагреву подложки [257, 265], она очищается от диэлектрических пленок и адсорбированных газов, на поверхности формируется развитый рельеф, вследствие чего растущее покрытие обладает хорошей адгезией к подложке, но при этом в поверхностном слое не накапливаются высокие сжимающиеся напряжения, и свойства слоя не претерпевают существенных изменений. Использование плазменного ассистирования в ходе осаждения покрытий приводит к значительному уменьшению количества капель, осаждаемых на подложку во время роста покрытия [226], за счет отклонения дозаряженных в плазме газового дугового разряда микрокапель от находящегося под отрицательным потенциалом образца [227, 266].

Детально влияние работы плазменного источника «ПИНК» на структурно-фазовый и элементный состав, а также свойства формируемых конденсатов рассмотрено в подразделе 3.3 данной диссертации. Для выявления эффективности процесса нитридообразования на

поверхности подложек при вакуумно-дуговом осаждении твердых и сверхтвердых нитридных покрытий и влияния плазменного ассистирования на свойства синтезируемых покрытий первоначально необходимо определение характеристик плазменных потоков, генерируемых независимой работой источников газовой и металлической плазмы, и измерение ее параметров, а также выявление параметров смешанной газометаллической плазмы, формируемой при одновременной работе генератора плазмы «ПИНК» и электродугового испарителя.

С этой целью проводились зондовые измерения параметров газовой плазмы при независимой работе плазменного источника «ПИНК» с комбинированным накалимым и полым катодом, металлической плазмы при независимой работе электродугового испарителя, смешанной газометаллической плазмы при одновременном использовании обоих плазмогенераторов [261]. Зонд располагался в центре вакуумной камеры непосредственно на пересечении осей плазменных источников на расстоянии 420 мм от выходной апертуры источника газовой плазмы «ПИНК» и на расстоянии 300 мм от выходной апертуры электродугового испарителя. Для каждого выбранного режима снималась зондовая характеристика, по которой графическим методом определялись плавающий потенциал и потенциал плазмы. Температура электронов определялась из зондовой характеристики в полулогарифмическом масштабе по методике, описанной в подразделе 2.4. Концентрация плазмы рассчитывалась по электронной ветви зондовой вольт-амперной характеристики и уточнялась из расчетов ионного тока на зонд [267]. Давление рабочего газа (аргон, азот) составляло $p \approx 0,3$ Па при всех выбранных режимах. Изменяемым параметром был ток дугового разряда «ПИНК» ($I_p = 10\text{--}90$ А).

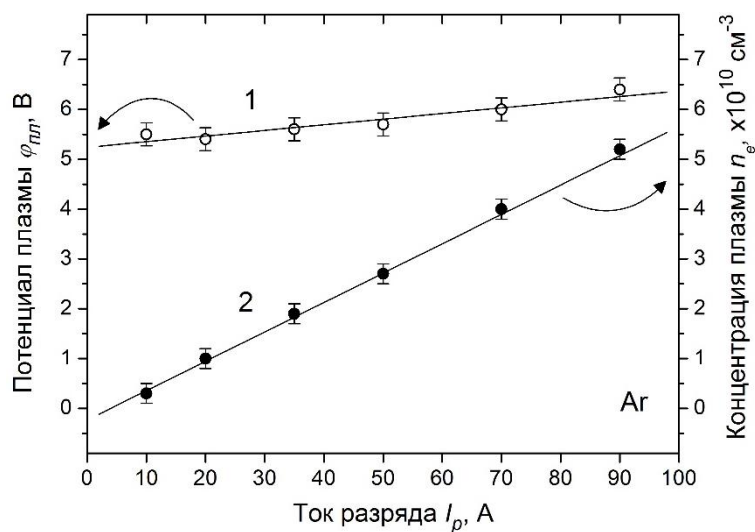


Рисунок 3.17 – Зависимость потенциала газовой плазмы $\phi_{пл}$ (1) и ее концентрации n_e (2) от тока разряда «ПИНК» I_p (газ – аргон, $p_{Ar} = 0,3$ Па)

На рисунке 3.17 приведены зависимости параметров аргоновой плазмы (потенциал и концентрация плазмы), которую обычно используют для предварительной очистки, нагрева и активации поверхности путем ионно-плазменного травления, от тока дугового разряда [257, 265]. При увеличении тока накала, и, соответственно, тока эмиссии электронов с термокатода, происходит рост тока дугового разряда «ПИНК» и изменение напряжения горения, что приводит к увеличению концентрации газовой плазмы.

Установлено, что с ростом тока разряда от 10 до 90 А концентрация аргоновой плазмы растет линейно от $0,3$ до $5,2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$, и это приводит к увеличению плотности ионного тока на подложку (рисунок 3.18) [265, 268].

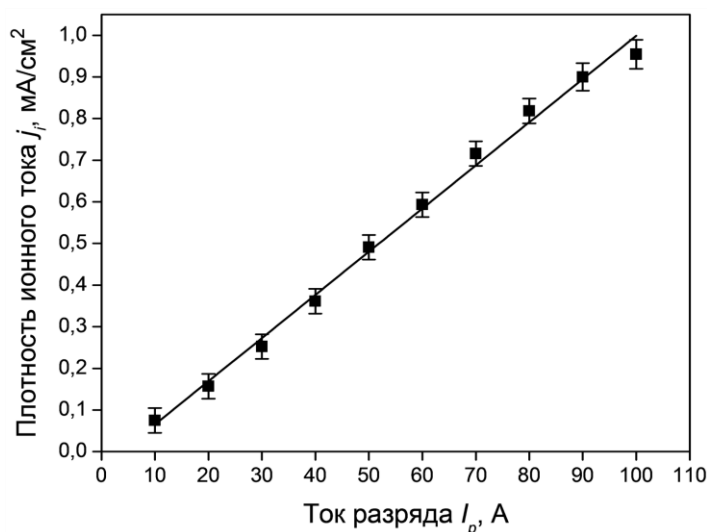


Рисунок 3.18 – Зависимость плотности ионного тока на подложку от тока дугового разряда источника газовой плазмы «ПИНК» (газ – аргон, $p_{Ar} = 0,3 \text{ Па}$, $U_{см} = -300 \text{ В}$)

Плотность ионного тока на подложку в выбранном диапазоне токов разряда при отрицательном потенциале подложки 300 В возрастает практически линейно с 0,08 до 0,9 mA/cm². В таких условиях потенциал плазмы имеет положительный знак относительно анода и увеличивается с 5,4 до 6,4 В. Температура электронов во всем диапазоне токов изменяется незначительно, и ее среднее значение составляет 1,4 эВ.

Результаты измерения параметров азотной плазмы, генерируемой независимой работой источника газовой плазмы «ПИНК», которую обычно используют для азотирования протяженного поверхностного слоя сталей и сплавов, приведены на рисунке 3.19 [265, 268]. Как и в случае аргоновой плазмы, среднее значение температуры электронов азотной плазмы, генерируемой дуговым разрядом низкого давления, равно 1,4 эВ. Потенциал плазмы растет линейно с увеличением тока разряда с 10 до 90 А, но в пределах от 3,3 до 4,2 В. Увеличение тока

разряда «ПИНК» ($I_p = 10\text{--}90\text{ А}$) при постоянном давлении рабочего газа приводит к увеличению концентрации плазмы в диапазоне $(0,2\text{--}2,0) \cdot 10^{10}\text{ см}^{-3}$.

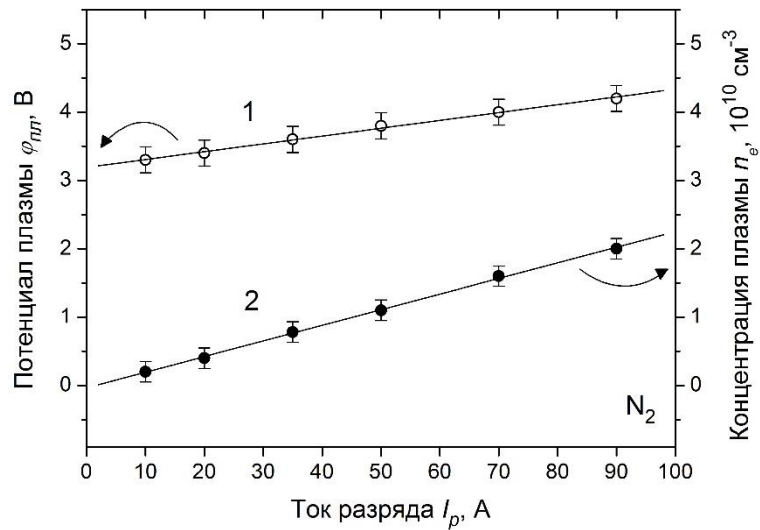


Рисунок 3.19 – Зависимость потенциала газовой плазмы $\phi_{пл}$ (1) и ее концентрации n_e (2) от тока разряда «ПИНК» I_p (газ – азот, $p_{N_2} = 0,3\text{ Па}$)

В подразделах 2.3 и 3.1 указано, что параметры металлической плазмы измерялись при токах дугового разряда испарителя 50 и 100 А. Значения температуры электронов, потенциал и концентрация плазмы приведены в таблице 3.2 и на рисунках 3.20 и 3.21.

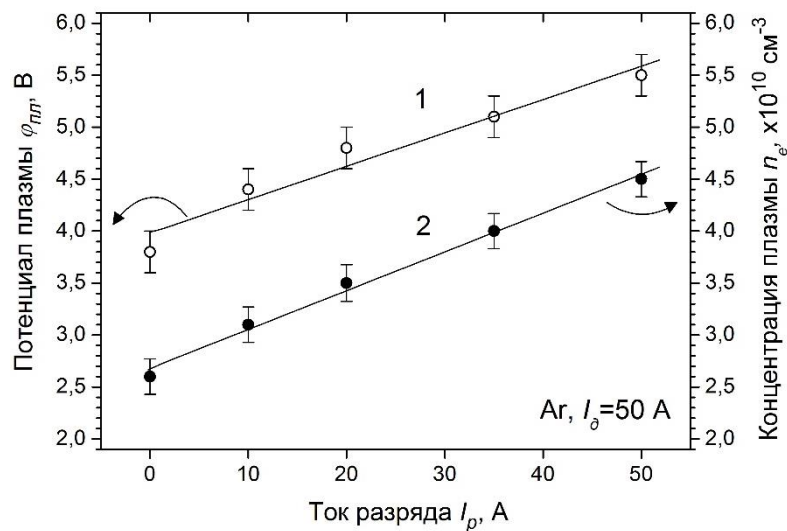


Рисунок 3.20 – Зависимость потенциала газометаллической плазмы $\phi_{пл}$ (1) и ее концентрации n_e (2) от тока разряда «ПИНК» I_p (газ – аргон, $p_{Ar} = 0,3\text{ Па}$, $I_d = 50\text{ А}$)

Металлическая плазма, генерируемая при испарении титанового катода вакуумной дугой ($I_d = 50\text{--}100\text{ А}$) в центре рабочей камеры на расстоянии 300 мм от поверхности катода обладает

температурой электронов $T_e = 0,8\text{--}0,9$ эВ; потенциалом плазмы в пределах $\varphi_{пл} = 3,7\text{--}4,8$ В и концентрацией плазмы $n_e = (2,5\text{--}4,8) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ [257, 269]. При этом с увеличением тока разряда дугового испарителя и концентрации металлической плазмы наблюдается рост плотности ионного тока на подложку (рисунок 3.22). В диапазоне токов дугового испарителя $I_d = 30\text{--}150$ А плотность ионного тока на подложку увеличивается с 0,32 до 1,02 мА/см².

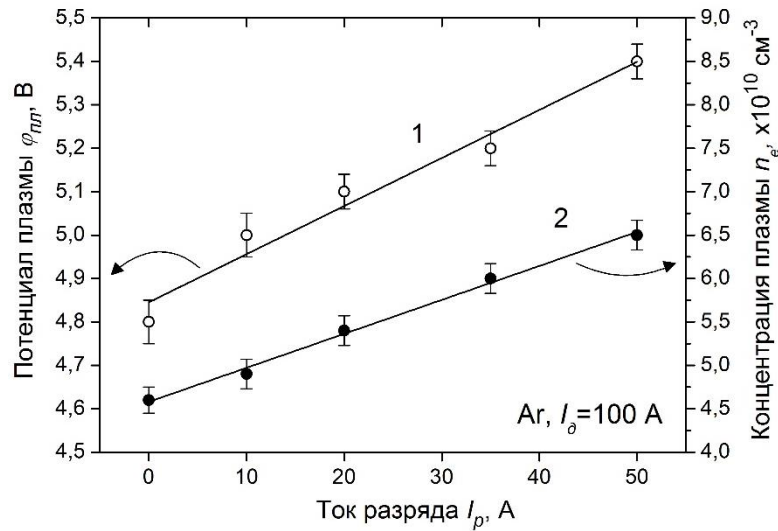


Рисунок 3.21 – Зависимость потенциала газометаллической плазмы $\varphi_{пл}$ (1) и ее концентрации n_e (2) от тока разряда «ПИНК» I_p (газ – аргон, $p_{Ar} = 0,3$ Па, $I_d = 100$ А)

При одновременной работе электродугового испарителя и источника газовой плазмы «ПИНК» в объеме рабочей камеры в области расположения подложек формируется газометаллическая (смешанная) плазма, из которой происходит конденсация покрытия в режиме плазменного ассистирования. Результаты измерения параметров смешанной газометаллической плазмы при разных токах дугового разряда приведены на рисунках 3.20 и 3.21 для рабочего газа аргона [261, 268–270].

Средняя температура электронов газометаллической плазмы составила в среднем 1 эВ при использовании аргона и азота.

Для смешанной газометаллической плазмы в среде инертного газа аргона наблюдаются линейные зависимости потенциала и концентрации плазмы от тока разряда «ПИНК» при токах дугового испарителя 50 и 100 А (см. рисунки 3.20 и 3.21, соответственно).

При токе дугового разряда испарителя $I_d = 50$ А потенциал плазмы возрастает с 4,4 до 5,5 В при увеличении тока дугового разряда «ПИНК» с 10 до 50 А (см. рисунок 3.20) [261, 268–270]. Концентрация газометаллической плазмы при постоянном токе дугового испарителя увеличивается при росте тока разряда «ПИНК» с $3,1 \cdot 10^{10}$ до $4,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Эти значения соответствуют сумме концентраций газовой плазмы при определенном токе разряда «ПИНК» и

металлической плазмы без работы плазменного источника «ПИНК». Аналогичная тенденция наблюдается для тока разряда дугового испарителя $I_d = 100$ А (см. рисунок 3.21). Концентрация газометаллической плазмы увеличивается линейно в пределах $4,9\text{--}6,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ ($I_p = 10\text{--}50$ А), потенциал плазмы растет с 4,8 до 5,4 В.

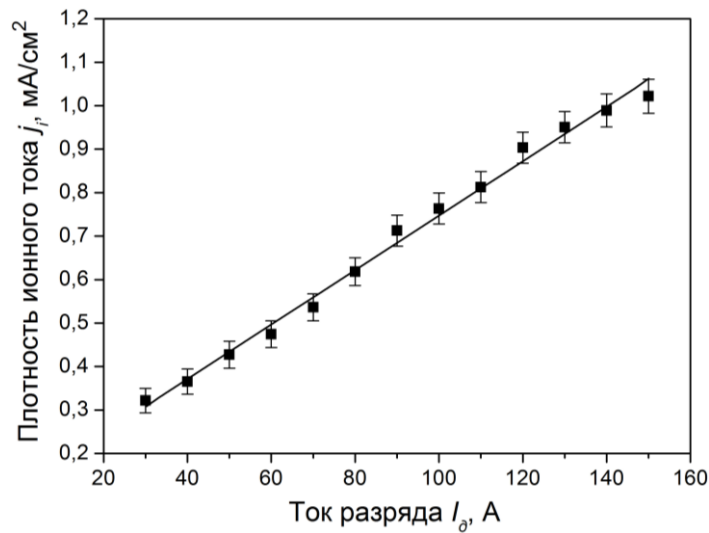


Рисунок 3.22 – Зависимость плотности ионного тока на подложку от тока разряда электродугового испарителя (газ – аргон, $p_{Ar} = 0,3$ Па, $U_{см} = -300$ В)

При генерации газометаллической плазмы, из которой ведется конденсация нитридных покрытий, с использованием реактивного газа азота при $I_d = 50$ А и росте тока разряда «ПИНК» с 10 до 50 А потенциал плазмы увеличивается линейно с 2,3 до 3,0 В (рисунок 3.23) [261, 268–270]. Концентрация смешанной плазмы при постоянном токе дугового испарителя увеличивается при возрастании тока разряда «ПИНК» с $2,5 \cdot 10^{10}$ до $3,4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Эти значения, как и в случае использования инертного аргона, соответствуют сумме концентраций азотной плазмы при определенном токе разряда «ПИНК» и титановой плазмы без работы генератора газовой плазмы «ПИНК».

Для газометаллической плазмы при $I_d = 100$ А (рисунок 3.24) наблюдаются аналогичные зависимости потенциала и концентрации плазмы от тока разряда «ПИНК»: сохраняется соответствие концентрации смешанной плазмы сумме концентраций для азотной и металлической плазмы, сохраняется линейный характер зависимостей. Концентрация плазмы увеличивается в пределах $n_e = (4,0\text{--}4,7) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$, потенциал плазмы в пределах $\varphi_{пл} = 3,2\text{--}3,8$ В [257, 261, 268–270].

Экспериментально установлено, что увеличение тока разряда «ПИНК» при постоянном давлении рабочего газа приводит к возрастанию концентрации плазмы. В случае одновременной работы источника металлической и газовой плазмы рост тока разряда «ПИНК» при постоянном

токе разряда испарителя приводит к аналогичному росту концентрации смешанной плазмы. Этот факт свидетельствует, что изменением тока разряда «ПИНК» (при постоянном давлении) при осаждении покрытий можно легко регулировать плотность тока ионов рабочего газа на подложку, тем самым меняя стехиометрию растущего покрытия [1] без изменения расхода рабочего газа.

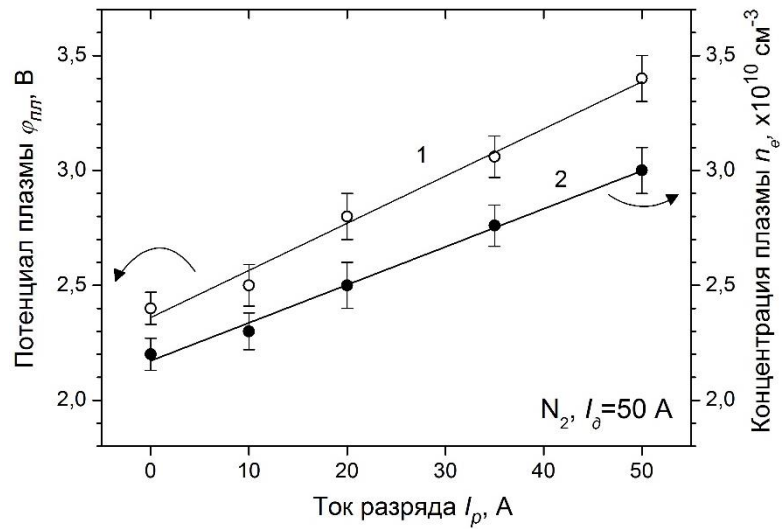


Рисунок 3.23 – Зависимость потенциала газометаллической плазмы $\phi_{пл}$ (1) и ее концентрации n_e (2) от тока разряда «ПИНК» I_p (газ – азот, $p_{N_2} = 0,3$ Па, $I_d = 50$ А)

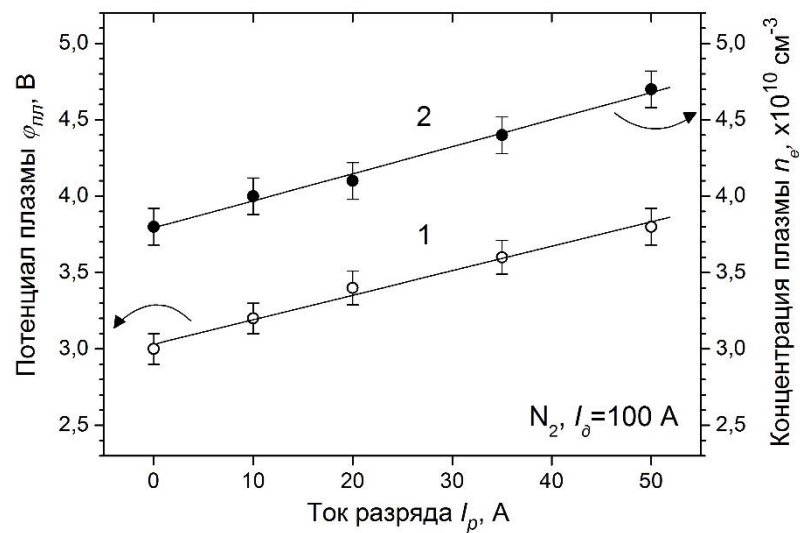


Рисунок 3.24 – Зависимость потенциала газометаллической плазмы $\phi_{пл}$ (1) и ее концентрации n_e (2) от тока разряда «ПИНК» I_p (газ – азот, $p_{N_2} = 0,3$ Па, $I_d = 100$ А)

Описанный метод формирования нитридных защитных покрытий является новым и перспективным, имеет малую инертность и легко поддается полной автоматизации.

3.3. Влияние плазменного ассистирования на процесс вакуумно-дугового осаждения и характеристики нитридных покрытий

Источник газовой плазмы «ПИНК» на основе несамостоятельного дугового разряда с комбинированным накатанным и полым катодом можно успешно использовать для генерации газовой плазмы с концентрацией $n_e \sim 10^9 - 10^{10} \text{ см}^{-3}$, применяемой для ионно-плазменного травления (в случае инертного газа) или для азотирования (в случае реактивного газа азота) поверхностного слоя материала. Одновременное использование источников газовой и металлической плазмы позволяет проводить эффективную генерацию газометаллической плазмы с концентрацией $n_e \sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$ (см. подраздел 3.2) и производить вакуумно-дуговой синтез покрытий в режиме плазменного ассистирования. Изменение газовой компоненты общего ионного тока на подложку приводит к изменению условий формирования покрытий, что может влиять на структурно-фазовый и элементный состав растущего покрытия и его физико-механические свойства. Далее на примере бинарных систем TiN и MoN покрытий и многокомпонентного Ti–Al–N покрытия показано влияние плазменного ассистирования на процесс вакуумно-дугового осаждения и характеристики покрытий.

3.3.1. Покрытия на основе TiN

Для выявления влияния плазменного ассистирования на структуру, фазовый и элементный состав, а также физико-механические характеристики покрытий сформированы тонкие (3–5 мкм) нитридтитановые покрытия на подложках из сплава ВК-8, молибдена марки МЧ и нержавеющей стали 12Х18Н10Т в разных режимах вакуумно-дугового осаждения с плазменным ассистированием. Соотношение плотностей ионного тока газовой и металлической компоненты (j_p/j_d) на подложку при напылении нитридных покрытий меняли путем изменения тока дугового разряда оригинального плазменного источника «ПИНК» в пределах от 0 до 1,6 при постоянных давлении рабочего газа $p_{N_2} = 0,3 \text{ Па}$ и токе дугового разряда электродугового испарителя ($I_d = 100 \text{ А}$). Также получено многослойное Ti/TiN покрытие с толщиной каждого слоя 250 нм и общей толщиной 1,75 мкм, от слоя к слою изменялось значение j_p/j_d , от 0 до 1,2 [261, 268–269, 271].

Характерное изображение фрагмента многослойного Ti/TiN покрытия показано на рисунке 3.25. В зависимости от параметров режима осаждения меняется цвет и другие характеристики покрытия. В диапазоне значений $j_p/j_d = 0-0,6$ цвет нитридтитанового покрытия сохраняется золотым, при дальнейшем увеличении цвет приобретает красноватый оттенок и при $j_p/j_d = 1,6$ становится медно-золотым.

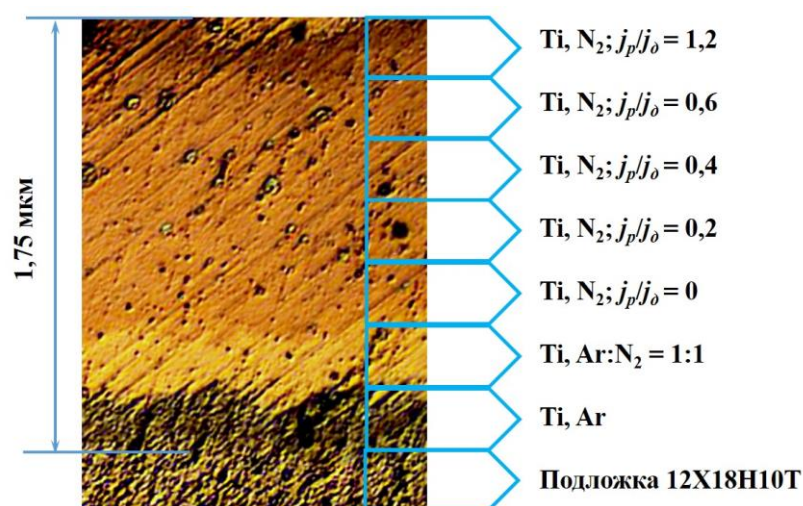


Рисунок 3.25 – Характерное изображение поперечного шлифа многослойного Ti/TiN покрытия, осажденного на стальную подложку вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом (оптическая металлография)

В таблице 3.3 приведены свойства TiN покрытия: цвет, твердость (H), модуль Юнга (E), индекс пластичности (H/E), размер области когерентного рассеяния (ОКР, D), параметр решетки (a), которые исследовали по образцам с монослойными покрытиями, напыленными при различных режимах [261].

Таблица 3.3 – Характеристики TiN покрытия в зависимости от режима вакуумно-дугового плазменно-ассистированного напыления

j_p/j_0	Цвет	H , ГПа	E , ГПа	H/E	D , нм	a , нм
0	Золотой	20	262	0,08	97	0,42459
0,2	Золотой	22	270	0,08	77	0,42290
0,4	Золотой	23	321	0,07	60	0,42367
0,7	Золотой	24	356	0,07	41	0,42909
1,2	Розово-золотой	28	365	0,08	30,5	0,42844
1,6	Медно-золотой	35	403	0,09	17	0,42676

При увеличении газового компонента в ионном потоке на подложку происходит увеличение твердости покрытия от стандартного для нитрида титана значения ($H = 20\text{--}25$ ГПа)

до 35 ГПа при $j_p/j_\partial = 1,6$ [261, 269]. В соответствии с увеличением отношения j_p/j_∂ происходит увеличение значения модуля упругости от 262 до 403 ГПа. При этом индекс пластичности изменяется незначительно в пределах значений 0,07–0,09. Ионная бомбардировка растущего покрытия может приводить к увеличению твердости за счет формирования напряженного состояния в покрытии или за счет уменьшения размера кристаллитов синтезируемого покрытия [7].

Нитридтитановые покрытия состоят из кристаллитов δ -TiN с ГЦК-решеткой (рисунок 3.26) [261–262, 271–273]. При $j_p/j_\partial = 0,7$ кристаллиты растут преимущественно вдоль кристаллографического направления $\langle 111 \rangle$, при $j_p/j_\partial = 1,6$ интенсивность рефлекса (222)TiN увеличивается по отношению к интенсивности рефлекса (111)TiN.

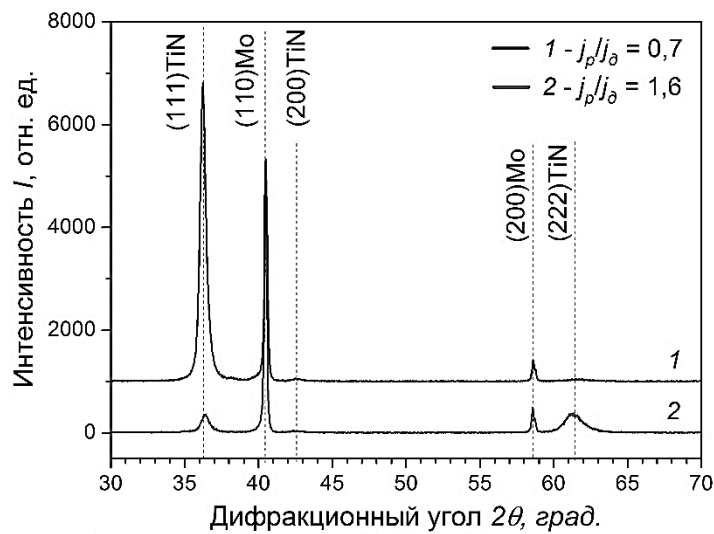


Рисунок 3.26 – Участок рентгенограммы TiN покрытий, осажденных на молибденовые подложки вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием: 1 – $j_p/j_\partial = 0,7$; 2 – $j_p/j_\partial = 1,6$ ($p_{N_2} = 0,3$ Па; $I_\partial = 100$ А)

Из результатов рентгеноструктурного анализа (таблица 3.3, рисунок 3.26) видно, что при увеличении значения j_p/j_∂ происходит уменьшение размера области когерентного рассеяния с 97 до 17 нм. Это свидетельствует об уменьшении размера кристаллитов нитрида титана и росте остаточных напряжений. На рисунке 3.26 заметно уширение рефлексов (кривая 2), что подтверждает предположение об уменьшении размеров кристаллитов покрытия.

Методом Оже-спектроскопии определен элементный состав TiN покрытия (рисунки 3.27, 3.28) [261, 269]. Основными элементами являются титан и азот, но также присутствуют кислород и углерод, сумма их концентраций не превышает 9 ат.%. Атомы кислорода с радиусом $R_O = 66$ пм и углерода с $R_C = 77$ пм могут присутствовать в кристаллической решетке TiN, замещая атомы азота с радиусом $R_N = 70$ пм [274], что приводит к

изменению параметра кристаллической решетки (таблица 3.3). Авторами [275] доказано, что содержание кислорода (вплоть до 7 ат.%) и углерода (вплоть до 4,7 ат.%) в покрытиях на основе TiN не приводит к деградации нитридных покрытий. Присутствие кислорода в покрытии может свидетельствовать о формировании тонкого оксидного слоя на поверхности покрытия, что было определено в [276] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS-метод). В синтезированных нами покрытиях методом рентгеноструктурного анализа присутствия оксидных или карбидных фаз не наблюдалось (см. рисунок 3.26). Отсюда следует, что оксидный слой имеет маленькую толщину и занимает незначительную объемную долю от исследуемого объема образца покрытия.

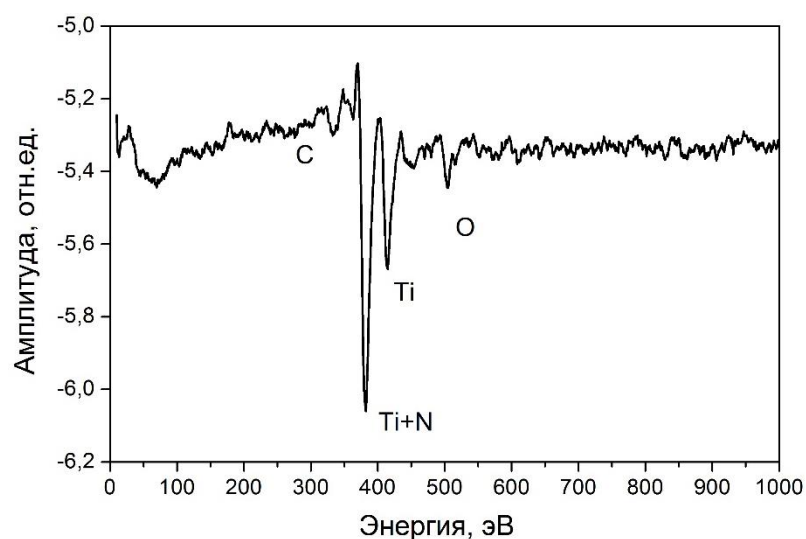


Рисунок 3.27 – Характерный энергетический Оже-спектр TiN покрытия

При увеличении тока дугового разряда плазменного источника «ПИНК» (0–100 А) при постоянных давлении азота ($p_{N_2} = 0,3$ Па) и токе разряда электродугового испарителя ($I_d = 100$ А) наблюдается рост концентрации газометаллической плазмы $n_e = (3,8–6,0) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ и увеличение $j_p/j_d = 0–1,2$. Методом Оже-спектроскопии было показано, что концентрация азота в покрытии в этом случае увеличивается [261, 269]. Причем в диапазоне $j_p/j_d = 0–0,3$ в пределах погрешности сохраняется стехиометрия TiN_x покрытия ($x = 0,6–1,2$). Параметр x характеризует отношение концентрации азота к титану. При дальнейшем увеличении j_p/j_d концентрация азота растет вплоть до 60 ат.% при $j_p/j_d = 1,2$ (рисунок 3.28). В [48, 147] также показано, что в вакуумно-дуговых TiN покрытиях концентрация азота может изменяться с 37,5 до 52 ат.%. Данные измерения в пределах погрешности метода соответствуют полученным нами результатам. При высоких значениях j_p/j_d избыточный азот может находиться в виде атомов, внедренных в кристаллическую решетку нитрида титана, что обусловлено неравновесными условиями роста покрытия в режиме с ионной

бомбардировкой на относительно холодной подложке (300–400 °С). Параметр x при этом может достигать значения 1,67 [95].

