

Глава 16. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ TiN, TiAlN, TiAlYN

Комаров Ф.Ф., Константинов С.В.

*Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем
имени А.Н. Савченко» Белорусского государственного университета,
г. Минск, Беларусь, E-mail: mymail3000@tut.by*

1. Введение

Одним из актуальных направлений развития современного материаловедения и физики конденсированного состояния является разработка защитных покрытий для различных деталей, узлов и корпусов машин и электроники. Тонкоплёночные защитные покрытия, получаемые вакуумными методами нанесения, могут обладать комплексом уникальных свойств, таких как высокая твердость, коррозионная стойкость, износостойкость [1]. Как правило, в качестве таких покрытий используют простые керамики – нитриды, карбиды переходных металлов. Основным металлом, применяемым для получения защитных покрытий является титан. Покрытия нитрида титана TiN нашли широкое применение как защитные на металлорежущем инструменте (резцы, свёрла, метчики и др.), а также как важный триботехнический материал. Однако потребности современного машиностроения, авиастроения и космической техники не удовлетворены уровнем эксплуатационных свойств покрытия TiN [2].

Переход к наноструктурированию материалов позволяет сделать качественный скачок в уровне изменения эксплуатационных свойств. В ряде публикаций было показано, что при переходе к наноразмерным кристаллитам существенно изменяются свойства материала [1-3]. Происходит скачкообразное повышение твёрдости, износостойкости, жаростойкости и жаропрочности [3]. Снижается модуль упругости, резко повышаются пределы текучести, вязкости разрушения, износостойкости, проявляется сверхпластичность при высокой температуре [4].

Актуальным и своевременным является исследование покрытия нитрида титана TiN на предмет его модификации добавками других элементов и возможной его наноструктурированностью. Метод реактивного магнетронного распыления является весьма перспективным для получения защитных покрытий на основе легированного нитрида титана [5].

Реальную необходимость в наше время представляет создание новых радиационно-стойких материалов для атомной энергетики и космической техники. Как известно, кардинальное изменение эксплуатационных свойств применяемых массивных конструкционных материалов является крайне сложным и зачастую очень дорогостоящим проектом. Рациональнее разработать функциональные покрытия на существующие конструкционные материалы, не изменяя при этом самих массивных материалов, с заданными свойствами для работы в конкретных эксплуатационных условиях.

В связи с этим, в последние годы в литературе появилась и широко дискутируется информация о возможном влиянии наноструктурированности на радиационную стойкость материалов [6]. Предполагается, что наноструктурированный материал будет обладать большей устойчивостью к ионизирующему облучению, чем микроструктурированный материал. В связи с последним фактором и тем, что в Республике Беларусь заканчивается строительство первого блока атомной электростанции актуальным является исследование возможности получения наноструктурированных радиационно-стойких защитных покрытий на основе модифицированного добавками нитрида титана.

2. Материалы и методы исследования

Исследования проводились на образцах покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN, нанесённых методом сепарируемого вакуумно-дугового осаждения (СВДО) и реактивного магнетронного напыления (РМН) на подложки из сталей 12Х17, 12Х18Н10Т, ШХ15, армко-железо, твердый сплав Т15К6, монокристаллический кремний и графит.

Осаждение покрытий проводилось на вакуумно-дуговой установке «Булат», оснащенной Т-образным магнитоэлектрическим фильтром макрочастиц [7]. Мишень представляла собой сплав Ti + 36 масс. % Al, что соответствует равной атомной концентрации элементов – Ti и Al. Давления азота в вакуумной камере составляло 10^{-2} Па, на подложку в процессе нанесения подавался отрицательный потенциал смещения, равный -150 В. Ток дуги составлял 70 А. Нанесения покрытий методом РМН осуществлялось в 3 режимах: с недостатком азота (степень реактивности $\alpha=0,55$), со стехиометрической концентрацией азота (степень реактивности $\alpha=0,6$) и с избытком азота (степень реактивности $\alpha=0,65$) [8]. Степень реактивности процесса реактивного магнетронного нанесения – специальный параметр, характеризующий концентрацию азота в покрытиях, введён Бурмаковым А.П. [9].

Толщина покрытий составила величину 1-7 мкм. Для изучения стойкости материала к радиационному облучению была разработана уникальная методика. Покрытия облучались на ускорителе лёгких ионов AN 2500 фирмы «HighVoltageEngineeringEuropeB.V.» ионами гелия с энергией 500 кэВ, флюенсами от $5 \cdot 10^{16}$ ион/см² до $3 \cdot 10^{17}$ ион/см². Далее проводился отжиг облучённых покрытий в атмосфере аргона при температуре 500 °С, время термообработки 15 мин с целью смоделировать длительную эксплуатацию в ядерном реакторе. Такие условия создают количество смещений на атом в материале, значительно превышающее то, которое накапливается в материалах ядерного реактора за 40 лет эксплуатации. Данная методика отлично зарекомендовала себя в ходе предыдущих исследований по данной тематике [10].

С целью исследования элементного состава был применён метод обратного резерфордовского рассеяния ионов гелия (POP), энергия ионов 1,3-1,5 МэВ, разрешение детектора 15 кэВ. Для обработки спектров POP использовались программные комплексы SIMNRA и HEAD6. Рентгеноспектральный микроанализ элементного состава (PCMA) сформированных и облученных покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN осуществлялся с помощью специализированной приставки к сканирующему электронному микроскопу Hitachi SU3400. Ускоряющая электроны разность потенциалов варьировалась в диапазоне 5–15 кэВ. Анализ структуры покрытий до и после облучения выполнен методом рентгеноструктурного и фазового анализа на приборе ДРОН-3 с фокусировкой по Брэггу-Брентано с использованием монохроматизированного CoK_α излучения (длина волны излучения $\lambda = 0,17902$ нм) при ускоряющем напряжении 30 кВ и анодном токе 10 мА. Изучение морфологии и топографии поверхности покрытий проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P47 Pro. Для анализа морфологии и характера влияния облучения на структуру покрытий была применена оптическая микроскопия с увеличениями до $\times 500$ на приборе NikonEclipseLV 150. Были также проведены исследования структуры исходных и облученных образцов на сканирующем электронном микроскопе Hitachi SU3400.

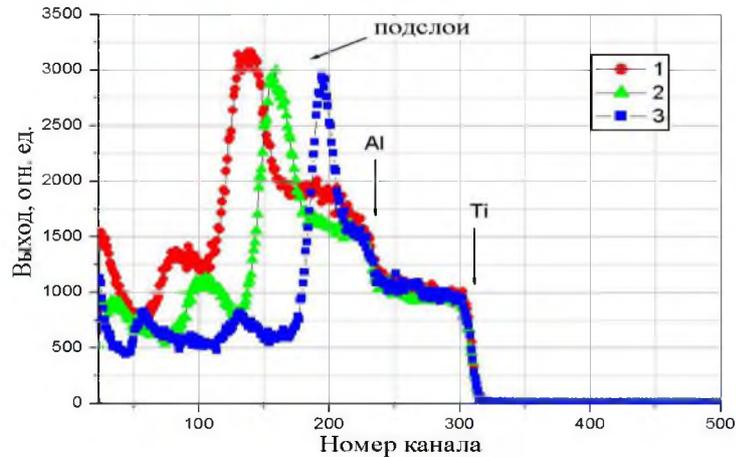
Микротвердость покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN измеряли вдавливанием по методу восстановленного отпечатка по ГОСТ 9450-76 на приборе DuraScan 20 при нагрузках 0,09 Н, 0,24 Н и 0,49 Н. Триботехнические испытания покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN проводились в режиме трения без смазки на автоматизированном трибометре АТВП [11].

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Элементный состав покрытий

Процессы вакуумно-дугового и магнетронного напыления покрытий являются сильно неравновесными [1,2,5,12], и, следовательно, элементный состав формируемых покрытий определяется большим числом взаимосвязанных факторов, одновременный контроль которых является сложной, но в высшей степени важной задачей при создании наноструктурированных покрытий. Для получения наилучших эксплуатационных свойств требуется чтобы покрытия содержали минимум кислорода, не более 1-3 ат. % и прочих случайных примесей [13]. Распределение элементов должно быть равномерным и однородным как по толщине, так и по площади покрытия [2].

На рисунке 1 приведен ряд характерных спектров РОР ионов гелия с энергией 1,5 МэВ от покрытий TiN, TiAlN и TiAlYN, нанесенных методом РМН в различных режимах; в таблицах 1, 2 – концентрации элементов в покрытиях TiN, TiAlN, TiAlYN.



1 – покрытие, нанесенное с недостатком азота ($\alpha=0,55$); 2 – со стехиометрической концентрацией азота ($\alpha=0,6$); 3 – с избытком азота ($\alpha=0,65$)

Рисунок 1 – Спектры РОР ионов гелия с энергией 1,5 МэВ от покрытий TiAlN, нанесенных методом РМН на подложки из графита в различных режимах

Таблица 1 – Концентрации элементов в покрытиях TiN, TiAlN, TiAlYN, нанесенных методом СВДО

Состав покрытия	Концентрация элемента в покрытии, ат. %			
	Ti, %	Al, %	Y, %	N, %
TiN	58	–	–	42
TiAlN	29	26	–	45
TiAlYN	31	24	0,3	44,7

Таблица 2 – Концентрация элементов в покрытиях TiAlN, нанесенных в различных режимах методом РМН

Степень реактивности	Концентрация элемента в покрытии, ат. %		
	Ti	Al	N
$\alpha=0,55$	24	29	47
$\alpha=0,60$	25	25	50
$\alpha=0,65$	23	24	53

Установлено, что элементы в покрытиях TiAlN распределены равномерно и однородно, градиенты концентраций отсутствуют. В пределах разрешения метода РОР ($\pm 0,5$ %) не обнаружено содержания кислорода и прочих вредных примесей. Этот факт свидетельствует о высоком качестве полученных пленок покрытий. По результатам РОР можно предположить, что титан, алюминий, хром и иттрий находятся в фазе нитрида и не образуют других фаз. Концентрация Y равна 0,3 ат. %, равномерна по всей толщине покрытия, что обеспечивает однородность свойств и, как будет показано ниже, заметное повышение микротвёрдости. По отношению концентраций металла к азоту можно утверждать, что формируется нитрид $Ti_{50-55}N_{45-50}$ с гранецентрированной кубической решёткой (ГЦК) типа NaCl, так как при таком соотношении концентраций титана и азота формирование ГЦК решётки является наиболее термодинамически выгодным [2], когда около 90 % октаэдрических пор занято атомами азота. Установлен факт проникновения азота в подложку на небольшие глубины при нанесении покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN методами РМН и СВДО с образованием диффузионного слоя толщиной 250-500 нм между подложкой и покрытием [8,14,15]. Данный слой формируется за счет воздействия налетающего потока ионов Ti^+ , Al^+ , N^+ при нанесении покрытий, а также за счет диффузии активированной подогретой подложки.

На спектрах рисунка 1 видно различное расположение адгезионных подслоев по глубинам покрытий при одной и той же длительности нанесения, но различной концентрации азота. При этом фронты титана и алюминия на спектрах совпадают, следовательно, толщина покрытий и толщина адгезионного подслоя зависит от концентрации азота во время нанесения. В ходе анализа каждого спектра в отдельности было установлено, что концентрация азота, необходимая для образования нитридов, достаточна уже в режиме нанесения покрытий с недостатком реактивного газа, далее происходит диффузия азота в адгезионный подслои и подложку. Исходя из факта, что с увеличением концентрации азота толщина наносимого покрытия уменьшается, можно сделать вывод, что увеличение концентрации азота выше стехиометрической приводит к ухудшению адсорбции атомов Ti и Al к подложке за счет конкуренции компонент и распыления и, как следствие, к ухудшению качества наносимого покрытия [2,5,13].

Результаты анализа элементного состава методом POP подтверждаются результатами PCMA, выполненного на специализированной приставке к сканирующему электронному микроскопу HitachiSU3400, где обнаружен тот же элементный состав покрытий. В таблице 3 представлен элементный состав покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN, нанесенных в режиме со стехиометрической концентрацией азота, полученный методом PCMA.

