

Каменева А.Л., Клочков А.Ю., Каменева Н.В., Степанов С.А. Установление влияния содержания алюминия и фазового состава, строения и структуры, термических напряжений в многослойных покрытиях $Zr_{1-x}Al_xN$ на их трибологические, термостойкие, трещиностойкие и адгезионные свойства // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2020. – Т. 22, № 4. – С. 56–66. DOI: 10.15593/2224-9877/2020.4.08

Kameneva A.L., Klochkov A.Y., Kameneva N.V., Stepanov S.A. Determination of the influence of the aluminum content and phase composition, structure and structure, thermal stresses in multilayer $Zr_{1-x}Al_xN$ coatings on their tribological, heat-resistant, crack-resistant and adhesion properties. *Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science*, 2020, vol. 22, no. 4, pp. 56–66. DOI: 10.15593/2224-9877/2020.4.08

ВЕСТНИК ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение
Т. 22, № 4, 2020
Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science
<http://vestnik.pstu.ru/mm/about/inf/>

DOI: 10.15593/2224-9877/2020.4.08
УДК 621.793.14

А.Л. Каменева¹, А.Ю. Клочков¹, Н.В. Каменева¹, С.А. Степанов²

¹Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

²Поволжский государственный технологический университет,
Иошкар-Ола, Республика Марий Эл, Россия

**УСТАНОВЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АЛЮМИНИЯ И ФАЗОВОГО СОСТАВА,
СТРОЕНИЯ И СТРУКТУРЫ, ТЕРМИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ В МНОГОСЛОЙНЫХ
ПОКРЫТИЯХ $ZR_{1-x}AL_xN$ НА ИХ ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ, ТЕРМОСТОЙКИЕ,
ТРЕЩИНОСТОЙКИЕ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА**

Покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$ сформированы импульсным магнетронным распылением в диапазоне технологических параметров: давление газовой смеси $P = 0,25 \dots 1,0$ Па и содержание азота в газовой смеси $N_2 = 5 \dots 40$ %. Фазовый и элементный состав, а также трибологические, термостойкие, трещиностойкие и адгезионные свойства исследованы для $P = 0,75$ Па и $N_2 = 5 \dots 15$ %. При другом сочетании параметров формируется рентгеноаморфное покрытие. В исследуемом диапазоне формируются трехфазные покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$ на основе фаз $c-Zr_3AlN$, $w-Zr_3AlN$, $\delta-Zr_3N_4$. Фазы $h-ZrN_{0,28}$ и $w-AlN$ являются дополнительными. В зависимости от содержания азота в газовой смеси покрытие $Zr_{1-x}Al_xN$ формируется в трех различных состояниях. Стехиометрическое трехфазное покрытие $Zr_{1-x}Al_xN$ (20 ат. % Al, 20 ат. % Ti, 60 ат. % N) на основе $c-Zr_3AlN$, $w-Zr_3AlN$, $\delta-Zr_3N_4$ -фаз, формируемое при $N_2 = 15$ %, обладает минимальной трещиностойкостью. Максимальная трещиностойкость $K_{TR} = S_{отстл}/S_{но} = 0,1$, микротвердость $H = 24$ ГПа, адгезионная прочность и способность к упругому восстановлению, а также минимальная сила трения $F_{тр} = 4,1$ Н и коэффициент трения $\mu = 0,06$ соответствуют наноструктурированному покрытию $Zr_{1-x}Al_xN$ с максимальным содержанием в нем $w-Zr_3AlN$ -фазы ($V_{w-Zr_3AlN} = 27,56$ %) и Al (55,44 ат.%), минимальными термическими на-

пряжениями и дефектностью поверхности. В случае осаждения рентгеноаморфного трехфазного покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$ его микротвердость резко уменьшается при значительном ухудшении трибологических свойств. Уменьшение доли термически стабильной фазы $w-Zr_3AlN$ в покрытии $Zr_{1-x}Al_xN$ в большей степени влияет на ухудшение его трибологических, термостойких, трещиностойких и адгезионных свойств.

Ключевые слова: $Zr_{1-x}Al_xN$, давление, фазовый переход, элементный состав, коэффициент трения, термическая стабильность, термическое напряжение, трещиностойкость, адгезия, свойства.

A.L. Kameneva¹, A.Y. Klochkov¹, N.V. Kameneva¹, S.A. Stepanov²¹Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation²Volga State Technological University, Yoshkar-Ola, Republic of Mari El, Russian Federation

DETERMINATION OF THE INFLUENCE OF THE ALUMINUM CONTENT AND PHASE COMPOSITION, STRUCTURE AND STRUCTURE, THERMAL STRESSES IN MULTILAYER ZR_{1-x}AL_xN COATINGS ON THEIR TRIBOLOGICAL, HEAT- RESISTANT, CRACK-RESISTANT AND ADHESION PROPERTIES

Zr_{1-x}Al_xN coatings are formed by pulsed magnetron sputtering in the range of technological parameters: pressure of the gas mixture $P = 0.25 \dots 1.0$ Pa and nitrogen content in the gas mixture $N_2 = 5 \dots 40$ %. The phase and elemental composition, as well as tribological, heat-resistant, crack-resistant and adhesion properties were investigated for $P = 0.75$ Pa and $N_2 = 5 \dots 15$ %. With a different combination of parameters, an X-ray amorphous coating is formed. In the investigated range, three-phase coatings Zr_{1-x}Al_xN are formed based on the phases: *c*-Zr₃AlN, *w*-Zr₃AlN, δ -Zr₃N₄. Phases *h*-ZrN_{0.28} and *w*-AlN are optional. Depending on the nitrogen content in the gas mixture, the Zr_{1-x}Al_xN coating is formed in three different states. Stoichiometric three-phase coating Zr_{1-x}Al_xN (20 at. % Al, 20 at. % Ti, 60 at. % N) based on *c*-Zr₃AlN, *w*-Zr₃AlN, δ -Zr₃N₄ phases is formed at $N_2 = 15$ %. Maximum crack resistance $K_{cr} = S_{rel} / S_{po} = 0.1$, microhardness $H = 24$ GPa, adhesion strength and ability to elastic recovery, as well as minimum friction force $F_{fr} = 4.1$ N and friction coefficient $\mu = 0.06$ corresponds to nanostructured coating Zr_{1-x}Al_xN with the maximum content of the *w*-Zr₃AlN phase ($V_{w-Zr_3AlN} = 27.56$ %) and Al (55.44 at. %), minimum thermal stresses and surface defects. In the case of deposition of an X-ray amorphous three-phase coating Zr_{1-x}Al_xN, its microhardness sharply decreases with a significant deterioration of tribological properties. A decrease in the proportion of the thermally stable phase *w*-Zr₃AlN in the Zr_{1-x}Al_xN coating has a greater effect on the deterioration of its tribological, heat-resistant, crack-resistant and adhesive properties. Stoichiometric three-phase coating Zr_{1-x}Al_xN (20 at. % Al, 20 at. % Ti, 60 at. % N) based on *c*-Zr₃AlN, *w*-Zr₃AlN, δ -Zr₃N₄ phases, formed at $N_2 = 15$ %, has a minimum crack resistance. Maximum crack resistance $K_{cr} = S_{coating\ peeling} / S_{\Sigma} = 0.1$, microhardness $H = 24$ GPa, adhesion strength and ability to elastic recovery, as well as minimum friction force $F_{fr} = 4.1$ N and friction coefficient $\mu = 0.06$ corresponds to nanostructured coating Zr_{1-x}Al_xN with the maximum content of the *w*-Zr₃AlN phase ($V_{w-Zr_3AlN} = 27.56$ %)

and Al (55.44 at. %), minimum thermal stresses and surface defects. In the case of deposition of an X-ray amorphous three-phase coating Zr_{1-x}Al_xN, its microhardness sharply decreases with a significant deterioration of tribological properties. A decrease in the proportion of the thermally stable phase *w*-Zr₃AlN in the Zr_{1-x}Al_xN coating has a greater effect on the deterioration of its tribological, heat-resistant, crack-resistant and adhesive properties.