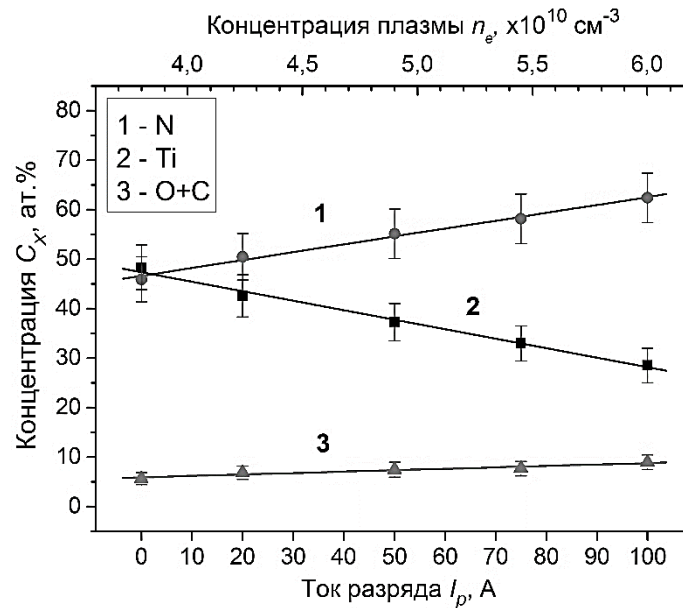


Рисунок 3.28 – Зависимость концентрации элементов в TiN покрытии от тока разряда «ПИНК» и концентрации газометаллической плазмы (газ – азот, $p_{N_2} = 0,3$ Па, $I_d = 100$ А)

При напылении TiN покрытий в режиме с плазменным ассистированием параметр x изменяется от 0,9 до 2,1 при изменении j_p/j_d от 0 до 1,2 (см. рисунок 3.28). Необходимо отметить, что также наблюдается увеличение параметра решетки нитридтитанового покрытия (таблица 3.3). Это может быть связано с дополнительно внедренными атомами азота, а также частичным замещением азота атомами остаточного газа (кислород, углерод).

Похожие явления наблюдаются для многокомпонентных нитридных Ti–Al–N покрытий [269–270]. При увеличении тока дугового разряда плазменного источника «ПИНК» ($I_p = 25$ –100 А) при постоянных давлении ($p_{N_2} = 0,3$ Па) и токе разряда электродугового испарителя ($I_d = 50$ А), и росте концентрации газометаллической плазмы $n_e = (2,5$ – $4,2) \cdot 10^{10}$ см $^{-3}$ и $j_p/j_d = 0,6$ –2,8 было показано, что концентрация азота в Ti–Al–N покрытии увеличивается с 42 до 50 ат. % (рисунок 3.29), при этом цвет покрытий переходит от светло-фиолетового к темно-фиолетовому.

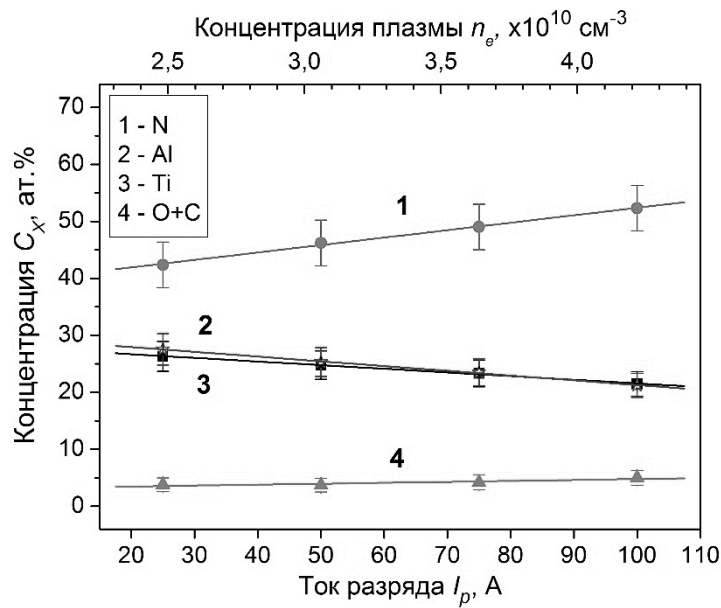


Рисунок 3.29 – Зависимость концентрации элементов в Ti–Al–N покрытии от тока разряда «ПИНК» и концентрации газометаллической плазмы (газ – азот, $p_{N_2} = 0,3$ Па, $I_0 = 50$ А)

Основываясь на полученные результаты, можно заключить, что при осаждении нитридных покрытий в режиме с плазменным ассистированием можно получать стехиометрический нитрид титана TiN_x ($x = 0,6–1,2$) с твердостью 22–23 ГПа и TiN_x ($x > 1,2$) с повышенной твердостью до 35 ГПа. Варьируя соотношением плотностей тока газовых и металлических ионов ($j_p/j_0 = 0–1,2$), можно контролировать концентрацию азота в TiN_x покрытии ($x = 0,9–2,1$), размер кристаллитов, физико-механические свойства (твердость, модуль Юнга, индекс пластичности), добываясь нужных, заранее заданных эксплуатационных свойств модифицированной поверхности материалов и изделий.

3.3.2. MoN покрытие

Для синтеза нитрида молибдена, обладающего высокой износостойкостью [1], необходимо присутствие атомарного азота у поверхности подложек [48] при относительно низком давлении ($\leq 0,1$ Па), для чего нужно создать неравновесные условия его формирования и обеспечить диссоциацию молекул азота. MoN покрытие можно получить при возбуждении и ионизации напускаемого азота в высоковольтном разряде; легированием испаряемого молибдена активными металлами, которые способствуют диссоциации молекул азота; использованием газовых смесей с азотом, содержащих газы, которые образуют в дуговом разряде непрочные химические соединения с азотом; применением магнитных полей, увеличивающих длину пробега электронов в разряде и таким образом повышающих вероятность диссоциации и ионизации молекул азота [1, 48]. Далее показаны результаты синтеза нитрида молибдена

методом вакуумно-дугового плазменно-ассистированного осаждения без применения дополнительных легирующих добавок.

Все сформированные MoN покрытия при разных значениях $j_p/j_\partial = 0-1$ были характерного для нитрида молибдена серого цвета, не имели видимых дефектов (отслоений, трещин и др.), их толщина составила ≈ 3 мкм. Типичный растровый электронно-микроскопический снимок MoN покрытия приведен на рисунке 3.30. Доля капельной фракции в объеме всех напыленных MoN покрытий незначительна даже при токе разряда 150 А ввиду тугоплавкости используемого в качестве катода технически чистого молибдена марки МЧ ($\geq 99,96$ %Мо, температура плавления $T_m = 2623$ °С).

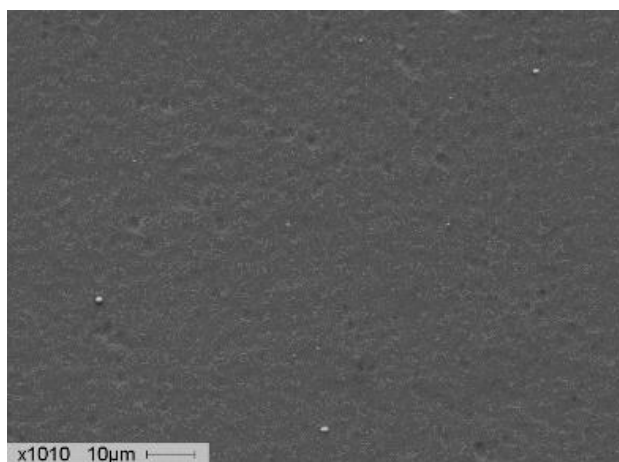


Рисунок 3.30 – Характерное РЭМ-изображение поверхности MoN покрытия, осажденного на подложку из ВК-8 при соотношении $j_p/j_\partial = 0$

Таблица 3.4 – Свойства MoN покрытий в зависимости от отношения плотностей ионных токов газовой и металлической компоненты плазмы j_p/j_∂ (H – твердость, E – модуль Юнга, H/E – индекс пластичности)

j_p/j_∂	$H_{0,05}$, ГПа	E , ГПа	H/E
0	27,5	486,2	0,06
0,5	43,5	605,7	0,07
1	44,7	579,2	0,08

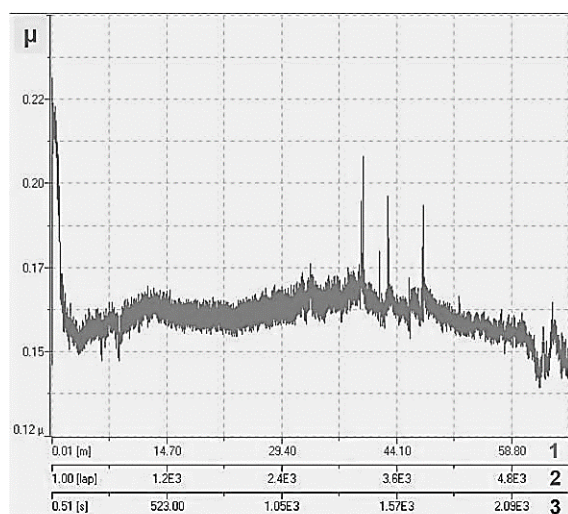
Результаты измерения твердости (таблица 3.4) методом наноиндентации при нагрузке 50 мН показывают, что при переходе на режим осаждения с плазменным ассистированием твердость покрытия увеличивается в 1,5 раза и продолжает расти при увеличении значения j_p/j_∂ ,

покрытия при этом становятся сверхтвёрдыми (≥ 40 ГПа). При $j_p/j_\partial = 1$ твердость MoN покрытия составляет 44,7 ГПа. Модуль Юнга находится в диапазоне 486–606 ГПа. Индекс пластичности покрытий изменяется незначительно в пределах 0,06–0,07.

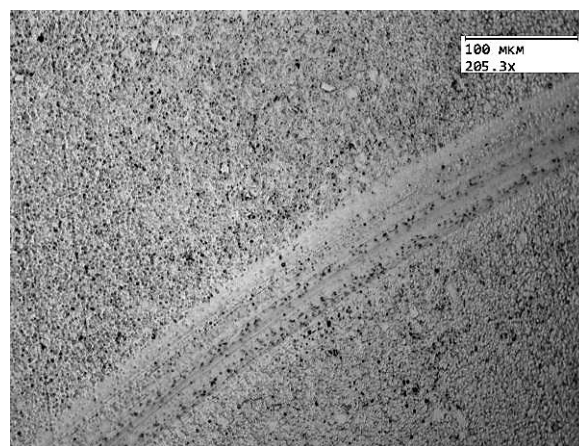
Трибологические исследования (таблица 3.5, рисунок 3.31) показали, что полученные покрытия относятся к классу износостойких. Они обладают низким коэффициентом трения ($\mu < 0,2$) и низким параметром износа ($V < 500$ мкм³/Н·м).

Таблица 3.5 – Трибологические свойства MoN покрытий в зависимости от отношения плотностей ионных токов газовой и металлической компоненты плазмы j_p/j_∂ (μ – коэффициент трения, S – площадь поперечного сечения канавки износа, V – параметр износа)

j_p/j_∂	μ	S , мкм ²	V , мкм ³ /Н·м
0	0,18	12,4	412,5
0,5	0,19	5,0	167,3
1	0,16	3,6	120,6



а



б

Рисунок 3.31 – Характерная зависимость коэффициента трения от пройденного шариком пути (1 – расстояние; 2 – количество циклов; 3 – время) в триботесте (а) и изображение трека износа (б), полученное методом оптической микроскопии

При увеличении значения j_p/j_∂ параметр износа покрытия уменьшается и при $j_p/j_\partial = 1$ составляет 120,6 мкм³/Н·м. На рисунке 3.31 приведены характерные результаты трибологических измерений. Площадь поперечного сечения канавки износа находится в диапазоне 3,6–12,4 мкм²

(таблица 3.6), что на порядок меньше значений для традиционных нитридных покрытий типа TiN.

Все синтезированные на твердосплавной подложке MoN покрытия обладают высокой адгезионной прочностью. В скретч-тесте при достижении максимальной нагрузки (30 Н) методом оптической микроскопии не выявлено отслоений и растрескивания покрытий (рисунок 3.32), что является свидетельством высокой адгезии нанесенного покрытия к подложке и удовлетворяет критерию адгезионной прочности (≥ 20 Н) для бинарных нитридных покрытий типа TiN [277].



Рисунок 3.32 – Характерное изображение трека, оставленного индентером в скретч-тесте при нагрузке ≈ 30 Н. Оптическая микроскопия

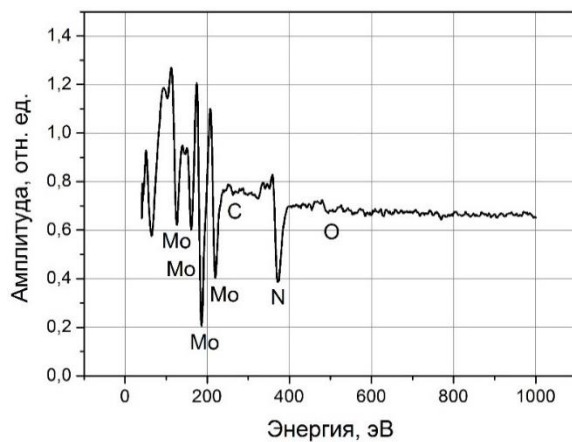


Рисунок 3.33 – Характерный энергетический Оже-спектр для MoN покрытия

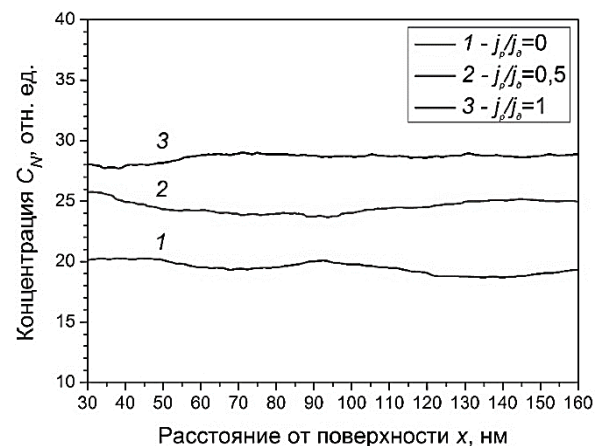


Рисунок 3.34 – Концентрация азота в MoN покрытиях в зависимости от значения j_p/j_0

Для более детального выявления влияния плазменного ассистирования на характеристики MoN покрытий проведено исследование элементного состава методом Оже-спектроскопии. В

элементный состав MoN покрытий входит молибден, азот, кислород и углерод. Характерные энергетические спектры для MoN покрытий приведены на рисунке 3.33.

При увеличении соотношения плотностей ионного тока газовой и металлической компоненты плазмы концентрация азота в MoN покрытиях увеличивается (таблица 3.6, рисунок 3.34), что приводит к снижению концентрации непрореагировавшего с азотом молибдена и относительному уменьшению нежелательных примесей.

Таблица 3.6 – Концентрация элементов в MoN покрытиях в зависимости от значения j_p/j_d

j_p/j_d	C_x , ат.%			
	Mo	C	N	O
0	73,3	2,9	19,4	4,4
0,5	65,7	2,5	24,9	6,9
1	65,9	2,0	28,8	3,3

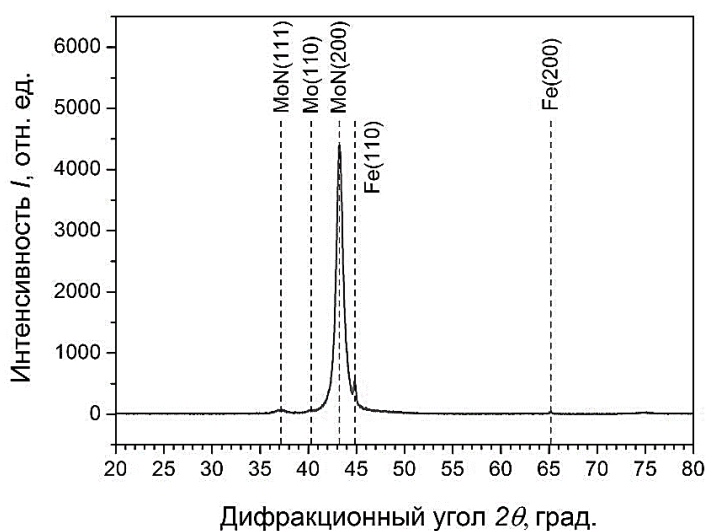


Рисунок 3.35 – Рентгенограмма MoN покрытия, осажденного на стальную подложку вакуумно-дуговым методом без плазменного ассистирования

Характерная рентгенограмма MoN покрытий приведена на рисунке 3.35. Для MoN покрытия, осажденного без использования источника газовой плазмы «ПИНК» характерна текстура, кристаллиты растут преимущественно вдоль кристаллографического направления $\langle 200 \rangle$. Методом рентгеноструктурного анализа замечено, что при увеличении значения j_p/j_d размер областей когерентного рассеяния (ОКР), по которому можно судить о размере кристаллитов покрытия и внутренних напряжениях, уменьшается с 66 нм при $j_p/j_d = 0$ до 21 нм

при $j_p/j_0 = 1$. Величина деформации кристаллической решетки $\Delta d/d$ при переходе от одного режима синтеза покрытий к другому практически не изменяется.

На основе приведенных результатов можно отметить следующее. Все MoN покрытия, нанесенные методом вакуумно-дугового осаждения, как в режиме без, так и с плазменным ассистированием, обладают высокой твердостью (> 27 ГПа) и износостойкостью ($V < 500$ мкм³/Н·м). В режиме плазменного ассистирования при росте тока разряда «ПИНК» концентрация ионов азота в объеме и плотность ионного тока на подложку увеличиваются, что приводит к более интенсивной ионной бомбардировке поверхности растущего покрытия, изменению энерговклада, температуры подложки и скорости роста покрытия. На характеристиках MoN покрытий это отражается следующим образом. Существенно возрастает их твердость (до 44,7 ГПа), износостойкость (в 3,4 раза). Концентрация азота в покрытии увеличивается, объемная доля фазы кристаллического молибдена становится ниже, уменьшается размер кристаллитов. На примере покрытия системы MoN показано, что, варьируя параметрами несамостоятельного дугового разряда с комбинированным накаливаемым и полым катодом, можно изменять стехиометрию покрытий, обеспечивая наличие требуемых физико-механических и трибологических характеристик, а также элементного и структурно-фазового состава.

Выводы

1. Результаты экспериментов подтвердили перспективность и рациональность использования композиционных спеченных материалов системы Ti–Cu с относительно низким содержанием меди (≤ 12 ат.%) в качестве катодов для вакуумно-дугового осаждения многокомпонентных нитридных покрытий системы Ti–Cu–N. Во-первых, показана принципиальная возможность генерации плазмы самостоятельного дугового разряда с интегрально-холодным катодом с концентрацией $n_e \sim 10^{10}$ см⁻³ в диапазоне тока 50–100 А при равномерном испарении композиционных спеченных Ti–Cu катодов с концентрацией меди (≤ 12 ат.%) катодными пятнами без локальных привязок и перегрева. Во-вторых, такие характеристики, как средний ток на катодное пятно 17,2–21,5 А, средняя скорость одиночного катодного пятна 2,2–4,1 м/с, коэффициент эрозии 48–55 мкг/Кл, скорость роста покрытий 1–10 мкм/ч, доля капельной фракции в плазменном потоке ~ 1 % близки по значениям для композиционных катодов системы Ti–Cu с содержанием меди ≤ 12 ат.% и для катода из технически чистого титана ВТ1-0, применяемого для синтеза традиционных нитридтитановых покрытий.

2. Продемонстрировано, что одновременное функционирование самостоятельного дугового разряда с интегрально-холодным катодом и несамостоятельного дугового разряда с комбинированным накаливаемым и полым катодом позволяет генерировать газометаллическую

плазму плотностью $\sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$, температурой электронов $\approx 1 \text{ эВ}$ при давлении газа (аргона, азота) $\sim 0,1 \text{ Па}$ и рабочих значениях токах электродугового испарителя $50\text{--}100 \text{ А}$ в вакуумных объемах $\geq 0,1 \text{ м}^3$ для эффективного синтеза покрытий вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом. Концентрация газометаллической плазмы при фиксированных значениях тока дуговых разрядов соответствует сумме концентраций газоразрядной плазмы и металлической плазмы. Возрастание тока дугового разряда источника газовой плазмы «ПИНК» ведет к линейному увеличению потенциала и концентрации газометаллической плазмы при фиксированном токе дугового разряда электродугового испарителя и постоянном давлении рабочего газа (аргона, азота).

3. Экспериментально доказано влияние плазменного ассистирования на характеристики нитридных покрытий, осажденных вакуумно-дуговым методом при одновременной работе плазменного источника «ПИНК» с комбинированным накалимым и полым катодом и электродугового испарителя. Для исследованных TiN, Ti–Al–N и MoN покрытий характерно, что их элементный состав, структурное состояние и физико-механические характеристики можно контролировать изменением доли ионов азота из газометаллической плазмы на подложку. При увеличении соотношения плотностей ионного тока газовой и металлической компоненты плазмы наблюдается рост концентрации азота в формируемых покрытиях, становится возможным уменьшение размеров кристаллитов, увеличение их твердости и износостойкости, улучшение эксплуатационных свойств материалов и изделий с такими покрытиями.

Результаты исследований, изложенные в настоящей главе, были опубликованы в работах [247–249, 257–258, 260–263, 265, 268–273].

ГЛАВА 4. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ИЗНОСОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

4.1. Синтез сверхтвердых Ti–Cu–N покрытий вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием и его особенности

Напыление нитридных покрытий ионно-плазменными методами проводят в несколько этапов, основными являются: 1) очистка, нагрев (200–500 °С) и активация подложек; 2) осаждение тонкого (100–200 нм) металлического подслоя; 3) формирование основного нитридного покрытия (1–5 мкм); 4) охлаждение напыленных образцов до температуры ≤ 100 °С в вакуумной камере [262].

В используемом нами вакуумно-дуговом плазменно-ассистированном методе осаждения покрытий, основанном на применении несамостоятельного дугового разряда с комбинированным накаливаемым и полым катодом (источник газовой плазмы «ПИНК») и самостоятельного дугового разряда с КП (электродуговой испаритель с интегрально-холодным катодом), первый этап проводился в газоразрядной плазме инертного газа, генерируемой плазменным источником «ПИНК», при приложении отрицательного потенциала (до 1 кВ) к металлическим подложкам [257, 265].

Второй и третий этапы проводили в режиме плазменного ассистирования, т.е. конденсация покрытий велась из газометаллической плазмы, генерируемой при одновременной работе источника газовой плазмы (генератор газовой плазмы «ПИНК») и источника металлической плазмы (электродугового испарителя) [272–273]. На четвертом этапе образцы охлаждались при предельном давлении $p \sim 10^{-3}$ Па для исключения преждевременного разрушения и отслоения покрытий, нанесенных на образцы при относительно высоких значениях температуры (200–500 °С), вследствие окисления при переносе в воздушную среду с нормальными условиями ($T \approx 20$ °С, $p = 10^5$ Па).

4.1.1. Ионно-плазменная обработка подложек перед напылением

Ионно-плазменная обработка поверхности образцов из нержавеющей стали 12Х18Н10Т и твердого сплава ВК-8, широко применяемых для изготовления различных промышленных деталей и изделий, проводилась в газовой плазме на основе несамостоятельного дугового разряда в качестве подготовительного этапа перед синтезом защитных покрытий или как самостоятельный этап финишной обработки поверхности материалов и изделий. Благодаря ионно-плазменному травлению тонкого поверхностного слоя образцов ионами инертного газа, происходит очистка поверхностного слоя от оксидных пленок и адсорбированного газа,

нагрев образца ($T \sim 100^\circ\text{C}$), а также активация поверхности за счет формирования определенного рельефа и внесения ионной бомбардировкой дефектов в тонкий приповерхностный слой материала [264].

Процесс протекания ионно-плазменного травления зависит от материала образца и, в первую очередь, от его структурно-фазового и элементного состава. Твердый сплав ВК-8 (92%WC-8%Co) получают методами порошковой металлургии в виде пластин [278]. Его основными компонентами являются зерна карбида вольфрама (WC), которые соединены сравнительно мягкой и менее тугоплавкой связующей кобальтовой фазой (Co). Карбиды придают сплаву высокую твердость и теплостойкость, кобальт – прочность на изгиб. Средний размер зерен карбидов вольфрама составляет 1–5 мкм [278], толщина прослоек кобальта находится в пределах 1–2 мкм. Объемная доля кобальтовой связки в используемом нами сплаве ВК-8 составляет 8 %. Твердые сплавы имеют высокую твердость 12–16 ГПа (твердость зерен карбида вольфрама – до 21 ГПа) и теплостойкость до 1000 °C.

Нержавеющая сталь 12X18H10T ($\leq 0,12 \text{ C}$; 17–19,0 Cr; $\leq 2,0 \text{ Mn}$; 9–11,0 Ni; $\leq 0,035 \text{ P}$; $\leq 0,020 \text{ S}$; $\leq 0,8 \text{ Si}$; 0,8 Ti; остальное – Fe) является поликристаллическим агрегатом [279], состоящим из кристаллитов (зерен) неравноосной формы, размеры которых изменяются от 1,0 до 86,4 мкм, средний их размер равен 19,6 мкм. Зерна содержат микродвойники и дислокационную субструктуру, а в объеме и вдоль их границ располагаются частицы карбидной фазы (M_{23}C_6), размеры которых изменяются от 30 до 430 нм (средний размер – 167 нм). Исходная твердость исследуемой стали составила 3,1 ГПа.

Очистка и травление образцов проводились в среде аргоновой плазмы при давлении 0,3 Па. Образцы крепились на вращающейся оснастке в центре рабочей камеры. Подложки до ионно-плазменной обработки были механически отполированы до шероховатости $R_a = 0,07$ мкм и промыты в ультразвуковой ванне с помощью бензина и спирта. Для измерения скорости травления на поверхности образца перед ионно-плазменной обработкой крепилась стеклянная маска, предотвращающая распыление находящейся под ней поверхности. Скорость травления материала рассчитывалась исходя из высоты образовавшейся ступеньки и времени ионно-плазменной обработки.

Все образцы подвергались предварительному ионно-плазменному травлению в течение 20 мин при токе разряда $I_d = 20 \text{ A}$ и отрицательном импульсном (коэффициент заполнения импульса $\gamma = 50 \%$) напряжении смещения $U_{см} = 200 \text{ В}$ с целью очистки их поверхности от адсорбированных газов и загрязнений. Такая предварительная обработка обеспечила относительно одинаковое состояние поверхности всей серии образцов на начало основного эксперимента, и в тоже время не приводила к изменению измеряемых характеристик (твердость, скорость травления, шероховатость). Затем образцы подвергались ионно-плазменному

травлению по основному режиму, где изменяемыми параметрами были величина напряжения смещения $U_{см} = -(200–1000)$ В или ток дугового разряда плазменного источника «ПИНК» $I_p = 10–90$ А. Длительность ионно-плазменной обработки для всех образцов составила 60 мин.

Параметры аргоновой плазмы несамостоятельного дугового разряда с накалившимся катодом приведены в подразделе 3.2. Параметры режимов обработки изменялись в следующих пределах: плотность плазмы $n_e = (0,3–5,2) \cdot 10^{10}$ см⁻³; потенциал плазмы $\varphi_{пл} = 5,4–6,4$ В; температура электронов $T_e \approx 1,4$ эВ. Плотность ионного тока на подложку составила $j_p = 1–2$ мА/см² в диапазоне тока дугового разряда «ПИНК» $I_p = 10–90$ А при отрицательном потенциале подложки $\varphi_n = 600$ В.

На рисунке 4.1 приведены характерные изображения поверхности твердого сплава ВК-8 после ионно-плазменного травления (а) и стального образца в районе образовавшейся ступеньки (б) [257, 265]. После ионно-плазменного травления проявляется структура материала – выделяются кристаллиты материала за счет вытравливания границ зерен (сталь 12Х18Н10Т) или связки (WC-8 %Co).

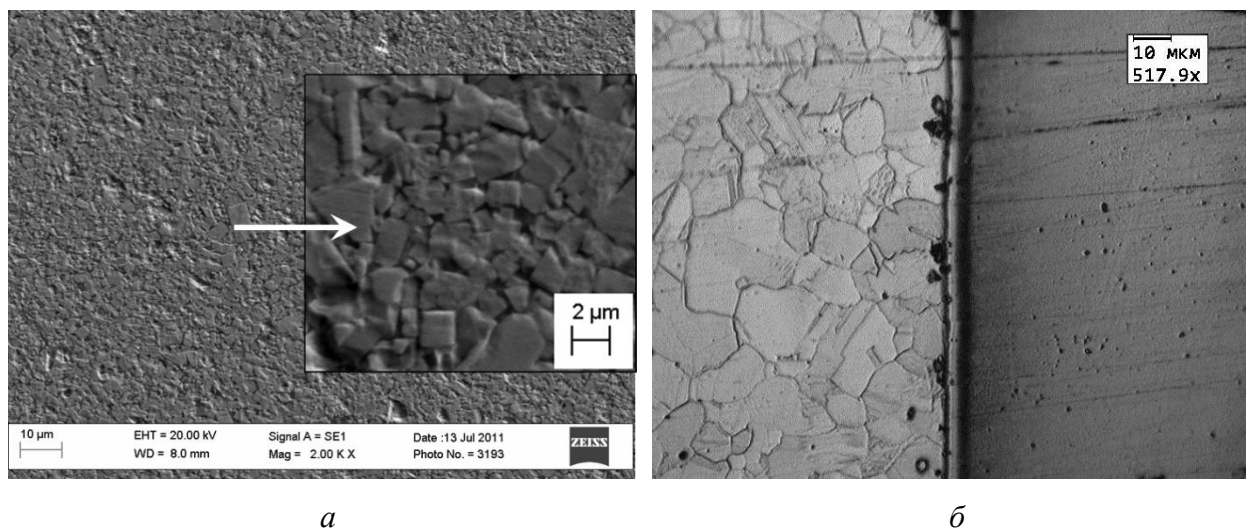


Рисунок 4.1 – Характерное РЭМ-изображение поверхности сплава ВК-8 (а) и изображение поверхности стали 12Х18Н10Т в области ступеньки, полученное на оптическом микроскопе (б), после обработки в плазме дугового разряда; газ – Ar, $p = 0,3$ Па, $I_p = 20$ А, $U_{см} = -1000$ В

Ионно-плазменная обработка образцов в плазме несамостоятельного дугового разряда при постоянном напряжении смещения $U_{см} = -600$ В, увеличении тока дугового разряда $I_p = 20–90$ А, концентрации плазмы и плотности ионного тока на подложку привела к незначительному изменению шероховатости поверхности стальной подложки [257, 265]. Скорость травления при увеличении плотности ионного тока с 1,5 до 2 мА/см² изменяется от 0,26 до 0,38 мкм/ч (таблица 4.1). Твердость поверхности стальных образцов после ионно-плазменной обработки не отличается от исходной в пределах погрешности измерения и равна $3,1 \pm 0,15$ ГПа.