Таблица 3 – Концентрация элементов в покрытиях TiN, TiAlN, TiAlYN, нанесенных методом СВДО

Покрытие	Концентрация элементов, ат. %			
	Ti	Al	N	Y
TiN	51,5	0	48,5	0
TiAlN	29	27	44	0
TiAlYN	31	25	43,7	0,3

Из полученных данных по элементному составу исследуемых покрытий ясно видно, что методы реактивного магнетронного и вакуумно-дугового осаждения позволяют получать высококачественные покрытия с минимальным (на уровне ошибки измерения) содержанием кислорода и прочих вредных примесей. Наиболее целесообразным для получения высококачественных наноструктурированных тонкопленочных покрытий является режим нанесения с недостатком ($\alpha=0,55$) и со стехиометрической концентрацией азота ($\alpha=0,6$).

Элементный состав покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN, нанесенных методом СВДО, после облучения ионами He⁺ с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов от $5 \cdot 10^{16}$ ион/см² до $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² контролировался методом PCMA.

В таблице 4 и приведены данные по элементному составу покрытий до и после облучения по результатам PCMA (ат. %).

Таблица 4 – Элементный состав покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN до и после облучения ионами He⁺ с энергией 500 кэВ и флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/см²

Покрытие	Концентрация элементов до и после облучения ионами гелия, ат. %							
	Ti		Al		Y		N	
	до	после	до	после	до	после	до	после
TiN	51,5	52,5	0	0	0	0	48,5	47,5
TiAlN	29	29,5	27	27,5	0	0	44	43
TiAlYN	31	31,3	25	25,3	0,3	0,4	43,7	43

Установлено, что после облучения покрытия сохраняют однородность элементного состава на макроуровне, что важно при дальнейшем анализе механических свойств. Не происходит также никаких трансмутационных ядерных реакций в материале покрытий в процессе облучения, так как энергии 500 кэВ недостаточно для запуска данных процессов [16]. Как видно из приведенных результатов, после облучения не происходит существенного изменения средней

концентрации элементов в покрытии. Колебания концентраций элементов не превышают 1 ат. %. Однако заметно, что во всех случаях концентрация азота несколько (не более чем на 1–2 %) уменьшается. Можно предположить, что это является следствием преимущественного радиационного распыления азота как самого лёгкого элемента налетающим потоком ионов He^+ , бомбардирующим поверхность покрытия. На возможность такого процесса указывалось в [17]. Уменьшение концентрации азота приводит к увеличению относительной регистрируемой концентрации других элементов. Уменьшение концентрации металлических компонент покрытий находится в пределах ошибки измерения.

Анализ элементного состава исследуемых покрытий после облучения методом РОР не проводился, ввиду меньшей чувствительности метода РОР к концентрации легких элементов, таких как азот, чем у метода РСМА.

3.2. Фазовый состав, структура и морфология покрытий

На рисунке 2 приведены рентгеновские дифрактограммы от покрытий TiN (а), TiAlN (б), TiAlYN (в) до и после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ (флюенс $2 \cdot 10^{17}$ ион/см²) и отжига.

Как следует из рентгеновских дифрактограмм, после облучения ионами гелия не происходит заметных изменений в кристаллической структуре покрытий. По-прежнему в структуре присутствует только одна фаза твердого раствора замещения (Ti, Al)N (рисунок 2 б), (Ti, Al, Y)N (рис.2,в) с гранецентрированной кубической кристаллической решёткой типа NaCl. Смещения пиков в области больших или меньших углов дифракции не наблюдается после облучения, следовательно, не происходит увеличения или уменьшения периода кристаллической решётки исследуемых покрытий. Данный факт подтверждается рассчитанными значениями параметров кристаллической решётки покрытий: 0,4271 нм для TiN, 0,4226 нм для TiAlN, 0,4231 нм для TiAlYN, что совпадает со значениями для данных покрытий до облучения. После облучения покрытий сохраняется текстурированность типа (110). На основании полученных дифрактограмм можно утверждать, что облучение покрытий TiAlN, TiAlYN и термического отжиг при 500 °С не вызывает спиnodальной фазовой сегрегации с образованием отдельных кристаллитов TiN и AlN. Не обнаружено также аморфизации вследствие облучения покрытий.

Однако было установлено изменение размера кристаллитов покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ. Средний размер кристаллитов покрытий уменьшается с 45–50 нм до 30–35 нм после облучения с флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² для покрытия TiN, с 9,5–12,5 нм до 8,5–11,5 нм после облучения с тем же флюенсом для покрытия TiAlN, с 9–10 нм до 6,5–8,5 нм после облучения с тем же флюенсом для покрытия TiAlYN, как показано в таблице 5. Наиболее значительное изменение размера кристаллитов наблюдается в случае облучения покрытия TiN – на 31,58 %, в случае покрытия TiAlYN уменьшение среднего размера кристаллитов составляет 21,05 %, наименьшее – в случае облучения покрытий TiAlN – на 9,1 %. Из этого следует, что покрытие TiAlN меньше всего подвержено каким-либо структурным изменениям вследствие облучения ионами гелия [18,19].

При облучении материала ионами происходит интенсивная генерация точечных дефектов кристаллического строения – междоузельных атомов и вакансий [20]. Как известно, дислокации и особенно границы кристаллитов материала являются эффективными стоками для точечных, в том числе радиационно-индуцированных дефектов кристаллического строения [16]. Во многих работах [2,3,12] было показано, что наноструктурированный материал обладает значительно большей интегральной протяженностью границ кристаллитов – интерфейсов. В обзоре [6] была высказана идея – нанокристаллический материал должен обладать значительно большей радиационной стойкостью по сравнению с микроструктурированным ввиду наличия эффективных стоков для радиационно-индуцированных дефектов на расстояниях наномасштаба – в пределах размера кристаллитов, что значительно облегчает миграцию дефектов к стокам. Наблюдающееся уменьшение среднего размера

кристаллитов покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN после облучения ионами гелия по всей вероятности связано с увеличением объема аморфной межкристаллитной прослойки в структуре покрытия за счет накопления в ней мигрировавших из объема кристаллита радиационно-индуцированных дефектов. На возможность протекания такого процесса в тонкопленочных нанокристаллических покрытиях TiN сообщалось в [21]. Следует отметить, что подобных зависимостей в предыдущих исследованиях в литературе не обнаружено. Таким образом, можно утверждать, что большая интегральная протяженность границ кристаллитов в наноструктурированном материале действительно повышает радиационную стойкость по сравнению с микроструктурным материалом.

Результаты таблицы 5 также свидетельствуют, что облучение ионами гелия сохраняет эффект измельчения кристаллитов покрытий за счёт добавки алюминия и иттрия.

Таблица 5 – Изменения средних размеров кристаллитов покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN после облучения ионами He⁺ с энергией 500 кэВ и флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² и отжига

Покрытие	Размеры кристаллитов покрытий, нм		Изменение размера, %
	до облучения	после облучения	
TiN	47,5 ± 2,5	32,5 ± 2,5	31,58
TiAlN	11 ± 1,5	10 ± 1,5	9,1
TiAlYN	9,5 ± 0,5	7,5 ± 1	21,05

Результаты рентгеноструктурного фазового анализа подтверждаются результатами изучения морфологии покрытий методом СЭМ. На рисунке 3 представлены фотографии поверхности образцов покрытий TiAlN, TiAlYN до и после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ и флюенсом $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² и отжига.

После ионного облучения с флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² и отжига при температуре 500° С в течение 15 мин и с флюенсом $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² без отжига происходит частичное отшелушивание покрытий, и, таким образом лучше проявляется кристаллическая структура материалов – рисунок 3,б,г. Размер кристаллитов, рассчитанный по результатам СЭМ, хорошо согласуется с результатами, полученными методом рентгеноструктурного анализа. Покрытие TiAlYN имеет по сравнению с покрытием TiAlN более мелкозернистую структуру. Таким образом это ещё раз свидетельствует, что добавка Y к покрытию TiAlN приводит к измельчению кристаллитов.

При флюенсе облучения $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² (рис.3,б) наблюдаются локальные повреждения поверхности покрытия TiAlN (указаны стрелками), по всей видимости это результат селективного распыления материала покрытия, преимущественно азота, как это было показано по результатам элементного анализа, и, возможно, накопления мельчайших (наноразмерных) блистеров гелия в материале. О возможности протекания подобных процессов с формированием наноблистеров сообщалось в литературе [22, 23]. На рисунке 3,б,г приведены микрофотографии, снятые с областей после отслоения части покрытия при облучении ионами гелия с флюенсом $3 \cdot 10^{17}$ ион/см², когда выявляется более структурированный рельеф поверхности. Размер зерен покрытий после облучения колеблется в пределах 30–35 нм для TiN, 10,5–11,5 нм для TiAlN, 6,5–8,5 нм для TiAlYN. При флюенсе облучения $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² без отжига наблюдаются очаги разрушения покрытия в результате эксфолиации (отшелушивания). Не обнаружено образования макро- либо микроскопических блистеров в покрытиях при всех исследованных флюенсах облучения. Всё это свидетельствует о высокой стойкости наноструктурированных покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN к воздействию высокофлюенсного ионизирующего облучения.

На рисунке 4 представлены фотографии СЭМ поперечного сечения покрытий TiAlN после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ с флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² (а), $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² (б) и отжига.

По результатам СЭМ поперечного сечения не обнаружено макро- или микроблистеринга покрытий TiAlN после облучения и отжига. При увеличении

флюенса облучения от $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² (рисунк 4 а) до $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² (рис.4,б) проявляется более выраженная столбчатая структура покрытия TiAlN. Это может быть связано с преимущественным распылением азота. В остальном морфология покрытий TiAlN не претерпевает изменений после облучения кроме эффекта измельчения кристаллитов.