Keywords: Zr_{1-x}Al_xN coating, phase composition, elemental composition, tribological, heat-resistant, thermal stress, crack-resistant, adhesion, properties.

Трехкомпонентные соединения MeAlN наиболее часто используются в качестве перспективного материала для защиты поверхности деталей и инструмента от износа и горячей коррозии при высоких температурах [1–3]. Улучшенные механические свойства и стойкость к окислению Ti_{1-x}Al_xN- и Zr_{1-x}Al_xN-покрытий, по сравнению с бинарными покрытиями TiN и ZrN, основаны на включении Al в их кристаллическую решетку [4]. Образование метастабильного твердого раствора с гранцентрированной кубической структурой B1 (ГЦК) приводит к повышенной твердости, а образование поверхностной защитной пленки Al₂O₃ препятствует диффузии кислорода и увеличивает сопротивление окислению. Легирование Al является общей стратегией повышения стойкости к высокотемпературному окислению. Превышение предела растворимости Al в ГЦК-TiN или ГЦК-CrN приводит к образованию структуры вюрцита B4 (w), которая является термодинамически стабильной конфигурацией AlN [5]. Однако мягкая *w*-AlN-фаза представляет собой серьезную проблему при высоких термомеханических нагрузках и ее образование в системах Ti_{1-x}Al_xN и Zr_{1-x}Al_xN нежелательно [6].

Влияние технологических параметров процесса получения Zr_{1-x}Al_xN-покрытия на его структуру, строение и свойства недостаточно изучено по сравнению с Ti_{1-x}Al_xN. Несмотря на то, что износостойкое термодинамически стабильное Zr_{1-x}Al_xN-покрытие обладает высокой твердостью и повышенными эксплуатационными свойствами при температурах порядка 1100 °C, его наиболее редко наносят на режущий инструмент [7].

Несколько исследований были посвящены анализу изменений структуры и свойств Zr_{1-x}Al_xN-покрытий с $x = 0 \dots 1$, вызванных увеличением содержания в них Al и переходом от ГЦК к вюрцитной структуре [7]. В зависимости от применяемых условий осаждения ГЦК-Zr_{1-x}Al_xN (*c*-Zr_{1-x}Al_xN)-фаза существует при содержании Al от 0,3 до 0,5 и обладает максимальными значениями твердости 28–29 ГПа [7]. С другой стороны, обнаружили самую высокую твердость до 30 ГПа для покрытий с малыми фракциями алюминия ($x = 0,05 \dots 0,1$) [5, 8].

Теоретически прогнозируемые пределы метастабильности Al в структуре NaCl нитридов переходных металлов составляют 0,45–0,47 для Zr_{1-x}Al_xN [2] и 0,68–0,75 для Ti_{1-x}Al_xN [6, 9]. По-

крытия $Zr_{1-x}Al_xN$ со структурой NaCl соответствую-
ют интервалу Al $0,32 \leq x \leq 0,7$. При дальнейшем
увеличении содержания Al формируемое покрытие
 $Zr_{0,2}Al_{0,8}N$ является аморфным. По мере увеличе-
ния содержания Al в покрытии $Zr_{1-x}Al_xN$ растет его
удельное электрическое сопротивление [10].

От содержания $Al = x$ в $Zr_{1-x}Al_xN$ -покрытии
зависит процесс его структурообразования. В част-
ности, с ростом количества атомов Al в покрытии
 $Zr_{1-x}Al_xN$ значительно модифицируется механизм
его конкурентного роста. Данный факт указывает
на то, что замена атомов Zr на Al в металлической
подрешетке приводит к искажению кристалличе-
ской решетки, значительным изменениям в степе-
ни ионно-ковалентной связи и изменениям в мор-
фологии формирующегося покрытия, что может
быть объяснено различием природы связи атомов
 Al (p -связь) и Zr (p - и d -связи) [7]. Наблюдаемая
структурная эволюция помогает объяснить меха-
нические свойства покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$ [11]. С по-
вышением содержания Al в покрытии $Zr_{1-x}Al_xN$ от
0 до 0,43 его значения твердости и модуля Юнга
монотонно возрастают с $21 \pm 1,5$ до $28 \pm 1,5$ ГПа [1].
Максимальная величина $E = 300 \pm 6$ ГПа соответ-
ствует $x = 0,43$. Подобная тенденция к упрочнению
наблюдалась у покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$, полученных
импульсным лазерным излучением [7]. Макси-
мальным сопротивлением разрушению обладают
покрытия $Zr_{0,63}Al_{0,37}N$ толщиной 2 нм, в которых
богатые AlN домены эпитаксиально стабилизиро-
ваны в метастабильной кубической фазе c - ZrN .
Данное структурное состояние позволяет изменять
как твердость, так и сопротивление разрушению
покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$ [12].

Целью статьи является изучение влияния со-
держания алюминия и фазового состава, строения и
структуры, термических напряжений в многослойных
покрытиях $Zr_{1-x}Al_xN$ на их трибологические, термо-
стойкие, трещиностойкие и адгезионные свойства.

Характеристики материалов и методики исследований

Покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$, выбранные в качестве мо-
дельных, были нанесены импульсным магнетронным
распылением (ИМР) на модернизированной установ-
ке ННВ-И1, оснащенной двумя протяженными не-
сбалансированными магнетронами прямоугольной
формы. Размер мишеней 800×80 мм. Материал тес-
товых образцов – твердый сплав ВК8 и высоколеги-
рованная, коррозионно-стойкая, жаростойкая и жа-
ропрочная сталь 03X11Н10М2Т.

Процентное содержание N_2 в газовой смеси
 $N_2 + Ar$ изменяли в интервале 5–40 %, остальные
параметры поддерживали постоянными: давление
газовой смеси $P = 0,75$ Па; ток на магнетроне
 $I_{\text{магн } Zr} = I_{\text{магн } Al} = 6$ А; напряжение смещения на
подложке $U_{\text{см}} = 150$ В; продолжительность оса-
ждения покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$ $T_{\text{осаж}} = 60$ мин [13–15].
Технологические и температурные параметры
процесса осаждения покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$ приве-
дены в таблице.

В качестве материала легкоплавкого катода
использовали алюминий технической чистоты
марки А85: Al – 99,85 вес. %, Si – 0,06 вес. %, Fe –
0,08 вес. %, Cu – 0,01 вес. %, Mn – 0,02 вес. %, Mg –
0,02 вес. %, Zn – 0,02 вес. %, Ga – 0,02 вес. %, Ti –
0,008 вес. %, другие 0,02 вес. % (ГОСТ 11069 2001
(EN AW-1085)). В качестве материала тугоплавко-
го катода использовали циркониевый сплав Э110
(Zr – 98,89 вес. %, Hf – до 0,01 вес. %, Nb – до
0,9–1,1 вес. %).

Для повышения адгезии покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$
наносили адгезионный подслои ZrN . Перед нача-
лом технологического процесса резистивный на-
греватель, расположенный в центре камеры, вклю-
чали на 20 мин для удаления остаточной влаги
и газов. Скорость вращения подложки при осажде-
нии пленки $Zr_{1-x}Al_xN$ составила 20 м/с.