Таблица 4.1 – Характеристики поверхности образцов из стали 12X18H10T и сплава ВК-8 после ионно-плазменного травления в зависимости от параметров режима обработки (I_p – ток разряда «ПИНК», j_p – плотность ионного тока, n_e – концентрация плазмы, T – температура подложки, v_{mp} – скорость травления, R_a – среднее арифметическое отклонение профиля шероховатости): $p_{Ar} = 0,3$ Па; $U_{cm} = -600$ В

I_p , А	j_p , мА/см ²	$n_e \cdot 10^{10}$ см ⁻³	T , °С	Ст. 12X18H10T		Сплав ВК-8	
				v_{mp} , мкм/ч	R_a , мкм	v_{mp} , мкм/ч	R_a , мкм
20	1,5	1,0	140	0,26	0,15	0,41	0,22
50	1,8	2,7	214	0,36	0,12	0,45	0,34
90	2,0	5,2	315	0,38	0,16	0,89	0,62

Для подложки из твердого сплава шероховатость поверхности увеличивается пропорционально току разряда. В этом случае наблюдается селективность травления, т.е. происходит унос кобальтовой связки и «оголение» зерен карбида вольфрама (рисунок 4.1, а). Скорость травления при росте тока разряда от 20 до 50 А слабо изменяется и остается равной $\approx 0,4$ мкм/ч. При возрастании тока разряда «ПИНК» до 90 А происходит увеличение скорости травления в ≈ 2 раза. Такое увеличение объясняется достаточной при этих параметрах плотностью ионного тока и энергией ионов для травления карбида вольфрама. Твердость поверхностного слоя сплава ВК-8, измеренная методом наноиндентации при нагрузке 50 мН, увеличивается с 16,7 (исходная поверхность) до 22,4 ГПа (после ионно-плазменного травления при $I_p = 90$ А), что соответствует твердости карбида вольфрама. При увеличении нагрузки на индентор до 2 Н, что соответствует глубине проникновения индентора до 2 мкм, твердость обработанной поверхности равна исходному значению твердости сплава ВК-8.

Таблица 4.2 – Характеристики поверхности образцов из стали 12X18H10T и твердого сплава ВК- 8 после ионно-плазменного травления в зависимости от параметров режима обработки ($p_{Ar} = 0,3$ Па, $I_p = 20$ А)

U_{cm} , В	j_p , мА/см ²	T , °С	Ст. 12X18H10T		Сплав ВК-8	
			v_{mp} , мкм/ч	R_a , мкм	v_{mp} , мкм/ч	R_a , мкм
200	0,5	55	0,13	0,13	0,14	0,14
400	1,0	75	0,14	0,13	0,23	0,22
600	1,5	140	0,26	0,15	0,41	0,22
1000	2,5	232	0,64	0,14	0,58	0,34

В таблице 4.2 приведены свойства поверхностного слоя обработанных образцов при изменении потенциала подложки при постоянном давлении аргона $p_{Ar} = 0,3$ Па и постоянном токе разряда «ПИНК» ($I_p = 20$ А) [257, 265]. Шероховатость стальных образцов практически не изменяется при увеличении потенциала подложки. Скорость травления увеличивается при росте отрицательного напряжения смещения и достигает максимального значения 0,64 мкм/ч при $U_{см} = -1000$ В.

Для твердосплавных образцов наблюдается похожая тенденция с увеличением напряжения смещения, как для значений скорости травления, так и для значений твердости: скорость травления увеличивается до 0,58 мкм/ч, твердость становится равной твердости карбида вольфрама [257, 265]. Хотя шероховатость поверхности, в отличие от стальных образцов, у образцов из ВК-8 с ростом потенциала подложки увеличивается (см. таблицу 4.2) вплоть до 0,34 мкм при $U_{см} = -1000$ В. Возрастание тока дугового разряда и отрицательного напряжения смещения приводит к увеличению температуры подложек (см. таблицы 4.1, 4.2), что также влияет на скорость травления материала при значениях температуры $T > 330$ °С [280].

Следовательно, варьируя током разряда плазменного источника «ПИНК» и потенциалом подложки, можно регулировать концентрацию плазмы, плотность ионного тока на подложку, энергию ионов, поступающих на подложку, что позволяет стравливать поверхностные слои материала требуемой толщины и получать необходимые характеристики его поверхности (твердость, шероховатость), на этапе очистки, нагрева и активации перед напылением защитного покрытия. Полученные данные скорости стравливания нержавеющей стали и твердого сплава в аргоновой плазме несамостоятельного дугового разряда в зависимости от параметров плазмы можно также использовать для оптимизации процесса травления подложек в качестве независимого финишного процесса ионно-плазменной обработки.

4.1.2. Напыление Ti–Cu–N покрытий из газометаллической плазмы дуговых разрядов

Вакуумно-дуговое осаждение покрытий проводят как многоэтапный процесс в едином вакуумном цикле (рисунок 4.2) [257, 262, 272]. На первом этапе осуществляется очистка, нагрев и активация поверхности образцов металлосодержащими ионами или ионами рабочего газа. На втором этапе возможно нанесение вспомогательного подслоя для увеличения адгезии основного покрытия с подложкой. На третьем этапе проводят непосредственно синтез основного покрытия. Заключительный этап предполагает охлаждение напыленных образцов.

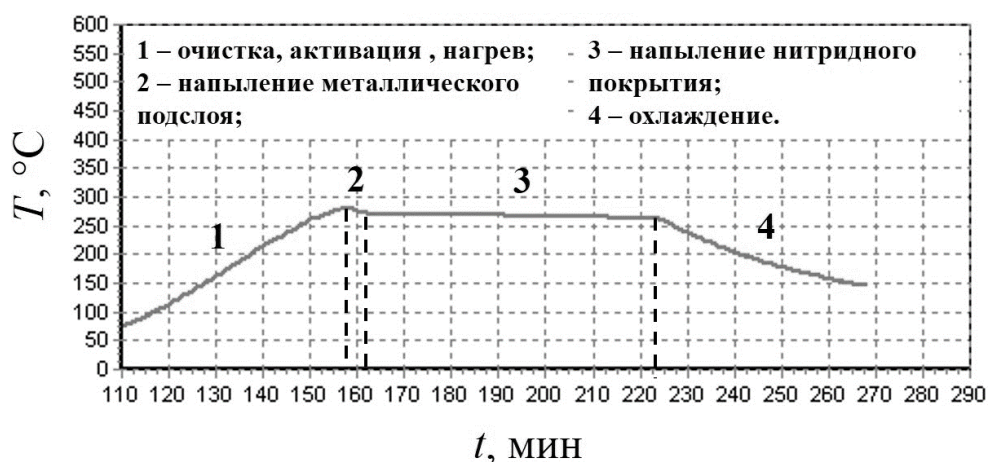


Рисунок 4.2 – Характерная температурно-временная зависимость для ионно-плазменного осаждения Ti–Cu–N покрытий

Для вакуумно-дугового осаждения с плазменным ассистированием на первом этапе (очистка, нагрев и активация поверхности) используется плазма низкого давления на основе несамостоятельного дугового разряда, результаты исследования параметров которой подробно изложены в подразделе 3.2. При генерации газоразрядной плазмы и низких рабочих давлениях (10^{-2} – 10^{-1} Па) средняя длина свободного пробега иона увеличивается и превышает характерный размер слоя пространственного заряда, образующегося у подложки, на которую подается отрицательное напряжение смещения. При варьировании значения отрицательного напряжения смещения ионы, поступающие на поверхность подложки после прохождения слоя пространственного заряда, формирующегося вблизи подложки при низком давлении, ускоряются до энергии, соответствующей значению приложенного потенциала, так как потерями энергии за счет столкновения с другими частицами можно пренебречь. Таким образом с помощью ионов рабочего газа с энергией в интервале ~ 100 – 1000 эВ можно эффективно проводить очистку поверхности травлением тонкого поверхностного слоя (оксидные пленки, адсорбированные газы) образцов. Не изменяя значительно их исходной структуры, можно обеспечить их нагрев и активацию для дальнейших ионно-плазменных процессов (азотирование, напыление покрытий) (см. п. 4.1.1) [257, 265, 268–269].

Синтез покрытий вакуумно-дуговым методом на втором и третьем этапах осуществляется в режиме плазменного ассистирования при относительно низком давлении ($\sim 0,1$ Па) [257, 268–269]. При этом формируется беспористое покрытие (без внедрения атомов газа), а непрерывная бомбардировка растущего покрытия низкоэнергетическими ионами рабочего газа позволяет удалять с поверхности адсорбированный остаточный газ и измельчать размер кристаллитов растущего покрытия [48, 264]. В процессе осаждения проявляется совокупность параметров напыления (состав и давление газа, состав катода, ток разряда дугового испарителя, соотношение

плотности ионного тока газовой и металлической компоненты плазмы, потенциал подложки и др.), обеспечивающая формирование покрытия состава, близкого к стехиометрическому.

Экспериментальные работы по формированию плотной низкотемпературной газометаллической плазмы, генерируемой при вакуумно-дуговом испарении катодов сложного состава, и последующем синтезе многокомпонентных нанокристаллических сверхтвердых покрытий проводились на примере системы Ti–Cu–N и отличались следующими особенностями:

1) этап очистки, нагрева и активации поверхности подложек осуществляли в плазме несамостоятельного газового разряда с накаливаемым катодом при работе оригинального плазменного источника «ПИНК» [21];

2) в качестве материала испаряемых катодов использовались спеченные композиты системы Ti–Cu с относительно низкой концентрацией меди ≤ 12 ат. % [22];

3) осаждение Ti–Cu–N покрытий велось в режиме плазменного ассистирования из газометаллической плазмы, т.е. при одновременной работе электродугового испарителя и плазменного источника «ПИНК» с комбинированным накаливаемым и полым катодом [257, 268, 269].

В качестве подложек для комплексных исследований покрытий использовались: нержавеющая сталь 12X18H10T, твердый сплав ВК-8, бериллиевая фольга, молибден марки МЧ.

Этап очистки, нагрева и активации образцов, подробно описанный в п. 4.1.1, в зависимости от материала подложки, проводили таким образом, чтобы за время ионно-плазменной обработки в плазме несамостоятельного дугового разряда с их поверхности удалялись оксидные пленки и адсорбированные газы за счет ионно-плазменного травления и нагрева поверхности [257, 265, 269]. Этот этап проводился нами в аргоновой плазме при давлении $p_{Ar} = 0,2$ Па с концентрацией $n_e = (2-3) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ при плотности ионного тока на подложку $0,5-1,5 \text{ мА/см}^2$. Длительность этапа подбирали так, чтобы толщина удаленного слоя не превышала 200 нм, а температура образца достигла требуемой для дальнейшей обработки температуры (обычно $200-400^\circ\text{C}$) в зависимости от свойств выбранного материала подложек.

На втором этапе на поверхность образцов наносился подслоя толщиной 100–200 нм в среде инертного газа – аргона ($p_{Ar} = 0,2$ Па) при испарении материала Ti–Cu катода. Ток в зависимости от необходимой скорости роста покрытий варьировался от 50 до 100 А. При этом плотность общего тока на подложку составила $0,5-0,8 \text{ мА/см}^2$.

После осаждения подслоя инертный газ заменялся на реактивный азот для нанесения основного слоя нитридного Ti–Cu–N покрытия (третий этап) [234, 281–282]. Нанесение покрытия при испарении композиционного катода осуществлялось при токе дугового испарителя $I_d = 50-100$ А, давлении азота $p_{N_2} = 0,2-0,3$ Па, напряжении смещения $U_{см} = -(100-300)$ В. При этом плотность газометаллической плазмы составила $(2,3-4,0) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$, плотность общего ионного

тока на подложку 0,5–0,7 мА/см². Соотношение плотностей тока газовой и металлической компоненты поддерживали равной $j_p/j_d = 0,2–0,3$ для того, чтобы соотношение концентраций основных элементов покрытия, титана и азота, находилось в следующих пределах стехиометрии $x = 0,6–1,2$ (п. 3.3.1).

В зависимости от выбранного режима изменялась плотность ионного тока на подложку и скорость роста нитридного покрытия. На рисунке 4.3 приведена зависимость плотности ионного тока на подложку и скорости роста Ti–Cu–N покрытия, синтезируемого вакуумно-дуговым методом в режиме с плазменным ассистированием, от амплитуды тока дугового разряда испарителя и тока разряда плазменного источника «ПИНК» для формирования покрытия со стехиометрией $x \approx 1,0$.

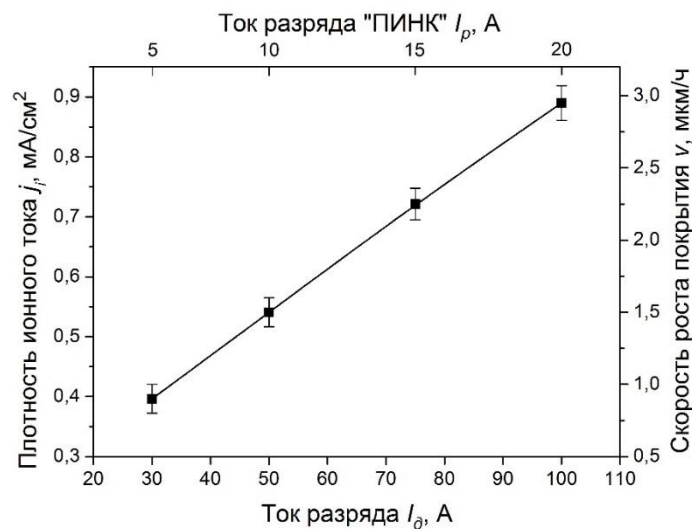


Рисунок 4.3 – Зависимость плотности ионного тока на подложку из газометаллической плазмы от токов разряда электродугового испарителя и плазменного источника «ПИНК» ($p_{N_2} = 0,3$ Па, $U_{с.м} = -300$ В), скорость роста Ti–Cu–N покрытия приведена для режима с вращением оснастки

Соотношение плотностей ионного тока газовой и металлической компоненты плазмы составляло $j_p/j_d = 0,2$ для всех режимов. Стоит отметить, что подложки располагались в центре рабочей камеры перпендикулярно потоку металлической плазмы на расстоянии 300 мм от выходной апертуры электродугового испарителя и на расстоянии 420 мм от плазменного источника «ПИНК» (см. рисунок 2.2). Для обеспечения однородности покрытий по элементному составу осаждение велось в режиме с вращением оснастки со скоростью 5 об/мин. В случае без вращения оснастки и расположения подложек напротив дугового испарителя скорость роста покрытий при плотности ионного тока на подложку $j_i = 0,4–0,9$ увеличилась примерно в 2–3 раза.

При осаждении покрытий требуемой толщины необходимо учитывать расположение подложек относительно выходной апертуры источника металлической плазмы. На рисунке 4.4

приведена скорость роста TiN покрытия по оси вакуумной камеры в зависимости от расположения подложек при работе дугового испарителя с током разряда $I_d = 100$ А при давлении азота $p_{N_2} = 0,3$ Па [272].

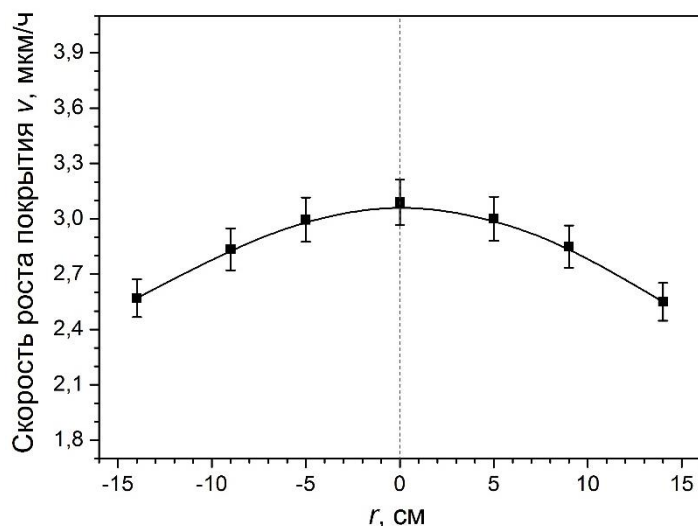


Рисунок 4.4 – Зависимость скорости роста TiN покрытия от расположения подложек по оси вакуумной камеры ($I_d = 100$ А, $U_{см} = U_{пл}$)

Отклонение от оси дугового испарителя приводит к уменьшению значения скорости роста покрытия в пределах 15 %, что необходимо учитывать при расположении подложек, а также конструировании промышленного оборудования для напыления защитных и упрочняющих покрытий.

Для синтеза однородных по толщине многокомпонентных покрытий с низким уровнем остаточных напряжений необходимо поддерживать температуру подложек во время всего процесса осаждения на одинаковом уровне. Для процессов ионно-плазменного осаждения температура подложек зависит от плотности мощности ионного потока на подложку, на значение которого влияют токи разряда, потенциал подложки, давление газа. На рисунке 4.5 представлена зависимость температуры подложки от подаваемого на нее напряжения смещения, с помощью которого происходит контроль энергии бомбардирующих поверхность ионов, для рабочего газа азота. Наблюдается характерный рост температуры подложки при увеличении отрицательного напряжения смещения в выбранном диапазоне $U_{см} = 100\text{--}950$ В, причем рост температуры замедляется при более высоких ее значениях.

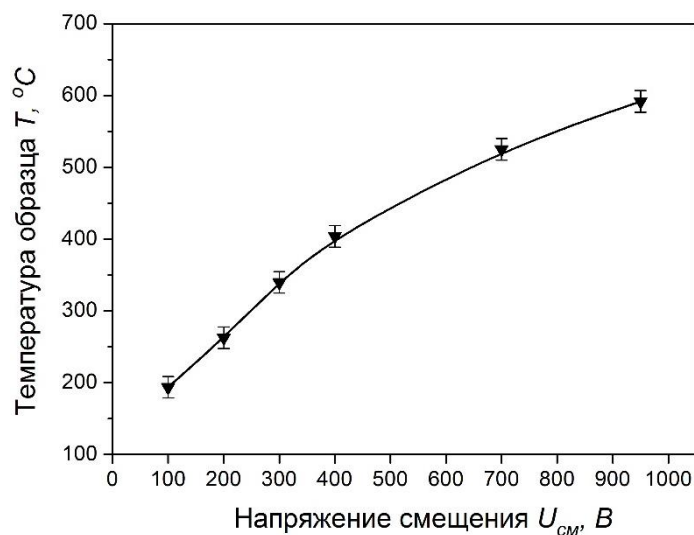


Рисунок 4.5 – Зависимость температуры образца из стали 12Х18Н10Т общей площадью 201,5 см² при осаждении продуктов эрозии, образующихся при испарении Ti–12ат.%Cu катода в среде азота, от подаваемого на подложку напряжения смещения ($p_{N_2} = 0,37$ Па, $I_d = 50$ А)

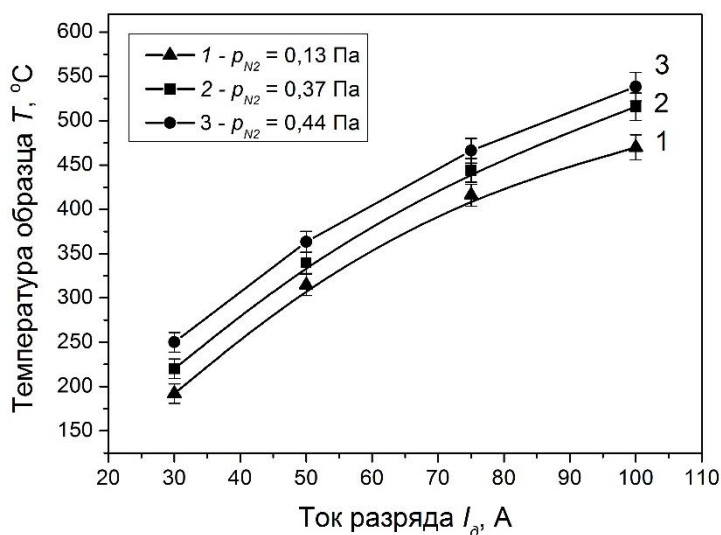


Рисунок 4.6 – Зависимость температуры образца при осаждении продуктов эрозии, образующихся при испарении Ti–12ат.%Cu катода в среде азота от тока дугового разряда и разных давлениях газа: 1 – 0,13 Па; 2 – 0,37 Па; 3 – 0,44 Па ($U_{cm} = -300$ В)

На рисунке 4.6 показаны зависимости температуры подложки от тока разряда дугового испарителя и давления азота. Наблюдается характерный рост температуры подложки при возрастании тока разряда за счет увеличения плотности ионного тока на подложку. Также наблюдается незначительное увеличение температуры подложки при фиксированном напряжении смещения для всех режимов при давлении рабочего газа 0,13–0,44 Па в пределах 50 градусов.

Результаты измерения ионного тока, температуры подложки, распределения скорости роста покрытий в широких диапазонах основных параметров дуговых разрядов позволяют прогнозировать и оптимизировать процессы осаждения покрытий вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием при испарении композиционных катодов сложного состава.

4.2. Физико-механические и трибологические характеристики Ti–Cu–N покрытий

Нами получены покрытия систем Ti–Cu–N толщиной 3–5 мкм [281–284], которая контролировалась с помощью метода сферических шлифов калотест. Его описание дано в п. 2.4.3. Характерное изображение отпечатка, оставленного шариком после проведения калотеста, приведено на рисунке 4.7. Видно наличие тонкого переходного металлического Ti–Cu слоя на твердосплавной подложке и основного нитридного Ti–Cu–N покрытия. Измеренная в соответствии с методикой калотест толщина слоев составила 0,1 и 3 мкм, соответственно.



Рисунок 4.7 – Изображение отпечатка, оставленного после вращения стальным шариком с алмазной суспензией при определении толщины покрытия методом сферического шлифа

Работы по получению покрытий системы Ti–Cu–N вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием показали, что использование композиционных катодов системы Ti–Cu с концентрацией меди ≤ 12 ат.% является более перспективным по сравнению с применением двух катодов чистых металлов (Ti, Cu), мозаичного катода (титановая основа с цилиндрическими медными вставками) и композиционных спеченных катодов с относительно высокой концентрацией меди (30 ат.%) [34, 235, 258, 285–286]. Результаты по созданию спеченных катодов системы Ti–Cu с концентрацией меди в диапазоне 5,5–30 ат.% для вакуумно-дугового осаждения покрытий представлены в [235]. Выявлено, что высокие значения

твердости, степени упругого восстановления, адгезионных характеристик свойственны Ti–Cu–N покрытиям, осажденным при вакуумно-дуговом испарении композиционного катода на основе титана с концентрацией меди именно 12 ат.%Cu [34, 234, 258, 286]. На рисунке 4.8 показаны результаты исследования методом наноиндентации нитридных покрытий, полученных вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием при испарении спеченных катодов с концентрацией меди от 5,5 до 12 ат.%, а также, с целью сравнения, катода из технически чистого титана BT1-0 [234].

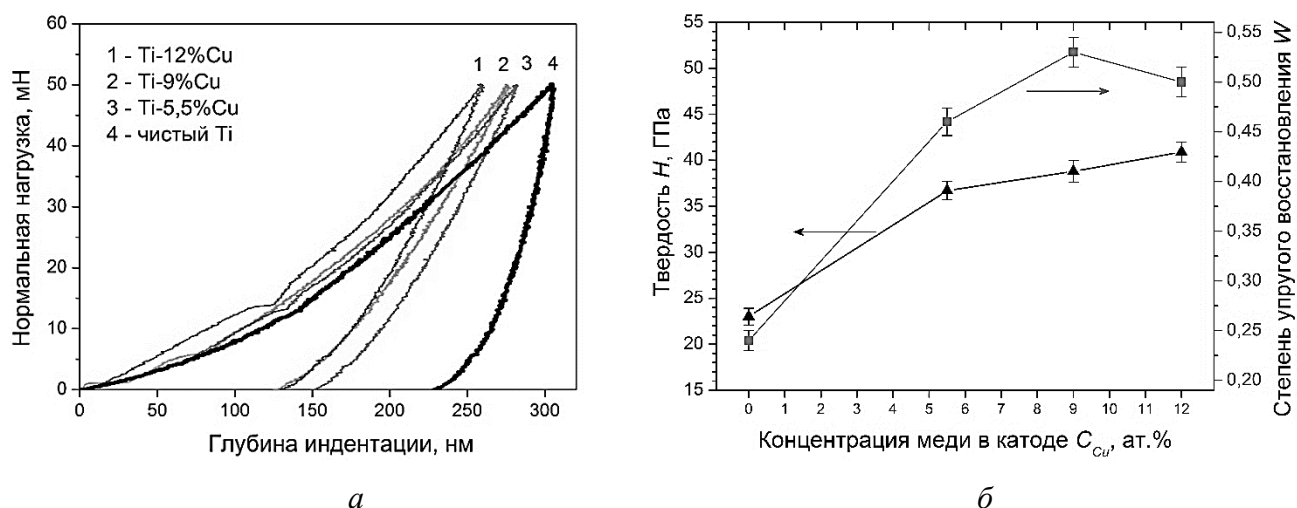
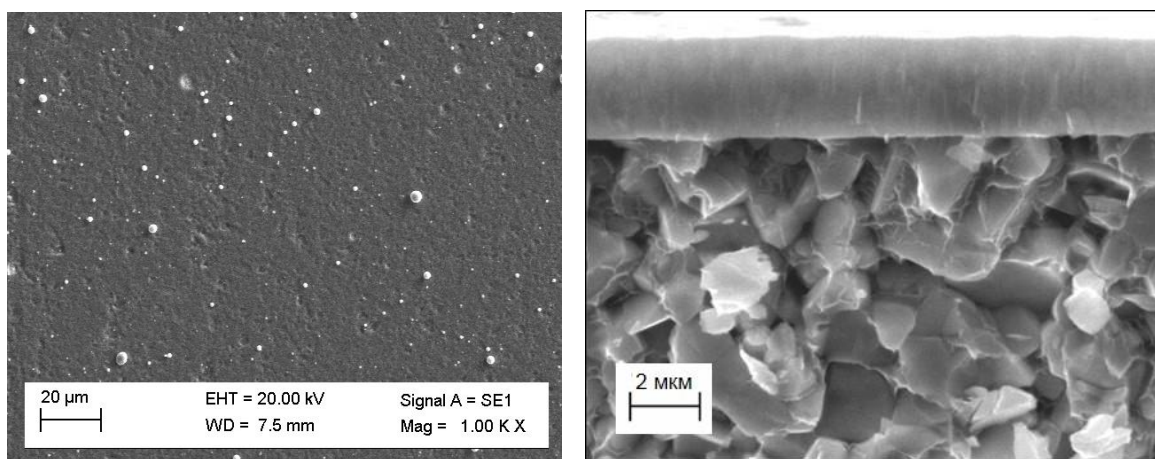


Рисунок 4.8 – Кривые нагрузки-разгрузки (а); твердость и степень упругого восстановления (б) для покрытий, полученных при испарении катодов: Ti, Ti–5,5 ат.%Cu, Ti–9 ат.%Cu, Ti–12 ат.%Cu

Установлено, что при увеличении концентрации меди в испаряемом катоде (5,5–12 ат.%) растет твердость от 36 до 41 ГПа, в то время твердость TiN покрытия в ≈ 2 раза ниже и составляет 23 ГПа. Степень упругого восстановления Ti–Cu–N покрытий выше, чем у TiN покрытий в ≈ 2 раза [285–286]. В случае использования Ti–12 ат.%Cu катода она составила 0,5 (рисунок 4.8, б).

На основе полученных результатов [285–286, 234] выявлено, что Ti–Cu–N покрытия, осажденные при испарении оптимизированного композиционного Ti–Cu катода с концентрацией меди 12 ат.%, обладают высокими характеристиками и дальнейшая, более тонкая, оптимизация именно этой системы перспективна для получения сверхтвердых износостойких Ti–Cu–N покрытий.

В ходе экспериментов нами получены Ti–Cu–N покрытия при испарении Ti–12 ат.%Cu катода, характерные изображения поверхности и скола которых приведены на рисунке 4.9, а и б, соответственно [281–283].



а

б

Рисунок 4.9 – Типичные РЭМ-изображения поверхности (а) и скола (б) Ti–Cu–N покрытия, синтезированного при вакуумно-дуговом испарении Ti–12ат. %Cu катода, на подложке из твердого сплава ВК-8

Для сопротивления абразивному и адгезионному изнашиванию покрытия должны иметь высокую твердость и высокое значение упругого восстановления, что особенно важно в условиях ударных, абразивных и эрозионных воздействий. Такая величина, как H/E , характеризующая стабильность материала к упругой деформации разрушения и названная индексом пластичности, может использоваться для оценки износостойкости покрытий [287]. Индекс пластичности H/E у сверхтвердых покрытий должен быть равен $\approx 0,1$ и более [115]. Для этого у покрытия с высокой твердостью H должен быть относительно низкий модуль упругости E .

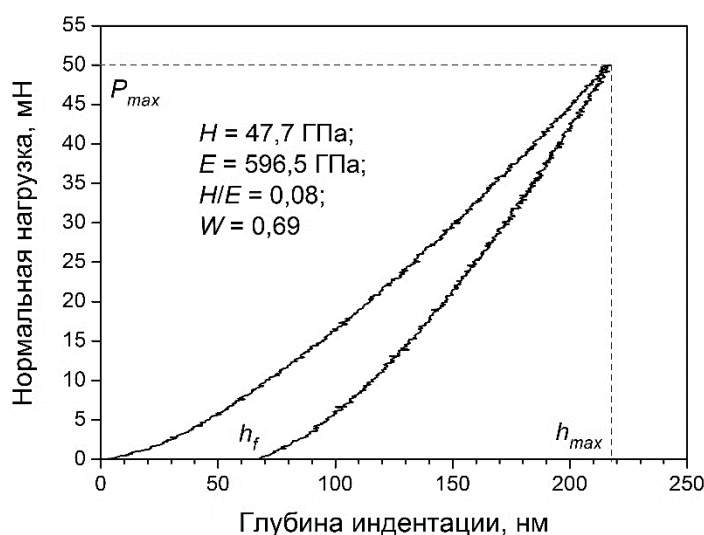


Рисунок 4.10 – Характерная кривая нагрузки-разгрузки для сверхтвердого Ti–Cu–N покрытия, полученного при вакуумно-дуговом испарении Ti–12ат. %Cu катода с плазменным ассистированием

Синтезированные нами Ti–Cu–N покрытия (рисунок 4.10) обладали сверхтвердостью со средним значением до 45 ГПа, модулем упругости 400–550 ГПа, степенью упругого восстановления 0,69 и индексом пластичности около 0,1, что по совокупности параметров является одним из лучших примеров среди известных упрочняющих покрытий [271, 282, 284, 288].