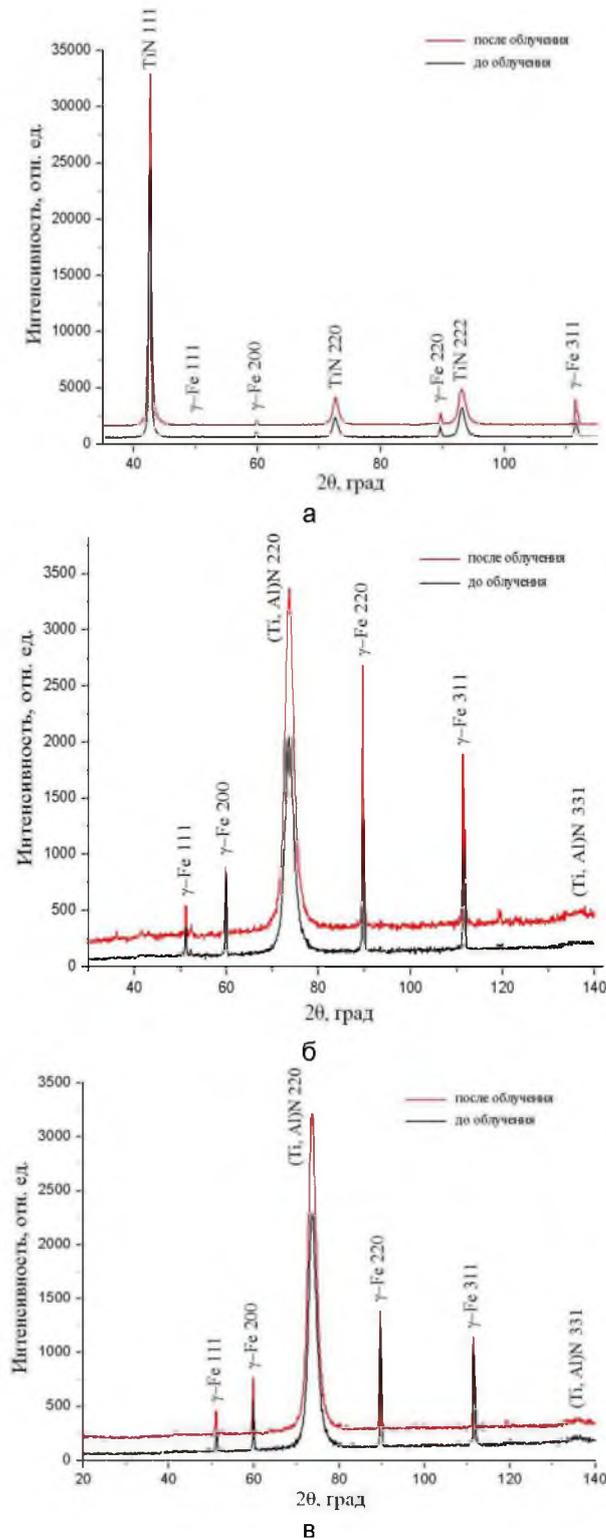
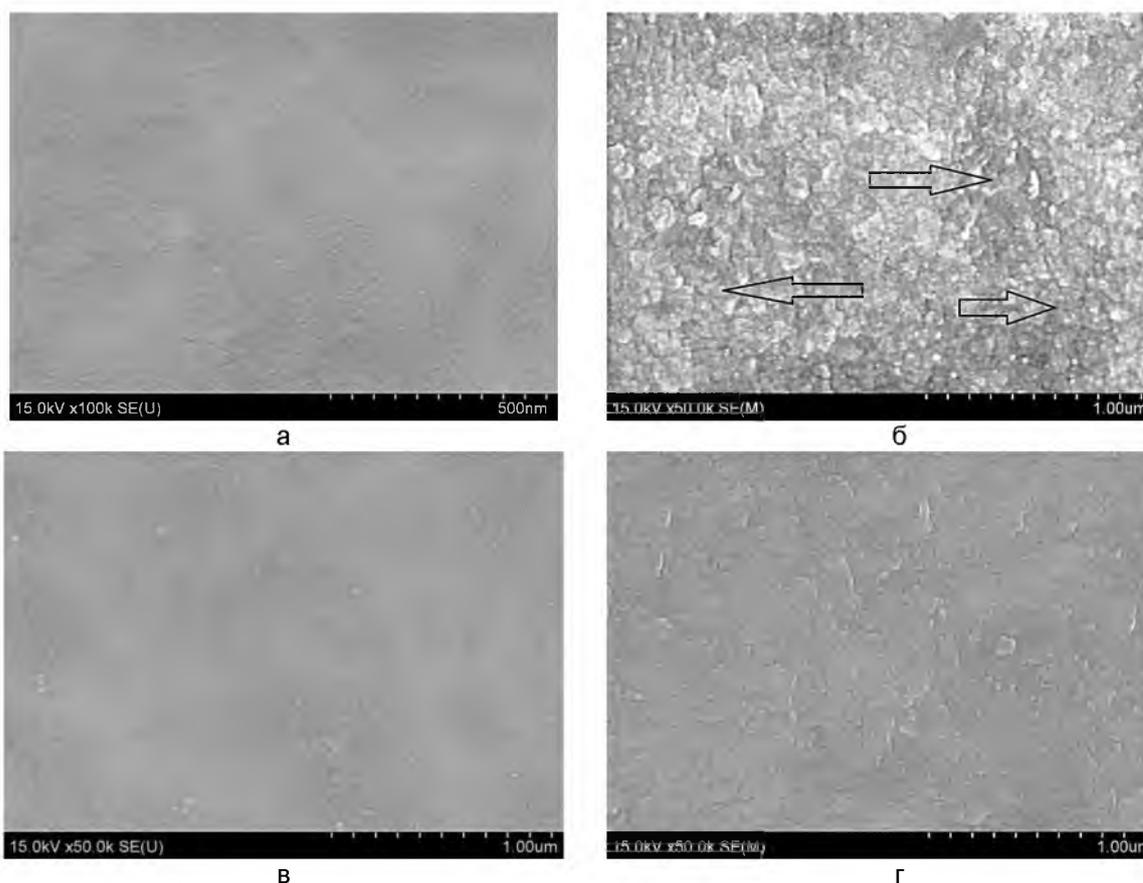
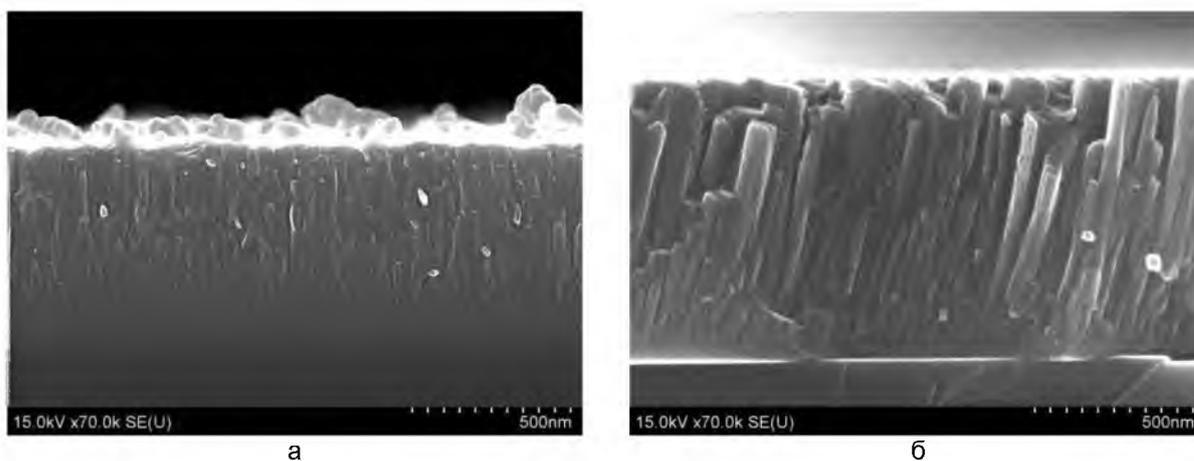


Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы от покрытий: TiN (а), TiAlN (б), TiAlYN (в) до облучения и после облучения ионами He^+ с энергией 500 кэВ, флюенс $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² и отжига при температуре 500 °С в течение 15 мин



а, в– исходное покрытие, б, г – после облучения ионами He^+ с флюенсом $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² и отжига при 500 °С в течение 15 мин

Рисунок 3 – Фотографии микроструктуры покрытий TiAlN (а, б), TiAlYN (в, г), полученных с помощью СЭМ



Облучение с энергией: а– 500 кэВ, флюенс $2 \cdot 10^{17}$ ион/см²; б – флюенс $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² и отжига и при 500 °С в течение 15 мин

Рисунок 4 – Фотографии СЭМ поперечного сечения покрытий TiAlN после облучения ионами гелия

На рисунке 5 представлены фотографии микроструктуры покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ и отжига, полученные с помощью оптического микроскопа.

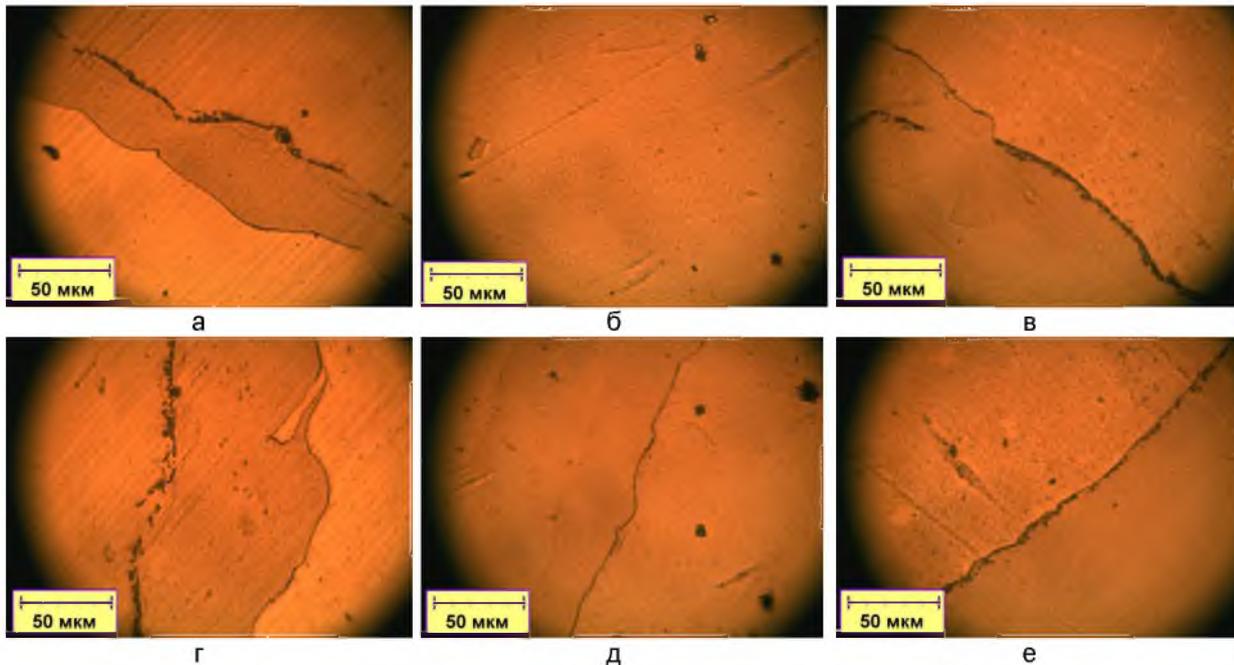


Рисунок 5 – Микрофотографии поверхности покрытий TiN (а, г), TiAlN (б, д), TiAlYN (в, е) после облучения ионами гелия с флюенсами $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² (а, б, в), $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² (г, д, е) и отжига при 500 °С в течение 15 мин

На фотографиях видны трещины скола части покрытий после облучения и отжига. Пороговым флюенсом частичного разрушения для покрытий TiN и TiAlYN является $2 \cdot 10^{17}$ ион/см², для покрытия TiAlN– $3 \cdot 10^{17}$ ион/см². В процессе облучения с флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² в покрытии TiN достигается концентрация гелия, равная 20 ат % на глубине 1000–1060 нм от поверхности. При облучении с флюенсом $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² в покрытии TiAlN достигается концентрация гелия, равная 30 ат % на глубине 1150–1180 нм от поверхности. При облучении с флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² в покрытии TiAlYN достигается концентрация гелия, равная 20 ат % на глубине 1125–1180 нм от поверхности. Именно на указанных глубинах происходит разрушение покрытий с отслаиванием верхней части их до данной глубины после отжига при температуре 500 °С в течение 15 мин (рис.6). Из этого следует, что покрытие TiAlN способно выдерживать без разрушения внедрение до 30 ат. % гелия в своей структуре, в то время как покрытия TiN и TiAlYN разрушаются при концентрации инкорпорированного гелия, равной 20 ат. %.

На рисунке 6 представлены результаты исследований методом ACM скола на поверхности покрытий TiN, TiAlN после облучения ионами He⁺ с энергией 500 кэВ, флюенс $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² и отжига при температуре 500 °С в течение 15 минут. В таблице 6 указаны расчетные глубины среднего проецированного пробега ионов гелия R_p и экспериментально установленные по результатам ACM (рис.6) глубины разрушения покрытий TiN, TiAlN.

Из анализа результатов ACM (рис.6, табл.6) следует, что разрушение покрытий под воздействием облучения (флекинг) происходит примерно до глубины среднего проецированного пробега ионов гелия или более объектно до глубин локализации максимума радиационно-индуцированных дефектов и имплантированной примеси.