Технологические параметры процесса осаждения
и микротвердость $Zr_{1-x}Al_xN$ -покрытия

Номер образца	$N_2, \%$	$P, \text{ Па}$	$U_{\text{магн}}, \text{ В}$		$I_{\text{подл}}, \text{ А}$	Микротвердость, ГПа		Ссылка
			Zr	Al		$Zr_{1-x}Al_xN/ВК-8$	$Zr_{1-x}Al_xN/03X11Н10М2Т$	
1	5	0,5	400	450	1,0	9,98	4,46	[13]
2	10		410	300	1,1	16,34	5,38	
3	15		450	320	1,2	18,36	5,07	
4	40		420	310	0,41	18,36	5,07	
5	40	0,25	380	290	0,74	24,36	4,43	[14, 15]
6		0,75	390	295	0,39	9,98	4,46	
7		1,0	380	290	0,47	16,34	5,38	
8	5	0,75	420	450	0,38	24,36	4,43	[13]
9	10		400	380	0,40	18,36	5,07	
10	15		380	350	0,41	16,34	5,38	

Термическую стабильность покрытий оценивали по термическому напряжению ($\sigma_{\text{тер}}$), которое рассчитывали по формуле

$$\sigma_{\text{тер}} = \Delta\alpha \Delta T (E / (1 - \nu)),$$

где $\Delta\alpha$ – разница в коэффициенте теплового расширения между покрытием и подложкой; ΔT – разница между температурой осаждения T_p и комнатной температурой $T = 20$ °С; E и ν – модуль упругости и коэффициент Пуассона покрытия соответственно [16]. Коэффициент теплового расширения для $Zr_{1-x}Al_xN$ неизвестен, поэтому он выбран, как и для ZrN ($\alpha_{ZrN} = 7,24 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [7]). Значение для подложки WC-Co составляет $\alpha_{WC-Co} \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [17]. В работе [16] приведено, что при температуре осаждения 400 °С термическое напряжение составляет и $\sigma_{\text{тер}} = 0,48$ ГПа для $Zr_{1-x}Al_xN$. В связи с тем, что упругие постоянные для покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$ неизвестны, модуль Юнга данной системы принят, как у ZrN ($E = 460$ ГПа и $\nu = 0,19$ [18]).

Структуру и дефектность покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$ изучали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA3 (TESCAN, Чехия) (Oxford Instruments, Великобритания) [19–21].

Фазовый состав определяли по дифрактограммам, полученным с участков покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$, в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-6000. Фазовые изменения в покрытиях $Zr_{1-x}Al_xN$ оценивали объемными долями входящих фаз: орторомбической $\delta\text{-Zr}_3\text{N}_4$ ($V_{\delta\text{-Zr}_3\text{N}_4}$), вюрцитных $w\text{-Zr}_3\text{AlN}$ ($V_{w\text{-Zr}_3\text{AlN}}$) и $w\text{-AlN}$ ($V_{w\text{-AlN}}$), кубической $c\text{-Zr}_3\text{AlN}$ ($V_{c\text{-Zr}_3\text{AlN}}$) и гексагональной $h\text{-ZrN}_{0,28}$ ($V_{h\text{-ZrN}_{0,28}}$) и направлениями преимущественной кристаллографической ориентации по методике [22, 23].

Микрорентгеноспектральный анализ поверхности покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$ проводили в программном комплексе Aztec сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA3, оснащенного энергодисперсионным спектрометром X-Max. Из кремний-дрейфовых безазотных детекторов повышенной чувствительности использовали энергодисперсионный детектор X-Max (Oxford Instruments, Великобритания). Режимы анализа: разрешение на линии $\text{MnK}\alpha$ – 123–125 эВ, скорость счета – до 200 000 имп/с [24–26].

Зависимость микротвердости композиции покрытие–подложка от глубины проникновения индентора в покрытие определяли на микротвердомере ПМТ-3 с нагрузкой на индентор 0,5 Н. Адгезионную прочность и механизм разрушения покрытий оценивали при комнатной температуре с использованием адгезиметра скретч-тестера

REVETEST (CSM Instruments, Швейцария). При исследовании адгезионной прочности покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$ к подложке нагрузку на индентор увеличивали от 1 до 70 Н, с шагом 0,5 Н. Радиус кривизны сферического индентора типа Rockwell C – 600 мкм. Скорость индентора – 5 мм/мин, длина царапины – 5 мм и скорость нагружения – 3 Н/с.

Износостойкость покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$ оценивали по глубине проникновения индентора в покрытие l , характеризующей степень его разрушения, коэффициенту трения f и критической нагрузке $F_{\text{кр}}$. Акустическую эмиссию, f , l и $F_{\text{кр}}$ определяли как функцию вертикальной силы на индентор F_N [27]. Для получения достоверных результатов на каждое покрытие $Zr_{1-x}Al_xN$ наносили три царапины. Коэффициент трения определяли при различных постоянных величинах F_N : 20, 30, 40 Н. Царапины на поверхности покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$ исследовали с помощью оптического микроскопа, встроенного в скретч-тестер.

В связи с тем, что энергия во время осаждения $Zr_{1-x}Al_xN$ -покрытия зависит от атомных масс участвующих ионизированных атомов, влияющих на передачу импульса, общая атомная масса участвующих ионов наиболее высока в случае ИМП вследствие самой высокой скорости ионизации, что способствует получению плотного $Zr_{1-x}Al_xN$ -покрытия [28]. На твердость $Zr_{1-x}Al_xN$ -покрытия в большей степени влияет относительная величина в ней Ti и Al ионизированных атомов [28]. Для определения более термически стабильной фазы или комбинации фаз, входящих в $Zr_{1-x}Al_xN$ -покрытие полную энергию сформированного $Zr_{1-x}Al_xN$ -покрытия оценивали по полной энергии на один атом двойной (тройной) фазы $E_{\text{п/а}}$ ($Zr_{1-x}Al_xN$), входящей в состав $Zr_{1-x}Al_xN$ -покрытия, за вычетом половины суммы полных энергий на один атом входящих в слой пленки фаз:

$$E_{\text{п}}(Zr_{1-x}Al_xN) = E_{\text{п/а}}(Zr_{1-x}Al_xN) - 1/2[xE_{\text{п/а}}(Al) + (1-x)E_{\text{п/а}}(Ti) + 1/2E_{\text{п/а}}(N_2)],$$

где $E_{\text{п}}$ – полная энергия $Zr_{1-x}Al_xN$ -покрытия; $E_{\text{п/а}}$ – полная энергия на один атом двойной / тройной фазы или элемента в $Zr_{1-x}Al_xN$ -покрытия [28, 29].

Коэффициент трещиностойкости $K_{\text{тр}} = S_{\text{отсл}}/S_{\text{по}}$ определяли на твердомере ТК-2М (нагрузка 1000 Н) как отношение площади разрушенного покрытия вокруг отпечатка алмазного конического индентора к площади «потенциально возможного отслоения» – площади многоугольника, вершинами которого являются концы радиальных трещин (рис. 1, а) [30]. Также коэффициент трещиностойкости $Zr_{1-x}Al_xN$ -покрытий оценивали по шкале ВИАМА (рис. 1, б) и характеру разрушения покрытия при изготовлении излома покрытий.