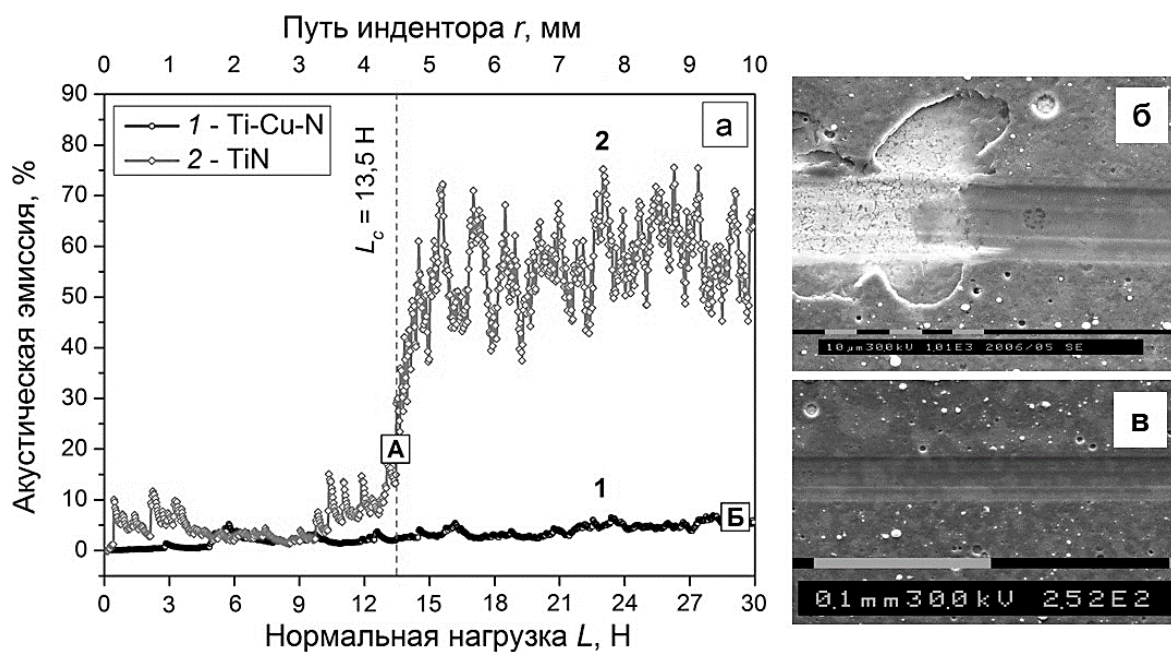


Рисунок 4.11 – Сигналы акустической эмиссии (а), зафиксированные в скретч-тесте для Ti–Cu–N (1) и TiN (2) покрытий, нанесенных на твердосплавную подложку; изображения царапин, оставленных индентором в скретч-тесте, и соответствующие точкам А (б) и Б (в) на рисунке 4.11, а

Покрyтия обладают высокой адгезией (рисунок 4.11), одним из показателей которой является критическая нагрузка на индентор в проводимом скретч-тесте. Получены Ti–Cu–N покрытия на твердосплавной подложке ВК-8, которые при достижении максимально возможной на данном оборудовании (п. 2.4.3) нормальной нагрузки (30 Н) не испытывали разрушение (отколы, отслоения), что отчетливо видно на растровом изображении трека, оставленного алмазным индентором на покрытии (рисунок 4.11, в), а уровень сигнала акустической эмиссии не претерпевает характерного скачка, наблюдаемого при отколе покрытия (рисунок 4.11, б). Это свидетельствует о высокой адгезии напыленного вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом Ti–Cu–N покрытия к твердосплавной подложке. Для сравнения на рисунок 4.11 приведены результаты скретч-теста для TiN покрытия, осажденного по аналогичному с Ti–Cu–N режиму. Откол TiN покрытия от подложки зафиксирован по типичному скачку акустической эмиссии в точке А (кривая 2) при $L_c = 13,5$ Н (рисунок 4.11, а) и наблюдается

на растровом изображении (рисунок 4.11, б). Представленное для сравнения TiN покрытие обладает высоким значением адгезии к подложке ($L_c = 13,5$ Н), но для нанокристаллического Ti–Cu–N покрытия характерна адгезия к подложке ВК-8 большей величины, чем для микрокристаллического TiN покрытия.

Результаты трибологических исследований (рисунок 4.12) показали, что Ti–Cu–N покрытие, осажденное по оптимальному режиму вакуумно-дугового испарения композиционного Ti–Cu катода с плазменным ассистированием на твердосплавную подложку, обладает низким коэффициентом трения, среднее значение которого равно $\mu = 0,22$ (рисунок 4.12, а) [257, 288]. По площади поперечного профиля трека износа (рисунок 4.12, б, в) был рассчитан параметр износа Ti–Cu–N покрытия V , характеризующий скорость изнашивания (п. 2.4.4). Он был равен $2576 \text{ мкм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$. Для традиционного TiN покрытия параметр износа $> 3000 \text{ мкм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$. Эти показатели позволяют прогнозировать увеличение срока службы изделий с Ti–Cu–N покрытием.

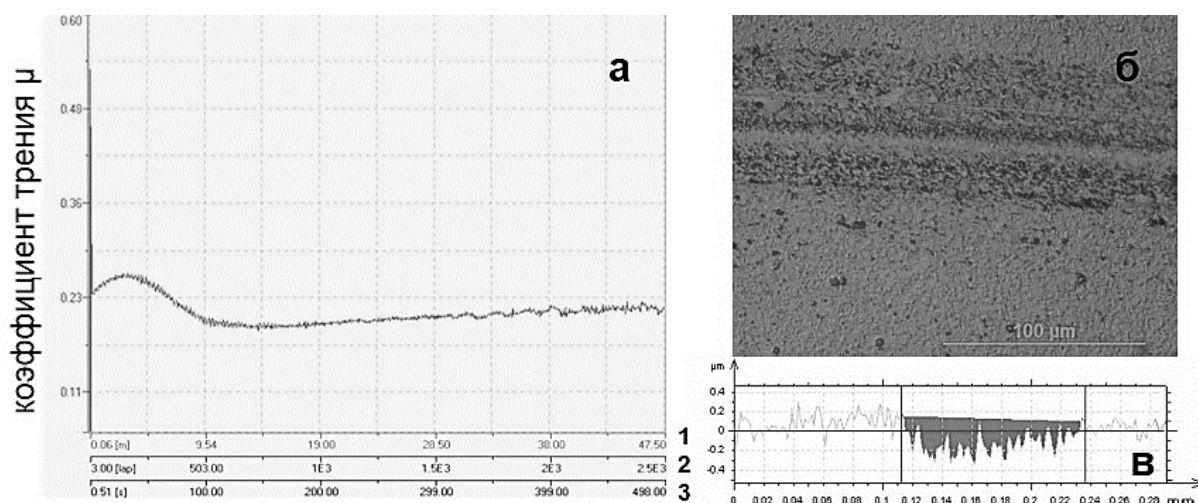


Рисунок 4.12 – Результаты триботехнических измерений: а – зависимость коэффициента трения Ti–Cu–N покрытия от расстояния (1), количества циклов (2) и времени эксперимента (3); б – изображение трека износа (оптическая микроскопия); в – поперечный профиль трека износа

4.3. Структурно-фазовый и элементный состав, структурная модель роста Ti–Cu–N покрытий

Дефектную субструктуру Ti–Cu–N покрытия и его фазовый состав анализировали методами сканирующей и просвечивающей дифракционной электронной микроскопии. При исследовании поперечных сколов методами растровой электронной микроскопии столбчатая структура в анализируемых покрытиях не выявлена (см. рисунок 4.9 б). Покрытия являются макросплошными, без микропор и микротрещин.

Методами просвечивающей дифракционной электронной микроскопии тонких фольг (ПЭМ) установлено, что покрытия, сформированные при испарении спеченного Ti–12ат.%Cu катода, состоят из наноразмерных кристаллитов, ориентированных хаотически друг относительно друга (рисунок 4.13) [262, 281–283, 289]. Это следует из ярко выраженной кольцевой структуры микроэлектроннограммы (рисунок 4.13, б). Микродифракционный анализ показал, что кристаллиты покрытий являются нитридом титана δ -TiN. Размер кристаллитов для Ti–Cu–N покрытий находится в диапазоне 10–30 нм (рисунок 4.13, в); средний размер кристаллитов равен 18 нм.

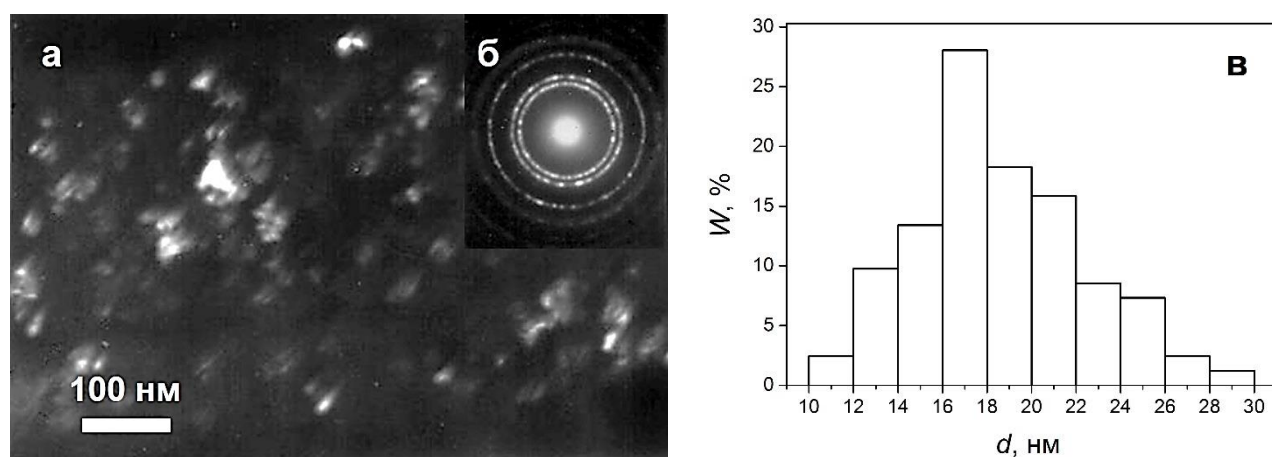


Рисунок 4.13 – Электронно-микроскопические изображения структуры Ti–Cu–N покрытия, сформированного на подложке из нержавеющей стали 12X18H10T в результате распыления Ti–12 ат.%Cu катода: а – темное поле, полученное в рефлексе кольца типа {111} TiN; б – микроэлектроннограмма, принадлежащая рисунку 4.13, а; в – распределение TiN кристаллитов в Ti–Cu–N покрытии по размерам

Результаты ПЭМ подтверждены методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 4.14) [282, 290–291]. Помимо нитрида титана других фаз обнаружено не было. Сдвигов рефлексов на рентгенограммах не наблюдалось. Параметр кристаллической решетки нитрида титана равен $(0,4277 \pm 0,0001)$ нм. На основании этих данных можно сделать вывод, что атомы меди не образуют соединений с титаном или азотом и в равной мере не образуют собственной кристаллической фазы при формировании Ti–Cu–N покрытия.

По результатам проведенных исследований указанными методами не удалось получить достаточных сведений для построения модели процессов, ответственных за наличие в покрытиях высоких значений основных характеристик, и ответить на важнейшие вопросы, какую роль играют атомы добавочного элемента (Cu) в формировании нанокристаллической структуры

синтезируемых покрытий, где они локализуются и образуют ли они собственную кристаллическую фазу.

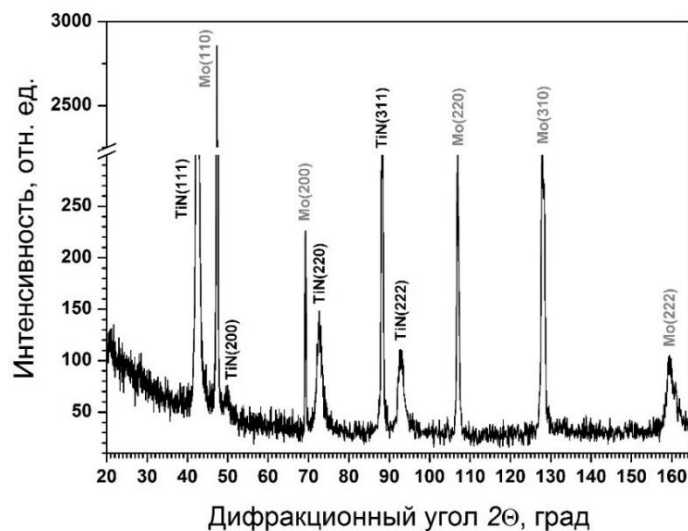


Рисунок 4.14 – Рентгенограмма для образца Ti–Cu–N покрытия, осажденного на Mo-подложку вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием (прямой пучок)

С целью получения данных, необходимых для построения модели процессов синтеза защитных Ti–Cu–N покрытий, проведены исследования их кристаллической структуры и элементного состава на станциях порошковой дифракции накопителя и рентгенофлуоресцентного элементного анализа ВЭПП-3 (ЦКП «Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения», Институт ядерной физики им. Будкера СО РАН, г. Новосибирск) [245].

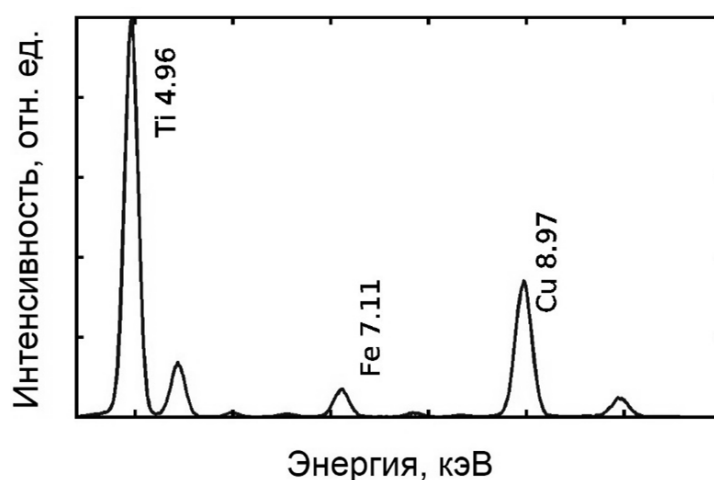


Рисунок 4.15 – Рентгенофлуоресцентные спектры образца Ti–Cu–N покрытия, сформированного на подложке из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, в области K-краев Ti и Cu при возбуждении фотонами с энергией 20 кэВ

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа, приведенные на рисунке 4.15, подтверждают наличие меди в исследуемом покрытии в количестве, соответствующем ее содержанию в распыляемом в дуговом разряде композиционном катоде (12 ат. %Cu) [282, 290–291]. Поэтому можно сделать предположение, что медь, не образуя собственной кристаллической фазы и не находясь в кристаллической решетке других фаз, расположена на границах кристаллитов в аморфном состоянии. Время, за которое атомы меди образуют вокруг растущего кристаллита TiN замкнутую оболочку, определяет время роста кристаллита, а соответственно и его размер.

Открытым остается вопрос, хватит ли атомов меди, чтобы окружить кристаллиты нитрида титана. Для моделирования, как приближение, выбрана сферическая форма зерна. Для зерна радиусом R объем был вычислен по формуле

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3. \quad (4.1)$$

Аналогичным образом объем слоя толщиной dR был рассчитан, как

$$dV = \frac{4}{3}\pi[(R + dR)^3 - R^3]. \quad (4.2)$$

Концентрация легирующего элемента в материале определена по формуле

$$x = 1 - \frac{R^3}{(R+dR)^3}. \quad (4.3)$$

Зависимость размера кристаллитов от концентрации атомов добавочного элемента, необходимой, чтобы полностью покрыть растущее зерно, для разных толщин покрытий показана на рисунке 4.16 [282, 291]. Из графика видно, что размер зерна будет расти с уменьшением концентрации добавочного элемента. В случае, когда размеры зерна меньше 5 нм, зависимость может быть изменена корректированием триангуляции.

Если размеры зерен и концентрация добавочного элемента известны, то толщина слоя определяется как

$$dR = R\left(\frac{1}{\sqrt[3]{1-x}} - 1\right). \quad (4.4)$$

Для Ti–Cu–N покрытий общей толщиной 3 мкм со средним размером зерна 18 нм и концентрацией дополнительного элемента (меди) 12 ат. % толщина прослойки меди равна 0,74 нм [282, 291]. Это означает, что аморфный слой меди между кристаллитами нитрида титана составляет 2–3 монослоя (атомный радиус меди равен 0,132 нм).

Методами рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения, просвечивающей электронной микроскопии, а также моделирования и численных оценок показано, что Ti–Cu–N покрытие, осажденное вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием при испарении спеченного катода состава Ti–12 ат. %Cu, состоит из зерен

нитрида титана со средним размером ≈ 20 нм, а медь, находясь в аморфном состоянии, отделяет их на расстояние 2–3 монослоя (0,74 нм) [282, 291–293].

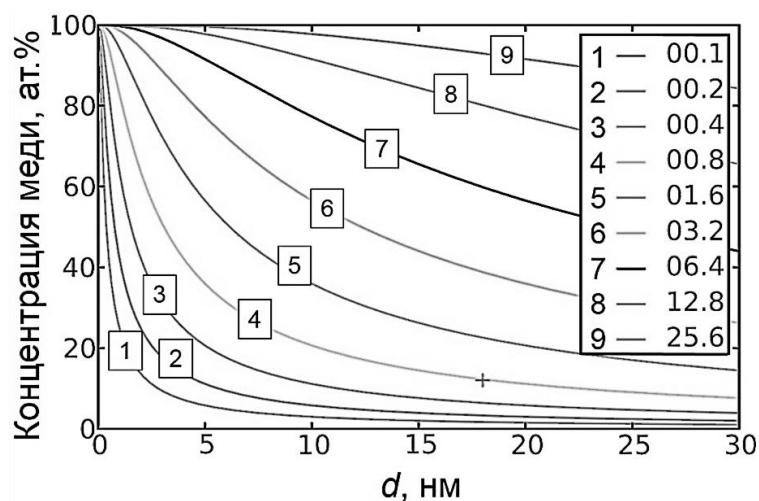


Рисунок 4.16 – Зависимость размера зерна в Ti–Cu–N покрытиях от концентрации меди. Линии соответствуют разной толщине слоя меди, достаточной для прекращения роста кристаллитов TiN. Плюсом отмечена толщина медного слоя в Ti–Cu–N покрытие (толщиной 3 мкм) со средним размером кристаллитов 18 нм и общей концентрацией меди 12 ат.%

Необходимо отметить, что значительное повышение физико-механических и триботехнических свойств полученных Ti–Cu–N покрытий по сравнению с TiN покрытием можно связать именно с уменьшением размера зерен согласно уравнению Холла-Петча [124, 125]. При синтезе Ti–Cu–N покрытия вакуумно-дуговым методом рост кристаллитов нитрида титана тормозится за счет их окружения аморфными прослойками меди. Размер кристаллитов при этом остается в диапазоне 10–30 нм.

4.4. Термическая стабильность и стойкость к окислению Ti–Cu–N покрытий

В реальных условиях эксплуатации в контактной области инструментов, изделий и деталей с осажденными покрытиями возникают интенсивные деформационные нагрузки и высокие значения температуры (~ 100 – 1000 °C), которые стимулируют диффузионные и окислительные процессы, приводящие к быстрому разрушению поверхностного слоя изделия. При таких относительно экстремальных условиях термическая стабильность фазового состояния покрытия и его сопротивление окислению становятся основными факторами, определяющими увеличение износостойкости изделий с защитными покрытиями.

Термическую стабильность структуры исследуют методами измерения твердости, шероховатости, массы, определения структурно-фазового состава до и после отжига покрытий

при высоких температурах в вакууме. Стойкость к окислению при повышенных температурах (до ≈ 1000 °C) на воздухе исследуют также перечисленными выше методами до, после (*ex situ*) или непосредственно во время (*in situ*) окисления на открытом воздухе.

4.4.1. Исследование термической стабильности Ti–Cu–N покрытий

Высокотемпературный отжиг Ti–Cu–N покрытий, а также для сравнения TiN покрытий, на подложках из твердого сплава ВК-8 и молибдена проводили в вакуумной печи ($p \sim 10^{-3}$ Па) в диапазоне температур 300–1200 °C в течение 1 ч, после чего образцы охлаждали при этом же давлении до комнатной температуры, а затем вынимали из печи и исследовали.

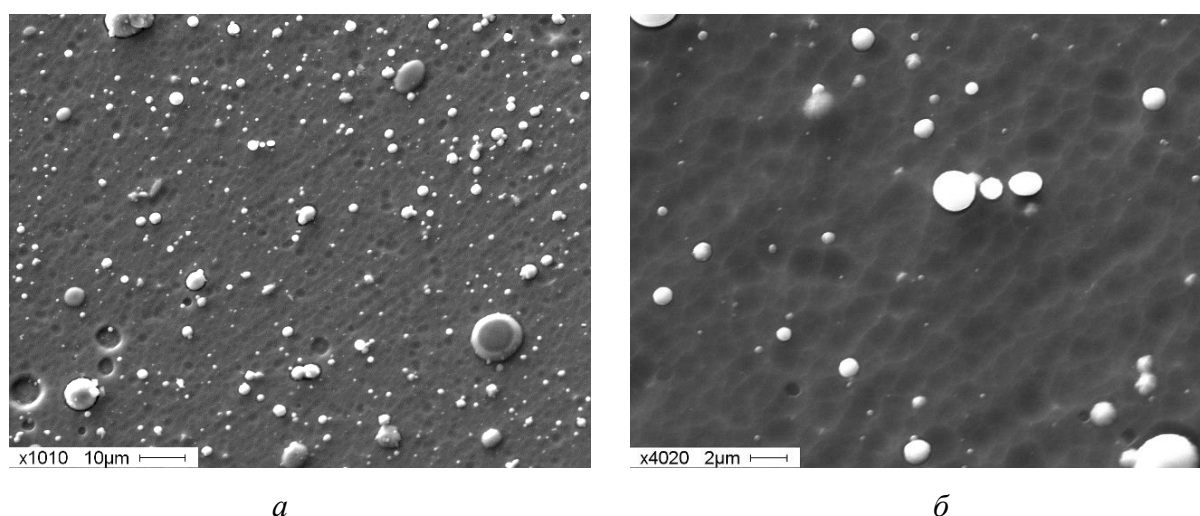


Рисунок 4.17 – Характерные РЭМ-изображения поверхности Ti–Cu–N покрытий на молибденовой подложке после отжига в вакууме при температуре 1100 °C: а – увеличение $\times 1010$; б – увеличение $\times 4020$

Во всем выбранном диапазоне температур отжига с помощью оптического и растрового электронного микроскопов значительных изменений морфологии TiN, Ti–Cu–N покрытий выявлено не было (рисунок 4.17) [284, 294–295]. По результатам профилометрии среднеарифметическая величина шероховатости покрытий (R_a) до и после отжига для обоих видов покрытий во всем исследуемом диапазоне температур не изменялась и составляла 0,4–0,5 мкм.

Значения твердости (таблица 4.3) TiN и Ti–Cu–N покрытий после отжига при температурах в диапазоне $T = (300–800)$ °C, измеренные с помощью метода наноиндентации при нагрузке 50 мН, показали незначительное уменьшение, в пределах погрешности измерения, ($\leq 9,5$ % от исходных) по сравнению с исходной твердостью покрытий.

Таблица 4.3 – Значения твердости покрытий в зависимости от состава и условий отжига в вакууме, измеренная методом наноиндентации при нагрузке 50 мН (погрешность измерений составляет 10 %)

Состав покрытия	Твердость H , ГПа				
	25 °C	600 °C	800 °C	1000 °C	1100 °C
TiN	27,6	25,0	25,4	25,2	23,6
Ti–Cu–N	44,8	40,6	41,0	40,8	30,5

При дальнейшем увеличении температуры отжига заметного снижения твердости не наблюдается вплоть до $T \approx 1100$ °C. Отжиг при температуре 1100 °C в течение 1 ч приводит к уменьшению твердости TiN покрытий на 14,5 %, а Ti–Cu–N – на 32 % по отношению к исходной твердости. При рентгеноструктурном исследовании данных покрытий после отжига при $T < 1100$ °C появления рефлексов новых фаз и исчезновения рефлексов, выявленных на исходных образцах с покрытиями, не обнаружено.

Результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют, что Ti–Cu–N покрытие состоит преимущественно из кристаллитов нитрида титана (рисунок 4.18). Присутствие титана с гексагональным типом решетки обусловлено наличием в объеме покрытия микрокапельной фракции, свойственной вакуумно-дуговому методу осаждения.

Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) для Ti–Cu–N покрытий до и после отжига (таблица 4.4), определенный по ширине рентгеновских линий, увеличивается с 16 до 20 нм, и до 25 нм, для исходного образца с Ti–Cu–N покрытием, и после отжига при температурах 600 и 1100 °C. Параметр решетки для исходного Ti–Cu–N покрытия немного ниже (0,42298 нм), чем стандартное значение для TiN (0,425 нм). После отжига при температуре 600 °C параметр решетки практически не изменяется; после отжига при 1100 °C его значение увеличивалось до 0,42614 нм. Величина деформации кристаллической решетки $\Delta d/d$ при этом снижается в 4 раза (с $7,7 \cdot 10^{-3}$ до $1,9 \cdot 10^{-3}$), что может свидетельствовать о релаксации остаточных напряжений.

На рентгенограммах выявлено присутствие рефлексов фазы α -Ti (см. рисунок 4.18), что объясняется наличием микрокапельной фракции в объеме покрытия. В покрытиях, отжиг которых проводили при температуре 600 и 1100 °C, зафиксировано уменьшение объемной доли фазы титана в ≈ 2 раза (таблица 4.4). Это связано с диффузией титана в кристаллическую решетку фазы TiN_x. Так как нитрид титана обладает широкой областью гомогенности, в пределах которой параметр x может изменяться от 0,6 до 1,2 [1], то изменение фазового состава покрытий не наблюдается.

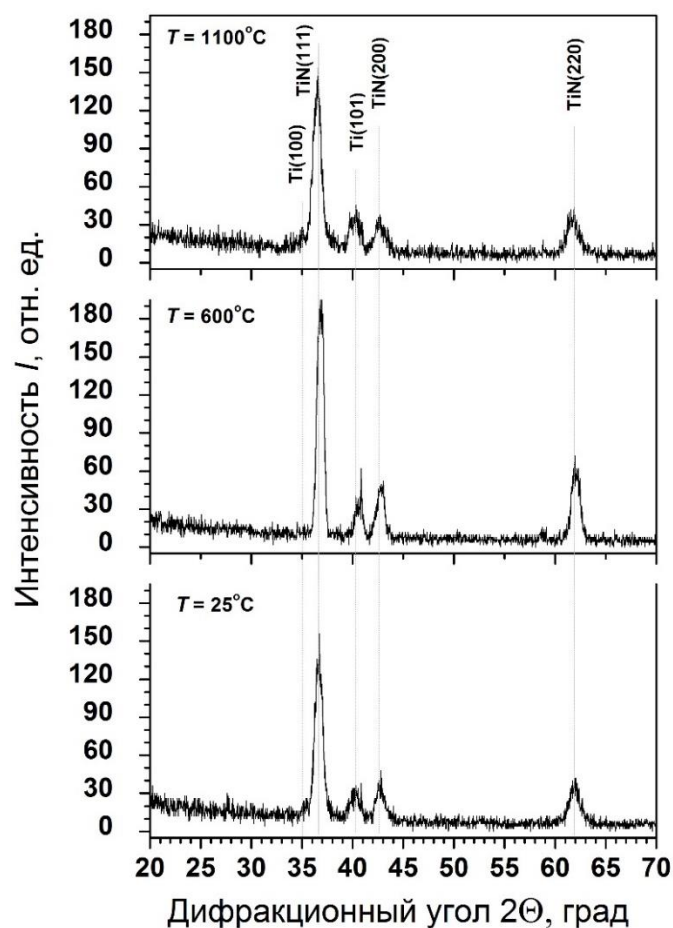


Рисунок 4.18 – Рентгенограммы для Ti–Cu–N покрытия в исходном состоянии ($T = 25\text{ °C}$), после отжига при $T = 600\text{ °C}$; после отжига при $T = 1100\text{ °C}$ (скользящий пучок, $\varphi = 1\text{--}3^\circ$)

Таблица 4.4 – Характеристики Ti–Cu–N покрытий до и после отжига в вакуумной печи, выявленные методом рентгеноструктурного анализа

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, об. %	Параметры решетки, нм	Размеры ОКР D , нм	$\Delta d/d, \cdot 10^{-3}$
Ti–Cu–N исходный	TiN	84,78	a : 0,42289	16	7,7
	Ti (hexagon)	15,22	a : 0,29344 c : 0,46829	13	3,7
Ti–Cu–N после отжига при $T=600\text{ °C}$	TiN	92,68	a : 0,42228	20	7,9
	Ti (hexagon)	7,32	a : 0,28870 c : 0,47773	15	2,5
Ti–Cu–N после отжига при $T=1100\text{ °C}$	TiN	93,21	a : 0,42624	25	1,9
	Ti (hexagon)	6,79	a : 0,29438 c : 0,47653	17	1,7

Рефлексов фаз, в состав которых входит медь, в исходных Ti–Cu–N покрытиях и в покрытиях после отжига во всем выбранном диапазоне температур на рентгенограммах не наблюдается (см. рисунок 4.18). Это подтверждает, что медь, входящая в состав Ti–Cu–N покрытий, находится в аморфном состоянии или входит в состав кристаллитов, размер которых ($d \leq 1$ нм) не определяется оборудованием рентгеноструктурного анализа.

Анализ показал, что Ti–Cu–N покрытия стабильны, т.е. сохраняют свой структурно-фазовый состав и характеристики после отжига в вакууме при значениях температур $T < 1100$ °C. Деградация твердости покрытий (в 1,2–1,5 раз) после отжига при большей температуре $T \geq 1100$ °C возможно связана с релаксацией остаточных напряжений, увеличением размера зерна (размеры ОКР) и снижением микродеформации кристаллической решетки.

4.4.2. Исследование стойкости Ti–Cu–N покрытий к окислению

Исследование характеристик покрытий при высокотемпературном окислении на воздухе и нахождение их критической температуры, выше которой происходят координатные изменения в структурно-фазовом составе покрытия и деградация их исходных свойств, определялось следующим образом:

- 1) после нагрева до заданной температуры, выдержки и охлаждения в воздушной среде (*ex situ*);
- 2) непосредственно во время нагрева образца с покрытием в воздушной среде при фиксированной скорости нагрева (*in situ*).

Эксперименты согласно первому случаю позволили исследовать поэтапное изменение структурно-фазового состава и физико-механических характеристик многокомпонентных покрытий и сузить диапазон, в котором находится критическая температура с точностью до 100 °C.

Во втором случае появилась возможность определить более точное значение критической температуры и изучить модификацию структурно-фазового состава методом рентгеноструктурного анализа в динамике.

При исследовании триботехнических свойств при разных температурах с помощью высокотемпературного трибометра выявлены зависимости коэффициента трения и скорости износа материала покрытия от температуры изделия, что важно для эксплуатации многокомпонентных покрытий на реальных деталях, инструментах и др.

После отжига на воздухе при температуре 500 °C TiN покрытия изменили свой цвет с золотого на красно-золотой, Ti–Cu–N покрытия не изменили свой цвет и состояние поверхности до температуры ≈ 800 °C [284, 294–295, 296]. При температуре ≈ 800 °C изменился исходный цвет

обоих покрытий с золотого на темно-серый. На их поверхности после отжига при $T \approx 800$ °C выявлены новообразования (рисунок 4.19, б) по сравнению с исходной поверхностью (рисунок 4.19, а). После выдержки образцов с Ti–Cu–N покрытием при температуре от 300 до 700 °C на поверхности видимых изменений оптическим микроскопом не зафиксировано. Это подтверждено результатами измерений шероховатости поверхности покрытий (таблица 4.5). Изменения средних значений шероховатости Ti–Cu–N покрытия происходят только при достижении температуры $T \approx 800$ °C.