Таблица 6 — Расчетные глубины среднего проецированного пробега ионов гелия с энергией 500 кэВ R_p и экспериментально установленные по результатам ACM глубины разрушения покрытий TiN, TiAlN

Покрытие	R_p , нм	Глубина разрушения покрытия, нм
TiN	1000	1016
TiAlN	1153	1068

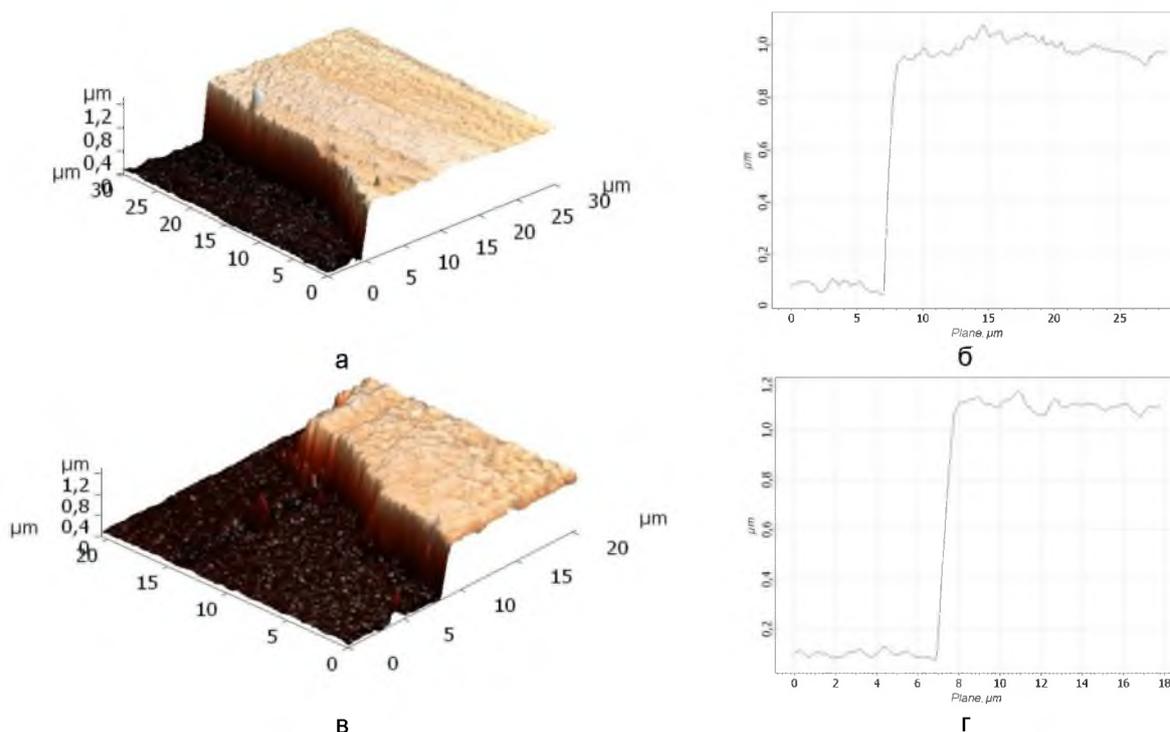


Рисунок 6 – Морфология скола на поверхности (а, в) и профилограммы (б, г) покрытий TiN (а, б), TiAlN (в, г) после облучения ионами He⁺ с энергией 500 кэВ, флюенс $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² и отжига при 500 °С в течение 15 мин

В области частичного разрушения покрытия измеренная микротвёрдость равна примерно половине величины микротвёрдости исходного покрытия (13–17 ГПа) и значительно превосходит микротвёрдость мягкой подложки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Следовательно, покрытие разрушается не до подложки, а до глубины локализации максимума радиационно-индуцированных дефектов. Наиболее интенсивное отшелушивание происходит на покрытии TiN. Однако, образования микро- и макроблистеров не наблюдалось ни на одном из покрытий ни при какой дозе облучения. Для сравнения, в случае массивных материалов происходит накопление инертного газа в пузырьки с последующим их ростом (блистеринг) и растрескиванием или отшелушиванием областей материала (флекинг) [6, 10, 24]. Таким образом можно заметить, что результаты оптической и сканирующей электронной микроскопий подтверждают друг друга [18, 19].

3.3. Твёрдость покрытий

Обобщая полученные результаты по изучению твердости наноструктурированных покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN [14, 15], можно сделать вывод, что добавка Al повышает микротвёрдость покрытия TiAlN по сравнению с TiN с 15–17 ГПа до 21–26 ГПа, то есть на 30–60 %, в зависимости от конкретных условий формирования покрытия и, в особенности, – от концентрации азота в процессе нанесения. Однако, если концентрация алюминия превышает 60 ат.%, то формируется структура с гексагональной кристаллической решеткой. Твёрдость такой структуры значительно меньше чем, структуры с ГЦК кристаллической решеткой и не превосходит, по литературным данным, 10–13 ГПа [2].

Добавка Y в составе покрытия TiAlYN сильно искажает элементарную ячейку при замещении иттрием атомов титана, либо при внедрении иттрия в ячейку, так как атомный радиус иттрия отличается от этой величины для титана более чем на 24,4 % (0,143 нм и 0,178 нм, соответственно [25]) и приводит к уменьшению размера кристаллитов покрытия на 10–25 %. Все эти факторы приводят к повышению микротвердости покрытия TiAlYN при концентрации Y, равной 0,3 ат.%, до 28,5–30,5 ГПа, то есть по сравнению с TiAlN на 20–30 % и на 70–90 % по сравнению с TiN. Установленные закономерности подтверждаются литературными данными, где

указывалось на возможность повышения микротвердости покрытий при добавке иттрия и других редкоземельных элементов в концентрациях, не превышающих 5 ат.% [2,26].

В ходе исследований было установлено, что значительное влияние на микротвердость покрытий TiAlN при нанесении их методом РМН оказывает состав исходной распыляемой мишени. Так, при массовом соотношении компонент Ti:Al=4:6 было получено покрытие TiAlN, нанесенное в режиме с избытком азота с микротвердостью, равной 52 ГПа [15]. Для сравнения, авторы работы [27] сообщали о микротвердости покрытия TiAlN при соотношении Ti:Al=4:6, равной 32 ГПа. В работе [28] было получено покрытие TiAlN при концентрации алюминия равной 54 ат.%, обладающее микротвердостью в 33 ГПа. Авторы [28] отметили, что при концентрации алюминия, равной 76 ат.%, микротвердость покрытия TiAlN снижалась до 19 ГПа. В работе [29] было получено покрытие TiAlN при концентрации Ti:Al=5:5 с микротвердостью 32 ГПа. Большинство исследователей сходятся во мнении, что максимум микротвердости покрытия TiAlN достигается для концентрации алюминия, близкой к 60 ат.%. Далее, при увеличении концентрации алюминия, структура покрытия TiAlN переходит из ГЦК (fcc) решетки в гексагональную решетку (hcp) с уменьшением микротвердости до 10–13 ГПа [2].

Как было показано в работах Лейланда и Мэтьюса [30], а также Мусила [1], характер износа и разрушения покрытий под нагрузкой обычно определяется отношением H/E^* , где H и E^* – микротвердость и эффективный модуль Юнга, соответственно. $E^* = E/(1-\nu^2)$, где E – модуль Юнга, ν – коэффициент Пуассона. Отношение H/E^* характеризует величину упругого восстановления при разгрузке индентора при микро- и наноиндентировании. В этой связи, высокое значение отношения H/E^* является для покрытия желательным. Твердые покрытия, удовлетворяющие отношению $H/E^* > 0,1$, демонстрируют более высокий предел упругости и распределяют приложенную нагрузку на большую площадь, результатом чего является повышение ударной вязкости [1]. Такие покрытия являются одновременно твердыми и ударно-вязкими [8].

Для расчета отношения H/E^* для покрытия TiAlN коэффициент Пуассона был взят равным 0,3 [2]. Отношение H/E^* для покрытия TiAlN, нанесенного методом РМН в режиме со стехиометрической концентрацией азота на подложку из нержавеющей стали 12X18H10T, составило 0,122. По критерию Мусила [1], данное покрытие TiAlN можно отнести к твердым и ударно-вязким.

Как видно из графиков – рисунок 7, влияние ионного облучения нелинейно сказывается на микротвердosti покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN. Но общая тенденция такова, что облучение вызывает упрочнение покрытия до некоторого критического флюенса. Далее, при увеличении флюенса, микротвердость снижается.

Как следует из рисунка 7, при всех исследованных флюенсах облучения покрытие TiAlN сохраняет большую микротвердость по сравнению с покрытием TiN. Микротвердость покрытия TiAlYN повышается примерно на 25 % в области флюенсов облучения от $5 \cdot 10^{16}$ ион/см² до $1,5 \cdot 10^{17}$ ион/см². Далее происходит спад микротвердости на 10–15 % и затем рост её до флюенса $3 \cdot 10^{17}$ ион/см². Критическим флюенсом, при котором наблюдается максимум микротвердости для TiN является $5 \cdot 10^{16}$ ион/см², для TiAlN – $2 \cdot 10^{17}$ ион/см², для TiAlYN – $5 \cdot 10^{16}$ ион/см². К наибольшему упрочнению под воздействием облучения способно покрытие TiAlYN, на котором наблюдается повышение микротвердости на 20–25 % по сравнению с исходной. К меньшему упрочнению способно покрытие TiN, с увеличением микротвердости на 15–17 %. В отношении микротвердости наименее восприимчиво к радиационному облучению покрытие TiAlN, на котором наблюдается увеличение микротвердости не более чем на 9 % и спад микротвердости на 10–15 % по сравнению с первоначальной при наибольшем флюенсе облучения. Наибольшее разупрочнение под воздействием облучения наблюдалось на покрытии TiN – падение величины микротвердости на 20–23 %. Все эти факты свидетельствуют о наибольшей стойкости покрытия TiAlN к действию облучения, о сопоставимой стойкости покрытия TiAlYN к облучению и способности его к существенному упрочнению при облучении [18,19].

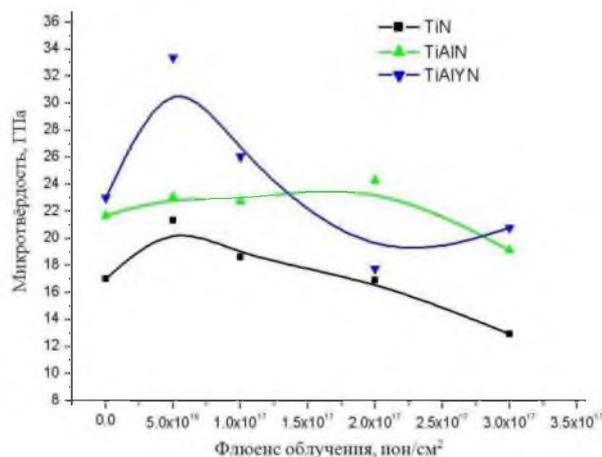


Рисунок 7 – Графики зависимости микротвёрдости покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN толщиной 4,5 мкм от флюенса облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ после отжига при 500 °С в течение 15 мин

Следует отметить, что с учётом результатов исследования структуры покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN после облучения можно обнаружить корреляцию между измельчением кристаллитов покрытий и изменением величины микротвердости после облучения, как показано в таблице 7.

В таблице 7 значение Δd– это изменение среднего размера кристаллитов покрытий после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ и флюенсом 3·10¹⁷ ион/см² от первоначального в процентах. Значение ΔH– это изменение (уменьшение) микротвердости покрытий после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ и флюенсом 3·10¹⁷ ион/см² от первоначального в процентах. τ-параметр – это отношение $\tau = \left| 1 - \frac{\Delta H}{\Delta d} \right|$, физически выражающее степень разупрочнения покрытия в зависимости от степени измельчения кристаллитов покрытия.

Оценивая покрытия по данному параметру можно установить чувствительность их к установленному радиационно-индуцированному измельчению кристаллитов, выражающуюся в конечном, при флюенсе 3·10¹⁷ ион/см², уменьшении микротвердости.

Таблица 7 – Изменения в процентах размеров кристаллитов (Δd) и микротвердости (ΔH) от первоначальных значений после облучения ионами He⁺ с энергией 500 кэВ, флюенсом 3·10¹⁷ ион/см² и отжига, а также значения τ-параметра для покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN

Покрытие	(Δd), %	(ΔH), %	τ-параметр
TiN	31,58	29,41	0,069
TiAlN	9,10	6,97	0,234
TiAlYN	21,05	9,17	0,564

Наименьшим τ-параметром, равным 0,069, обладает покрытие TiN, большим, 0,234 – покрытие TiAlN, и наибольшим, 0,564 – покрытие TiAlYN. Из этого следует, что наиболее чувствительным к облучению ионами гелия по уменьшению микротвердости является покрытие TiN, наиболее радиационно-стойким – TiAlYN. Последнее в наименьшей степени утрачивает микротвердость при большей степени измельчения кристаллитов, чем покрытие TiAlN. Следовательно, добавка алюминия повышает радиационную стойкость покрытия TiAlN по сравнению с TiN на 0,165 единиц τ-параметра или в 3,4 раза. Добавка иттрия к покрытию дополнительно повышает радиационную стойкость покрытия TiAlYN на 0,33 единицы τ-параметра или в 2,4 раза по сравнению с покрытием TiAlN и на 0,495 единиц τ-параметра или в 8,2 раза по сравнению с покрытием TiN.

Авторы работы [27] привели зависимость микротвердости покрытия TiAlN от параметра кристаллической решетки. Однако в литературе не найдено сведений об

анализе взаимосвязи среднего размера кристаллитов покрытий с величиной микротвёрдости и её изменением под воздействием облучения.