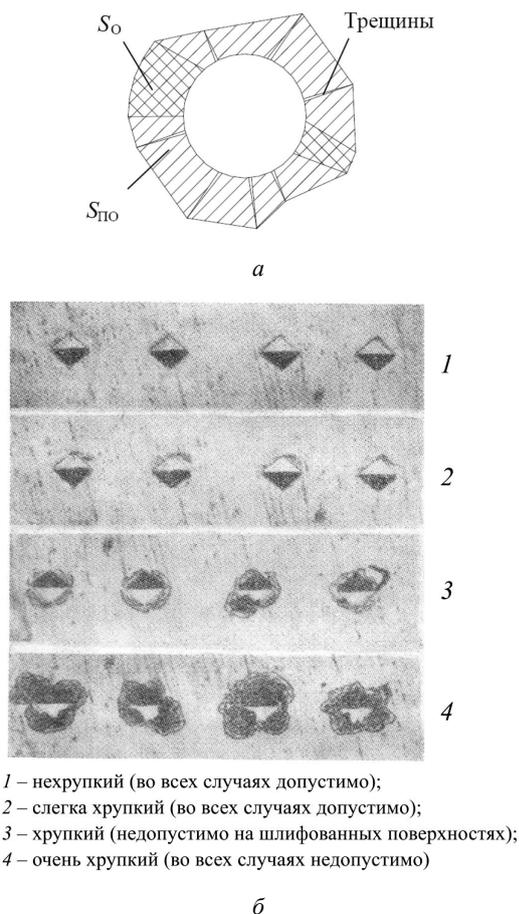


Рис. 1. Схема определения трещиностойкости (а) и шкала ВИАМА для определения трещиностойкости покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$ (б)

Закономерности влияния содержания элементного и фазового состава, строения и структуры, термических напряжений и структуры, термических напряжений в многослойных покрытиях $Zr_{1-x}Al_xN$ на их трибологические, термостойкие, трещиностойкие и адгезионные свойства

Закономерность влияния давления и содержания азота в газовой смеси на фазовый и элементный состав покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$

Результаты морфологического анализа изломов $Zr_{1-x}Al_xN$ -покрытий, сформированных при $P = 0,5$ Па, $N_2 = 5...15\%$ (обр. 1–3) и $N_2 = 40\%$, $P = 0,25$ и $1,0$ Па (обр. 5, 7), рентгеноаморфны. В дальнейших исследованиях структуры и испытаниях свойств тестовые образцы с данными покрытиями не участвовали (рис. 2).

На основании рентгенофазового анализа установлено, что при $N_2 = 40\%$ трехкомпонентные фазы $c-Zr_3AlN$ и $w-Zr_3AlN$ образуются только при $0,75$ Па (обр. 6). При давлении $0,5$ Па (обр. 4) формируется $Zr_{1-x}Al_xN$ -покрытие на основе орторомбической фазы $\delta-Zr_3N_4$ с объемной долей $89,7\%$

(рис. 3, а, дифрактограмма 1). При $0,75$ Па формируется трехфазное покрытие на основе орторомбической $\delta-Zr_3N_4$, кубической $c-Zr_3AlN$ - и вюрцитной $w-Zr_3Al$ -фаз с объемными долями $33,5; 49,3$ и $12,69\%$ соответственно (рис. 3, б, дифрактограмма 2). Объемные доли $h-ZrN_{0,28}$ - и $w-AlN$ -фаз не превышают 6% .

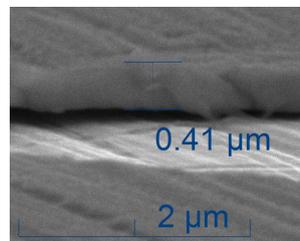


Рис. 2. Изломы покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$, сформированных при $0,5$ Па и 5% (обр. 1), 10% (обр. 2), 15% (обр. 3), при 40% и $0,25$ Па (обр. 5), $0,75$ Па (обр. 6), $1,0$ Па (обр. 7)

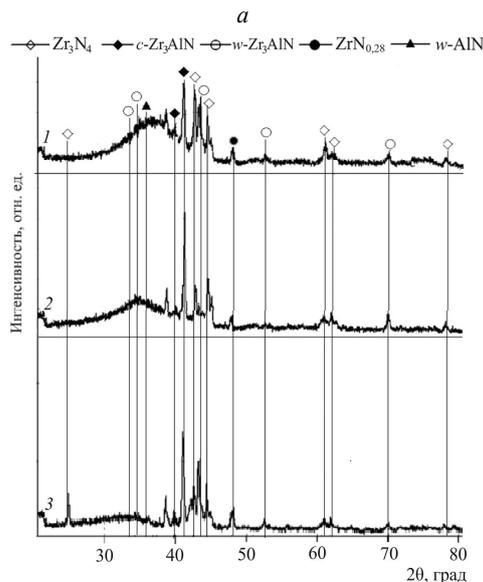
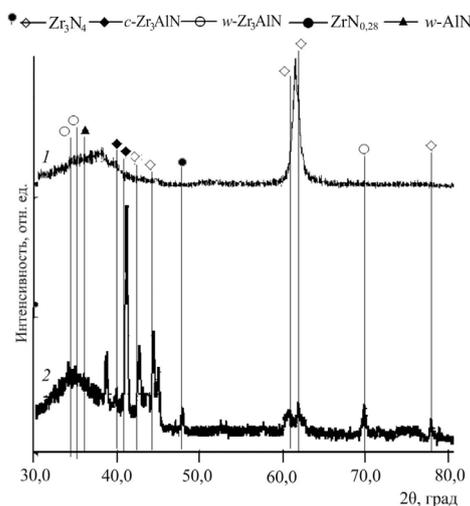


Рис. 3. Дифрактограммы с участков $Zr_{1-x}Al_xN$ -покрытий, полученных ИМП при содержании N_2 в газовой смеси 40% и различном ее давлении: $0,5$ Па (а); б – $0,75$ Па

При уменьшении содержания N_2 в газовой смеси до 5 % объемные доли $c\text{-Zr}_3\text{AlN}$ - и $w\text{-Zr}_3\text{AlN}$ -фаз в покрытии составляют около 27 % (причем $V_{w\text{-Zr}_3\text{AlN}} = 27,56$ % максимально во всем эксперименте). Содержание Al в покрытии максимально увеличивается до 55,44 ат. % (рис. 4, 5, состояние покрытия I). С ростом N_2 до 10 % приблизительно вдвое повышается объемная доля $c\text{-Zr}_3\text{AlN}$ -фазы (см. рис. 4, 5, состояние покрытия II). Покрытие $Zr_{1-x}Al_xN$ с близким к стехиометрическому составом (22 ат. % Al, 22 ат. % Ti, 56 ат. % N – состояние III) формируется только при $N_2 = 15$ % (см. рис. 4, 5). С уменьшением в покрытии $w\text{-Zr}_3\text{AlN}$ -фазы содержание алюминия линейно уменьшается (см. рис. 5).

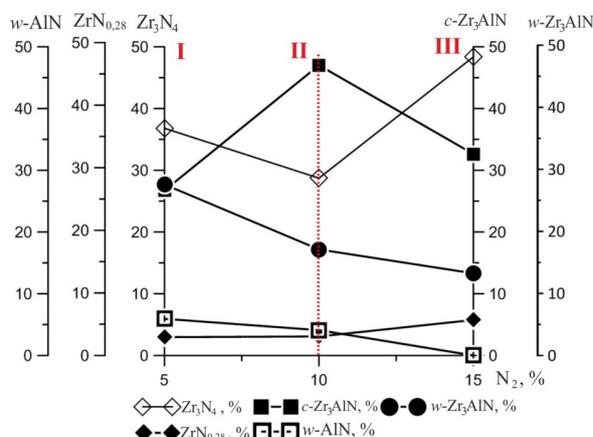


Рис. 4. Зависимость соотношения фаз: $c\text{-Zr}_3\text{AlN}$, $w\text{-Zr}_3\text{AlN}$, $\delta\text{-Zr}_3\text{N}_4$, $h\text{-ZrN}_{0,28}$, $w\text{-AlN}$ в покрытии $Zr_{1-x}Al_xN$ от содержания N_2 в газовой смеси