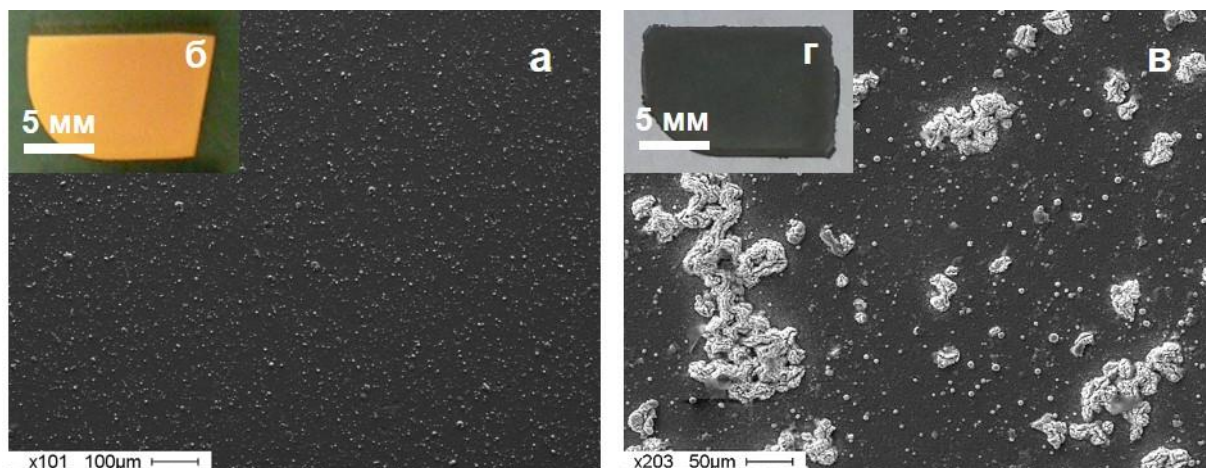


Рисунок 4.19 – Характерные изображения поверхности Ti–Cu–N покрытия на подложке из ВК-8 до (а, б) и после (в, г) высокотемпературного воздействия при температуре 800 °C, полученные с помощью растрового электронного (а, в) и оптического (б, г) микроскопов

Сравнительные характеристики для TiN и Ti–Cu–N покрытий в зависимости от температуры воздействия приведены в таблице 4.5 [284, 294–295, 296]. Твердость Ti–Cu–N незначительно возрастает в пределах погрешности измерения вплоть до 500 °C, а при достижении $T \approx 800$ °C резко падает до стандартной твердости TiN (20–25 ГПа), что свидетельствует о деградации Ti–Cu–N покрытия. Для TiN покрытия также наблюдается увеличение твердости до температуры 500 °C. Дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению твердости до исходного значения в пределах погрешности. Эти результаты исследований указывают на то, что критическая температура для TiN и Ti–Cu–N покрытий находится в диапазоне от 500 до 800 °C.

Результаты структурных исследований для Ti–Cu–N покрытий на подложке из ВК-8 [284, 294–296], полученные методом рентгеноструктурного анализа и подтверждающие данные предположения, представлены на рисунке 4.20. На рентгенограммах образцов с покрытиями после термического воздействия при температуре 850 °C помимо рефлексов от фазы TiN и WC появляется множество рефлексов других фаз, таких как TiO₂, WO₃, CoWO₄, и несколько

рефлексов, фазовую принадлежность которых трудно определить без дополнительных исследований с привлечением других методов структурно-фазовых исследований.

Таблица 4.5 – Характеристики (цвет, твердость, шероховатость) TiN и Ti–Cu–N покрытий, осажденных вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом на подложку из сплава ВК-8, до и после термического воздействия на воздухе (погрешность измерений твердости методом наноиндентации составляет 10 %)

Температура $T, ^\circ\text{C}$	Цвет		Твердость H , ГПа		Шероховатость R_a , мкм	
	TiN	Ti–Cu–N	TiN	Ti–Cu–N	TiN	Ti–Cu–N
Исходный	Золотой	Золотой	27,6	44,8	0,4	0,4
300	Золотой	Золотой	32,4	43,9	0,4	0,4
400	Золотой	Золотой	33,8	46,9	0,5	0,4
500	Красно-золотой	Золотой	38,0	48,2	0,5	0,5
800	Темно-серый	Темно-серый	28,1	20,4	1,0	0,8

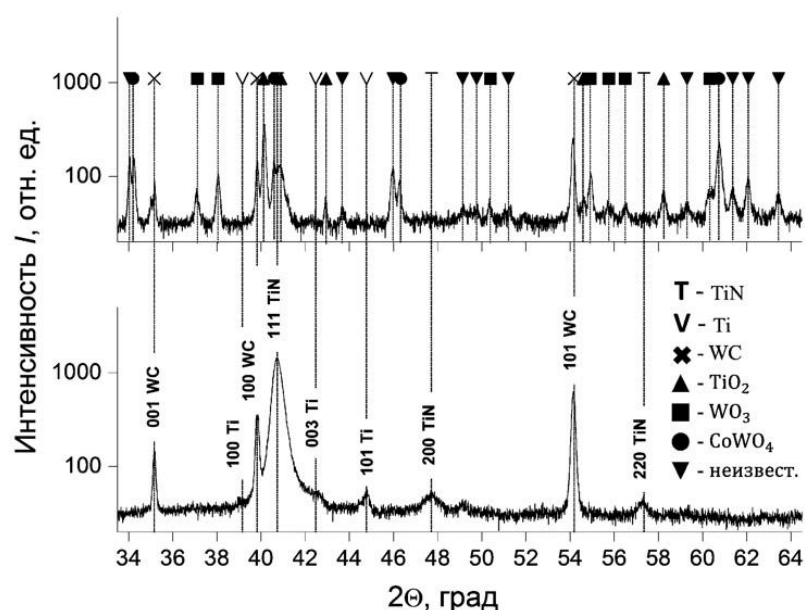


Рисунок 4.20 – Участки рентгенограмм для Ti–Cu–N покрытия, нанесенного вакуумно-дуговым методом на образец сплава ВК-8, до и после нагрева на воздухе до 850 °C

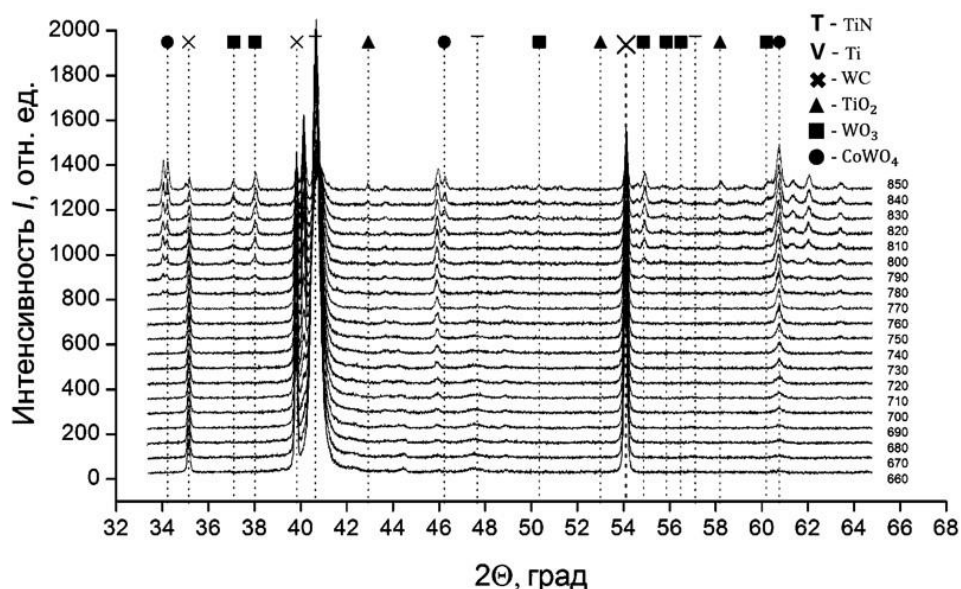


Рисунок 4.21 – Участки рентгенограмм для Ti–Cu–N покрытия при нагреве на воздухе до 850 °C *in situ* ($T = 660\text{--}850\text{ °C}$)

Динамические рентгеноструктурные исследования Ti–Cu–N покрытий *in situ* с использованием синхротронного излучения показали, что разрушение нитридных фаз происходит не одновременно (рисунки 4.20, 4.21) [284, 294–296]. Интенсивность рефлексов нитридных фаз при критической температуре (T_1 , обычно 700 °C) начинает снижаться. Они полностью исчезают при более высокой температуре (T_2), которая для покрытий на основе TiN находится в диапазоне 800–850 °C.

Наряду со снижением интенсивности рефлексов нитридных фаз и их исчезновением, зафиксировано появление рефлексов оксидных соединений, образованных элементами покрытия (например, TiO_2) и элементами подложки (например, WO_3 , CoWO_4). Причем, при достижении второй критической температуры (T_2), которая больше или равна 800 °C, все рефлексы нитридных фаз исчезают, а наблюдаются только рефлексы оксидных соединений и соединений элементов подложки (рисунки 4.20–4.22).

Исследования элементного состава (Оже-спектметрия) покрытий (рисунок 4.23) после высокотемпературного нагрева на воздухе полностью подтверждают результаты, полученные на основе рентгеноструктурных исследований *in situ* [284, 294]. А именно, при достижении второй критической температуры (T_2), которая для Ti–Cu–N покрытий находится в диапазоне 800–850 °C (см. рисунки 4.21, 4.22), происходит полное удаление азота из поверхностного слоя системы покрытие/подложка, а содержание кислорода (≈ 50 ат.%) в исследуемом слое обусловлено образованием оксидных соединений элементов разрушенного покрытия и элементами подложки.

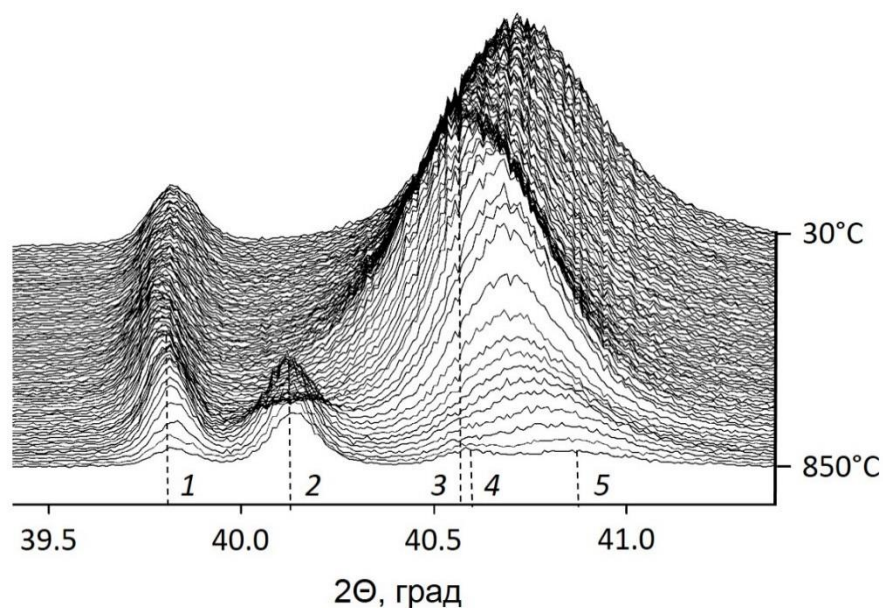


Рисунок 4.22 – Участки рентгенограмм ($2\theta = 39,4 - 41,4$ град.) для Ti-Cu-N покрытия при нагреве на воздухе до 850 °C *in situ* ($T = 30-850$ °C, обратная температурная зависимость): 1 – WC; 2 – TiO₂; 3 – TiN; 4 – WO₃; 5 – TiO₂

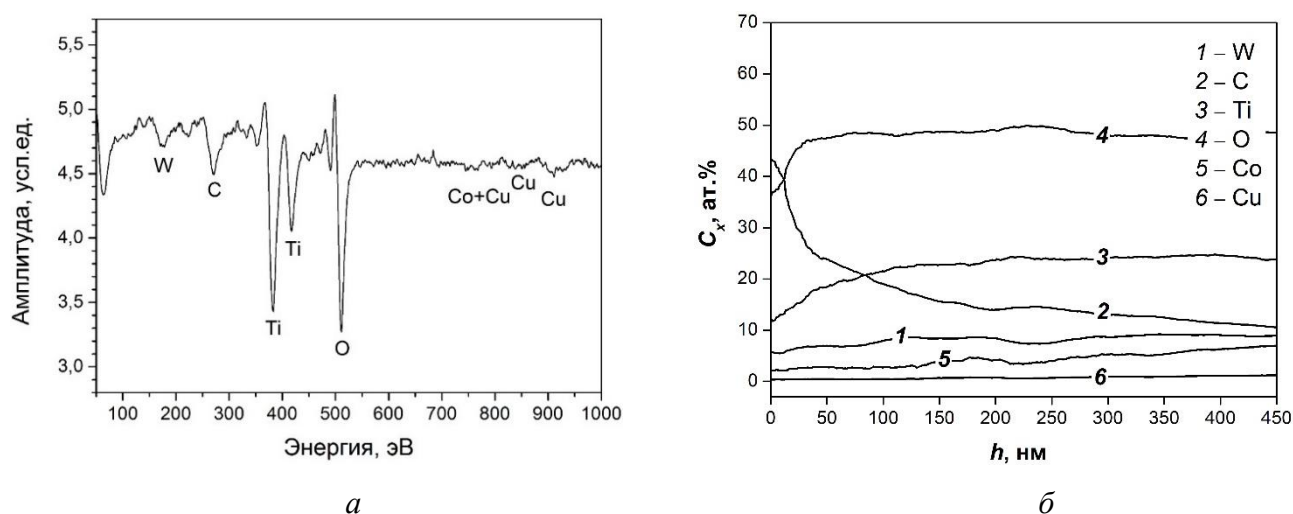


Рисунок 4.23 – Энергетический спектр для элементов (а) и распределение концентрации элементов по глубине (б) в Ti-Cu-N покрытии, напыленном на подложку из ВК-8, после высокотемпературного нагрева *in situ* до температуры 850 °C

Исследования трибологических характеристик (коэффициент трения и параметр износа системы покрытие/подложка) проводились в диапазоне температур от 25 °C до ≈ 800 °C. Для подтверждения целесообразности нанесения таких покрытий с целью увеличения износостойкости твердосплавного инструмента при повышенных температурах, все измерения проведены и для образцов из ВК-8 без покрытий.

Результаты исследования износа твердосплавного образца без покрытия и с Ti–Cu–N покрытиями в диапазоне температур 25–800 °С в воздушной среде, приведены в таблице 4.6. Изнашивание твердосплавного образца при его нагреве до высокой температуры 700 °С значительно увеличивается по сравнению с изнашиванием образца при температуре 25 °С. Во-первых, коэффициент трения увеличивается в 2 раза ($\mu = 0,2$ для $T = 25$ °С); во-вторых, параметр износа при высокотемпературном нагреве составляет 55092 мкм³/Н·м. Это значение на порядок выше, чем параметр износа при температуре 700 °С для ВК-8 с Ti–Cu–N покрытием (5233 мкм³/Н·м). Следовательно, целесообразность использования такого вида покрытия как износостойкого при высокой температуре очевидна.

Из таблицы 4.6 видно, что до режима с температурой ≈ 700 °С трибологические свойства образца с покрытием не претерпевают существенных изменений. Наблюдается рост скорости износа в пределах 2300–3200 мкм³/Н·м без каких-либо значительных изменений (цвет, отслоение, окисление и пр.). Размеры трека износа до $T \approx 700$ °С остаются аналогичны размерам трека, сделанного при комнатной температуре.

Таблица 4.6 – Трибологические характеристики Ti–Cu–N покрытий, нанесенных на твердосплавную подложку, зафиксированные при разных температурах

Вид образца	Температура образца при износе T , °С	Средний коэффициент трения μ	Максимальный коэффициент трения μ_m	Параметр износа V , мкм ³ /Н·м
ВК-8 /	700	0,45	0,55	55092
Ti–Cu–N на ВК-8	25	0,25	0,35	2355
Ti–Cu–N на ВК-8	200	0,53	0,63	2463
Ti–Cu–N на ВК-8	400	0,58	0,69	2678
Ti–Cu–N на ВК-8	500	0,52	0,74	3098
Ti–Cu–N на ВК-8	700	0,37	0,50	5233
Ti–Cu–N на ВК-8	800	0,58	0,74	22811

При температурах ≥ 700 °С цвет Ti–Cu–N покрытия менялся (рисунок 4.24 в). На оптических снимках в глубине трека видна подложка, коэффициент трения немного уменьшается ($\mu = 0,37$), что можно связать с изменением условий износа из-за появления оксидных фаз и материала подложки на конечной стадии эксперимента; износ увеличивается примерно в 2 раза ($V = 5233$ мкм³/Н·м) по сравнению с исходным покрытием (таблица 4.6).

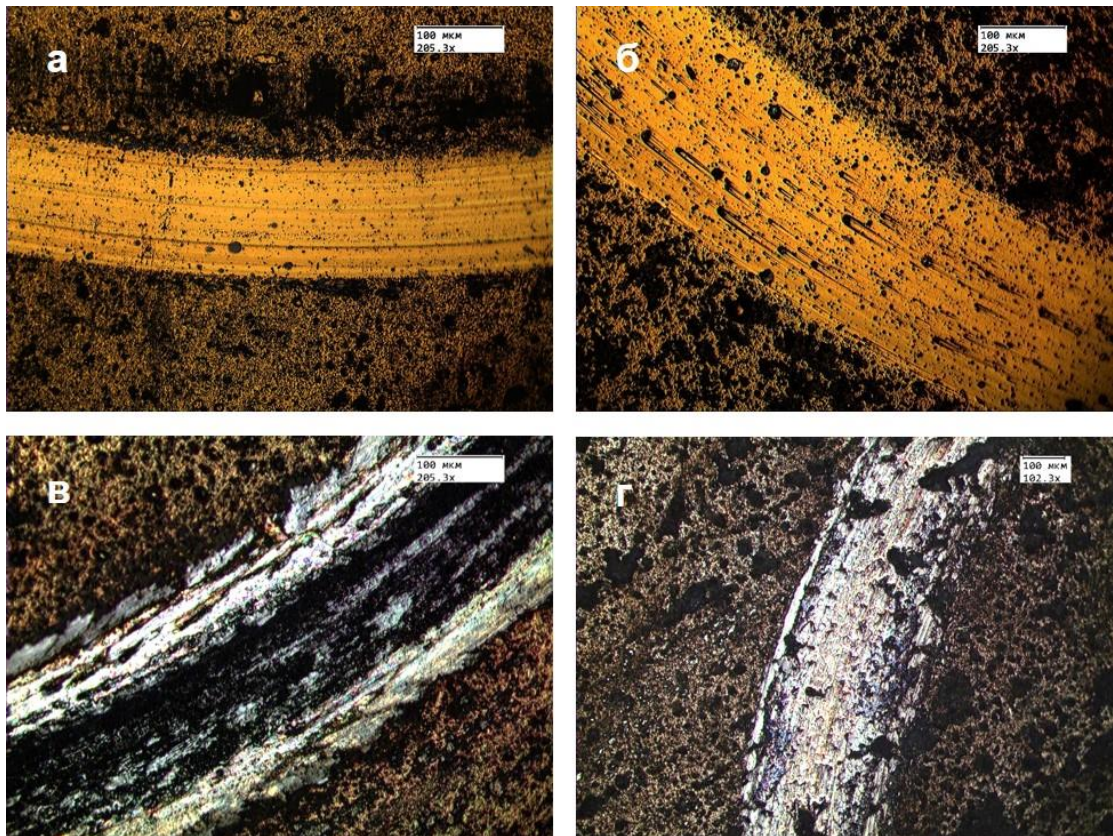


Рисунок 4.24 – Изображения треков износа образца из твердого сплава ВК-8 с Ti–Cu–N покрытием. Триботест образцов проходил при температурах: а – 25 °C; б – 600 °C; в – 700 °C; г – 800 °C на воздухе

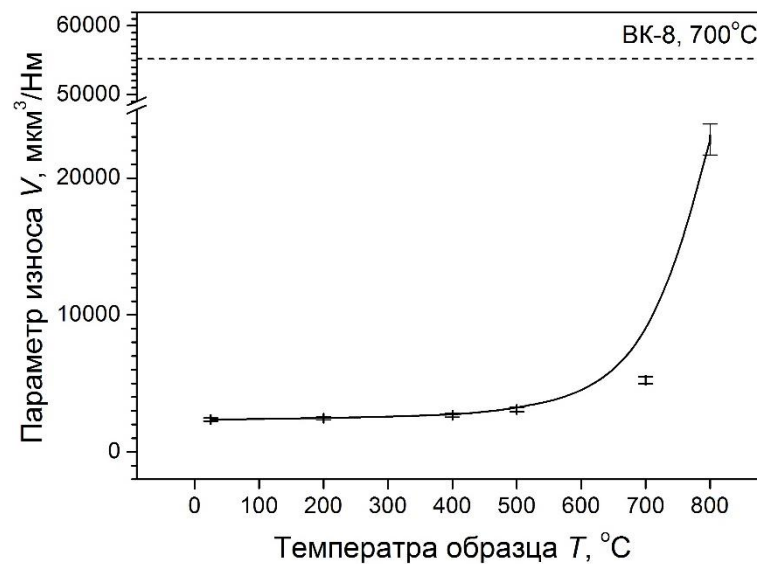


Рисунок 4.25 – Зависимость параметра износа образцов из сплава ВК-8 с Ti–Cu–N покрытием от температуры. Пунктирной линией отмечено значение параметра износа для образца ВК-8 без покрытия при $T = 700$ °C

При достижении критической температуры (около 800 °С), когда нитридные соединения разрушились и образовались оксидные фазы титана и элементов подложки (рисунки 4.24, г, 4.25, таблица 4.6), скорость износа увеличивалась на порядок по сравнению с исходным образцом с Ti–Cu–N покрытием, но при этом в ≈ 2 раза была меньше, чем скорость износа образца из ВК-8 без покрытия при $T = 700$ °С.

Результаты исследований структурно-фазовых, трибологических и физико-механических характеристик при высоких значениях температур подтвердили, что многокомпонентные нитридные Ti–Cu–N покрытия можно использовать, как износостойкие, для защиты изделий из твердого сплава в диапазоне температур 25–700 °С. При температурах выше 700 °С структура и свойства защитного слоя претерпевают изменения, покрытие деградирует и не выполняет защитных функций. Интенсивность рефлексов нитридных фаз при $T \approx 700$ °С (T_1) начинает снижаться, наряду с этим зафиксировано появление рефлексов от оксидных соединений элементов покрытия и подложки (TiO₂, WO₃, CoWO₄ и др.). При $T \geq 700$ °С на оптических снимках трека износа видна подложка, износ покрытия увеличивается примерно в 2 раза ($V = 5233$ мкм³/Н·м) по сравнению с исходным образцом с покрытием. При достижении некоторой второй критической температуры ($T_2 \approx 800$ °С) все рефлексy от нитридных фаз исчезают. При этом по результатам элементного анализа происходит полное удаление азота из поверхностного слоя системы покрытие/подложка, а содержание кислорода достигает ≈ 50 ат.%. Скорость износа при температуре 800 °С увеличивается в ≈ 10 раз и становится в 2,5 раза меньше скорости износа образца из ВК-8 без покрытия при $T = 700$ °С.

4.5. Возможные области применения многокомпонентных покрытий на основе TiN

Многокомпонентные сверхтвердые (≥ 40 ГПа) покрытия (1–5 мкм) с нанокристаллической структурой на основе нитрида титана, такие как Ti–Cu–N, могут быть использованы для защиты деталей, инструмента и других изделий от преждевременного износа. Осаждения такого рода покрытий увеличивает эксплуатационные показатели изделий: износостойкость, срок службы и т.д. (приложение А). Приведем примеры применения Ti–Cu–N покрытий на реальных деталях и результаты их лабораторных и промышленных испытаний.

Для улучшения эксплуатационных характеристик металлокерамических ножей (TiC–NiCr) для гранулирования пластмассы по заказу фирмы Shenyang Jinfeng Special Cutting Tools Co. Ltd. (Китай, г. Шеньян) разработаны режимы вакуумно-дугового плазменно-ассистированного напыления монослойных Ti–Cu–N и двухслойных Ti–Cu–N/TiN покрытий. Характерное изображение ножей после синтеза покрытий, закрепленных на оснастке рабочей ионно-плазменной установки показано на рисунке 4.26.

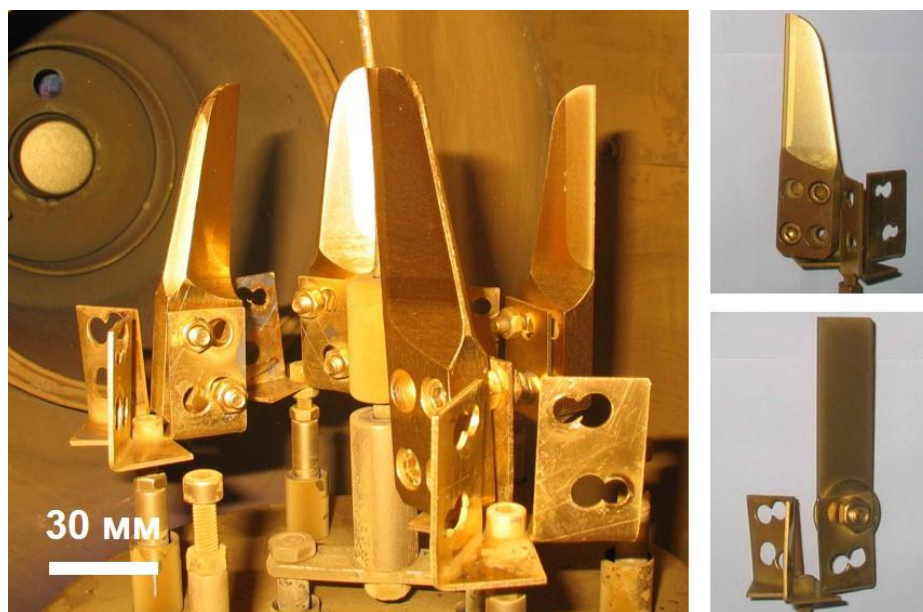


Рисунок 4.26 – Изображение металлокерамических ножей для гранулирования пластмассы после синтеза Ti–Cu–N покрытий вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием

При токе разряда испарителя с композиционным Ti–12ат.%Cu катодом $I_d = 110$ А за 60 мин на металлокерамических ножах сформировано нитридное Ti–Cu–N покрытие толщиной 3 мкм. Среднее значение твердости покрытия, измеренное методом наноиндентации, составило $H_{0,05} = 39$ ГПа. Исследования стойкости проводились при реальных условиях гранулирования пластмассы на предприятии Shenyang Jinfeng Special Cutting Tools Co. Ltd. (г. Шеньян, Китай). Результаты исследований показали, что срок службы металлокерамических ножей с нанесенным износостойким нанокристаллическим сверхтвердым Ti–Cu–N покрытием увеличивается в 3 раза в сравнении с ножами без покрытия (приложение Б).

В рамках работ по развитию технологий поверхностного упрочнения твердосплавного металлорежущего инструмента для Иркутского авиационного завода — филиала ОАО «Корпорации „Иркут“» было выполнено осаждение двухслойных TiN/Ti–Cu–N покрытий на торцевые фрезы из твердого сплава K40 (2 фрезы: Ø 20 мм; 5 фрез: Ø 18 мм) вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием на ионно-плазменной установке с целью увеличения их прочности и износостойкости. Необходимо отметить, что твердый сплав K40 используется в качестве материала изделий, применяемых для точения, фрезерования и строгания цветных металлов, древесины, пластмассы и пр.

Процесс напыления покрытий производился в автоматическом режиме по технологической карте в 15 технологических шагов. Общее время процесса составило 120 мин. Очистка, активация поверхности, а также нагрев деталей до $T = 300$ °С проводились в плазме несамостоятельного дугового разряда с комбинированным накаливаемым и полым катодом ($I_p = 30$ А; $U_{cm} = -(500–$

1000 В). Затем в среде ионизованного аргона напылялся титановый слой толщиной 200 нм. Второй слой (TiN, толщиной 2 мкм) осаждался при токе дугового разряда $I_d = 120$ А. Третий финишный слой (Ti–Cu–N, толщиной 1 мкм) синтезировался при испарении композиционного спеченного Ti–12ат.%Cu катода при токе разряда $I_d = 100$ А. Общий вид фрез после синтеза покрытий показан на рисунке 4.27, характеристики – в таблице 4.7.

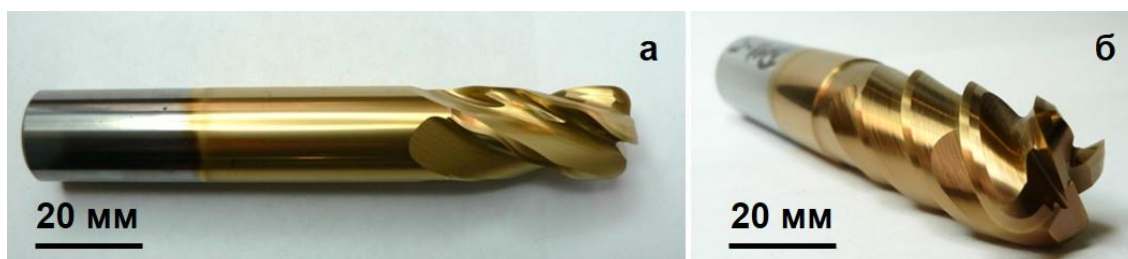


Рисунок 4.27 – Изображение твердосплавных торцевых фрез Ø 18 мм (а) и Ø 20 мм (б) после синтеза двухслойного TiN/Ti–Cu–N покрытия вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием

Таблица 4.7 – Характеристики TiN/Ti–Cu–N покрытий на образцах из твердого сплава K40

Характеристика	Значение
Толщина покрытий h , мкм	3–4
Температура подложек в процессе нанесения покрытия T , °C	До 450
Размер зерна покрытия d , нм	До 50
Микротвердость $H_{0,5}$, ГПа	25–27 ГПа
Нанотвердость $H_{0,05}$, ГПа	34–40
Модуль упругости E , ГПа	400–500
Адгезия к твердым сплавам (критическая нагрузка) L_c , Н	22–29

Лабораторные испытания двухслойных TiN/Ti–Cu–N покрытий на твердосплавных образцах показали, что верхний Ti–Cu–N слой обладает сверхтвёрдостью, присущей данному многокомпонентному нанокристаллическому покрытию. Твёрдость нижнего TiN слоя также соответствует типичным значениям твёрдости для нитрида титана, сформированного вакуумно-дуговым методом. Покрытие обладает высокой адгезией к твердосплавной подложке, что видно из значения критической нагрузки (до 29 Н). Индекс пластичности верхнего слоя составляет 0,1, что соответствует хорошей износостойкости покрытия.

С целью увеличения срока службы на партию машинно-ручных М10×1,5 метчиков фирмы Maykestag (Австрия) для глухого отверстия из быстрорежущей стали Р6М5 было нанесено двухслойное TiN/Ti–Cu–N покрытие (рисунок 4.28) по режиму, описанному выше.



Рисунок 4.28 – Изображение метчика из быстрорежущей стали с двухслойным TiN/Ti–Cu–N покрытием, осажденным вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием (а), отпечаток, оставляемый стальным шариком в системе стальная подложка/TiN/Ti–Cu–N покрытие в методе сферических шлифов (б)

Стойкость метчиков без покрытий и с нанесенным покрытием тестировалась в ООО «ПРОЕКТ-Р» (г. Новосибирск). Метчики без покрытия позволяют делать в среднем 280–350 отверстий в стальной плите до появления сколов и износа режущей кромки. Тестирование метчиков с покрытием показало увеличение стойкости метчика в 4 раза. Количество отверстий, которые удалось сделать до выхода из рабочего состояния метчика, составило в среднем 1380 шт (приложение В).

Отсюда следует, что нанесение износостойкого Ti–Cu–N покрытия, как монослойного, так и в составе двух- или многослойного, гарантирует кратное увеличение износостойкости деталей и изделий из быстрорежущих сталей, твердых сплавов и композитов. Приведенные примеры подтверждают, что Ti–Cu–N покрытия могут быть использованы для увеличения эксплуатационных характеристик деталей и изделий в машиностроении, металлообрабатывающей и инструментальной промышленности и др.

Выводы

1. Разработан способ вакуумно-дугового плазменно-ассистированного метода осаждения нанокристаллических полиэлементных сверхтвердых нитридных покрытий при испарении композиционных спеченных катодов системы Ti–Cu с концентрацией меди ≤ 12 ат.%, который включает три основных этапа: 1) очистка, активация и нагрев подложек в плазме

несамостоятельного дугового разряда с комбинированным накаливаемым и полым катодом; 2) вакуумно-дуговое осаждение адгезионного Ti–Cu подслоя (100–200 нм) с плазменным ассистированием; 3) напыление нитридного сверхтвёрдого Ti–Cu–N покрытия (1–5 мкм) вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием.