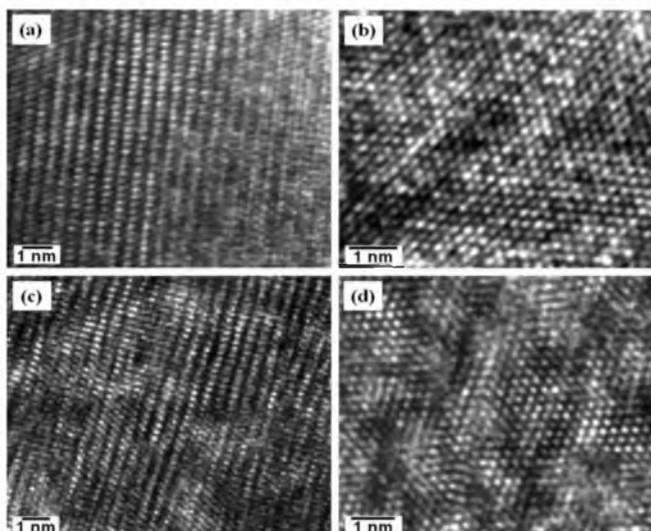
Причина такого нелинейного и весьма необычного поведения микротвёрдости покрытий TiN, TiAlN, TiAl₂N под воздействием облучения ионами гелия кроется в изменениях в кристаллической структуре материала. Облучение материалов высокими флюенсами высокоэнергетичных ионов приводит к ряду радиационно-индуцированных эффектов, рассмотренных в [16,20]. Установлено, что в случае покрытий после облучения отсутствуют выделения новых фаз, не происходит существенного изменения параметра решётки, как было установлено методом рентгеноструктурного фазового анализа, но изменения твёрдости происходят. Определённый вклад в увеличение твёрдости при облучении ионами He⁺ вносит обнаруженное измельчение зерен в покрытиях до флюенса $2 \cdot 10^{17}$ ион/см². Далее при повышении флюенса облучения до $3 \cdot 10^{17}$ ион/см², как видно из рисунка 7, микротвёрдость всех покрытий TiN, TiAlN, TiAl₂N снизилась по сравнению с первоначальным значением. Вероятно, это объясняется увеличением объема межкристаллитной аморфной прослойки, подтверждением чему служит уменьшение среднего размера кристаллитов покрытий. Можно также предположить, что атомы гелия накапливаются в порах решётки, которые создаются деформированием при внедрении атомов иттрия, и, таким образом, происходит искажение кристаллической структуры материала с эффектом повышения твёрдости. Далее при повышении флюенса облучения уже не находится вакантных пор для внедрения атомов гелия, в результате чего происходит накопление пузырей газа наноразмерного масштаба в межкристаллитных областях, что проявляется в уменьшении твёрдости. О возможности протекания подобных процессов при облучении сообщалось в литературе [22,23], где был установлен, методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, факт накопления инертного газа в пузырьках размером до 5 нм (наноблистеринг). В работе [17] было показано, что в покрытиях образуются наноразмерные пузырьки газа после облучения ионами He⁺, однако только при флюенсах выше $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² и размером не более 5 нм.

Подобные зависимости изменения микротвёрдости покрытия TiZrSiN после облучения ионами Xe⁺ наблюдались в [31], где также было установлено снижение микротвёрдости ввиду накопления газа в покрытии, но без образования блистеров. В [32] были получены аналогичные результаты при облучении интерметаллида TiAl ионами He⁺ с энергией 40 кэВ. Размер пузырьков газа составил величину примерно 4 нм при облучении с флюенсом $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² α₂- фазы и 1 нм в γ-фазе. При увеличении флюенса до $5 \cdot 10^{16}$ ион/см², в α₂-фазе пузырьки гелия растут сильнее и достигают размера 8 нм, в то время как в γ-фазе их размер не превышает 1,5 нм, как показано на рисунке 8 из работы [32].

3.4. Адгезия к подложке и трещиностойкость покрытий

Были проведены дюрометрические исследования покрытий TiAlN, сформированных методом РМН, с целью установить характер разрушения последних и оценить трещиностойкость и прочность адгезионного сцепления с подложкой, определить влияние свойств подложки на характеристики разрушения покрытия при нагрузках.

На рисунке 9 показаны наиболее характерные типы разрушения покрытия TiAlN под воздействием индентора, установленные в ходе исследований свойств и описанные в литературе [2].



Флюенс облучения: 1 $a-10^{16}$ ион/см², α_2 -фаза; $b-\gamma$ -фаза;
 $c-5 \cdot 10^{16}$ ион/см², α_2 -фаза; $d-\gamma$ -фаза

Рисунок 8 – Структура облученного ионами гелия с энергией 40 кэВ интерметаллида TiAl [32]

В первом случае (рис. 9 а) покрытие на подложке из стали 12Х18Н10Т абсолютно хрупко разрушилось, фактически проколослось до массива подложки, видны острые края сколов покрытия. Это наихудший тип разрушения покрытия. При таком разрушении покрытие весьма слабо упрочняет поверхность (увеличение по твёрдости на 15–20 %). Такой тип разрушения был зафиксирован у покрытий TiAlN, TiSiN, TiCrN толщиной 1 мкм и менее, нанесенных в режиме с избытком реактивного газа N₂ на подложки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т и армо-железа [14,15,33]. Причина такого хрупкого разрушения заключается в низкой ударной вязкости покрытия, характеризующейся соотношением $H/E^* < 0,1$ [1,30].

Во втором случае (рис.9.б), при нанесении покрытия TiAlN на подложку из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, произошло частично хрупкое разрушение покрытия. Виден прокол до массива подложки и спиральные трещины вокруг. Этот тип разрушения покрытия характеризуется повышенным влиянием подложки и связанностью свойств подложки-покрытия. Чем твёрже подложка и выше адгезия покрытия, тем менее хрупкий характер разрушения будет наблюдаться. При таком типе разрушения покрытие позволяет несколько упрочнить поверхность (увеличение по твёрдости на 50–60 %). Частично хрупкий характер разрушения наблюдался у покрытий TiAlN, нанесённых в режиме со стехиометрическим содержанием реактивного газа N₂ на подложках из нержавеющей стали 12Х18Н10Т [14,15,33]. При таком типе разрушения соотношение для покрытий $H/E^* \approx 0,1$.

В третьем случае (рис.9.в), соответствующем нанесению покрытия TiAlN на подложку из нержавеющей стали 12Х18Н10Т с предварительной низкотемпературной нитроцементацией поверхностного слоя [8], наблюдается частично вязкий характер разрушения покрытия. Прокол до массива подложки отсутствует, видны кольцевые трещины вокруг отпечатка индентора. Такой тип разрушения покрытия уменьшает влияние подложки и позволяет покрытию проявить свои упругие свойства и частично восстановить прогиб после снятия нагрузки. При таком типе разрушения наблюдается значительное увеличение твёрдости (на 80–300 %), и можно судить о хорошей адгезии покрытия, так как оно не откалывается от поверхности подложки и сохраняет свою структуру. Такой тип разрушения был зафиксирован на образцах покрытий TiAlN, нанесённых в режимах со стехиометрическим содержанием азота на подложках из нержавеющей стали 12Х18Н10Т с предварительной низкотемпературной нитроцементацией поверхностного слоя при температуре 600 °С в течение 7 ч для улучшения несущей способности [8], а также на покрытиях TiAlN, нанесённых в режиме с недостатком реактивного газа N₂ на мягкой подложке из нержавеющей стали 12Х18Н10Т [14,15,33]. Соотношение H/E^* для покрытия TiAlN, нанесенного на подложку

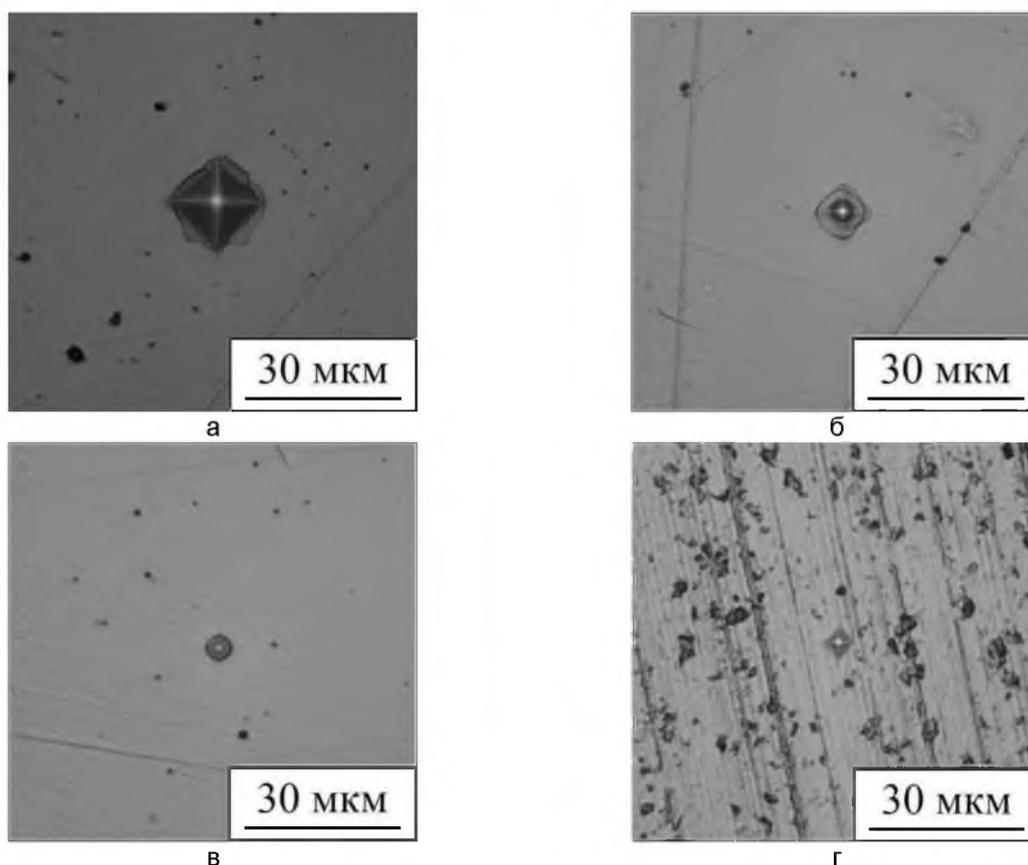
из нержавеющей стали 12X18H10T, составило величину 0,122, для покрытия TiAlN, нанесенного на подложку из нержавеющей стали 12X18H10T с предварительной низкотемпературной нитроцементацией – 0,138. Это свидетельствует о том, что покрытие TiAlN на более твердой подложке демонстрирует большую ударную вязкость, больший предел упругости и большую несущую способность [8]. Следует заметить, что только режим нанесения с недостатком реактивного газа N_2 позволяет сформировать тонкоплёночное покрытие на мягкой подложке и при этом избежать хрупкого или частично-хрупкого разрушения покрытия.

В четвёртом случае (рис.9,г), который соответствует нанесению покрытия TiAlN на подложку из твердого сплава T15K6, наблюдается абсолютно вязкий характер скорее деформации, чем разрушения покрытия. Не наблюдается ни прокола до массива подложки, ни трещин на покрытии, есть только след от индентора, который представляет собой не восстановленную упруго часть отпечатка и царапины от алмазной пирамидки. Это наиболее перспективный и наиболее эффективный характер работы покрытия на поверхности упрочняемого тела. При таком характере деформации покрытие не разрушается, а упруго вдавливается в массив подложки и, после снятия нагрузки с индентора, частично упруго восстанавливается. Такой тип деформации был зафиксирован на образцах покрытий TiAlN, нанесённых в режимах с недостатком и стехиометрическим содержанием реактивного газа N_2 на подложках из нержавеющей стали 12X18H10T с предварительной нитроцементацией поверхностного слоя для улучшения несущей способности [8] и на твёрдом сплаве T15K6. При таком характере разрушения и деформации покрытия выполняется условие высокой ударной вязкости $H/E^* > 0,1$, указанное Лейландом и Мэтьюсом [30] и Мусилом [1]. При вязком характере деформации покрытия TiAlN были достигнуты значительные улучшения прочностных свойств – увеличение микротвёрдости до трех раз по сравнению с микротвёрдостью твердого сплава T15K6 [14,15,33].

На основе полученных микрофотографий покрытий была оценена трещиностойкость. Оценка производилась путем расчёта общей длины трещин на покрытии, образовавшихся после приложения нагрузки в 1,96 Н (табл.8, рис.10). На возможность и эффективность использования такой методики указывалось в литературе [34].