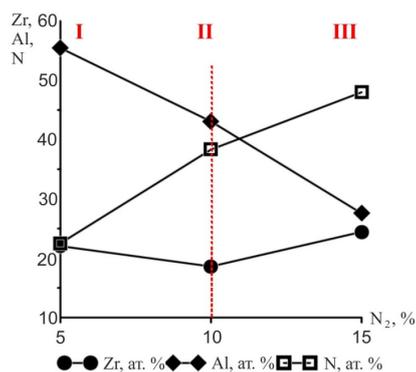


Рис. 5. Изменение соотношения фаз $c\text{-Zr}_3\text{AlN}$, $w\text{-Zr}_3\text{AlN}$, Zr_3N_4 , $ZrN_{0,28}$, $w\text{-AlN}$ в зависимости от содержания N_2 в газовой смеси

Закономерность изменения структуры покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$ в зависимости от содержания азота в газовой смеси и ее давления

На основании морфологического исследования изломов $Zr_{1-x}Al_xN$ -покрытий, сформированных при 0,75 Па и различном содержании азота в газо-

вой смеси (5, 10, 15 %) установлено, что на поверхности подложки формируются поликристаллические $Zr_{1-x}Al_xN$ -покрытия столбчатого строения (рис. 6). Наноструктурированное $Zr_{1-x}Al_xN$ -покрытие с равномерно зернистой поверхностной структурой образуется при минимальном содержании $N_2 = 5$ % в газовой смеси (см. рис. 6, б).

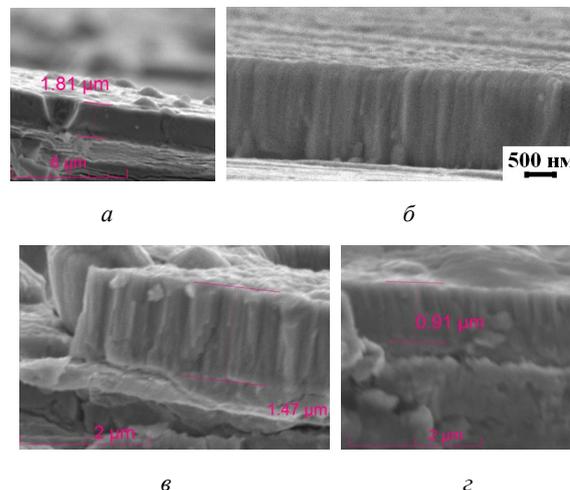


Рис. 6. Изломы покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$, сформированных при 0,75 Па и различном содержании N_2 в газовой смеси: а, б – 5 %; в – 10 %; з – 15 %

Закономерности влияния содержания азота в газовой смеси и ее давления на термические напряжения и термическую стабильность фаз в покрытиях $Zr_{1-x}Al_xN$

Исследование термических напряжений в покрытиях $Zr_{1-x}Al_xN$ показало, что минимальная их величина соответствует стехиометрическому покрытию в состоянии I. Чем больше коэффициент термического расширения α покрытия по сравнению с подложкой, тем большие термические напряжения возникают при растяжении при комнатной температуре.

Образец 4: $T_{п1} = 300$ °С – $\sigma_{тер} = 0,36$ ГПа;

Образец 8: $T_{п2} = 250$ °С – $\sigma_{тер} = 0,29$ ГПа;

Образец 9: $T_{п3} = 320$ °С – $\sigma_{тер} = 0,38$ ГПа;

Образец 10: $T_{п4} = 400$ °С – $\sigma_{тер} = 0,48$ ГПа.

В случае уменьшения модуля Юнга E с повышением температуры покрытия произойдет рост термических напряжений.

Полная свободная энергия $w\text{-Zr}_3\text{AlN}$ -фазы (~9 эВ) и, соответственно, термическая стабильность покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$ максимальны.

Закономерности влияния содержания азота в газовой смеси и ее давления на трещиностойкость покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$

Коэффициент трещиностойкости оценивали по формуле $K_{тр} = S_{отсл}/S_{по}$. Для осажденных покрытий минимальный коэффициент трещиностойкости

не превысил 0,8 при минимальном значении 0,1. Трещиностойкость покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$ с максимальным содержанием c - Zr_3AlN - и w - Zr_3AlN -фаз соответствует отпечатку 1 по шкале ВИАМА и минимальному раскалыванию покрытия при изготовлении излома покрытий (рис. 7, а, б).

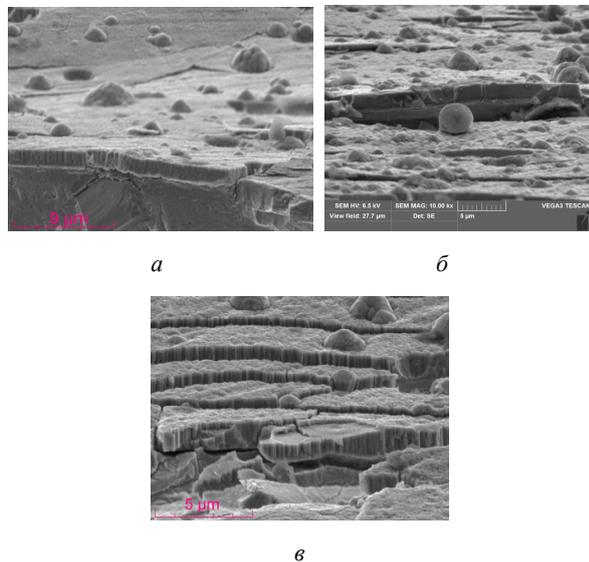


Рис. 7. Изломы покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$, полученных при различном содержании N_2 в газовой смеси: а – 5 %; б – 10 %; в – 15 %

Закономерности влияния элементного и фазового состава, строения и структуры, термических напряжений в многослойных покрытиях $Zr_{1-x}Al_xN$ на их трибологические и адгезионные свойства

Износостойкость покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$ оценивали по глубине его проникновения в покрытие l , характеризующей степень его разрушения, коэффициенту трения f и силе трения $F_{тр}$. Максимальная трещиностойкость, микротвердость, адгезионная прочность и способность к упругому восстановлению, а также минимальная сила и коэффициент трения соответствуют наноструктурированному покрытию $Zr_{1-x}Al_xN$ с максимальным содержанием в нем w - Zr_3AlN -фазы и Al, минимальными термическими напряжениями и дефектностью поверхности (рис. 8). В случае осаждения рентгеноаморфного трехфазного покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$ его микротвердость резко уменьшается при значительном ухудшении трибологических свойств.

По результатам проведенных исследований и испытаний покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$ были установлены оптимальные технологические параметры их осаждения импульсным магнетронным распылением: $P = 0,75$ Па, $N_2 = 5...10$ %, $I_{магн\ Zr} = I_{магн\ Al} = 6$ А; $U_{см} = 150$ В; $T_{осаж} = 60$ мин. Многослойное наноструктурированное покрытие $Zr_{1-x}Al_xN$, сформиро-

ванное при оптимальных технологических параметрах, приведено на рис. 9.