2. Выявлены зависимости скорости травления стальных и твердосплавных материалов при ионно-плазменной обработке в плазме самостоятельного дугового разряда, генерируемого плазменным источником «ПИНК» с комбинированным накаливаемым и полым катодом, от тока дугового разряда при постоянных значениях давления инертного газа и потенциала подложки и от напряжения смещения при постоянных значениях давления газа и тока дугового разряда. При увеличении тока разряда «ПИНК» с 20 до 90 А скорость травления для стали 12Х18Н10Т выросла с 0,26 до 0,38 мкм/ч; для сплава ВК-8 с 0,41 до 0,89 мкм/ч при постоянном значении напряжения смещения $U_{см} = -600$ В. Средняя величина шероховатости поверхности стальных образцов осталась неизменной ($R_a \approx 0,15$ мкм), а для образцов из ВК-8 она увеличилась с 0,22 до 0,62 мкм. Увеличение отрицательного напряжения смещения при постоянном токе разряда «ПИНК» $I_p = 20$ А привело к росту скорости травления, как для стальных, так и для твердосплавных образцов. Максимальная скорость травления достигается при $U_{см} = -1000$ В, и равна для обоих видов образцов $\approx 0,6$ мкм/ч. Изменением тока разряда «ПИНК» при постоянном давлении рабочего газа можно легко регулировать концентрацию плазмы $((1-5,2) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3})$ и плотность тока ионов на подложку $(0,5-2,5 \text{ мА/см}^2)$, это позволяет при приложении отрицательного напряжения смещения к подложке (до 1000 В) контролировать скорость ионно-плазменного травления поверхности материалов и изделий, получая требуемые свойства поверхностного слоя.

3. Установлено, что добавление дополнительного элемента (меди) с концентрацией до 12 ат.% в состав порошковых спеченных катодов на основе титана позволяет получать вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом многокомпонентные нитридные покрытия состава Ti–Cu–N с нанокристаллической структурой, где кристаллиты TiN со средним размером ≈ 20 нм окружены аморфным слоем меди толщиной 2–3 монослоя, при этом концентрация меди в покрытии составляет 12 ат.%, а покрытия обладают сверхтвёрдостью (до 45 ГПа), низким коэффициентом трения (0,2), высокой адгезионной прочностью к металлической и твердосплавной подложке (> 30 Н), повышенной степенью упругого восстановления (< 50 %), высокой износостойкостью ($< 2600 \text{ мкм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$), хорошей термической стабильностью (до 1100 °С), увеличенной стойкостью к окислению (до 800 °С).

Результаты исследований, изложенные в настоящей главе, опубликованы в работах [234, 257, 262, 265, 272–273, 281–295, 296].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов, полученных в настоящей диссертационной работе, направленных на генерацию газометаллической плазмы в дуговых разрядах низкого давления для синтеза многокомпонентных нанокристаллических защитных покрытий, можно сделать следующее заключение:

1. Результаты экспериментов подтвердили перспективность и рациональность использования композиционных спеченных материалов системы Ti–Cu с относительно низким содержанием меди (≤ 12 ат.%) в качестве катодов для вакуумно-дугового осаждения многокомпонентных нитридных покрытий системы Ti–Cu–N. Во-первых, показана принципиальная возможность генерации плазмы самостоятельного дугового разряда с интегрально-холодным катодом с концентрацией $n_e \sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$ в диапазоне тока 50–100 А при равномерном испарении композиционных спеченных Ti–Cu катодов с концентрацией меди (≤ 12 ат.%) катодными пятнами без локальных привязок и перегрева. Во-вторых, такие характеристики, как средний ток на катодное пятно 17,2–21,5 А, средняя скорость одиночного катодного пятна 2,2–4,1 м/с, коэффициент эрозии 48–55 мкг/Кл, скорость роста покрытий 1–10 мкм/ч, доля капельной фракции в плазменном потоке $\sim 1\%$ близки по значениям для композиционных катодов системы Ti–Cu с содержанием меди ≤ 12 ат.% и для катода из технически чистого титана ВТ1-0, применяемого для синтеза традиционных нитридтитановых покрытий.

2. Продемонстрировано, что одновременное функционирование самостоятельного дугового разряда с интегрально-холодным катодом и несамостоятельного дугового разряда с комбинированным накалимым и полым катодом позволяет генерировать газометаллическую плазму плотностью $\sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$, температурой электронов ≈ 1 эВ при давлении газа (аргона, азота) $\sim 0,1$ Па и рабочих значениях токах электродугового испарителя 50–100 А в вакуумных объемах $\geq 0,1 \text{ м}^3$ для эффективного синтеза покрытий вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом. Концентрация газометаллической плазмы при фиксированных значениях тока дуговых разрядов соответствует сумме концентраций газоразрядной плазмы и металлической плазмы. Возрастание тока дугового разряда источника газовой плазмы «ПИНК» ведет к линейному увеличению потенциала и концентрации газометаллической плазмы при фиксированном токе дугового разряда электродугового испарителя и постоянном давлении рабочего газа (аргона, азота).

3. Экспериментально доказано влияние плазменного ассистирования на характеристики нитридных покрытий, осажденных вакуумно-дуговым методом при одновременной работе плазменного источника «ПИНК» с комбинированным накалимым и полым катодом и

электродугового испарителя. Для исследованных TiN, Ti–Al–N и MoN покрытий характерно, что их элементный состав, структурное состояние и физико-механические характеристики можно контролировать изменением доли ионов азота из газометаллической плазмы на подложку. При увеличении соотношения плотностей ионного тока газовой и металлической компоненты плазмы наблюдается рост концентрации азота в формируемых покрытиях, становится возможным уменьшение размеров кристаллитов, увеличение их твердости и износостойкости, улучшение эксплуатационных свойств материалов и изделий с такими покрытиями.

4. Разработан способ вакуумно-дугового плазменно-ассистированного метода осаждения нанокристаллических полиэлементных сверхтвердых нитридных покрытий при испарении композиционных спеченных катодов системы Ti–Cu с концентрацией меди ≤ 12 ат.%, который включает три основных этапа: 1) очистка, активация и нагрев подложек в плазме несамостоятельного дугового разряда с комбинированным накаливаемым и полым катодом; 2) вакуумно-дуговое осаждение адгезионного Ti–Cu подслоя (100–200 нм) с плазменным ассистированием; 3) напыление нитридного сверхтвердого Ti–Cu–N покрытия (1–5 мкм) вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием.

5. Выявлены зависимости скорости травления стальных и твердосплавных материалов при ионно-плазменной обработке в плазме несамостоятельного дугового разряда, генерируемого плазменным источником «ПИНК» с комбинированным накаливаемым и полым катодом, от тока дугового разряда при постоянных значениях давления инертного газа и потенциала подложки и от напряжения смещения при постоянных значениях давления газа и тока дугового разряда. При увеличении тока разряда «ПИНК» с 20 до 90 А скорость травления для стали 12Х18Н10Т выросла с 0,26 до 0,38 мкм/ч; для сплава ВК-8 с 0,41 до 0,89 мкм/ч при постоянном значении напряжения смещения $U_{см} = -600$ В. Средняя величина шероховатости поверхности стальных образцов осталась неизменной ($R_a \approx 0,15$ мкм), а для образцов из ВК-8 она увеличилась с 0,22 до 0,62 мкм. Увеличение отрицательного напряжения смещения при постоянном токе разряда «ПИНК» $I_p = 20$ А привело к росту скорости травления, как для стальных, так и для твердосплавных образцов. Максимальная скорость травления достигается при $U_{см} = -1000$ В, и равна для обоих видов образцов $\approx 0,6$ мкм/ч. Изменением тока разряда «ПИНК» при постоянном давлении рабочего газа можно легко регулировать концентрацию плазмы $((1-5,2) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3})$ и плотность тока ионов на подложку $(0,5-2,5 \text{ мА/см}^2)$, это позволяет при приложении отрицательного напряжения смещения к подложке (до 1000 В) контролировать скорость ионно-плазменного травления поверхности материалов и изделий, получая требуемые свойства поверхностного слоя.

6. Установлено, что добавление дополнительного элемента (меди) с концентрацией до 12 ат.% в состав порошковых спеченных катодов на основе титана позволяет получать вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом многокомпонентные нитридные

покрытия состава Ti–Cu–N с нанокристаллической структурой, где кристаллиты TiN со средним размером ≈ 20 нм окружены аморфным слоем меди толщиной 2–3 монослоя, при этом концентрация меди в покрытии составляет 12 ат.%, а покрытия обладают сверхтвёрдостью (до 45 ГПа), низким коэффициентом трения (0,2), высокой адгезионной прочностью к металлической и твердосплавной подложке (> 30 Н), повышенной степенью упругого восстановления (< 50 %), высокой износостойкостью (< 2600 мкм³/Н·м), хорошей термической стабильностью (до 1100 °C), увеличенной стойкостью к окислению (до 800 °C).

Результаты, изложенные в диссертационной работе, являются новыми и представляют значительный интерес для физики вакуумного дугового разряда, физики низкотемпературной плазмы и разработки новых защитных материалов и покрытий. Они могут быть использованы для создания ионно-плазменного оборудования и технологических процессов осаждения нитридных защитных покрытий вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом.

Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам Лаборатории плазменной эмиссионной электроники ИСЭ СО РАН, особенно, заведующему лабораторией Н.Н. Ковалю, под руководством которого выполнена настоящая диссертационная работа. Автор признателен И.В. Лопатину и С.С. Ковальскому за участие в проведении экспериментов.

Также автор благодарит В.В. Шугурова за помощь в подготовке экспериментов и оборудования, участие в проведении экспериментов, обсуждение полученных результатов и конструктивные замечания.

Автор признателен Ю.Ф. Иванову за помощь в проведении исследований покрытий и анализа полученных результатов, плодотворные обсуждения и конструктивные замечания по настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев, А.А. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия / А.А. Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев. – Харьков: НИЦ ХФТИ, 2005. – 236 с.
2. Veprek, S. A concept for the design of novel superhard coatings / S. Veprek, S. Reiprich // *Thin Solid Films*. – 1995. – V. 268. – P. 64–71.
3. Musil, J. Magnetron sputtering of alloy and alloy-based films / J. Musil, J. Vlcek // *Thin Solid Films*. – 1999. – V. 343–344. – P. 47–50.
4. Veprek, S. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites / S. Veprek, M. G.J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 476. – P. 1–29.
5. Musil, J. Hard and superhard nanocomposite coatings / J. Musil // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – V. 125. – P. 322–330.
6. Musil, J. Tribological and mechanical properties of nanocrystalline-TiC/a-C nanocomposite thin films / J. Musil, P. Novak, R. Cerstvy, Z. Soukup // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2010. – V. 28(2). – P. 244–249.
7. Наноструктурные покрытия / Под ред. А. Кавалейро, Д. де Хоссона. – М: Техносфера, 2011. – 752 с.
8. Zeman, P. Thermal stability of magnetron sputtered Si–B–C–N materials at temperatures up to 1700 °C / P. Zeman, J. Capek, R. Cerstvy, J. Vlcek // *Thin Solid Films*. – 2010. – V. 519. – P. 306–311.
9. PalDey, S. Properties of single layer and gradient (Ti,Al)N coatings / S. PalDey, S.C. Deevi // *Materials Science and Engineering A*. – 2003. – V. 361. – P. 1–8.
10. Musil, J. Hard amorphous nanocomposite coatings with oxidation resistance above 1000°C / J. Musil, J. Vlcek, P. Zeman // *Advances in Applied Ceramics*. – 2008. – V. 107. – P. 148–154.
11. Musil, J. A perspective of magnetron sputtering in surface engineering / J. Musil, J. Vlcek // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – V. 112. – P. 162–169.
12. Martin, P.J. Nanocomposite Ti–Si–N, Zr–Si–N, Ti–Al–Si–N, Ti–Al–V–Si–N thin film coatings deposited by vacuum arc deposition / P.J. Martin, A. Bendavid, J.M. Cairney, M. Hoffman // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – V. 200. – P. 2228–2235.
13. Flink, A. Influence of Si on the microstructure of arc evaporated (Ti,Si)N thin films; evidence for cubic solid solutions and their thermal stability / A. Flink, T. Larsson, J. Sjöln, L. Karlsson, L. Hultman // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – V. 200. – P. 1535–1542.
14. Myung, Hyun S. Microstructure and mechanical properties of Cu doped TiN superhard nanocomposite coatings / Hyun S. Myung, Hyuk M. Lee, Leonid R. Shaginyan, Jeon G. Han // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – V. 163–164. – P. 591–596.

15. Martin, P.J. Properties of $Ti_{1-x}Si_xN_y$ films deposited by concurrent cathodic arc evaporation and magnetron sputtering / P.J Martin, A Bendavid // Surface and Coatings Technology. – 2003. – V. 163–164. – P. 245–250.
16. Семенов, А.П. Пучки распыляющих ионов: получение и применение / А.П. Семенов; науч. ред. Г.А. Месяц; РАН. Сиб. отд-ние. Бурят. науч. центр. Отд. физ. проблем. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1999. – 207 с.
17. Семенов, А.П. Снижение давления зажигания аномального тлеющего разряда в магнетроне при облучении катода магнетрона ионным пучком / А.П. Семенов, И.А. Семенова // Приборы и техника эксперимента. – 2009. – № 1. – С. 110–114.
18. Барвинок, В.А. Физические основы и математическое моделирование процессов вакуумного ионно-плазменного напыления / В.А. Барвинок, В.И. Богданович. – М.: Машиностроение, 1999. – 309 с.
19. Вакуумные дуги: Пер. с англ. / Под ред. Дж. Лафферти. – М.: Мир, 1982. – 432 с.
20. Борисов, Д.П. Генерация объемной плазмы дуговым разрядом с накаливаемым катодом / Д.П. Борисов, П.М. Щанин, Н.Н. Коваль // Изв. вузов. Физика. – Т. 37. – № 3. – 1994. – С. 115–121.
21. Винтизенко, Л.Г. Дуговые разряды низкого давления с полым катодом и их применение в генераторах плазмы и источниках заряженных частиц / Л.Г. Винтизенко, С.В. Григорьев, Н.Н. Коваль, В.С. Толкачев, И.В. Лопатин, П.М. Щанин // Изв. вузов. Физика. – 2001. – Т. 44. – № 9. – С. 28–35.
22. Коростелева, Е.Н. Исследование структуры и свойств спеченных материалов титан–медь / Е.Н. Коростелева, Г.А. Прибытков, А.В. Гурских // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7. – Спецвыпуск. – Ч. 2. – С. 75–77.
23. Прибытков, Г.А. Структурообразование при спекании порошковых смесей Ti–Cu / Г.А. Прибытков, Е.Н. Коростелева, А.В. Гурских, В.В. Коржова // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – № 4. – С. 16–20.
24. Lopatin, I.V. Study of plasma parameters of non-self sustained arc discharge of "PINK" plazmogenerator / I.V. Lopatin, N.N. Koval, S.S. Kovalsky, P.M. Schanin // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 55. – № 12/2. – С. 200–204.
25. Goncharenko, I.M. Surface modification of steels by complex diffusion saturation in low pressure arc discharge / I.M. Goncharenko, S.V. Grigoriev, I.V. Lopatin, N.N. Koval, P.M. Schanin, A.A. Tukhfatullin, Yu.F. Ivanov, N.V. Strumilova // Surface and Coatings Technology. – 2003. – V. 169–170 – P. 419–423.

26. Akhmadeev, Yu.H. Nitriding of commercially pure VT1-0 titanium and VT6 alloy in low pressure discharges / Yu.H. Akhmadeev, Yu.F. Ivanov, N.N. Koval, I.V. Lopatin, P.M. Schanin // Изв. вузов. Физика. – 2006. – № 8. Приложение. – С. 288–291.
27. Lopatin, I.V. Vacuum ion–plasma setup “QUADRO” for complex treating of materials and tools / I.V. Lopatin, Yu.Kh. Akhmadeev, V.V. Denisov, N.N. Koval, A.V. Mikov, V.V. Yakovlev, A. Seredinin // Изв. вузов. Физика. – 2006. – № 9. – Приложение. – С. 98–101.
28. Девятков, В.Н. Электроразрядное оборудование и технологии создания наноструктурных слоев и покрытий / В.Н. Девятков, Н.Н. Коваль, С.В. Григорьев, И.В. Лопатин, В.В. Яковлев, В.В. Денисов, В.В. Шугуров // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Естественные и технические науки. – 2010. – № 2 (107). – С. 86–95.
29. Борисов, Д.П. Вакуумно-плазменный технологический комплекс «СПРУТ» для создания новых нанокompозитных материалов и упрочняющих поверхностных структур изделий / Д.П. Борисов, К.Н. Детистов, А.Д. Коротаев, В.М. Кузнецов, В.Ю. Мошков, Ю.П. Пинжин, А.Н. Тюменцев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76. – № 12. – С. 32–36.
30. Borisov, D.P. Plasma-assisted deposition of a three-layer structure by vacuum and gas arcs / D.P. Borisov, I.M. Goncharenko, N.N. Koval, P.M. Schanin // IEEE Transactions on Plasma Science. – 1998. – V. 26. – № 6. – P. 1680–1684.
31. Гончаренко, И.М. Влияние величины потенциала смещения на формирование TiN покрытия на стали / И.М. Гончаренко, С.В. Григорьев, Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов // Физика и химия обработки материалов. – 2001. – № 5. – С. 53–57.
32. Коротаев, А.Д. Сверхтвердые нанокристаллические покрытия / А.Д. Коротаев, А.Н. Тюменцев, Ю.П. Пинжин, С.В. Овчинников, Н.Н. Коваль, И.М. Гончаренко // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7. – № S2. – С. 3–7.
33. Коротаев, А.Д. Структурно-фазовое состояние нанокристаллических покрытий нитридов металлов / А.Д. Коротаев, А.Н. Тюменцев, Ю.П. Пинжин, С.В. Овчинников, В.Ю. Мошков, Н.Н. Коваль, И.М. Гончаренко // Физика и химия обработки материалов. – 2006. – № 6. – С. 32–40.
34. Goncharenko, I.M. The mechanisms of nanocrystal nitride films deposition by arc sputtering of composite cathodes. II. Structure, phase content and mechanical properties of coating / I.M. Goncharenko, Yu.F. Ivanov, N.N. Koval, S.V. Grigoriev, I.V. Lopatin, Yu.A. Kolubaeva, G.A. Pribitkov, E.N. Korostelyeva // Proc. of 7 Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – Tomsk, Russia. – 2004. – P. 167–170.

35. Петров, Л.М. Многослойные ионно-плазменные покрытия в тяжело нагруженных узлах трения / Л.М. Петров, А.П. Сычев, П.Г. Иваночкин, Ю.В. Жукова // Новые материалы и технологии в машиностроении. – 2008. – № 8. – С. 65–68.
36. Цыренов, Д.Б.-Д. Устройство формирования упрочняющих покрытий на принципе согласованного действия магнетронного и дугового разрядов низкого давления / Д.Б.-Д. Цыренов, А.П. Семенов, Н.И. Сушенцов // Плазменная эмиссионная электроника: Тр. III междунар. Крейделев. семинара «Плазменная эмиссионная электроника» (г. Улан-Удэ, 23 – 30 июня 2009 г.) – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2009. – С. 129–132.
37. Будилов, В.В. Осаждение вакуумных ионно-плазменных покрытий на лопатки турбины ГТД с использованием разряда на основе эффекта полого катода / В.В. Будилов, С.Р. Шехтман, Н.Ф. Измайлова // Изв. вузов. Авиационная техника. – 2001. – № 1. – С. 6–78.
38. Райзер, Ю.П. Физика газового разряда: учеб. руководство / Ю.П. Райзер. – М.: Наука. Гл. ред. Физ.-мат. лит. – 1987. – 592 с.
39. Грановский, В.Л. Электрический ток в газах. Установившийся ток. / В.Л. Грановский; под ред. Л.А. Сена и В.Е. Голанта. – М.: Наука, 1971. – 543 с.
40. Кесаев, И.Г. Катодные процессы электрической дуги / И.Г. Кесаев. – М.: Наука, 1968. – 244 с.
41. Любимов, Г.А. Катодное пятно вакуумной дуги / Г.А. Любимов, В.И. Раховский // Успехи физических наук. – 1978. – Т. 125. – вып. 4. – С. 665–706.
42. Месяц, Г.А. Эктоны в вакуумном разряде: пробой, искра, дуга / Г.А. Месяц. – М.: Наука, 2000. – 424 с.
43. Дороднов, А.М. Технологические плазменные ускорители / А.М. Дороднов // ЖТФ. – 1978. – Т. 48. – вып. 9. – С. 1858–1870.
44. Лунев, В.М. Исследование некоторых характеристик плазмы вакуумной металлической дуги. I / В.М. Лунев, В.Д. Овчаренко, В.М. Хороших // ЖТФ. – 1977. – Т. 47. – вып. 7. – С. 1486–1490.
45. Kimblin C.W. Erosion and ionisation in the cathode spot regions of vacuum arcs / C.W. Kimblin // J. Appl. Phys. – 1973. – V. 44. – № 7. – P. 3074–3081.
46. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. В.Е. Фортова. М: Наука, 2000. – Т. 2. – 634 с.
47. Juttner, B. The retrograde motion of arc cathode spots in vacuum / B. Juttner, I. Kleberg // J. Phys. D: Applied. Phys. – 2000. – V. 33. – P. 2025–2036.
48. Андреев, А.А. Вакуумно-дуговые покрытия / А.А. Андреев, Л.П. Саблев, С.Н. Григорьев. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. – 318 с.

49. Цвентух, М.М. Обратное движение катодных пятен первого типа в тангенциальном магнитном поле / М.М. Цвентух, С.А. Баренгольц, В.Г. Месяц, Д.Л. Шмелев // Письма в ЖТФ. – 2013. – Т. 39. – № 21. – С. 1–9.
50. Stark, J. Induktionserscheinungen am quecksilberlichtbogen im magnetfeld / J. Stark // Physikalische Zeitschrift. – 1903. – V. 4. – P. 440–443.
51. Sethuraman, S.K. A study of the erosion rate of vacuum arcs in a transverse magnetic field / S.K. Sethuraman, P.A. Chatterton, M.R. Barrault // J. Nuclear Materials. – 1982. – V. 111–112. – P. 510–516.
52. Забелло, К.К. Характеристики статистического распределения тока, пропускаемого катодным пятном вакуумной дуги, в магнитных полях различной ориентации / К.К. Забелло, А.А. Логачёв, А.М. Чалый, С.М. Школьник // Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79. – вып. 6. – С. 58–66.
53. Brown, I.G. Vacuum arc ion sources / I.G. Brown // Rev. Sci. Instrum. – 1994. – V. 65. – P. 3061–3081.
54. Anders, A. Ion flux from vacuum arc cathode spots in the absence and presence of a magnetic field / A. Anders, G.Y. Yushkov // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 91. – № 8. – P. 4824–4832.
55. Gorbunov, S.P. Flow of multiple charged accelerated metal ions from low-inductance vacuum spark / S.P. Gorbunov, V.P. Krasov, V.L. Paperny, A.S. Savvelov // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2006. – V. 39. – P. 5002–5007.
56. Tuma, D.T. Erosion products from the cathode spot region of copper vacuum arc / D.T. Tuma, C.L. Chen, D.K. Davis // J. Appl. Phys. – 1978. – V. 49. – № 7. – P. 3821–3831.
57. Daalder, J.E. Components of cathode erosion in vacuum arcs / J.E. Daalder // J. Phys. D.: Appl. Phys. – 1976. – V. 9. – № 11. – P. 2379–2395.
58. Daalder, J.E. Erosion and the origin of charged and neutral species of vacuum arc / J.E. Daalder // J. Phys. D.: Appl. Phys. – 1976. – V. 8. – № 14. – P. 1647–1659.
59. Аксёнов, И.И. Исследование плазмы стационарного вакуумного разряда. II. Влияние температуры катода / И.И. Аксёнов, В.Г. Брень, И.И. Коновалов, Е.Е. Кудрявцева, В.Г. Падалка, Ю.А. Сысоев, В.М. Хороших // Теплофизика высоких температур. – 1983. – Т. 21. – № 4. – С. 646–651.
60. Utsumi, T. Measurement of cathode spot temperature in vacuum arcs / T. Utsumi // Appl. Phys. Lett. – 1971. – V. 8. – № 6. – P. 218–220.
61. Хороших, В.М. I. Эрозия катода и расход массы катодного материала в стационарной дуге низкого давления / В.М. Хороших // Физическая инженерия поверхности. – 2005. – Т. 2. – № 4. – С. 184–199.

62. Cobine, J.P. Erosion of electrodes and gas eduction in vacuum arcs / J.P. Cobine, T.A. Vanderslise // IEEE Trans. Commun. and Electron. – 1963. – № 66. – P. 240–246.
63. Nurnberg, A.W. Temperature dependence of the erosion of Al and TiC by vacuum arcs in a magnetic field / A.W. Nurnberg, D.Y. Fang, U.H. Bauder // J. Nucl. Materials. – 1981. – V. 103–104. – P. 305–308.
64. Fang, D.Y. Arc velocity and erosion for stainless steel and aluminum cathodes / D.Y. Fang, A. Nurnberg, U.H. Bauder, R. Behrisch // J. Nucl. Materials. – 1982. – V. 111–112. – P. 517–521.
65. Аксёнов, И.И. Исследование плазмы стационарного вакуумного разряда. I. Формирование потоков плазмы / И.И. Аксёнов, В.Г. Брень, В.А. Осипов, В.Г. Падалка, В.М. Хороших // Теплофизика высоких температур. – 1983. – Т. 21. – № 2. – С. 219–223.
66. Аксёнов, И.И. Исследование эрозии катода стационарной вакуумной дуги / И.И. Аксёнов, И.И. Коновалов, В.Г. Падалка, В.М. Хороших, В.Г. Брень. – М.: ЦНИИатоминформ (Препринт ХФТИ 84 – 6), 1984. – 23 с.
67. Кринберг, И.А. О механизме воздействия внешнего магнитного поля на температуру и ионный состав плазмы в вакуумной дуге / И.А. Кринберг // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29. – вып. 12. – С. 42–48.
68. Красов, В.И. Ускорение ионов при расширении в вакуум сильноточной катодной плазменной струи / В.И. Красов, И.А. Кринберг, В.Л. Паперный, Ю.В. Коробкин, И.В. Романов, А.А. Рупасов, А.С. Шиканов // Письма в ЖТФ. – 2007. – Т. 33. – вып. 22. – С. 1–8.
69. Лунев, В.М. Исследование некоторых характеристик плазмы вакуумной металлической дуги. II / В.М. Лунев, В.Г. Падалка, В.М. Хороших // ЖТФ. – 1977. – Т. 47. – вып. 7. – С. 1491–1495.
70. Хороших, В.М. Стационарная вакуумная дуга в технологических системах для обработки поверхностей / В.М. Хороших // Физическая инженерия поверхности. – 2003. – Т. 1 – № 1. – С. 19–26.
71. Rondeel, W.G.J. Investigation of the ions emitted from a copper vapour arc in vacuum / W.G.J. Rondeel // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1974. – V. 7. – № 4. – P. 629–634.
72. Батраков, А.В. Капельное пятно – новый объект в физике вакуумного разряда / А.В. Батраков, Б. Ютнер, С.А. Попов, Д.И. Проскуровский, Н. Фогель // Письма ЖЭТФ. – 2002. – Т. 75. – вып. 2. – С. 84–91.
73. Proskurovsky, D.I. Droplets Evaporation in Vacuum Arc Plasma / D.I. Proskurovsky, S.A. Popov, A.V. Kozyrev, E.L. Pryadko, A.V. Batrakov, A.N. Shishkov // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2007. – V. 35. – № 4. – P. 980–985.

74. Popov, S.A. High-Current Pulsed Vacuum-Arc Evaporator for Surface-Alloying Technologies / S.A. Popov, D.I. Proskurovsky, E.L. Pryadko, A.V. Batrakov, A.B. Markov, G.E. Ozur, V.P. Rotshtein // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2009. – V. 37. – № 8. – P. 1504–1510.
75. Аксёнов, И.И. Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме (способ конденсации с ионной бомбардировкой) / И.И. Аксёнов, А.А. Андреев, В.Г. Брень, И.В. Гаврилко, Е.Е. Кудрявцева, В.В. Кунченко, В.В. Локошко, Ю.Т. Мирошниченко, В.Г. Падалка, А.А. Романов, Л.И. Сопрыкин, В.Е. Стрельницкий, В.Т. Толок, В.М. Хороших, А.М. Чикрыжов // Украинский физический журнал. – 1979. – Т. 24. – № 4. – С. 515–525.
76. Винтизенко, Л.Г. Дуговой генератор для создания плазменного потока большого сечения / Л.Г. Винтизенко, Н.Н. Коваль, В.С. Толкачев, П.М. Щанин // Приборы и техника эксперимента. – 2000. – № 3. – С. 98–100.
77. Лисенков, А.А. О динамике развития катодных пятен вакуумно-дугового разряда / А.А. Лисенков, Н.З. Ветров, В.Д. Гончаров // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2004. – № 1. – С. 54–58.
78. Shugurov, V.V. Wide-aperture arc plasma generators for modification of material/workpiece surfaces / V.V. Shugurov, N.N. Koval // Proceeding of VIII International Conference «Plasma physics and plasma technology», Minsk, Belarus, September 14 – 18, 2015. – V. 1. – P. 254–257.
79. Пат. 2404284 Российская Федерация, МПК C23C14/24. Протяженный электродуговой испаритель токопроводящих материалов / П.В. Бегликчеев, В.А. Гонтюрев, В.Ю. Гордеев, М.Ю. Дыбленко, А.Д. Мингажев, К.С. Селиванов, А.М. Смыслов, М.К. Смыслова, И.В. Тарасюк; заявитель и патентообладатель ООО Научно-производственное предприятие «Уралавиаспецтехнология». – № 2008137326/02; заявл. 17.09.2008; опубл. 20.11.2010, Бюл. № 32. – 9 с.: ил.
80. Пат. 2510428 Российская Федерация, МПК C23C14/32. Электродуговой испаритель металлов и сплавов / В.П. Меркулова, А.А. Савельев; заявитель и патентообладатель НПО «Техномаш». – № 2013111476/02; заявл. 15.03.2013; опубл. 27.03.2014, Бюл. № 9. – 8 с.: ил.
81. Валуев, В.П. Использование катодного пятна вакуумно-дугового разряда для модифицирования свойств поверхности / В.П. Валуев, Н.С. Посохин, В.Д. Гончаров, А.А. Лисенков // Вакуумная техника и технология. – 2011. – Т. 21. – № 3. – С. 177–183.
82. Будилов, В.В. Интегрированные методы обработки конструкционных и инструментальных материалов с использованием тлеющих и вакуумно-дуговых разрядов / В.В. Будилов, Н.Н. Коваль, Р.М. Киреев, К.Н. Рамазанов. – М.: Машиностроение, 2013. – 320 с.
83. Мусил, И. Физические и механические свойства твердых нанокompозитных пленок, получаемых реактивным магнетронным напылением / И. Мусил / Наноструктурные покрытия. Сборник под ред. А. Кавалейро, Д. де Хоссона. – М.: Техносфера, 2011. – С. 481–532.