Наибольшая суммарная длина трещин при нагрузке на индентор 1,96 Н была зафиксирована на образце с покрытием TiAlN толщиной 2,8 мкм на нержавеющей стали 12X18H10T–258 мкм (рис.10,а). Это покрытие является наименее трещиностойким и наиболее склонным к хрупкому разрушению. Наименьшая суммарная длина трещин была зафиксирована на образце с покрытием TiAlN толщиной 2,8 мкм на подложке из твёрдого сплава T15K6–10 мкм (рис.10,в). Это покрытие является наиболее трещиностойким и не склонно к хрупкому разрушению. Таким образом, на более мягкой подложке покрытие более склонно к хрупкому разрушению, и трещиностойкость его меньше чем на более твёрдой подложке, где наблюдается преимущественно вязкий характер разрушения. Аналогичные закономерности по трещиностойкости наблюдаются и при других условиях нагружения индентора (2,94 Н и 4,9 Н) [14,15,33].

Установлено, что покрытие TiAlN имеет различный характер разрушения на разных типах подложки. На нержавеющей стали 12X18H10T покрытие разрушается, как правило, хрупко или частично хрупко с образованием спиралевидных и кольцевых трещин вокруг отпечатка индентора (рис.9,б, рис.10,а,б). На подложке из твёрдого сплава T15K6 покрытие имеет более вязкий характер разрушения с образованием коротких прямых трещин от углов отпечатка индентора (рис.10,в,г) или без образования трещин (рис.9,г) [14,15,33]. По литературным данным на трещиностойкость также оказывает влияние средний размер кристаллитов: уменьшение его приводит к повышению трещиностойкости за счет увеличения пороговой энергии распространения трещины [1]. Следует отметить, что данные результаты соответствуют подходам, изложенным в главе 12 работы [2] для анализа механических свойств наноматериалов.



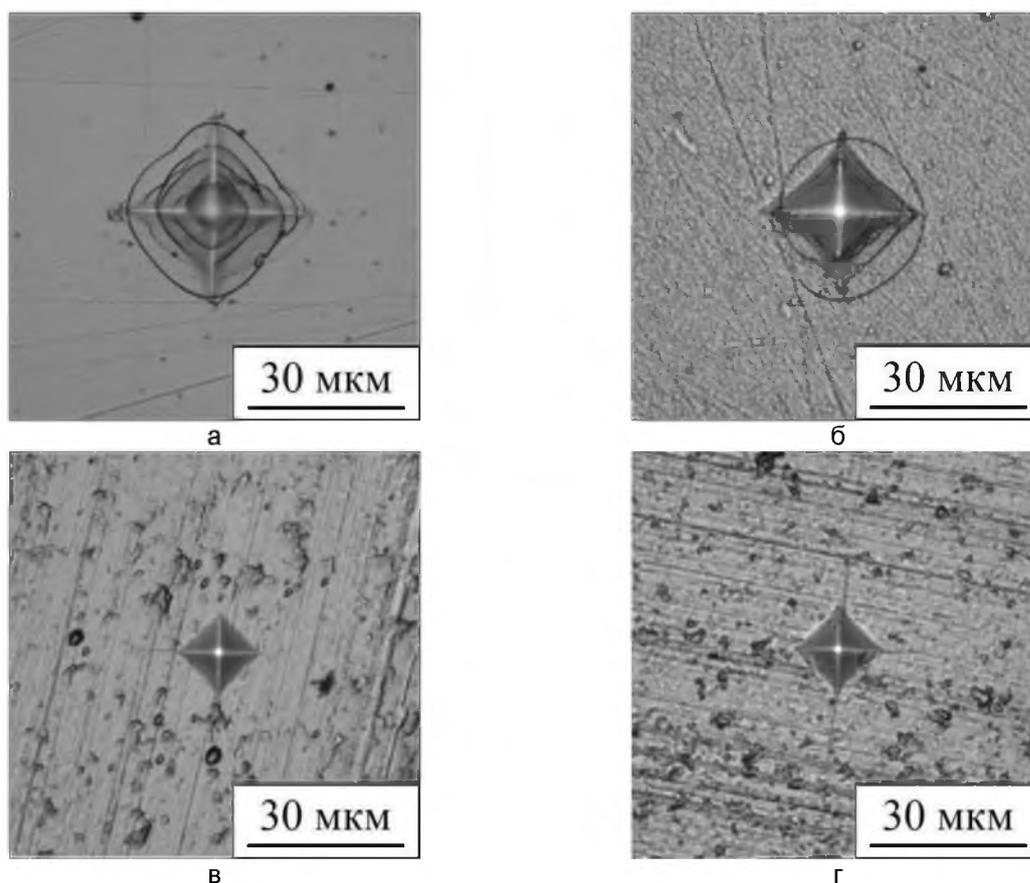
а, б, в – на подложке из нержавеющей стали 12Х18Н10Т; г – твердого сплава Т15К6;
а – абсолютно хрупкое; б – частично хрупкое, в – частично вязкое, г – абсолютно вязкое
Рисунок 9 – Типы разрушения покрытий TiAlN, нанесенных методом РМН

При дальнейшем увеличении нагрузки на индентор до 98–196 Н наблюдается полное отслаивание хрупким сколом покрытия TiAlN на подложке из твердого сплава Т15К6 (рис.11) [14,15,33].

Таблица 8 – Суммарная длина трещин на покрытиях TiAlN

Подложка	Длина трещин при различных толщинах покрытия, мкм	
	2,8	3,7
Нержавеющая сталь 12Х18Н10Т	258	110
Твёрдый сплав Т15К6	10	35

Отслаивание хрупким сколом покрытия TiAlN, нанесенного методом РМН, не наблюдалось на подложке из нержавеющей стали 12Х18Н10Т ни при нагрузке 98 Н, ни при нагрузке 196 Н. Вероятно, данный факт объясняется формированием небольшого диффузионного переходного слоя от подложки к покрытию во время нанесения за счет воздействия налетающего потока ионов N^+ и, как следствие, лучшей адгезией покрытия TiAlN на нержавеющей стали 12Х18Н10Т, чем на твердом сплаве Т15К6. Наличие переходного слоя доказывается результатами РОР, где установлен факт диффузионного азотирования поверхностного слоя подложки в процессе реактивного магнетронного осаждения вследствие термического разогрева. Также этот факт доказывается результатами рентгеноструктурного фазового анализа, где было обнаружено наличие твердого раствора азота в аустените [14,15,33].



Покрытие на стали 12Х18Н10Т: а – толщиной 2,8 мкм; б – 3,7 мкм;
 покрытие TiAlN на сплаве Т15К6: в – толщиной 2,8 мкм; г – 3,7 мкм
 Рисунок 10 – Трещины на покрытиях TiAlN после снятия нагрузки с индентора, нанесенных
 методом РМН в режиме со стехиометрической концентрацией азота

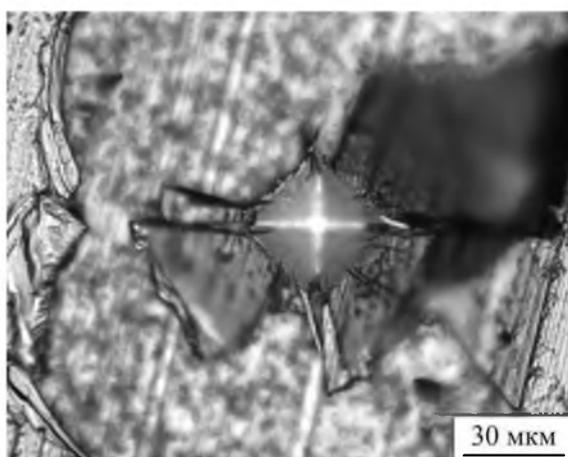


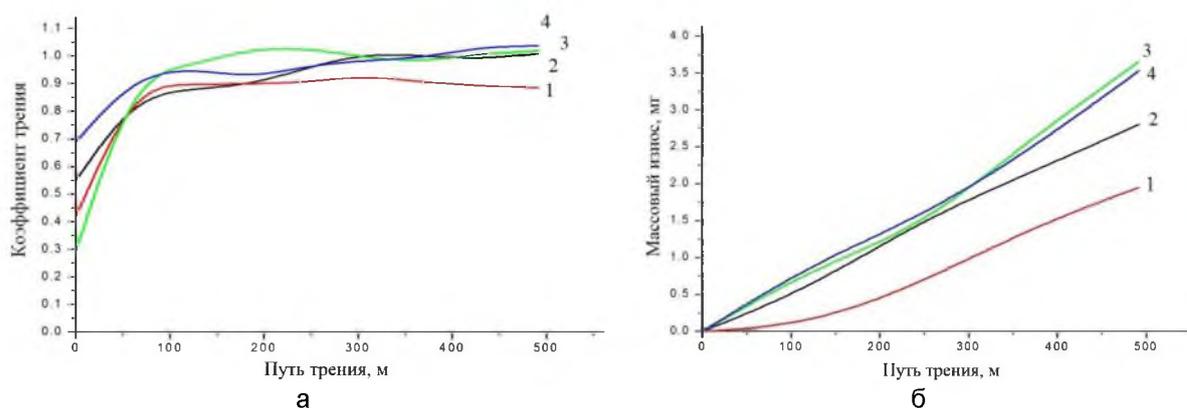
Рисунок 11 – Отслаивание хрупким сколом покрытия TiAlN, нанесенного методом РМН в
 режиме со стехиометрической концентрацией азота на подложке из твёрдого сплава Т15К6,
 нагрузка 98 Н

3.5. Триботехнические характеристики покрытий

Изучение триботехнических характеристик исследуемых покрытий TiAlN, нанесенных методом РМН, было проведено на машине трения АТВП в режиме трения без смазки. Результаты триботехнических испытаний приведены на рисунке 12. Это экстремальный режим трения, в практических применениях встречающийся редко [35,36], но который позволяет установить пределы износостойкости покрытий TiAlN.

По результатам испытаний установлено, что наименьшим коэффициентом трения, равным 0,88, обладает покрытие TiAlN, нанесённое в режиме с недостатком

реактивного газа азота. Также наименьший массовый износ, равный 1,95 мг, наблюдается у данного покрытия. Несколько худший результат продемонстрировало покрытие TiAlN, нанесённое в режиме со стехиометрической концентрацией реактивного газа азота, – коэффициент трения 0,99, массовый износ 2,8 мг. Покрытие TiAlN, нанесённое в режиме с избытком реактивного газа азота, изнашивается более интенсивно, коэффициент трения его составляет 1,02, а массовый износ, равный 3,53 мг, является наибольшим из покрытий, нанесенных в различных режимах. Однако подложка из стали ШХ15 изнашивается наиболее интенсивно: массовый износ равен 3,65 мг и коэффициент трения её максимален – 1,04. Следовательно, покрытие TiAlN способно во всех случаях режимов нанесения улучшать триботехнические свойства трущихся поверхностей деталей из стали ШХ15, а это, как правило, детали подшипников качения и скольжения [36].



Покрытие, нанесённое в режиме: 1 – с недостатком реактивного газа азота; 2 – со стехиометрической концентрацией реактивного газа азота; 3 – с избытком реактивного газа азота; 4 – подложка из стали марки ШХ15

Рисунок 12 – График зависимости коэффициента трения покрытий TiAlN толщиной 2,5 мкм, нанесенных методом РМН в различных режимах, от длины пути трения (а), массовый износ покрытий TiAlN как функция пути трения (б)

Из результатов следует, что нанесение покрытия TiAlN в режимах со стехиометрической концентрацией или небольшим недостатком реактивного газа азота наиболее целесообразно для повышения триботехнических свойств покрываемых деталей. В случае нанесения покрытия TiAlN в режимах со стехиометрической концентрацией или небольшим недостатком реактивного газа азота формируется глобулярная структура из равноосных кристаллитов, имеющих преимущественную ориентацию типа (110) – текстуры, установленную методом рентгеноструктурного фазового анализа. Эта структура представляет собой наиболее плотную упаковку вещества покрытия, толщина межкристаллитных прослоек минимальна, порядка 1–5 нм, зернограничное проскальзывание полностью минимизировано, как и пластическое течение внутри кристаллитов за счёт скольжения дислокаций, как это было показано в [2]. Несколько лучшие характеристики, а именно меньший коэффициент трения, меньший массовый износ покрытий TiAlN, нанесённых в режиме с недостатком реактивного газа азота объясняется меньшим средним значением размера кристаллитов такого покрытия TiAlN, по сравнению с нанесёнными в режиме со стехиометрической концентрацией реактивного газа азота: 25 нм и 30 нм, соответственно. Но в режиме нанесения покрытия TiAlN с недостатком реактивного газа азота формируется частично глобулярная структура, частично колумнарная (столбчатая), что позволяет покрытию TiAlN успешно работать в условиях трения без смазки.