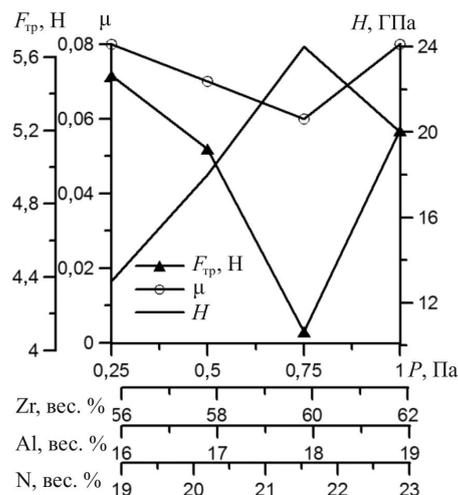


Рис. 8. Зависимость силы и коэффициента трения, микротвердости $Zr_{1-x}Al_xN$ -покрытия от элементного состава покрытия

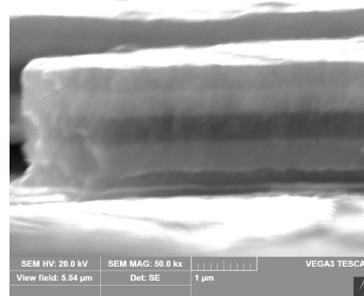


Рис. 9. Излом многослойного $Zr_{1-x}Al_xN$ -покрытия, сформированного ИМП при оптимальном соотношении газов и давления газовой смеси

Заключение

В изученном диапазоне технологических параметров $P = 0,25...1,0$ Па, и $N_2 = 5...40$ % формируются трехфазные покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$ на основе c - Zr_3AlN -, w - Zr_3AlN - и δ - Zr_3N_4 -фаз. Фазы h - $ZrN_{0,28}$ и w - AlN – дополнительные.

Максимальная трещиностойкость $K_{тр} = S_{отсл}/S_{по} = 0,1$, микротвердость $H = 24$ ГПа, адгезионная прочность и способность к упругому восстановлению, а также минимальная сила трения $F_{тр} = 4,1$ Н и коэффициент трения $\mu = 0,06$ соответствуют наноструктурированному покрытию $Zr_{1-x}Al_xN$ с максимальным содержанием в нем w - Zr_3AlN фазы ($V_{w-Zr_3AlN} = 27,56$ %) и Al (55,44 ат. %), минимальными термическими напряжениями и дефектностью поверхности. В случае осаждения рентгеноаморфного трехфазного покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$ его микротвердость резко уменьшается при значительном ухудшении трибологических свойств.

Уменьшение доли термически стабильной фазы $w\text{-Zr}_3\text{AlN}$ в покрытии $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ в большей степени влияет на ухудшение его трибологических, термостойких, трещиностойких и адгезионных свойств. Таким образом, установлена чувствительность свойств покрытия $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ к его фазовому и элементному составу.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания (FSNM-2020-0026 «Разработка теоретических и технологических основ и цифровых технологий проектирования функциональных композиционных материалов, многофункциональных нанопокрывтий и диагностирующих информационных систем мониторинга высоконагруженных элементов авиационных конструкций»).

Список литературы

1. Thermal decomposition of $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ thin films deposited by magnetron sputtering / R. Sanjinés, C.S. Sandu, R. Lamni, F. Lévy // *Surface & Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 200, no. 22–23, Spec. iss. – P. 6308–6312.
2. Sheng S.H., Zhang R.F., Veprek S. Phase stabilities and thermal decomposition in the $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ system studied by ab initio calculation and thermodynamic modeling // *Acta Materialia*. – 2008. – Vol. 56, no. 5. – P. 968–976.
3. Tuning hardness and fracture resistance of $\text{ZrN}/\text{Zr}_{0.63}\text{Al}_{0.37}\text{N}$ nanoscale multilayers by stress-induced transformation toughening / K. Yalamanchili, I.C. Schramm, E. Jiménez-Piqué, L. Rogström, F. Mücklich, M. Odén, N. Ghafoor // *Acta Materialia*. – 2015. – No. 89. – P. 22–31.
4. Microstructure and nanohardness properties of Zr-Al-N and Zr-Cr-N thin films / R. Lamni, R. Sanjinés, M. Parlinska-Wojtan, A. Karimi, F. Lévy // *Journal Vacuum Science Technology. A*. – 2005. – Vol. A 23, no. 4. – P. 593–598.
5. Oxidation behaviour and tribological properties of arc-evaporated ZrAlN hard coatings / R. Franz, M. Lechthaler, C. Polzer, C. Mitterer // *Surface & Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 206, no. 8–9. – P. 2337–2345.
6. Control over the phase formation in metastable transition metal nitride thin films by tuning the Al+ subplantation depth / G. Greczynski, S. Mráz, M. Hans, J. Lu, L. Hultman, J.M. Schneider // *Coatings*. – 1 January 2019. – Vol. 9, iss. 1, no. 17.
7. Режущий инструмент с износостойким покрытием и способ его изготовления: пат. 2623937 Рос. Федерация / Альгрэн М., Гхафор Н., Оден М., Рогстрем Л., Йоссаар М.; заяв. и патентообл. Сандвик интеллектчуал проперти АБ. – № 0002623937; заявл. 14.02.2013; опубл. 29.06.2017. – 14 с.
8. Zr-Al-N nanocomposite coatings deposited by pulse magnetron sputtering / Klostermann, H. Fietzke, T. Modes, O. Zywitzki // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2007. – No. 15. – P. 33–37.
9. Alloying-related trends from first principles: An application to the Ti-Al-X-N system / D. Holec, L. Zhou, R. Rachbauer, P.H. Mayrhofer // *Journal of Applied physics*. – 2013. – Vol. 113. – P. 113510.
10. Influence of the aluminum content on structure and optical properties of $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ films / J.-P. Meng, K. Zhang, X.-P. Liu, Z.-Q. Fu, Z. Li // *Vacuum*. – November 2017. – Vol. 145. – P. 268–271.
11. Thermal stability of wurtzite $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coatings studied by in situ high-energy x-ray diffraction during annealing / L. Rogström, N. Ghafoor, J. Schroeder, N. Schell, J. Birch, M. Ahlgren, M. Odén // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – Vol. 118, no. 3. – P. 035309.
12. Age hardening in arc-evaporated ZrAlN thin films / L. Rogström, L.J.S. Johnson, M.P. Johansson, M. Ahlgren, L. Hultman, M. Odén // *Scripta Materialia*. – 2010. – Vol. 62, no. 10. – P. 739–741.
13. Каменева А.Л., Клочков А.Ю. Влияние давления и соотношения рабочих газов в газовой смеси на структуру и механические свойства Zr-Al-N покрытия // Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов: материалы XXIV Урал. шк. металловедов-термистов, г. Магнитогорск, 19–23 марта, 2018 г. – Магнитогорск, 2018. – С. 149–152.
14. Каменева А.Л., Клочков А.Ю., Каменева Н.В. Эволюция элементного состава, структуры и микротвердости Zr-Al-N покрытия в условиях изменения соотношения газов в газовой смеси // Актуальные проблемы порошкового материаловедения: материалы междунар. науч.-техн. конф., посвященной 85-летию со дня рождения акад. В.Н. Анциферова, г. Пермь, 26–28 ноября 2018 г. – Пермь, 2018. – С. 443–447.
15. Каменева А.Л., Клочков А.Ю., Каменева Н.В. Особенности влияния фазового и элементного состава износостойкого и термодинамически устойчивого покрытия Zr-Al-N на его механические и трибологические свойства // Научно-технологические технологии обработки деталей высокотехнологичных изделий: сб. тр. междунар. науч. симп. технологов-машиностроителей, г. Ростов-на-Дону, 26–28 сентября 2018 г. – Ростов н/Д: Изд-во ДГТУ, 2018. – С. 170–172.
16. Rogström L. High temperature behavior of arc evaporated ZrAlN and TiAlN thin films. Linköping Studies in Science and Technology: dis. no. 1428 / Linköping University. – Sweden, 2012. – 104 p.
17. Hasegawa H., Kawate M., Suzuki T. Effects of Al contents on microstructures of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ and $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ films synthesized by cathodic arc method // *Surf. Coat. Technol.* – 2005. – Vol. 200, no. 7. – P. 2409–2413.
18. Growth and physical properties of epitaxial metastable $\text{Hf}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ alloys deposited on $\text{MGO}(001)$ by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering / B. Howe, J. Barˆno, M. Sardela, J.G. Wen, J.E. Greene, L. Hultman, A.A. Voevodin, I. Petrov // *Surf. Coat. Technol.* – 2007. – Vol. 202, no. 4–7. – P. 809–814.
19. Using $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coating to enhance corrosion resistance of tool steel in sodium chloride solution / A.L. Kameneva, V.I. Kichigin, T.O. Soshina, V.V. Karmanov // *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. – 2014. – Vol. 5(5). – P. 1148–1156.
20. Kameneva A.L., Karmanov V.V., Dombrovsky I.V. Physical and mechanical properties of $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ thin films prepared by different ion-plasma methods // *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. – 2014. – Vol. 5(6). – P. 762–771.