84. Musil, J. Magnetron discharges for thin films plasma processing / J. Musil, J. Vlcek, P. Baroch / *Materials surface processing by directed energy techniques*. Edited by Y. Pauleau. – London: Elsevier, 2006. – P. 67–110.
85. Хоссон, Т.М. Электронно-микроскопическая аттестация наноструктурных покрытий / Т.М. де Хоссон, Н.Д.М. Карвальо, Ю. Пей, Д. Гальван / *Наноструктурные покрытия*. Сборник под ред. А. Кавалейро, Д. де Хоссона. – М.: Техносфера, 2011. – С. 182–264.
86. Падалка, В.И. Опыт эксплуатации и повышение использования установок «Булат» / В.И. Падалка, Г.Н. Гутник, И.И. Аксенов, Е.Г. Гольдинер, А.А. Андреев, Л.И. Гетьман / *Обзор*. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1986. – 56 с.
87. Ikeda, T. Phase formation and characterization of hard coatings in the Ti-Al-N system prepared by the cathodic arc ion plating method / T. Ikeda, H. Satoh // *Thin Solid Films*. – 1991. - V. 195. – P. 99–110.
88. Кунченко, В.В. Структура и свойства эрозионностойких вакуумно-дуговых покрытий на основе нитридов титана / В.В. Кунченко, А.А. Андреев, Г.Н. Картмазов // *Научные ведомости (Россия)*. – 2001. – № 2 (15). – С. 21–25.
89. Sue, J.A. Development of arc evaporation of non-stoichiometric titanium nitride coatings / J.A. Sue // *Surface and Coatings Technology*. – 1993. – V. 61. – P. 115–120.
90. Dobrzanski, L.A. Structure and properties of the TiN and Ti(CN) coatings deposited in the PVD process on the high-speed steels / L.A. Dobrzanski, M. Adamiak // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2003. – V. 133. – P. 50–62.
91. Boxman, R.L. Structure and properties of vacuum arc deposited multi-component nitride coatings of Ti, Zr and Nb / R.L. Boxman, V.N. Zhitomirsky, I. Grinberg, L. Rapoport, S. Goldsmith, B.Z. Weiss // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – V. 125. – P. 257–262.
92. Roos, J.R. Interrelationship between processing coating properties and functional properties of steered arc physically vapour deposited (TiAl)N and (TiNb)N coatings / J.R. Roos, J.P. Selis, E. Vancoille, H. Veltrop, S. Boelens, F. Jungblut, J. Ebberink, H. Homberg // *Thin Solid Films*. – 1990. – V. 193/194. – P. 547–556.
93. Luridiana, S. Spectrofotometric study of oxide growth on arc evaporated TiN and ZrN coatings during hot air oxidation tests / S. Luridiana, A. Miotello // *Thin Solid Films*. – 1996. – V. 290–291. – P. 289–293.
94. Torok, E. Young's modulus of TiN, TiC, ZrN and HfN / E. Torok, J. Perry, L. Chollet, W.-D. Sproul // *Thin Solid Films*. – 1987. – V. 153. – P. 37–43.
95. Sundgren, J.-E. Structure and properties of TiN coatings / J.-E. Sundgren // *Thin Solid Films*. – 1985. – V. 128. – P. 21–44.

96. Ljungcrantz, H. Ion induced stress generation in arc-evaporated TiN films / H. Ljungcrantz, L. Hultman and J.-E. Sungren // *Journal of Applied Physics*. – 1995. – V. 78(2). – P. 832–837.
97. Mohrbacher, H. The influence of humidity on the fretting behaviour of PVD TiN coatings / H. Mohrbacher, B. Blanpain, J.-P. Celis, J.R. Roos // *Wear*. – 1995. – V. 180. – P. 43–52.
98. Pfluger, E. Influence of incorporation of Cr and Y on the wear performance of TiAlN coatings at elevated temperatures / E. Pfluger, A. Schroer, P. Voumard, L. Donohue, W.-D. Munz // *Surface and Coating Technology*. – 1999. – V. 115. – P. 17–23.
99. Bertoncello, R. TiN, TiC and Ti(C,N) film characterization and its relationship to tribological behavior / R. Bertoncello, A. Casagrande, M. Casarin, A. Glisenti, E. Lanzoni, I. Mirengghi, E. Tondello // *Surface and Interface Analysis*. – 1992. – V. 18. – P. 525–531.
100. Будилов, В.В. Анализ и прогнозирование эксплуатационных повреждений покрытий TiN при воздействии климатических факторов и коррозионно-активных сред / В.В. Будилов, К.Н. Рамазанов, И.И. Ягафаров, С.Х. Даутов, М.И. Янсаитова // *Новости материаловедения. Наука и техника*. – 2015. – № 5. – С. 9–13.
101. Buhl, R. TiN coating on steel / R. Buhl, H.K. Pulker, E. Moll // *Thin Solid Films*. – 1981. – V. 80. – P. 265–270.
102. Hatschek, R.L. Coatings: Revolution in HSS tools / R.L. Hatschek // *American Machining. Special Report* – 1983. – V. 752. – P. 128–144.
103. Wittmer, M. Electrical characteristics of TiN contacts to N silicon / M. Wittmer, B. Studer, H. Melchiar // *J. Appl. Phys.* – 1981. – V. 52 – P. 5722–5726.
104. Zega, B. Hard decorative TiN catings by ion plating / B. Zega, M. Kornmann, J. Amiguet // *Thin Solid Films*. – 1977. – V. 45. – P. 577–582.
105. Valkonen, E. Annual meeting of the society SPIE stands for Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers / E. Valkonen, T. Karlsson, B.O. Johansson // *Proc. SPIE-Int. Tech. Conf.*, 1983. – V. 401. – P. 41.
106. Тарасенко, Ю.П. Физико-механические и коррозионные свойства ионно-плазменных покрытий нитрида титана, полученных при разных парциальных давлениях реакционного газа / Ю.П. Тарасенко, И.Н. Царева, Е.А. Фёдорова, Ю.К. Леванов // *Физика и химия обработки материалов*. – 2006. – № 4. – С. 42–45.
107. Бецофен, С.Я. Комплексная оценка качества формирования ионно-вакуумных покрытий и диффузионного модифицирования поверхности деталей и изделий авиационной техники / С.Я. Бецофен, Л.М. Петров, С.Б. Иванчук, Ю.М. Тарасов, А.И. Чернявский, С.М. Сарычев // *Авиационная промышленность*. – 2003. – № 4. – С. 53–58.

108. Ильин, А.А. Вакуумная ионно-плазменная обработка конструкционных материалов авиационной техники / А.А. Ильин, В.В. Плихунов, Л.М. Петров, С.Б. Иванчук, А.С. Гаврилов, В.С. Спектор // Авиационная промышленность. – 2007. – № 1. – С. 31–34.
109. Штанский, Д.В. Структура и свойства покрытий Ti-B-N, Ti-Cr-B(N) и Cr-B(N), полученных магнетронным распылением мишеней, приготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Д.В. Штанский, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Н. Шевейко, И.А. Башкова, О.В. Малочкин, Е.А. Левашов, Н.Б. Дьяконова, И.В. Лясоцкий // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. – № 2. – С. 242–251.
110. Бецоффен, С.Я. Исследование влияния текстуры и гетерогенности состава на измерение остаточных напряжений в ионно-плазменных покрытиях / С.Я. Бецоффен, Л.М. Петров, А.А. Ильин, И.О. Банных, А.Н. Луценко // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – № 1. – С. 39–45.
111. Краузе-Рейберг, Р. Анализ локальных областей вблизи интерфейсов в наноструктурных многокомпонентных покрытиях Ti-Zr-Hf-V-Nb)N, полученных с помощью осаждения из дуги испаряющегося катода / Р. Краузе-Рейберг, А.Д. Погребняк, В.Н. Борисюк, М.В. Каверин, А.Г. Пономарев, М.А. Белокур, К. Ойоши, И. Такеда, В.М. Береснев, О.В. Соболев // Физика металлов и металловедение. – 2013. – Т. 114. – № 8. – С. 731–740.
112. Коротаев, А.Д. Влияние режимов ионно-плазменного синтеза на особенности структурно-фазового состояния многокомпонентных нанокompозитных покрытий системы Al-Cr-Si-Ti-Cu-N / А.Д. Коротаев, И.А. Дитенберг, В.Р. Березовская, К.И. Денисов, Ю.П. Пинжин, Д.П. Борисов // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 10. – С. 3–9.
113. Блинков, И.В. Фазовый состав и свойства износостойких Ti-Al-Cr-Zr-Nb-N покрытий, полученных методом физического осаждения из газовой фазы / И.В. Блинков, А.О. Волхонский, В.Н. Аникин, М.И. Петржик, Д.Е. Деревцова // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 4. – С. 37–43.
114. Musil, J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness / J. Musil // Surface and Coatings Technology. – 2012. – V. 207. – P. 50–65.
115. Musil, J. Hard Nanocomposite Coatings / J. Musil, P. Zeman, P. Baroch / Comprehensive Materials Processing. Book edited by M.S.J. Hashmi. - Elsevier Ltd., 2014. – P. 325–353.
116. Овидько, И.А. Дефекты и механизмы деформации в наноструктурных покрытиях / И.А. Овидько / Наноструктурные покрытия. Сборник под ред. А. Кавалейро, Д. де Хоссона. – М.: Техносфера, 2011. – С. 108–141.
117. Musil, J. Hard nanocomposite coatings. Present status and trends / J. Musil, P. Baroch, P. Zeman / Chapter 1 in Handbook of plasma surface engineering research and its practical applications. – India: Research Singpost, 2008. – P. 1–34.

118. Вепрек, С. Концепция создания сверхтвердых нанокompозитов с высокой термической стабильностью: получение, свойства, промышленные применения / С. Вепрек, М.Г.Д. Вепрек-Хейман / Наноструктурные покрытия. Сборник под ред. А. Кавалейро, Д. де Хоссона. – М.: Техносфера, 2011. – С. 412–480.
119. Voevodin, A.A. Supertough wear-resistant coatings with ‘chamelion’ surface adaptation / A.A. Voevodin, J.S. Zabinski // *Thin Solid Films*. – 2000. – V. 370. – P. 223–231.
120. Musil, J. Relationship between structure and mechanical properties in hard Al-Si-Cu-N films prepared by magnetron sputtering / J. Musil, H. Zeman, J. Kasl // *Thin Solid Films*. – 2002. – V. 413. – P. 121–130.
121. Арзамасов, Б.Н. Материаловедение: учебник для вузов / Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин, Н.М. Рыжов, В.И. Силаева; под общ. ред. Б.Н. Арзамасова, Г.Г. Мухина. – 5-е изд., стереотип. – М.: Изд-во МГТУ имени И.Э. Баумана, 2003. – 648 с.
122. Palumbo, G. On the contribution of triple junctions to structure and properties of nanocrystalline materials / G. Palumbo, S.J. Thorple, K.T. Aust // *Scripta Metall. Mater.* – 1990. – V. 24. – P. 1347–1350.
123. Kim, H.S. A composite model for mechanical properties of nanocrystalline materials / H.S. Kim // *Scripta Materialia*. – 1998. – V. 39. – № 8. – P. 1057–1061.
124. Hall, E.O. The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results / E.O. Hall // *Proceedings of the Physical Society*. – 1951. – B64. – № 9. – P. 747–753.
125. Petch, N.J. The cleavage strength of polycrystals / N.J. Petch // *Journal of Iron and Steel Institute*. – 1953. – V. 174. – P. 25–28.
126. Chokshi, A.H. On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials / A.H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, H. Gleiter // *Scripta Metallurgica*. – 1989. – V. 23. – P. 1679–1683.
127. Youngdahl, C.J. Compressive yield strengths of nanocrystalline Cu and Pd / C.J. Youngdahl, P.G. Sabders, J.A. Eastman, J.R. Weertman // *Scripta Materialia*. – 1997. – V. 37. – P. 809–813.
128. Weertman, J.R. Hall-Petch strengthening in nanocrystalline metals / J.R. Weertman // *Materials Science and Engineering: A*. – 1993. – V. 166. – P. 161–167.
129. Neiman, G.W. Mechanical behavior of nanocrystalline metals / G.W. Neiman, J.R. Weertman, R.W. Siegel // *Nanostructured Materials*. – 1992. – V. 1. – P. 185–190.
130. Hughes, G.D. Hall-Petch strengthening for the microhardness of twelve nanometer grain diameter electrodeposited nickel / G.D. Hughes, S.D. Smith, C.S. Pande, H.R. Johnson, R.W. Armstrong // *Scripta Metallurgica*. – 1986. – V. 20. – P. 93–97.
131. El-Sheric, A.M. Deviations from Hall-Petch behaviour in as-prepared nanocrystalline nickel / A.M. El-Sheric, U. Erb, G. Palumbo, K.T. Aust // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1992. – V. 27. – P. 1185–1188.

132. Jang, J.S.C. The Hall-Petch relationship in nanocrystalline iron produced by ball milling / J.S.C. Jang, C.C. Koch // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1990. – V. 24. – P. 1599–1604.
133. Veprek, S. Electronic and mechanical properties of nanocrystalline composites when approaching molecular size / S. Veprek // *Thin Solid Films*. – 1997. – V. 297. – P. 145–153.
134. Шейнман, Е. Сверхтвердые покрытия из нанокompозитов. Обзор зарубежной литературы / Е. Шейнман // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2008. – № 12 (642). – С. 41–47.
135. Cselle, T. Application of Coatings for Tooling – Quo Vadis 2005? / T. Cselle / *VIP. Vacuum's Best*. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. – P. 33–39.
136. Cselle, T. TripleCoatings^{3®} – New Generation of PVD-Coatings for Cutting Tools / T. Cselle, O. Coddet, C. Galamand, P. Holubar, M. Jilek, J. Jilek, A. Luemkemann, M. Morstein // *Journal of machine manufacturing*. – 2009. – V. XLIX. – № E1. – P. 19–25.
137. Derflinger, V. New hard/lubricant coating for dry machining / V. Derflinger, H. Brändle, H. Zimmermann // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – V. 113. – P. 286–292.
138. Teer, D.G. New solid lubricant coatings / D.G. Teer // *Wear*. – 2001. – V. 251. – P. 1068–1074.
139. Holubář, P. Nanocomposite nc-TiAlSiN and nc-TiN–BN coatings: their applications on substrates made of cemented carbide and results of cutting tests / P. Holubář, M. Jilek, M. Šíma // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – V. 120–121. – P. 184–188.
140. Holubar, P. Present and possible future applications of superhard nanocomposite coatings / P. Holubar, M. Jilek, M. Sima // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – V. 133–134. – P. 145–151.
141. Shtansky, D.V. Hard tribological Ti–B–N, Ti–Cr–B–N, Ti–Si–B–N and Ti–Al–Si–B–N coatings / D.V. Shtansky, A.N. Sheveiko, M.I. Petrzhik, F.V. Kiryukhantsev-Korneev, E.A. Levashov, A. Leyland, A.L. Yerokhin, A. Matthews // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – V. 200. – P. 208–212.
142. Kiryukhantsev-Korneev, Ph.V. Thermal stability and oxidation resistance of Ti–B–N, Ti–Cr–B–N, Ti–Si–B–N and Ti–Al–Si–B–N films / Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, D.V. Shtansky, M.I. Petrzhik, E.A. Levashov, B.N. Mavrin // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – V. 201. – P. 6143–6147.
143. Müller, K.B. Deposition of hard films on hot-working steel dies for aluminium / K.B. Müller // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2002. – V. 130–131. – P. 432–437.
144. Gorokhovskiy, V. Tribological performance of hybrid filtered arc-magnetron coatings: Part I: Coating deposition process and basic coating properties characterization / V. Gorokhovskiy, C. Bowman, P. Gannon, D. VanVorous, A.A. Voevodin, A. Rutkowski, C. Muratore, R.J. Smith, A.

- Kayani, D. Gelles, V. Shutthanandan, B.G. Trusov // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – V. 201. – P. 3732–3747.
145. Gorokhovskiy, V. Tribological performance of hybrid filtered arc-magnetron coatings. Part II: Tribological properties characterization / V. Gorokhovskiy, C. Bowman, P. Gannon, D. VanVorous, A.A. Voevodin, A. Rutkowski // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – V. 201. – P. 6228–6238.
 146. Tanaka, Y. Properties of $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ coatings for cutting tools prepared by the cathodic arc ion plating method / Y. Tanaka, T.M. Gur, M. Kelly, S.B. Hagstrom, T. Ikeda, K. Wakihiro, H. Satoh // *J. Vac. Sci. Techn.* – 1992. – V. A 10(4). – P. 1749–1756.
 147. PalDey, S. Single layer and multilayer wear resistant coatings of $(\text{Ti},\text{Al})\text{N}$: A review / S. PalDey, S.C. Deevi // *Materials Science and Engineering*. – 2003. – V. A342. – P. 58–79.
 148. Wang, Da-Yung. Deposition of high $(\text{Ti},\text{Al})\text{N}$ hard coatings by vacuum arc evaporation process / Da-Yung Wang, Yen-Way Li, Chi-Long Chang, Wei-Yu Ho // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – V. 114. – P. 109–113.
 149. Jallad, K.N. Raman chemical imaging of tribological nitride coated $(\text{TiN}, \text{TiAlN})$ surfaces / K.N. Jallad, D. Ben-Amotz // *Wear*. – 2002. – V. 252. – P. 956–969.
 150. Smith, I.J. Improved $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ PVD coatings for dry high speed cutting operations/ I.J. Smith, W.-D. Munz, L.A. Donohue, I. Petrov, J.E. Greene // *Surface Engineering*. – 1998. – V. 14. – № 1. – P. 37–41.
 151. Буров, И.В. Современное состояние и перспективы развития технологии вакуумного дугового нанесения износостойких покрытий / И.В. Буров, А.А. Лисенков // *Вакуумная техника и технология*. – 2002. – Т. 12. – № 1. – С. 55–60.
 152. Быстров, Ю.А. Плазмохимический синтез нитридных соединений на основе алюминия в плазме вакуумно-дугового разряда / Ю.А. Быстров, Н.З. Ветров, А.А. Лисенков // *Письма в ЖТФ*. – 2012. – Т. 38. – вып. 20. – С. 50–56.
 153. Munz, W.-D. TiAlN based PVD coating tailored for dry cutting operations / W.-D. Munz, I.J. Smith, L.A. Donohue // *40th Annual Technical Conference Proceedings of the Vacuum Coaters Society*. – 1997. – P. 89–94.
 154. Li, S.Z. Ti-Si-N films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition / S.Z. Li, Y. Shi, H. Peng // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 1992. – V. 12. – P. 287–297.
 155. Veprek, S. Limits to the strength of super- and ultrahard nanocomposite coatings / S. Veprek, S. Mukherjee, P. Karvankova, H.-D. Mannling, J.L. He, K. Moto, J. Prochazka, A.S. Argon // *Journal of Vacuum Science and Technology*. – 2003. – A21. – P. 532–544.
 156. Veprek, S. The search for superhard materials / S. Veprek // *Journal of Vacuum Science and Technology*. – 1999. – A17. – P. 2401–2420.

157. Кавалейро, А. Влияние добавок третьего элемента на структуру и механические свойства наноструктурных твердых пленок на основе переходных металлов. Часть I - нитриды / А. Кавалейро, Б. Триндаде, М.Т. Виейра / Наноструктурные покрытия. Сборник под ред. А. Кавалейро, Д. де Хоссона. – М.: Техносфера, 2011. – С. 318–375.
158. Patscheider, J. Nanocomposite Hard Coatings for Wear Protection / J. Patscheider // MRS Bull. – 2003. – V. 28. – № 3. – P. 180–183.
159. Niederhofer, A. The role of percolation threshold for the control of the hardness and thermal stability of super- and ultrahard nanocomposites / A. Niederhofer, T. Bolom, P. Nesladek, K. Moto, C. Eggs, D.S. Patil, S. Veprek // Surface and Coatings Technology. – 2001. – V. 146-147. – P. 183–188.
160. Diserens, M. Improving the properties of titanium nitride by incorporation of silicon / M. Diserens, J. Patscheider, F. Lévy // Surface and Coatings Technology. – 1998. – V. 108–109. – P. 241–246.
161. Shtansky, D.V. Comparative investigation of Ti–Si–N films magnetron sputtered using Ti_5Si_3 +Ti and Ti_5Si_3 +TiN targets / D.V. Shtansky, I.V. Lyasotsky, N.B. D'yakonova, F.V. Kiryukhantsev-Korneev, S.A. Kulinich, E.A. Levashov, J.J. Moore // Surface and Coatings Technology. – 2004. – V. 182. – P. 204–214.
162. Кирюханцев-Корнеев, Ф.В. Структура и свойства Ti-Si-N покрытий, полученных магнетронным распылением СВС-мишеней / Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Д.В. Штанский, А.Н. Шевейко, Е.А. Левашов, И.В. Лясоцкий, Н.Б. Дьяконова // Физика металлов и металловедение. – 2004. – Т. 97. – № 3. – С. 96–103.
163. Kim, K.H. Superhard Ti–Si–N coatings by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques / Kwang Ho Kim, Sung-Ryong Choi, Soon-Young Yoon // Surface and Coatings Technology. – 2002. – V.161. – P. 243–248.
164. Takadoun, J. The wear characteristics of silicon nitride / J. Takadoun, H. Houmid-Bennani, D. Mairey // Journal of the European Ceramic Society. – 1998. – V. 18. – P. 553–556.
165. Wilson, S. Tribo-layer formation during sliding wear of TiN coatings / S. Wilson, A.T. Alpas // Wear. – 2000. – V. 245. – P. 223–229.
166. Kang, M.C. Cutting performance using high reliable device of Ti–Si–N-coated cutting tool for high-speed interrupted machining / Myung Chang Kang, Jeong Suk Kim, Kwang Ho Kim // Surface and Coatings Technology. – 2005. – V. 200. – P. 1939–1944.
167. He, J.L. Structure refinement and hardness enhancement of titanium nitride films by addition copper / J.L. He, Y. Setsuhara, I. Shimizu, S. Miake // Surface and Coatings Technology. – 2001. – V. 137. – P. 38–42.

168. Musil, J. Nanocrystalline and nanocomposite CrCu and CrCu-N films prepared by magnetron sputtering / J. Musil, I. Leipner, M. Kolega // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – V. 115. – P. 32–37.
169. Zeman, P. Structure and properties of hard and superhard Zr-Cu-N nanocomposite coatings / P. Zeman, R. Cerstvy, P.H. Mayhofer, C. Mitterer, J. Musil // *Materials Science and Engineering: A*. – 2001. – V. 289. – P. 189–197.
170. Han, J.G. Microstructure and mechanical properties of Ti-Ag-N and Ti-Cr-N superhard nanostructured coatings / J.G. Han, H.S. Myung, H.M. Lee, L.R. Shaginyan // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – V. 174. – P. 738–743.
171. Arcos, T. de los. Preparation and characterization of TiN-Ag nanocomposite films / T. de los Arcos, P. Oelhafen, U. Aebi, A. Hefti, M. Duggelin, D. Mathys, R. Guggenheim // *Vacuum*. – 2002. – V. 67. – P. 463–470.
172. Andreasen, K.P. The structure and the corresponding mechanical properties of magnetron sputtered TiN–Cu nanocomposites / K.P. Andreasen, T. Jensen, J.H. Petersen, J. Chevallier, J. Bottiger, N. Schell // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – V. 182. – P. 268–275.
173. Li, Z.G. Hard nanocomposite Ti–Cu–N films prepared by d.c. reactive magnetron co-sputtering / Z.G. Li, S. Miyake, M. Kumagai, H. Saito, Y. Muramatsu // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – V. 183. – P. 62–68.
174. Zhang, L. Synthesis of Cu doped TiN composite films deposited by pulsed bias arc ion plating / L. Zhang, G.J. Ma, G.Q. Lin, K.C. Han, H. Ma // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research: B*. – 2014. – V. 320. – P. 17–21.
175. Myung, H.S. A study on the synthesis and formation behavior of nanostructured TiN films by copper doping / Hyun S. Myung, Jeon G. Han, Jin H. Boo // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – V. 177–178. – P. 404–408.
176. Shtansky, D.V. Characterization of nanostructured multiphase Ti–Al–B–N thin films with extremely small grain size / D.V. Shtansky, K. Kaneko, Y. Ikuhara, E.A. Levashov // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – V. 148. – P. 206–215.
177. Rebholz, C. Structure, mechanical and tribological properties of Ti–B–N and Ti–Al–B–N multiphase thin films produced by electron-beam evaporation / C. Rebholz, H. Ziegele, A. Leyland, A. Matthews // *Journal of Vacuum Science and Technology*. – 1998. – A 16. – P. 2851–2857.
178. Mollart, T.P. Tribological behaviour of homogeneous Ti-B-N, Ti-B-N-C and TiN/h-BN/TiB₂ multilayer coatings / T.P. Mollart, J. Haupt, R. Gilmore, W. Gissler // *Surface and Coatings Technology*. – 1996. – V. 86–87. – Part 1. – P. 231–236.

179. Abraham, S. Microstructure and mechanical properties of Ti-Si-C-N films synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition / Sudeep Abraham, Eun Young Choi, Namhyun Kang, Kwang Ho Kim // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – V. 202. – P. 915–919.
180. Shtansky, D.V. The Structure and Properties of Ti–B–N, Ti–Si–B–N, Ti–Si–C–N, and Ti–Al–C–N Coatings Deposited by Magnetron Sputtering Using Composite Targets Produced by Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) / D.V. Shtansky, E.A. Levashov, A.N. Sheveiko, J.J. Moore // *Journal of Materials Synthesis and Processing*. – 1998. – V. 6. – № 1. – P. 61–72.
181. Knotek, O. Superhard Ti-B-C-N coatings / O. Knotek, R. Breidenbach, F. Jungblut, F. Löffler // *Surface and Coatings Technology*. – 1990. – V. 43–44. – Part 1. – P. 107–115.
182. Погребняк, А.Д. Влияние параметров осаждения нитридов высокоэнтропийных сплавов (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N на их структуру, состав, механические и трибологические свойства / А.Д. Погребняк, И.В. Якущенко, G. Abadias, P. Chartier, О.В. Бондар, В.М. Береснев, Y. Takeda, О.В. Соболев, К. Oyoshi, А.А. Андреев, Б.А. Мукушев // *Сверхтвердые материалы*. – 2013. – № 6. – С. 4–19.
183. Коротаев, А.Д. Особенности структурно-фазового и упругонапряженного состояния нанокompозитных сверхтвердых покрытий на основе TiN / А.Д. Коротаев, Д.П. Борисов, В.Ю. Мошков, С.В. Овчинников, А.Н. Тюменцев, Г.А. Прибытков // *Физическая мезомеханика*. – 2011. – Т. 14. – № 5. – С. 87–97.
184. Левашов, Е.А. Влияние технологических параметров СВС-компактирования на состав, структуру и свойства функционально-градиентных мишеней на основе TiB₂ и TiN / Е.А. Левашов, Д.В. Ларихин, Д.В. Штанский, А.С. Рогачев, А.Э. Григорян, Дж.Дж. Мур // *Цветные металлы*. – 2002. – № 5. – С. 49–55.
185. Левашов, Е.А. Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей на основе титана / Е.А. Левашов, В.В. Курбаткина, К.В. Колесниченко // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. – 2000. – № 6. – С. 61–67.
186. Левашов, Е.А. Получение композиционных мишеней в системе Ti–B–Si–Al методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, Б.Р. Сенатулин, A. Leyland, A. Matthews // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. – 2006. – № 1. – С. 66–72.
187. Амосов, А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 567 с.
188. Алтухов, С.И. Исследование процесса СВС-прессования многокомпонентных катодов на основе системы Ti–B для нанесения вакуумно-дуговых покрытий / С.И. Алтухов, А.А.

- Ермошкин, К.С. Сметанин, А.Ф. Федотов, В.Н. Лавро, Е.И. Латухин, А.П. Амосов // Изв. Самарского научного центра Российской академии наук. – 2011. – Т. 13. – № 4. – С. 77–83.
189. Лотков, А.И. Наноинженерия поверхности. Формирование неравновесных состояний в поверхностных слоях материалов методами электронно-ионно-плазменных технологий / А.И. Лотков и др.; отв. ред. Н.З. Ляхов, С.Г. Псахье; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т физики прочности и материаловедения. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 276 с.
 190. Федотов, А.Ф. Получение вакуумно-дуговых Ti–Al–N-покрытий с использованием многокомпонентных СВС-прессованных катодов / А.Ф. Федотов, А.А. Ермошкин, А.П. Амосов, В.Н. Лавро, С.И. Алтухов, Е.И. Латухин, К.С. Сметанин // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2012. – № 1. – С. 58–65.
 191. Шулаев, В.М. Вакуумно-дуговое осаждение наноструктурных Ti–Si–N покрытий из многокомпонентной плазмы / В.М. Шулаев, А.А. Андреев, В.А. Столбовой, Г.А. Прибытков, А.В. Гурских, Е.Н. Коростелева, В.В. Коржова // Физическая инженерия поверхности. – 2008. – Т. 6. – № 1–2. – С. 105–113.
 192. Прибытков, Г.А. Исследование покрытий, осажденных при вакуумно-дуговом испарении спеченных порошковых катодов титан-кремний / Г.А. Прибытков, А.В. Гурских, В.М. Шулаев, А.А. Андреев, В.В. Коржова // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – № 6. – С. 34–40.
 193. Федорченко, И.М. Основы порошковой металлургии / И.М. Федорченко, Р.А. Андриевский. – Киев: Изд-во АН УССР, 1963. – 420 с.
 194. Zhu, J.Q. Influence of Ti–Si cathode grain size on the cathodic arc process and resulting Ti–Si–N coatings / J.Q. Zhu, M.P. Johansson-Jöesaar, P. Polcik, J. Jensen, G. Greczynski, L. Hultman, M. Odén // Surface and Coatings Technology. – 2013. – V. 235. – P. 637–647.
 195. Xie, Heng. Erosion of Cu–Ti₃SiC₂ composite under vacuum arc / Heng Xie, Tungwai Leo Ngai, Peng Zhang, Yuanyuan Li // Vacuum. – 2015. – V. 114. – P. 26–32.
 196. Прибытков, Г.А. Структурные превращения на поверхности Al–Ti катодов под воздействием вакуумной дуги / Г.А. Прибытков, И.А. Андреева, В.В. Коржова // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – № 1. – С. 36–44.
 197. Musil, J. Hard and superhard nanocomposite coatings / J. Musil // Surface and Coatings Technology. – 2000. – V. 125. – P. 322–330.
 198. Matias, V. Ion beam induced crystalline texturing during thin film deposition / Vladimir Matias, Robert H. Hammond // Surface and Coatings Technology. – 2015. – V. 264. – P. 1–8.
 199. Guglya, A.G. Production of Cr–N films by ion beam-assisted deposition technology: experiment and computer simulation / A.G. Guglya, I.G. Marchenko, D.G. Malykhin, I.M. Neklyudov // Surface and Coatings Technology. – 2003. – V. 163–164. – P. 286–292.

200. Hayashi, T. Wear resistance of carbon nitride thin films formed by ion beam assisted deposition / Toshiyuki Hayashi, Akihito Matsumuro, Mutsuo Muramatsu, Masao Kohzaki, Katsumi Yamaguchi // *Thin Solid Films*. – 2000. – V. 376. – P. 152–158.
201. Сергеев, В.П. Установка ионно-магнетронного напыления нанокристаллических покрытий (КВАНТ) / В.П. Сергеев, В.П. Яновский, Ю.Н. Параев, О.В. Сергеев, Д.В. Козлов, С.А. Журавлев // *Физическая мезомеханика. Спец. выпуск*. – 2004. – № 7. – Ч. 2. – С. 333–336.
202. Setsuhara, Y. Properties of cubic boron nitride films with buffer layer control for stress relaxation using ion-beam-assisted deposition / Y. Setsuhara, M. Kumagai, M. Suzuki, T. Suzuki, S. Miyake // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – V. 116–119. – P. 100–107.
203. Volz, K. Tantalum nitride films formed by ion beam assisted deposition: analysis of the structure in dependence on the ion irradiation intensity / K. Volz, M. Kiuchi, W. Ensinger // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – V. 128–129. – P. 298–302.
204. Stepanov, I.B. Vacuum arc filtered metal plasma application in hybrid technologies of ion-beam and plasma material processing / I.B. Stepanov, A.I. Ryabchikov, N.A. Nochovnaya, Y.P. Sharkeev, I.A. Shulepov, I.A. Ryabchikov, D.O. Sivin, S.V. Fortuna // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – V. 201. – P. 8596–8600.
205. Pogrebnjak, A.D. High-power ion-beam-induced melting and mixing in deposited structure / A.D. Pogrebnjak, G.E. Remnev, S.V. Plotnikov // *Material Science and Engineering A*. – 1989. – V. 115. – P. 175–179.
206. Oks, E.M. Hybrid gas-metal co-implantation with a modified vacuum arc ion source / E.M. Oks, G.Yu. Yushkov, P.J. Evans, A. Oztarhan, I.G. Brown, M.R. Dickinson, F. Liu, R.A. MacGill, O.R. Monteiro, Z. Wang // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 1997. – V. 127/128. – P. 782–786.
207. Тюменцев, А.Н. Влияние низкоэнергетического ионного облучения на микроструктуру покрытий нитрида титана / А.Н. Тюменцев, А.Д. Коротаев, Ю.П. Пинжин, А.Ф. Сафаров, С.П. Бугаев, Н.Н. Коваль, П.М. Щанин, Д.П. Борисов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 1998. – № 10. – С. 92–100.
208. Гугля, А.Г. Технологическая установка ионно-стимулированного осаждения покрытий АРГО-2 / А.Г. Гугля, Ю.А. Марченко, Н.В. Перун, И.В. Сасса, И.В. Лопатин, А.С. Тищенко // *Приборы и техника эксперимента*. – 2007. – № 3. – С. 136–139.
209. Василенко, Р.Л. О механизме формирования V-N-покрытий в условиях бомбардировки ионами азота / Р.Л. Василенко, А.В. Гончаров, А.Г. Гугля, С.Г. Карпусь, М.Л. Литвиненко // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2008. – № 11. – С. 81–87.