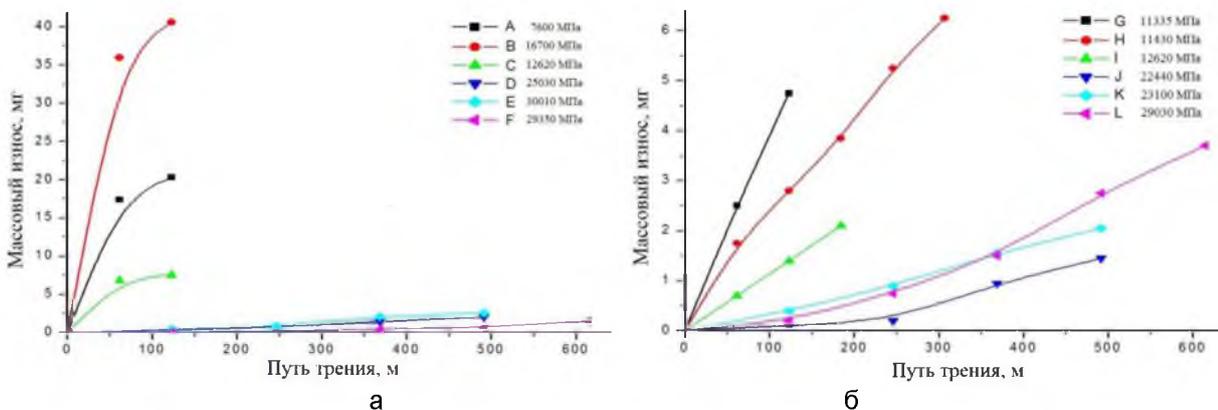
В случае нанесения покрытия TiAlN в режиме с избытком реактивного газа азота формируется колумнарная (столбчатая) структура. В ней присутствуют тонкие (5–10 нм) нанополости с малой плотностью вещества. Также в этом случае формируется наиболее крупнозернистая, хоть и нанокристаллическая структура: средний размер

кристаллитов покрытия TiAlN равен 43 нм. Такая структура плохо сопротивляется знакопеременным поверхностным нагрузкам при трении, быстро изнашивается и разрушается. Кроме того, покрытие TiAlN, нанесенное в режиме с избытком реактивного газа, является наиболее хрупким, обладающим максимальным модулем Юнга, как это было показано по результатам микродюрметрических испытаний [37]. Данные выводы хорошо согласуются с принципами и законами трибологии [35,36].

На рисунке 13 представлены графики зависимости массового износа (потери массы) покрытий TiAlN на стали марки ШХ15 от пути трения при испытаниях на автоматизированном трибометре АТВП в режиме трения без смазки при номинальном контактном давлении 1 МПа. На рисунке 14 представлены графики зависимости коэффициента трения покрытий TiAlN на стали марки ШХ15 от пути трения. Подписи кривых на рисунках 13, 14 соответствуют: А, D, G, J – нанесение покрытия TiAlN в режиме с недостатком азота, В, Е, Н, К – нанесение покрытий TiAlN в режиме со стехиометрической концентрацией азота, С, F, I, L – нанесение покрытий TiAlN в режиме с избытком азота. Кривые А, В, С, D, Е, F соответствуют испытаниям покрытий TiAlN, облученных ионами гелия с флюенсом $1 \cdot 10^{17}$ ион/см², кривые G, H, I, J, K, L – испытаниям покрытий TiAlN, облученных ионами гелия с флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/см². Кривые А, В, С, G, H, I соответствуют испытаниям отожженных при температуре 500 °С в течение 15 мин покрытий, кривые D, Е, F, J, K, L – неотожженным. На рисунках также указаны величины микротвердости исследуемых покрытий TiAlN.

По результатам трибоиспытаний установлено, что массовый износ отожженных и неотожженных покрытий TiAlN отличается на порядок величины. Так, износ покрытий TiAlN, облученных флюенсом $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² без отжига, составляет 1,5–2,55 мг, в то время как отожженных – 8–40,5 мг. Износ покрытий TiAlN, облученных с флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² без отжига, составил 1,45–3,7 мг, отожженных – 2,1–6,25 мг. Следовательно, изнашивание отожженных покрытий TiAlN происходит значительно интенсивнее чем неотожженных. В случае неотожженных покрытий TiAlN износ облученных с флюенсом $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² меньше, чем облученных с флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/см²: 1,5–2,55 мг и 1,45–3,7 мг, соответственно.

Следует отметить, что наблюдаемое меньшее значение массового износа при большем флюенсе облучения в случае отожженных покрытий связано с неравномерностью износа образцов. При типе изнашивания «направляющие скольжения» происходит преимущественное интенсивное изнашивание краев суппорта (детали), трущейся о станину [36]. Именно такой тип изнашивания наблюдался при трибоиспытаниях покрытий TiAlN на машине трения АТВП. Ввиду того, что средний коэффициент трения в случае покрытий TiAlN, облученных флюенсом $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² меньше, чем в случае облучения с флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/см²: 1,2 и 1,35, соответственно, во втором случае наблюдается неравномерный износ поверхности, преимущественно по краям.



Флюенс облучения: а – $1 \cdot 10^{17}$ ион/см²; б – $2 \cdot 10^{17}$ ион/см²

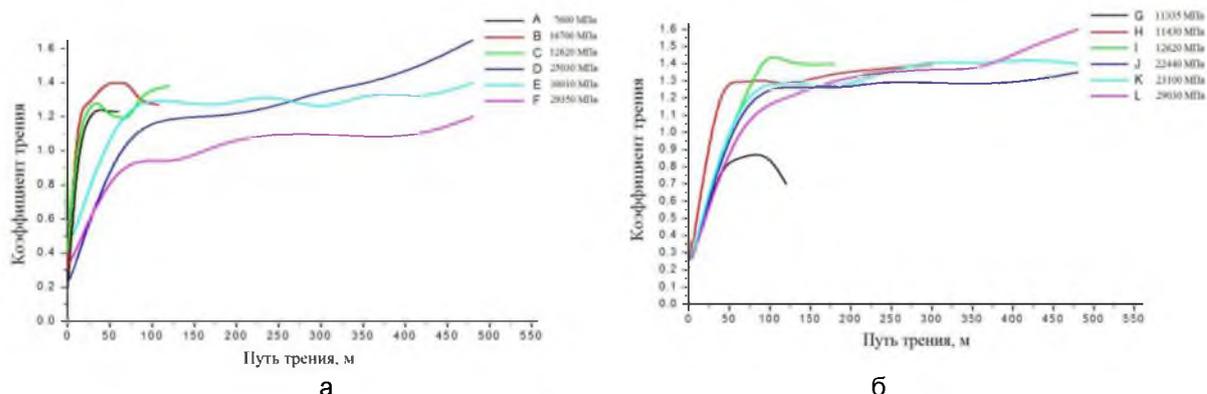
Рисунок 13 – Графики массового износа покрытий TiAlN на стали марки ШХ15 после облучения ионами He⁺ с энергией 500 кэВ

Если экстраполировать износ покрытий TiAlN, облученных флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² после отжига, на всю поверхность покрытия, то он будет в 2–2,5 раза больше износа покрытий TiAlN, облученных с флюенсом $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² и отожженных.

По результатам трибоиспытаний установлено, что коэффициент трения покрытий TiAlN увеличивается по мере увеличения их износа и прохождения пути трения. Так, коэффициент трения покрытия TiAlN после облучения флюенсом $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² без отжига увеличивается от значений 1–1,1 до 1,4. В случае трения покрытия TiAlN после облучения флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² без отжига коэффициент трения возрастает от значения 1,1–1,2 в начальный период до значения 1,6 при полном разрушении покрытия. В случае трения покрытий TiAlN, облученных флюенсами $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² и $2 \cdot 10^{17}$ ион/см², после отжига полное разрушение покрытий происходит одинаково быстро уже после 150–200 метров пути трения. Это свидетельствует о том, что критическим флюенсом ионов гелия с энергией 500 кэВ при повышенной температуре 500 °С в отношении износостойкости является уже $1 \cdot 10^{17}$ ион/см².

Установлено, что концентрация азота при нанесении покрытий слабо влияет на их износостойкость после облучения и ещё слабее после облучения и отжига. Однако замечено, что недостаток азота или стехиометрическая его концентрация лучше сказываются, чем избыток: уменьшается массовый износ и коэффициент трения.

Облучение ионами гелия вызывает генерацию точечных дефектов: междоузельных атомов и вакансий в материале покрытия. При увеличении флюенса облучения увеличивается концентрация сгенерированных дефектов кристаллического строения, а также имплантированной примеси. Увеличение концентрации вакансий приводит к их агломерации в вакансионные комплексы, которые являются нанопорами. Поры, как известно, являются концентраторами напряжений [2,20,35,36,38] и формируют зародыши микротрещин. Вследствие этого поверхность покрытия TiAlN, облученного флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/см², быстрее и интенсивнее разрушается под нагрузкой, имеет больший массовый износ, чем поверхность покрытия TiAlN, облученного флюенсом $1 \cdot 10^{17}$ ион/см². При повышенной температуре отжига вакансии начинают диффундировать [20]. Энергии частиц становится достаточно, для преодоления энергетического барьера ΔE , чтобы вакансии агломерировали в вакансионные комплексы [16,20]. Являясь стоками для дефектов с низким уровнем потенциальной энергии, вакансионные комплексы захватывают имплантированные атомы гелия. Таким образом образуются наноблистеры [16,24]. Вследствие этого материал охрупчивается, вся концентрация гелия оказывается локализованной в малых высоконапряженных объемах. Если напряжение, ими созданное, становится критическим и достаточным для разрушения материала, наблюдается флешинг – отшелушивание материала. Это объясняет значительно больший массовый износ облученных и отожженных покрытий.



Флюенс облучения: а – $1 \cdot 10^{17}$ ион/см²; б – $2 \cdot 10^{17}$ ион/см²
 Рисунок 14 – Графики коэффициента трения как функции пути для покрытий TiAlN на стали марки ШХ15 после облучения ионами He⁺ с энергией 500 кэВ

В таблице 9 представлены результаты трибоиспытаний покрытий TiAlN на подложках из стали марки ШХ15 до и после облучения ионами He⁺ с энергией 500 кэВ. Следует отметить, что массовый износ покрытий до и после облучения без отжига слабо отличается. Но отжиг после облучения значительно снижает износостойкость покрытий и массовый износ увеличивается.

Иное поведение проявляет коэффициент трения покрытий TiAlN. После облучения он повышается с 0,88–1,02 до 1,2–1,65, в случае облучения флюенсом $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² без отжига и до 1,35–1,6 в случае облучения флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² без отжига. После облучения и отжига коэффициент трения сильно колеблется в широких диапазонах значений ввиду интенсивного разрушения покрытия, однако считать его меньшим, чем в случае необлученных покрытий с физической точки зрения нет оснований.

Таблица 9 – Влияние флюенса облучения ионами гелия и отжига на коэффициент трения (I) и массовый износ (II) покрытий TiAlN на подложках из стали ШХ15

Флюенс облучения	Без отжига			После отжига			
	недостаток азота	стехиом. конц. азота	избыток азота	недостаток азота	стехиом. конц. азота	избыток азота	
-	I	0,88	0,99	1,02	–	–	–
	II	1,95	2,8	3,65	–	–	–
$1 \cdot 10^{17}$ ион/см ²	I	1,65	1,4	1,2	1,23	1,27	1,38
	II	2	2,55	1,5	20,3	40,55	7,55
$2 \cdot 10^{17}$ ион/см ²	I	1,35	1,4	1,6	0,7	1,4	1,4
	II	1,45	2,05	3,7	4,75	6,25	2,1

Таким образом, установлено, что облучение ионами He⁺ с энергией 500 кэВ приводит к разупрочнению поверхности покрытия TiAlN, значительному повышению коэффициента трения, некоторой интенсификации процесса изнашивания. Данный эффект усиливается с увеличением флюенса облучения от $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² до $2 \cdot 10^{17}$ ион/см². Отжиг после облучения приводит, по всей видимости, к образованию наноблистеров в структуре и быстрому разрушению покрытий TiAlN уже после 150–200 метров пути трения. Установлено, что эффект от отжига после облучения при температуре 500 °С в течение 15 мин на порядок превосходит эффект от повышения флюенса в два раза.