21. Анциферов В.Н., Каменева А.Л. Изучение морфологических особенностей рельефа на поверхности титановой мишени при бомбардировке ионами // От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии: тез. докл. Всерос. конф. с междунар. интернет-участием, г. Ижевск, 27–29 июня 2007 г. – Ижевск, 2007. – С. 15.

22. Каменева А.Л., Карманов В.В. Влияние фазового и элементного состава $Ti_{1-x}Al_xN$ системы на ее физико-механические свойства // Технология металлов. – 2012. – № 11. – С. 31–36.

23. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: учеб. пособие для вузов. – М.: Изд-во МИСИС, 1994. – 328 с.

24. Каменева А.Л. Структурные и фазовые превращения в пленках в зависимости от положения подложки в потоке плазмообразующих частиц // Конструкции из композиционных материалов. – 2011. – № 1. – С. 50–62.

25. Каменева А.Л. Влияние давления газовой смеси на структурные и фазовые изменения в пленках нитрида титана в процессе электродугового испарения // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2011. – № 7. – С. 20–30.

26. Каменева А.Л. Влияние фазового и элементного состава $Ti_xZr_{1-x}N$ системы на ее физико-механические свойства // Известия Самарского научного центра РАН. – 2012. – Т. 14, № 4–1. – С. 130–135.

27. Адгезионная прочность нанокомпозитных покрытий $Zr-Ti-Si-N$, полученных вакуумно-дуговым методом / В.М. Береснев, П.В. Турбин, М.Г. Ковалева, Д.А. Колесников, Л.В. Маликов, В.В. Грудницкий, Ю.С. Стадник, Ю.С. Букальцева // Физическая инженерия поверхности. – 2010. – Т. 8, № 4. – С. 314–319.

28. Höglund C. Growth and phase stability studies of epitaxial $Sc-Al-N$ and $Ti-Al-N$ Thin Films. Linköping studies in science and technology: dis. no. 1314 / Linköping University. – Sweden: Linköping, 2010. – 118 p.

29. Thermal stability and oxidation behavior of quaternary $TiZrAlN$ magnetron sputtered thin films: Influence of the pristine microstructure / G. Abadias, I.A. Saladukhin, V.V. Uglov, S.V. Zlotski, D. Eyidi // Surface & Coatings Technology. – 2013. – Vol. 237. – P. 187–195.

30. Циркин А.В. Износостойкие покрытия: свойства, структура, технология получения: метод. указания к лаб. работам / УЛГТУ. – Ульяновск, 2005. – 27 с.

References

1. Sanjinés R., Sandu C.S., Lamni R., Lévy F. Thermal decomposition of $Zr_{1-x}Al_xN$ thin films deposited by magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology*, 2006, vol. 200, no. 22–23, Spec. iss., pp. 6308–6312.

2. Sheng S.H., Zhang R.F., Veprek S. Phase stabilities and thermal decomposition in the $Zr_{1-x}Al_xN$ system studied by ab initio calculation and thermodynamic modeling. *Acta Materialia*, 2008, vol. 56, no. 5, pp. 968–976.

3. Yalamanchili K., Schramm I.C., Jiménez-Piqué E., Rogström L., Mücklich F., Odén M., Ghafoor N. Tuning hardness and fracture resistance of $ZrN/Zr_{0.63}Al_{0.37}N$ nanoscale multilayers by stress-induced transformation toughening. *Acta Materialia*, 2011, no. 89, pp. 22–31.

4. Lamni R., Sanjinés R., Parlinska-Wojtan M., Karimi A., Lévy F. Microstructure and nanohardness properties of $Zr-Al-N$ and $Zr-Cr-N$ thin films. *Journal Vacuum Science Technology. A.*, 2005, vol. A 23, no. 4, pp. 593–598.

5. Franz R., Lechthaler M., Polzer C., Mitterer C. Oxidation behaviour and tribological properties of arc-evaporated $ZrAlN$ hard coatings. *Surface & Coatings Technology*, 2012, vol. 206, no. 8–9, pp. 2337–2345.

6. Greczynski G., Mráz S., Hans M., Lu J., Hultman L., Schneider J.M. Control over the phase formation in metastable transition metal nitride thin films by tuning the Al+ subplantation depth. *Coatings*, 2019, vol. 9, iss. 1, no. 17.

7. Al'gren M., Gkhafor N., Oden M., Rogstrom L., Ioesaar M. Rezhushchii instrument s iznosostoikim pokrytiem i sposob ego izgotovleniia [Cutting tool with wear-resistant coating and the way it is made]. Patent Rossiiskaia Fede-ratsiia no. 2623937 (2017).

8. Klostermann, H. Fietzke, T. Modes, O. Zywitzki $Zr-Al-N$ nanocomposite coatings deposited by pulse magnetron sputtering. *Rev. Adv. Mater. Sciencei*, 2007, no. 15, pp. 33–37.

9. Holec D., Zhou L., Rachbauer R., Mayrhofer P.H. Alloying-related trends from first principles: An application to the $Ti-Al-X-N$ system. *Journal of Applied physics*, 2013, vol. 113, pp. 113510.

10. Meng J.-P., Zhang K., Liu X.-P., Fu Z.-Q., Li Z. Influence of the aluminum content on structure and optical properties of $Zr_{1-x}Al_xN$ films. *Vacuum*, 2017, vol. 145, pp. 268–271.

11. Rogström L., Ghafoor N., Schroeder J., Schell N., Birch J., Ahlgren M., Odén M. Thermal stability of wurtzite $Zr_{1-x}Al_xN$ coatings studied by in situ high-energy x-ray diffraction during annealing. *Journal of Applied Physics*, 2015, vol. 118, no. 3, p. 035309.

12. Rogström L., Johnson L.J.S., Johansson M.P., Ahlgren M., Hultman L., Odén M. Age hardening in arc-evaporated $ZrAlN$ thin films. *Scripta Materialia*, 2010, vol. 62, no. 10, pp. 739–741.

13. Kameneva A.L., Klochkov A.Iu. Vliianie davleniia i sootnosheniia rabochikh gazov v gazovoi smesi na strukturu i mekhanicheskie svoistva $Zr-Al-N$ pokrytiia [Influence of pressure and working gas ratio in gas mixture on structure and mechanical properties of $Zr-Al-N$ coating]. *Aktual'nye problemy fizicheskogo metallovedeniia sta-lei i splavov: materialy XXIV Ural. shk. metallovedov-termistov, g. Magnitogorsk, 19–23 marta, 2018 g.* Magnitogorsk, 2018, pp. 149–152.

14. Kameneva A.L., Klochkov A.Iu., Kameneva N.V. Evoliutsiia elementnogo sostava, struktury i mikrotver-dosti $Zr-Al-N$ pokrytiia v usloviakh izmeneniia sootno-sheniia gazov v gazovoi smesi [Evolution of elemental composition, structure and microhardness of $Zr-Al-N$ coating under conditions of gas ratio change in gas mixture]. *Aktual'nye problemy poroshkovogo metallovedeniia: materialy mezhdunar. nauch.-tekhn. konf., posviashchennoi 85-letiiu so dnia rozhde-niia akad. V.N. Antsiferova, g. Perm', 26–28 noiabria 2018 g.* Perm', 2018, pp. 443–447.