210. Гугля, А.Г. О механизмах формирования нанокристаллических Cr–N- и V–N-покрытий в условиях ионно-стимулированного осаждения / А.Г. Гугля // Физика металлов и металловедение. – 2010. – Т. 109. – № 1. – С. 72–82.
211. Ensinger, W. Ion beam-assisted deposition of nitrides of the 4th group of transition metals / W. Ensinger, K. Volz, M. Kiuchi // Surface and Coatings Technology. – 2000. – V. 128–129. – P. 81–84.
212. Бобрович, О.Г. Изучение ядерно-физическими методами металлосодержащих (Ti, Co)-покрытий, осажденных методом ионного ассистирования на кремний / О.Г. Бобрович, И.С. Ташлыков, В.В. Тульев, С.М. Барайшук // Физика и химия обработки материалов. – 2006. – № 1. – С. 54–58.
213. Полещенко, К.Н. Изменение триботехнических свойств металлокерамических твердых сплавов ионно-плазменной и ионно-лучевой обработкой / К.Н. Полещенко, С.Н. Поворознюк, А.О. Бабой, Ю.Ф. Иванов // Физика и химия обработки материалов. – 2002. – № 2. – С. 5–8.
214. Панин, В.Е. Создание наноструктурных состояний в поверхностных слоях комбинированным методом ионной имплантации – магнетронного распыления – ультразвуковой обработки / В.Е. Панин, В.П. Сергеев, Ю.И. Почивалов, С.В. Панин, А.В. Воронов // Физическая мезомеханика. Спец. выпуск. – 2005. – № 8. – С. 113–116.
215. Сергеев, В.П. Модификация трибомеханических свойств и структуры нанокompозитных покрытий TiN при бомбардировке пучками ионов Al + V и термообработке / В.П. Сергеев, М.В. Федорищева, А.В. Воронов, О.В. Сергеев, С.Г. Псахье // Физическая мезомеханика. Спец. выпуск. – 2006. – № 9. – С. 145–148.
216. Углов, В.В. Модификация поверхностных слоев нитрида титана и хрома на твердом сплаве при воздействии мощными импульсными ионными пучками / В.В. Углов, Г.Е. Ремнев, А.К. Кулешов, М.С. Салтымаков // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 1. – С. 65–70.
217. Milosavljevic, M. Ion beam modification of sputtered metal nitride thin films. A study of the induced microstructural changes / M. Milosavljevic, D. Perusko, M. Popovic, M. Novakovic / Ion beam applications in surface and bulk modification of insulator. – Austria, Vienna: IAEA, 2008. – P. 53–62.
218. Petrov, A.V. Research on materials surface layers element structure formation under combined treatment with pulsed ion beams of different powers / A.V. Petrov, A.I. Ryabchikov, I.B. Stepanov, V.K. Struts, N.M. Polkovnikova, Yu.P. Usov, I.A. Shulepov // Surface and Coatings Technology. – 2002. – V. 158–159. – P. 170–173.

219. Вершинин, Г.А. Формирование коррозионностойких композиций в поверхностных слоях твердых сплавов при комбинированной ионно-лучевой обработке / Г.А. Вершинин, К.Н. Полещенко, С.Н. Поворознюк // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 4. – С. 22–24.
220. Pelletier, J. Plasma-based ion implantation and deposition: A review of physics, technology and applications / J. Pelletier, A. Anders // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2005. – V. 33. – № 6. – P. 1944–1959.
221. Bilek, M.M.M. Plasma-based ion implantation utilising a cathodic arc plasma / M.M.M. Bilek, D.R. McKenzie, R.N. Tarant, S.H.M. Lim, D.G. McCulloch // Surface and Coatings Technology. – 2003. – V. 156. – P. 136–142.
222. Perry, A.J. Low-temperature deposition of titanium nitride / A.J. Perry, J.R. Treglio, A.F. Tian // Surface and Coatings Technology. – 1995. – V. 76-77. – P. 815–820.
223. Андреев, А.А. Осаждение сверхтвёрдых вакуумно-дуговых TiN-покрытий / А.А. Андреев, В.М. Шулаев, В.Ф. Горбань, В.А. Столбовой // Физическая инженерия поверхности. – 2006. – Т. 4. – № 3–4. – С. 179–183.
224. Шулаев, В.М. Сопоставление характеристик вакуумно-дуговых наноструктурных TiN-покрытий, осаждаемых при подаче на подложку высоковольтных импульсов / В.М. Шулаев, В.Ф. Горбань, А.А. Андреев, В.А. Столбовой // Физическая инженерия поверхности. – 2007. – Т. 5. – № 1–2. – С. 94–97.
225. Рябчиков, А.И. Формирования плазмы в большом объеме на основе эффекта полого катода с использованием высокочастотного короткоимпульсного напряжения / А.И. Рябчиков, И.Б. Степанов, Д.О. Сивин, К.Ю. Додорин, И.А. Шулепов // Вестник науки Сибири. – 2011. – № 1 (1). – С. 72–76.
226. Гончаренко, И.М. Комплексное модифицирование сталей и покрытий TiN в плазме дуговых разрядов низкого давления / И.М. Гончаренко. – Диссертация на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – Томск, 2004. – 168 с.
227. Schanin, P.M. Influence of the gas discharge plasma on microdroplet fraction of a vacuum arc / P.M. Schanin, N.N. Koval, A.V. Kozyrev, I.M. Goncharenko, J. Langner, S.V. Grigoriev // Proceedings of the 5th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Russia, Tomsk: Institute of High Current Electronics, 2000. – P. 438–441.
228. Борисов, Д.П. Генерация однородной газоразрядной плазмы в несамостоятельном разряде низкого давления для модификации поверхности материалов и изделий / Д.П. Борисов. – Диссертация на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – Томск, 2015. – 161 с.
229. Mattox, D.M. Particle bombardment effects on thin-film deposition: A review / D.M. Mattox // J. Vac. Sci. Technol. – 1989. – A 7. – P. 1105.

230. Cuomo, J.J. Property modification and synthesis by low energy particle bombardment concurrent with film growth / J.J. Cuomo, S.M. Rossnagel // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1987. – V. 19–20. – Part 2. – P. 963–974.
231. Takagi, T. Role of ions in ion-based film formation / T. Takagi // Thin Solid Films. – 1982. – V. 92. – P. 1–17.
232. Shugurov, V.V. Automated vacuum ion-plasma installation / V.V. Shugurov, A.A. Kalushevich, N.N. Koval, V.V. Denisov, V.V. Yakovlev // Изв. вузов. Физика. – 2012. – № 12/3. – С. 118–122.
233. Лопатин, И.В. Генерация объемной плазмы в разрядах низкого давления с полым катодом для азотирования поверхности металлов / И.В. Лопатин. – Диссертация на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – Томск, 2013. – 161 с.
234. Gurskih, A.V. The effect of copper content in sputtered powder cathodes on the characteristics of vacuum arc nanostructured coatings / A.V. Gurskih, V.V. Korjova, E.N. Korosteleva, G.A. Pribytkov, I.M. Goncharenko, Yu.A. Kolubaeva, K.A. Koshkin, N.N. Koval, O.V. Krysina // Изв. вузов. Физика. – 2006. – № 8. Приложение. – P. 400–403.
235. Гурских, А.В. Разработка спеченных Ti-Cu, Ti-Si катодов для ионно-плазменного нанесения наноструктурных нитридных покрытий / А.В. Гурских. – Диссертация на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – Томск, 2012. – 150 с.
236. Shemyakin, I.A. An Investigation of cathode spots functioning process of a composition type electrode / I.A. Shemyakin, N.N. Koval, Yu.D. Korolev, A.V. Bolotov, N.V. Landl, I.V. Lopatin, O.B. Frants // Изв. вузов. Физика. – 2006. – № 8. Приложение. – P. 326–329.
237. Демидов, В.И. Зондовые методы исследования низкотемпературной плазмы / В.И. Демидов, Н.Б. Колоколов, А.А. Кудрявцев. – М.: Энергоатомиздат, 1996. – 235 с.
238. Ковальский, С.С., Денисов В.В., Коваль Н.Н., Лопатин И.В. Автоматизированная система зондовых измерений параметров плазмы разрядов низкого давления / С.С. Ковальский, В.В. Денисов, Н.Н. Коваль, И.В. Лопатин // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 11/3. – С. 78–82.
239. Интерференционный микроскоп-нанопрофилометр МНП [Электронный ресурс]. URL: http://www.tdisie.nsc.ru/Rus/nano_rus.html (дата обращения 29.04.2016).
240. Томас, Г. Просвечивающая электронная микроскопия материалов / Г. Томас, М. Д. Гориндж: пер. с англ.; под ред. пер. Б. К. Вайнштейн. – М.: Наука, 1983. – 317 с.
241. The PDIFF beamline. The Synchrotron Radiation Facility of ANKA at KIT [Электронный ресурс]. URL: <http://www.anka.kit.edu/988.php> (дата обращения 29.04.2016).

242. Шулепов, И.А. Разработка и применение комплекса атомно- и ядерно- физических методов для исследования модифицированных слоев материалов / И.А. Шулепов. – Диссертация на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. – Томск, 2004. – 141 с.
243. Геллер, Ю.А. Материаловедение / Ю.А. Геллер, А.Г. Рахштадт. – М.: «Металлургия», изд. 6-е, 1989. – 455 с.
244. Oliver, W.C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G.M. Pharr // J. Mater. Res. – 1992. – V. 7(6). – P. 1564–1583.
245. Источники СИ ВЭПП-3,4 [Электронный ресурс]. URL: <http://ssrc.inp.nsk.su/CKP/beamlines.html> (дата обращения 29.04.2016).
246. Aulchenko, V.M. One-coordinate X-ray detector OD-3M / V.M. Aulchenko, O.V. Evdokov, V.D. Kutovenko, B.Ya. Pirogov, M.R. Sharafutdinov, V.M. Titov, B.P. Tolochko, A.V. Vasiljev, I.A. Zhogin, V.V. Zhulanov // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A. – 2009. – V. 603. – № 1–2. – P. 76–79.
247. Goncharenko, I.M. The process investigation of cathode spot evolution on composite electrodes / I.M. Goncharenko, O.V. Krysina, K.A. Koshkin, N.V. Landl, O.B. Frants, I.A. Shemyakin // Изв. вузов. Физика. – 2007. – № 9. Приложение. – С. 167–170.
248. Krysina, O.V. Evaporation of sintered cathodes in low-pressure arc discharges for nanocrystalline coatings synthesis: erosion and cathode spot characteristics / O.V. Krysina, I.M. Goncharenko, K.A. Koshkin, M.I. Lobach, O.B. Frants, N.V. Landl // High Temperature Material Processes. – 2013. – V. 17(2–3). – P. 145–152.
249. Krysina, O.V. The use of composite cathodes in arc low-pressure discharges for superhard coatings synthesis: erosion and cathode spot characteristics / O.V. Krysina, I.M. Goncharenko, K.A. Koshkin, M.I. Lobach, O.B. Frants, and N.V. Landl // 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 21-26 September 2008. – P. 72–75.
250. Забелло, К.К. Исследование влияния магнитных полей различной ориентации на характеристики катодного пятна вакуумной дуги и генерируемой пятном плазменной струи / К.К. Забелло. – Диссертация на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. – Петрозаводск, 2016. – 128 с.
251. Прозоров, Е.Ф. Изучение динамики катодных пятен в вакуумно-дуговом разряде с кольцевыми электродами / Е.Ф. Прозоров, К.Н. Ульянов, В.А. Федоров // Теплофизика высоких температур. – 2013. – Т. 51. – № 2. – С. 176–182.
252. Djakov, B.E. Cathode spot division in vacuum arcs with solid metal cathodes / B.E. Djakov, R. Holmes // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1971. – V. 4. – P. 504–510.

253. Beilis, I. Structure and dynamics of high-current arc cathode spots in vacuum / I. Beilis, B.E. Djakov, B. Juttner, H. Pursch // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1997. V. 30. – P. 119–130.
254. Juttner, B. Cathode spots of electric arcs. Topical review / B. Juttner // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2001. – V. 34. – P. R103–R123.
255. Andreev, A.A. Once again about a Cathode Spot of the Vacuum Arc / A.A. Andreev // Proceeding of XXIth International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum. – 2004. – Vol. 1. – P. 245–248.
256. Аксенов, И.И. Исследование капельной фазы эрозии катода стационарной вакуумной дуги / И.И. Аксенов, И.И. Коновалов, Е. Е. Кудрявцева, В.В. Кунченко, В.Г. Падалка, В.М. Хороших // Журнал технической физики. – 1984. – Т. 54. – №. 8. – С. 1530–1533.
257. Коваль, Н.Н. Генерация низкотемпературной газоразрядной плазмы в больших вакуумных объемах для плазмохимических процессов / Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, И.В. Лопатин, Ю.Х. Ахмадеев, В.В. Шугуров, О.В. Крысина, В.В. Денисов // Российский химический журнал. – 2013. – Т. LVII. – № 3–4. – С. 121–133.
258. Крысина, О.В. Применение порошковых катодов системы Ti-Cu для синтеза нанокристаллических нитридных покрытий в дуговых разрядах низкого давления / О.В. Крысина // Материаловедение, технологии и экология в 3-м тысячелетии: Материалы IV Всероссийской конференции молодых ученых (19-21 октября 2009 г., Томск, Россия). – Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН. – 2009. – С. 229–232.
259. Щуренкова, С.А. Исследование влияния теплофизических процессов в катодной области вакуумной дуги на дисперсный состав капельной фазы в продуктах эрозии катода / С.А. Щуренкова. – Диссертация на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – Москва, 2012. – 161 с.
260. Крысина, О.В. Исследование металлической и газовой плазмы дуговых разрядов низкого давления / О.В. Крысина, И.В. Лопатин, Н.Н. Коваль, С.С. Ковальский // Изв. вузов. Физика. – 2014. – № 3/2. – С. 146–149.
261. Krysina, O.V. Generation of low-temperature plasma by low-pressure arcs for synthesis of nitride coatings / O.V. Krysina, N.N. Koval, I.V. Lopatin, V.V. Shugurov, S.S. Kovalsky // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – V. 669. – P. 012032.
262. Структура, фазовый состав и свойства титана после комплексных упрочняющих технологий: монография / Под ред. В.Е. Громова, Ю.Ф. Иванова. – Новокузнецк: Изд. Центр СибГИУ, 2015. – 304 с.
263. Крысина, О.В. Процессы испарения порошковых катодов системы Ti-Cu при формировании нитридных покрытий в дуговых разрядах низкого давления / О.В. Крысина, К.А. Кошкин // Пленки и покрытия–2009: Труды 9-й Международной конференции. 26-29

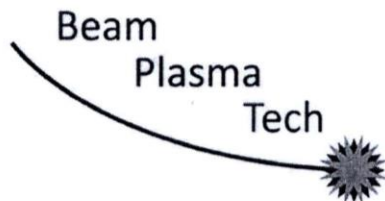
- мая 2009 г. / под редакцией д-ра техн. наук В.Г. Кузнецова. – СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2009. – С. 137–139.
264. Ильин, А.А. Очистка и активация поверхности изделий из конструкционных металлических материалов в процессе вакуумной ионно-плазменной обработки / А.А. Ильин, В.В. Плихунов, Л.М. Петров, В.В. Зеленков, С.Б. Иванчук, И.В. Соколов // Технология легких сплавов. – 2009. – № 2. – С. 111–117.
 265. Крысина, О.В. Влияние режимов горения дугового разряда низкого давления и генерируемой им газоразрядной плазмы на травление поверхности материалов / О.В. Крысина, И.В. Лопатин, Н.Н. Коваль, С.С. Ковальский, Е.А. Петрикова // Изв. вузов. Физика. – 2014. – № 3/3. – С. 176–179.
 266. Бумагина, А.И. Подавление макрочастиц вакуумной дуги при импульсно-периодическом потенциале смещения / А.И. Бумагина. – Диссертация на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. – Томск, 2015. – 132 с.
 267. Сысун, В.И. Зондовые методы диагностики плазмы / В.И. Сысун: Учебное пособие. – Петрозаводск: изд-во ПетрГУ, 1997. – 60 с.
 268. Крысина, О.В. Влияние ионно-плазменного ассистирования на синтез нитридных покрытий вакуумно-дуговым методом / О.В. Крысина, Н.Н. Коваль, И.В. Лопатин, В.В. Шугуров // Всероссийская (с международным участием) конференция «Физика низкотемпературной плазмы» ФНТП-2014: сборник материалов: в 2 т.; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. – Т. 1. – С. 97–101.
 269. Krycina, O. Generation of metal-gas plasma by low-pressure arc discharges and its application / O. Krycina, N. Koval, I. Lopatin, V. Shugurov // Proceeding of VIII International Conference “Plasma physics and plasma technology”, Minsk, Belarus, September 14 – 18, 2015. – V. 1. – P. 242–245.
 270. Крысина, О.В. Генерация низкотемпературной плазмы дуговых разрядов низкого давления для синтеза износостойких нитридных покрытий / О.В. Крысина, Н.Н. Коваль, И.В. Лопатин, В.В. Шугуров // Изв. вузов. Физика. – 2014. – 11/3. – С. 88–92.
 271. Коваль, Н.Н. Вакуумно-дуговое плазменно-ассистированное осаждение износостойких покрытий: оборудование, синтез, свойства / Н.Н. Коваль, О.В. Крысина, В.В. Шугуров // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 11-й Междунар. конф., Минск, Беларусь, 23-25 сент. 2015 г./редкол.: В.М. Анищик (отв. ред.) [и др.]. – Минск: Изд. Центр БГУ, 2015. – С. 403–405.
 272. Коваль, Н.Н. Особенности формирования многокомпонентных нанокристаллических покрытий на основе нитрида титана вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом / Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, О.В. Крысина, И.В. Лопатин, В.В. Шугуров // Труды

- IV международного Крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника», Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2012. – С. 150–156.
273. Koval, N.N. Arc plasma-assisted deposition of nanocrystalline coatings / N.N. Koval, Yu.F. Ivanov, O.V. Krygina, V.V. Shugurov // Proc. of the 25th International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum, Tomsk, Russia, September 2 – 7, 2012. – V. 2. – P. 537–540.
 274. Гороновский, И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч; 5-е изд., испр. и доп.; под общ. редакцией А.Т. Пилипенко. – Киев: «Наукова думка», 1987. – 833 с.
 275. Korotaev, A.D. Multicomponent hard and superhard submicro- and nanocomposite coatings on the basis of titanium and iron nitrides / A.D. Korotaev, V.Yu. Moshkov, S.V. Ovchinnikov, Yu.P. Pinzhin, A.N. Tyumentsev, V.P. Sergeev, D.P. Borisov, V.M. Savostikov // Physical Mesomechanics. – 2007. – V. 10. – № 3–4. – P. 156–167.
 276. Iordanova, I. Crystallography of magnetron sputtered TiN coatings on steel substrates / I. Iordanova, P.J. Kelly, R. Mirchev, V. Antonov // Vacuum. – 2007. – V. 81. – № 7. – P. 830–842.
 277. Burnett, P.J. The scratch adhesion test: an elastic-plastic indentation analysis / P.J. Burnett, D.S. Rickerby // Thin Solid Films. – 1988. – V. 157. – P. 233–254.
 278. Креймер, Г.С. Прочность твёрдых сплавов / Г.С. Креймер. – Москва: Изд-во «Металлургия», 2-е издание, 1971. – 247 с.
 279. Усталость сталей, модифицированных высокоинтенсивными электронными пучками / Под ред. В.Е. Громова, Ю.Ф. Иванова. – Новокузнецк: Изд-во «Интер-Кузбасс», 2012. – 403 с.
 280. Данилин, Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов / Б.С. Данилин, В.Ю. Киреев. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 264 с.
 281. Коваль, Н.Н. Нанокристаллические покрытия, получаемые вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием: синтез, структура, характеристики / Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, О.В. Крыгина, В.С. Ложкин, А.Ю. Чумаченко // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. – 2011. – № 3. – С. 77–80.
 282. Ivanov, Yu.F. Superhard nanocrystalline Ti–Cu–N coatings deposited by vacuum arc evaporation of a sintered cathode / Yu.F. Ivanov, N.N. Koval, O.V. Krygina, T. Baumbach, S. Doyle, T. Slobodsky, N.A. Timchenko, R.M. Galimov, A.N. Shmakov // Surface and Coatings Technology. – 2012. – V. 207. – P. 430–434.
 283. Коваль, Н.Н. Структура и свойства нанокристаллических покрытий Ti–Si–N, синтезированных в вакууме электродуговым методом / Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, И.М. Гончаренко, О.В. Крыгина, Ю.А. Колубаева, К.А. Кошкин // Изв. вузов. Физика. – 2007. – № 2. – С. 46–51.

284. Крысина, О.В. Нанокристаллические нитридные покрытия, синтезированные вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом: синтез, структура, характеристики / О.В. Крысина, Н.Н. Коваль, В.В. Шугуров // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: Сб. научных трудов. В 3 кн. Материаловедение / редколлегия: С.А. Астапчик (гл. ред.) [и др.]. – Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2015. – Кн. 1. – С. 117–123.
285. Крысина, О.В. Нанокристаллические TiN покрытия, полученные в плазме дуговых разрядов низкого давления: синтез и характеристики / О.В. Крысина, И.В. Лопатин // Изв. вузов. Физика. – 2006. – № 3. – Приложение. – С. 40–41.
286. Гончаренко, И.М. Формирование нанокристаллических Ti–Cu–N покрытий в плазме дуговых разрядов низкого давления / И.М. Гончаренко, Ю.Ф. Иванов, Ю.А. Колубаева, К.А. Кошкин, О.В. Крысина // Сборник докладов 7-й Международной конференции «Вакуумные технологии и оборудование», Международного семинара «Вакуумно-дуговой разряд с холодным катодом: физика, технологии и устройства», Международного научно-практического симпозиума «Наноструктурные функциональные покрытия для промышленности», Украина, Харьков, 2-6 октября 2006. – Т. I. – С. 221–225.
287. Leyland, A. On the significance of the H/E ration in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behavior / A. Leyland, A. Matthews // Wear. – 2000. V. 246. – P. 1–11.
288. Коваль, Н.Н. Электродуговое плазменно-ассистированное напыление сверхтвердых нанокристаллических покрытий / Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, Н.А. Тимченко, О.В. Крысина // Физика низкотемпературной плазмы – 2011: материалы Всероссийской (с международным участием) конференции (21-27 июня 2011 г.): в 2 т. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2011. – Т. 2. – С. 33–38.
289. Иванов, Ю.Ф. Электронно-ионно-плазменные методы модификации поверхности металлов и сплавов / Ю.Ф. Иванов, Н.Н. Коваль, А.Д. Тересов, О.В. Крысина, Е.А. Петрикова, В.В. Шугуров, И.В. Лопатин, Ю.Х. Ахмадеев / Современные тенденции модифицирования структуры и свойств материалов (к 60-летию профессора Ю.Ф. Иванова). Сборник под общ. ред. Н.Н. Ковалья, В.Е. Громова. – Томск: Изд-во НТЛ, 2015. – С. 7–24.
290. Иванов, Ю.Ф. Исследование влияния примесей на синтез нанокристаллических слоев нитрида титана из плазмы электродугового разряда / Ю.Ф. Иванов, Н.Н. Коваль, О.В. Крысина, Т. Баумбах, С. Дойль, Т. Слободский, Н.А. Тимченко, Р.М. Галимов, И.П. Чернов, А.Н. Шмаков // Изв. вузов. Физика. – 2010. – № 3/2. – С. 119–124.
291. Гончаренко, И.М. Влияние примесей на структуру нанокристаллических слоев нитрида титана / И.М. Гончаренко, Ю.Ф. Иванов, Н.Н. Коваль, О.В. Крысина, Т. Баумбах, С. Дойль, Т. Слободский, Р.М. Галимов, Н.А. Тимченко, И.П. Чернов, А.Н. Шмаков // Сборник

- тезисов докладов участников Второго Международного форума по нанотехнологиям, 6-8 октября, 2009. – С. 411–413.
292. Krysin, O.V. Structure of the local environment of titanium atoms in multicomponent nitride coatings produced by plasma-ion techniques / O.V. Krysin, N.A. Timchenko, N.N. Koval, Ya.V. Zubavichus // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2016. – V. 669. – P. 012060.
293. Тимченко, Н.А. Локальная структура покрытий на основе нитрида титана / Н.А. Тимченко, Я.В. Зубавичус, О.В. Крысина, С.И. Кузнецов, М.С. Сыртанов, С.В. Бондаренко // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2016. – № 4. – С. 65–68.
294. Крысина, О.В. Рентгеноструктурные *in situ* исследования покрытий на основе нитрида титана при высокотемпературном окислении на воздухе / О.В. Крысина, Н.Н. Коваль, А.Н. Шмаков, З.С. Винокуров // *Пленки и покрытия-2015: тр. 12-й междунар. Конф. 19 мая-22 мая 2015 / под ред. Д-ра техн. Наук В.Г. Кузнецова*. – СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2015. – С. 289–291.
295. Krysin, O.V. Thermal stability of nanocrystalline ternary system coatings based on TiN / O.V. Krysin, Yu.F. Ivanov, N.N. Koval, S. Doyle, T. Baumbach, N.A. Timchenko, R.M. Galimov // *Изв. вузов. Физика*. – 2012. – № 12/2. – С. 179–183.
296. Krysin, O.V. *In situ* X-ray diffraction investigation of nitride coatings at high-temperature oxidation / O.V. Krysin, N.N. Koval, A.N. Shmakov, Z.S. Vinokurov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2016. – V. 669. – P. 012034.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

**«ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ»**

Общество с ограниченной ответственностью
(ООО «ППТ»)

ИНН/КПП 7017259011/ 701701001
634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3, оф. 241
Телефоны: + 8(3822)492683, 89138072425

E-mail: bpt@bptvac.ru, llcppt@mail.ru
Web-сайт: <http://www.bptvac.ru>

Акт

использования результатов диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук Крысиной О.В. «Генерация газометаллической плазмы в дуговых разрядах низкого давления для синтеза многокомпонентных нанокристаллических защитных покрытий»

Компания «Пучково-плазменные технологии» осуществляет разработку и внедрение технологий модификации материалов и изделий с использованием вакуумного электронно-ионно-плазменного оборудования.

С целью внедрения ионно-плазменного оборудования в промышленное производство для ООО «Пучково-плазменные технологии» в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (ИСЭ СО РАН) были проведены исследования синтеза нитридных покрытий с нанокристаллической структурой в вакуумно-дуговом процессе с использованием композиционных катодов Ti–Cu системы с плазменным ассистированием, а также исследования характеристик сформированных Ti–Cu–N покрытий на твердосплавной подложке.

В ходе исследований осуществлялась генерация газометаллической плазмы при электродуговом испарении композиционного катода и плазменном ассистировании процесса осаждения с помощью плазмогенератора «ПИНК» на основе самостоятельного дугового разряда с комбинированным накаливаемым и полым катодом

и последующая конденсация нитридных покрытий вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом на твердосплавные подложки.

Проведенные испытания показали, что процесс генерации плазмы при вакуумно-дуговом испарении Ti-Cu катодов в режиме плазменного-ассистирования и процесс напыления Ti-Cu-N покрытий по своим основным технологическим характеристикам не отличается от вакуумно-дугового плазменно-ассистированного процесса осаждения TiN покрытий при испарении катода VT1-0, что весьма важно для использования уже разработанных режимов напыления функциональных покрытий, но при этом обеспечиваются лучшие эксплуатационные характеристики покрытий.

Результаты испытания Ti-Cu-N покрытий показали, что они обладают нанокристаллической структурой (10–30 нм), являются сверхтвердыми (до 45 ГПа), имеют низкий коэффициент трения (0,2), высокую степень упругого восстановления (> 50 %), хорошую износостойкость (< 3000 мкм³/Н·м), высокую адгезионную прочность к металлической и твердосплавной подложке (> 30 Н), обладают высокой термической стабильностью (до 1100°C) и повышенной стойкостью к окислению (до 800°C).

Разработанные режимы вакуумно-дугового плазменно-ассистированного синтеза нитридных износостойких покрытий пригодны для внедрения с целью увеличения износостойкости деталей и инструментов различного назначения, и в настоящее время в ООО «Пучково-плазменные технологии» проводятся работы по поиску промышленных партнеров для такого внедрения.

Директор ООО

«Пучково-плазменные технологии»



В.В. Денисов

май 2016г.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б



沈阳金锋特种刀具有限公司

SHENYANG JINFENG SPECIAL CUTTING TOOLS CO., LTD

Introduction act of

results of O.V. Krysina's dissertation work named "Generation of gas-metal plasma in arc low-pressure discharges for synthesis of multicomponent nanocrystalline protective coatings" for degree of candidate of technical sciences

At present the technique of vacuum-arc plasma-assisted deposition of protective nitride coatings, which consists in the simultaneous use of metal plasma source based on self-sustained arc discharge with a cathode spot and gas plasma source based on non-self-sustained arc discharge with filament and hollow cathodes, and also the composite Ti-Cu material as material of the evaporated cathode, is applied at the Shenyang Jinfeng Special Cutting Tools Co., Ltd. (Shenyang, China) for increase of wear resistance of metal-ceramic knives for a plastic granulation by deposition of Ti-Cu-N and TiN/Ti-Cu-N coatings on their surfaces.

Researches of wear resistance showed that service life of metal-ceramic knives with the deposited nanocrystalline superhard protective Ti-Cu-N coatings with thickness of 3 μm and hardness of $H_{0,05} = 39$ GPA increases by 3 times in comparison with that of the knives without coatings.

Director of Shenyang Jinfeng Special Cutting Tools Co., Ltd.

Baohai Yu



ПРИЛОЖЕНИЕ В



e-mail: proekt-r04@mail.ru
proekt-r09@mail.ru
 http: www.proekt-r.com

Россия, 630108 г. Новосибирск
 ул. Станционная, 30А корп. 3 оф. 205
 Тел. (383) 350-00-48
 Факс (383) 350-00-48

ИНН 5404215988, р/сч 40702810301000002526 ОАО Банк «Левобережный»
 г. Новосибирск БИК 045004850 к/сч .30101810100000000850, КПП 540401001

Акт

внедрения результатов диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук Крысиной О.В. «Генерация газометаллической плазмы в дуговых разрядах низкого давления для синтеза многокомпонентных нанокристаллических защитных покрытий»

С целью увеличения срока службы на партию метчиков машинно-ручных М10×1,5 фирмы Maykestag (Австрия) для глухого отверстия из быстрорежущей стали Р6М5 вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом было нанесено двухслойное TiN/Ti-Cu-N покрытие с использованием композиционного Ti-Cu катода. Процесс напыления покрытий был разработан группой сотрудников лаборатории плазменной эмиссионной электроники ИСЭ СО РАН (Шугуровым В.В., Крысиной О.В., Калушевичем А.А.) на основе результатов диссертационной работы Крысиной О.В.

Стойкость метчиков без покрытий и с нанесенным покрытием тестировалась в ООО «ПРОЕКТ-Р» (г. Новосибирск). Метчики без покрытия позволяют делать в среднем 280–350 отверстий в стальной плите до появления сколов и износа режущей кромки. Тестирование метчиков с покрытием выявило увеличение срока службы метчика более чем в 4 раза. Количество отверстий, которые удалось сделать до истирания покрытия на метчике составило 1380 шт.

Директор ООО «ПРОЕКТ-Р»



К.Н. Гребенщиков



Система менеджмента качества сертифицирована по ГОСТ ISO 9001-2011
 Сертификат соответствия № РОСС RU.ИС19.К00300