В целом можно отметить, что наноструктурированные покрытия TiAlN демонстрируют высокую износостойкость после облучения ионами He⁺ с энергией 500 кэВ и флюенсами $1 \cdot 10^{17}$ – $2 \cdot 10^{17}$ ион/см², но подвержены интенсивному изнашиванию после постимплантационного отжига при температуре 500 °С в течение 15 мин.

4.3. Заключение

Установлено, что наноструктурированные покрытия TiN, TiAlN, TiAlYN, сформированные методами сепарируемого вакуумно-дугового осаждения и реактивного магнетронного напыления, характеризуются однородностью концентрации элементов, формированием твердого раствора замещения с ГЦК решеткой, включающего в себя металлы покрытия как единственной фазы. Методами рентгеноструктурного фазового анализа и сканирующей электронной микроскопии доказана наноструктурированность полученных покрытий. Средний размер кристаллитов составил величины: 45–50 нм для TiN, 9,5–35 нм для TiAlN, 9–10 нм для TiAlYN. Установлено, что добавка Y в составе покрытия TiAlYN приводит к уменьшению размера кристаллитов покрытия на 10–25 % и к повышению микротвердости до 28,5–30,5 ГПа, по сравнению с TiAlN на 20–30 % и на 40–90 % по сравнению с TiN.

Обнаружен эффект селективного распыления азота (1–2 ат.%) при облучении покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN ионами гелия с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов от $5 \cdot 10^{16}$ ион/см² до $3 \cdot 10^{17}$ ион/см². Установлено, что ионное облучение этих покрытий не вызывает фазовой сегрегации твердого раствора, образования новых фаз, не вызывает

катастрофического разрушения, такого как радиационное распухание, проявления ползучести, охрупчивания при флюенсах облучения от $5 \cdot 10^{16}$ ион/см² до $2 \cdot 10^{17}$ ион/см², однако вызывает частичный флэкинг покрытий на глубине локализации максимума концентрации внедренного гелия при флюенсе облучения более $2 \cdot 10^{17}$ ион/см², по-видимому, обусловленный предшествующим формированием наноблистеров. Установлено также отсутствие микро- и макроблестиринга покрытий при исследованных флюенсах облучения до $3 \cdot 10^{17}$ ион/см², что обусловлено высокой удельной площадью поверхности зерен в наноструктурированных материалах, в которых границы зерен являются эффективными стоками для генерируемых облучением точечных дефектов, то есть, их эффективной рекомбинацией в этих областях. Установлен эффект уменьшения среднего размера кристаллитов покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN на 9–47 % после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ с флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/см². Данный факт, по всей вероятности, связан с увеличением объема аморфной межкристаллитной прослойки в структуре покрытия за счет накопления в ней мигрировавших из объема кристаллитов радиационно-индуцированных дефектов.

Выявлено, что радиационное облучение вызывает нелинейные, в зависимости от флюенса облучения, изменения величины микротвердости покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN. Так, до флюенса $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² в покрытиях TiAlN наблюдается упрочнение на 15–20 % за счет измельчения кристаллитов покрытий, при дальнейшем увеличении флюенса наблюдается спад микротвёрдости на 5–10 %. Критическим флюенсом, при котором наблюдается максимум микротвёрдости для TiAlN является $2 \cdot 10^{17}$ ион/см². Предложено использование τ -параметра для численного расчёта величины радиационной стойкости покрытий. Наименьшим τ -параметром, равным 0,069, обладает покрытие TiN, заметно большим, 0,234 – покрытие TiAlN, и наибольшим, 0,564 – покрытие TiAlYN.

Показано, что облучение ионами He⁺ с энергией 500 кэВ приводит к немонотонному изменению износостойкости наноструктурированных покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN как функции флюенса. До флюенса облучения $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² наблюдается определенное увеличение износостойкости покрытий за счет радиационно-индуцированного измельчения кристаллитов. При превышении этого уровня облучения наблюдается разупрочнение приповерхностной области покрытия, повышение коэффициента трения и заметная интенсификация процесса изнашивания за счет накопления дефектов структуры, концентрации гелия и, по-видимому, наноблистеров имплантированного гелия в структуре слоев.

Твердые наноструктурированные покрытия TiAlN, TiAlYN могут найти широкое применение как защитные, в первую очередь для металлорежущего и деревообрабатывающего инструмента (резцы, фрезы, ножи, сверла и другое). Возможно нанесение исследованных покрытий на детали узлов трения машин: шестерни дифференциальных передач, золотники насосов, детали шарикоподшипников, пресс-формы, прецизионные элементы. Ввиду установленной высокой радиационной стойкости наноструктурированных покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN реальным и перспективным является их применение на оболочках тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) ядерных реакторов как защитных. Возможно применение данных покрытий для защиты ответственных узлов и механизмов космических летательных аппаратов.

Список литературы.

1. Musil, J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness / J. Musil. – Surface and Coatings Technology. – 2012. – Vol. 207. – p. 50–65.
2. Cavaleiro, A. Nanostructured Coatings / A. Cavaleiro, J. T. M. De Hosson (ред.) – Berlin: Springer-Verlag, 2006 – 648 p.
3. Gleiter, H. Nanocrystalline materials / H. Gleiter. – Progress in Materials Science. – 1989. – Vol. 33. – p. 223–315.
4. Veprek, S. Mechanical properties of superhard nanocomposites / S. Veprek, A. S. Argon – Surface and Coatings Technology. – 2001. – Vol. 146–147. – p. 175–182.
5. Musil, J. Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties / J. Musil, J. Vlcek. – Surface and Coatings Technology. – 2001. – Vol. 142–144. – p. 557–566.

6. Андриевский, Р. А. Радиационная стойкость наноматериалов / Р. А. Андриевский. – Российские нанотехнологии. – 2011. – Т. 6, № 5–6. – С.34–42.
7. Твердые покрытия Ti-Al-N, осажденные из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы / В. А. Белоус [и др.]. – Физическая инженерия поверхности. – 2009. – Т. 7, Вып. 3. – С. 216–222.
8. The effect of steel substrate pre-hardening on structural, mechanical, and tribological properties of magnetron sputtered TiN and TiAlN coatings / F. F. Komarov, V. M. Konstantinov, A. V. Kovalchuk, S.V. Konstantinov, H.A. Tkachenko // *Wear*. – 2016. – Vol. 352–353. – P. 92–101.
9. Бурмаков А.П. Алгоритмы оптического управления реактивным магнетронным осаждением пленочных покрытий / А. П. Бурмаков, В. Н. Кулешов. – Журнал прикладной спектроскопии. – 2012. – Т. 79, № 3. – С. 430–435.
10. Радиационная стойкость конструкционных материалов атомных реакторов при облучении высокоэнергетическими ионами водорода и гелия / Ф.Ф. Комаров [и др.]. – Инженерно-физический журнал. – 2013. – Т. 86, № 6. – С. 1393–1396.
11. Structure and Tribological Behavior of Submicrocrystalline Titanium Modified with Nitrogen Ions / A. V. Byeli [et al.]. – *Journal of Friction and Wear*. – 2008. – Vol. 29, № 6. – p. 413–418.
12. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий / А. Д. Погребняк [и др.]. – Успехи физических наук. – 2009. – Т. 179, № 1. – С. 1–30.
13. Veprek, S. The search for novel, superhard materials / S. Veprek. – *Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 1999. – Vol. 17. – p. 2401–2420.
14. Formation and characterization of nanostructured composite coatings based on the TiN phase/ F. F. Komarov, S. V. Konstantinov, A. D. Pogrebnyak, V. V. Pilko, C. Kozak, M. Opielak // *Acta Physica Polonica A*. – 2014. – Vol. 125, № 6. – P. 1292–1295.
15. Komarov F.F., Konstantinov S.V., Pilko V.V. / Formation of Nanostructured TiAlN, TiCrN, and TiSiN Coatings Using Reactive Magnetron Sputtering // *Journal of Friction and Wear*. – 2014. – Vol. 35, No. 3 – P. 215–223.
16. Komarov, F. F. Ion Beam Modification of Metals / F. F. Komarov. – New York: Gordon and Breach, 1992. – 249 p.
17. Effects of helium ion irradiation on bubble formation in AlN/TiN multilayered system / M. Obradović [et al.]. – *Thin Solid Films*. – 2015. – Vol. 591. – p. 164–168.
18. Комаров, Ф. Ф. Радиационная стойкость наноструктурированных покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN / Ф. Ф. Комаров, С. В. Константинов, В. Е. Стрельницкий // Доклады НАН Беларуси. – 2014. – Т. 58, № 6. – С. 22–27.
19. Влияние облучения ионами гелия на структуру, фазовую стабильность и микротвердость наноструктурированных покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN / Ф. Ф. Комаров, С.В. Константинов, В.Е. Стрельницкий, В.В. Пилько // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86, Вып. 5. – С. 57–63.
20. Томпсон, М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах / М. Томпсон. – М.: Мир, 1971. – 367 с.
21. Ion irradiation effects in nanocrystalline TiN coatings / H. Wang [et al.]. – *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2007. – Vol. 261. – p. 1162–1166.
22. Enhanced radiation tolerance in nanocrystalline MgGa₂O₄ / T. D. Shen [et al.]. – *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 90. – p. 263115.
23. Enhanced radiation tolerance in nitride multilayered nanofilms with small period-thicknesses / M. Hong [et al.]. – *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol. 101. – p. 153117.
24. Гусева, М. И. Радиационный блистеринг / М. И. Гусева, Ю. В. Мартыненко. – Успехи физических наук. – 1981. – Т. 135, Вып. 4. – С. 671–691.
25. Самсонов, Г. В. Тугоплавкие соединения (справочник) 2-е изд. / Г. В. Самсонов, И. М. Виноцкий. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
26. Phase stability, mechanical properties and thermal stability of Y alloyed Ti–Al–N coatings / H. Riedl [et al.]. – *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 235. – p. 174–180.

27. Effect of Al content on hardness, lattice parameter and microstructure of $Ti_{1-x}Al_xN$ films / A. Kimura [et al.]. – Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 120–121, – p. 438–441.
28. Structure, mechanical and tribological properties of sputtered $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings with $0.5 < x < 0.75$ / K. Kutschej [et al.]. – Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – p. 2358–2365.
29. Chen, L. Correlation between arc evaporation of Ti-Al-N coatings and corresponding $Ti_{0.5}Al_{0.5}$ target types / L. Chen. – Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol. 275. – p. 309–315.
30. Leyland, A. Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings / A. Leyland, A. Matthews. – Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 177–178. – p. 317–324.
31. Ion-induced degradation of phase stability and hardness of TiZrSiN nanocomposite thin films / V. V. Uglov [et al.]. – Physica Status Solidi C. – 2015. – Vol. 12. – p. 44–48.
32. Irradiation behaviour of α_2 and γ phases in He ion implanted titanium aluminide alloy / H. Zhu [et al.]. – Intermetallics. – 2014. – Vol. 50. – p. 28–33.
33. Влияние алюминия на структуру и механические свойства наноструктурированных покрытий на основе TiN / Ф.Ф. Комаров, В.А. Кукареко, С.В. Константинов, В.В. Пилько // *Металлургия: Республ. Межведом. сб. науч. тр.* – Минск: БНТУ, 2014. – Вып. 35. – С. 108–125.
34. An improved Vickers indentation fracture toughness model to assess the quality of thermally sprayed coatings / N. H. Faisal [et al.]. – *Engineering Fracture Mechanics*. – 2014. – Vol. 128. – p. 189–204.
35. Мышкин, Н. К. Трибология. Принципы и приложения / Н. К. Мышкин, М. И. Петроковец. – Гомель: ИММС НАНБ, 2002. – 310 с.
36. Богданович, П. Н. Трение и износ в машинах: Учеб. Для вузов / П. Н. Богданович, В. Я. Прушак – Мн.: Выш. шк., 1999. – 374 с.
37. Wear resistance and radiation tolerance of He⁺-irradiated magnetron sputtered TiAlN coatings / S. V. Konstantinov, F. F. Komarov, V. V. Pilko, V. A. Kukareko // *High Temperature Material Processes*. – 2014. – Vol. 18, № 1–2. – p. 135–141.
38. Хирт, Дж. Теория дислокаций / Дж. Хирт, И. Лоте. – М.: Атомиздат, 1972. – 600 с.