15. Kameneva A.L., Klochkov A.Iu., Kameneva N.V. Osobennosti vliianiia fazovogo i elementnogo sostava iznosostoikogo i termodinamicheskii ustoichivogo pokrytiia Zr-Al-N na ego mekhanicheskie i tribologicheskie svoistva [Features of influence of phase and element composition of wearproof and thermodynamically stable Zr-Al-N coating on its mechanical and tribological properties]. *Naukoemkie i vibrovolyne tekhologii ob-rabotki detalei vysokotekhnologichnykh izdelii: sb. tr. mezhdunar. nauch. simp. technologov-mashinostroitelei, g. Rostov-na-Donu, 26–28 sentiabria 2018 g.* Izdatelstvo DGTU, 2018, pp. 170–172.
16. Rogström L. High temperature behavior of arc evaporated ZrAlN and TiAlN thin films. Linköping Studies in Science and Technology: dis. no. 1428. Linköping University. Sweden, 2012, 104 p.
17. Hasegawa H., Kawate M., Suzuki T. Effects of Al contents on microstructures of Cr1-khAlkhN and Zr1-khAlkhN films synthesized by cathodic arc method. *Surf. Coat. Technol.*, 2005, vol. 200, no. 7, pp. 2409–2413.
18. Howe B., Bareño J., Sardela M., Wen J.G., Greene J.E., Hultman L., Voevodin A.A., Petrov I. Growth and physical properties of epitaxial meta-stable Hf1-khAlkhN alloys deposited on MgO(001) by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 2007, vol. 202, no. 4–7, pp. 809–814.
19. Kameneva A.L., Kichigin V.I., Soshina T.O., Karmanov V.V. Using Ti1-khAlkhN coating to enhance corrosion re-sistance of tool steel in sodium chloride solution. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 2014, vol. 5(5), pp. 1148–1156.
20. Kameneva A.L., Karmanov V.V., Dombrovsky I.V. Physical and mechanical properties of Ti1-khAlkhN thin films prepared by different ion-plasma methods. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 2014, vol. 5(6), pp. 762–771.
21. Antsiferov V.N., Kameneva A.L. Izuchenie morfologicheskikh osobennostei rel'efa na poverkhnosti titanovoi misheni pri bombardirovke ionami [Study of morphological features of the relief on the surface of a titanium target during ion bombardment]. *Ot nanostruktur, nanomaterialov i nanotekhnologii k nanoindustrii: tez. dokl. Vseros. konf. s mezhdunar. internet-uchastiem, g. Izhevsk, 27–29 iyunia 2007 g.* Izhevsk, 2007, p. 15.
22. Kameneva A.L., Karmanov V.V. Vliianie fazo-vogo i elementnogo sostava Ti1-khAlkhN sistemy na ee fiziko-mekhanicheskie svoistva [Influence of phase and elemental composition of Ti1-xAlxN system on its physical and mechanical properties]. *Tekhnologiya metallov*, 2012, no. 11, pp. 31–36.
23. Gorelik S.S., Skakov Iu.A., Rastorguev L.N. Rentgenograficheskii i elektronno-opticheskii analiz: ucheb. posobie dlia vuzov [Radiographic and electron-optical analysis]. Moscow: Izdatelstvo MISIS, 1994, 328 p.
24. Kameneva A.L. Ctrukturnye i fazovye prevrashcheniia v plenkakh v zavisimosti ot polozeniia podlozhki v potoke plazmoobrazuiushchikh chastits [Structural and phase transformations in films depending on the position of the substrate in the flow of plasma forming particles]. *Konstruktivnykh kompozitsionnykh materialov*, 2011, no. 1, pp. 50–62.
25. Kameneva A.L. Vliianie davleniia gazovoi smesi na strukturnye i fazovye izmeneniia v plenkakh nitrída titana v protsesse elektrodugovogo ispareniiia [Influence of gas mixture pressure on structural and phase changes in titanium nitride films during electroarc evaporation process]. *Uprochniashchie tekhologii i pokrytiia*, 2011, no. 7, pp. 20–30.
26. Kameneva A.L. Vliianie fazovogo i elementnogo sostava TikhZr1-khN sistemy na ee fiziko-mekhanicheskie svoistva [Influence of phase and elemental composition of TihZr1-xN system on its physical and mechanical properties]. *Izvestiia Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2012, vol. 14, no. 4–1, pp. 130–135.
27. Beresnev V.M., Turbin P.V., Kovaleva M.G., Kolesnikov D.A., Malikov L.V., Grudnitskii V.V., Stadnik Iu.S., Bukal'tseva Iu.S. Adgezionnaia prochnost' nanokompozitnykh po-krytii Zr-Ti-Si-N, poluchennykh vakuumno-dugovym metodom [Adhesive strength of Zr-Ti-Si-N nanocomposite coatings obtained by vacuum-arc method]. *Fizicheskaiia inzheneriia poverkhnosti*, 2010, vol. 8, no. 4, pp. 314–319.
28. Höglund C. Growth and phase stability studies of epitaxial Sc-Al-N and Ti-Al-N Thin Films. Linköping studies in science and technology: dis. no. 1314. Linköping University. Sweden: Linköping, 2010, 118 p.
29. Abadias G., Saladukhin I.A., Uglov V.V., Zlotski S.V., Eyidi D. Thermal stability and oxidation behavior of qua-ternary TiZrAlN magnetron sputtered thin films: Influence of the pristine microstructure. *Surface & Coatings Technology*, 2013, vol. 237, pp. 187–195.
30. Tsirkin A.V. Iznosostoikie pokrytiia: svoistva, struktura, tekhologiiia polucheniia [Wear-resistant coatings: properties, structure, production technology]. UIGTU. Ul'ianovsk, 2005, 27 p.

Получено 03.11.2020

Опубликовано 10.12.2020

Сведения об авторах

Каменева Анна Львовна (Пермь, Россия) – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры инновационных технологий машиностроения Пермского национального исследовательского политехнического университета, e-mail: annkam789@mail.ru.

Клочков Александр Юрьевич (Пермь, Россия) – аспирант кафедры инновационных технологий машиностроения Пермского национального исследовательского политехнического университета, e-mail: eleshals@bk.ru.

Каменева Наталья Владимировна (Пермь, Россия) – аспирант кафедры механики композиционных материалов и конструкций Пермского национального исследовательского политехнического университета, e-mail: knv143@mail.ru.

Степанов Сергей Александрович (Йошкар-Ола, Россия) – доцент кафедры конструирования и производства радиоаппаратуры Поволжского государственного технологического университета, e-mail: stepan_mail@mail.ru.

About the authors

Anna L. Kameneva (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Professor, Department of Innovative Engineering Technologies, Perm National Research Polytechnic University, e-mail: annkam789@mail.ru.

Alexsander Yu. Klochkov (Perm, Russian Federation) – Postgraduate Student, Department of Innovative Engineering Technologies, Perm National Research Polytechnic University, e-mail: knv143@mail.ru.

Natalya V. Kameneva (Perm, Russian Federation) – Postgraduate Student, Department of Mechanics of Composite Materials and Structures, Perm National Research Polytechnic University, e-mail: knv143@mail.ru.

Sergey A. Stepanov (Yoshkar-Ola, Republic of Mari-El, Russian Federation) – Associate Professor, Department of Design and Production of Radio Equipment, Volga State Technological University, e-mail: stepan_mail@mail.ru.