

Стойкость высокоэнтروпийных нитридных покрытий к абразивному износу и их структурное состояние

А. А. Андреев, О. В. Соболев, И. В. Сердюк, С. В. Федоров,
Н. Ю. Черкасова, Н. В. Солис

Изучено влияние давления реакционного газа и потенциала смещения на текстуру, структурно-напряженное состояние и механические свойства (стойкость к абразивному износу) в покрытиях из высокоэнтропийных нитридов Ti – V – Zr – Nb – Hf и Ti – V – Zr – Nb – Hf – Ta. Установлено, что высокая стойкость к абразивному износу определяется комплексным действием трех факторов: наличием наноразмерного зерна с размером зерен-кристаллитов 12 – 25 нм текстуры [111] и практическим отсутствием или низким уровнем ее совершенства, а также с высоким уровнем микродеформации кристаллитов.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, покрытия, текстура, давление азота, потенциал смещения, абразивный износ.

In work the detailed analysis of influence of reaction gas pressure and bias potential on a texture, a structural-tension condition and mechanical properties (resistance to abrasive wear) in coatings from high-entropy Ti – V – Zr – Nb – Hf and Ti – V – Zr – Nb – Hf – Ta nitrides is carried out. It is revealed that high resistance to abrasive wear is defined by complex action of three factors: availability of nanodimensional grain with a grains-crystallite size of 12 – 25 nanometers and practical absence or low level of texture excellence [111] at the same time with high level of microdeformations in crystallites.

Keywords: high entropy alloys, coatings, texture, nitrogen pressure, Bias potential, abrasive wear.

Введение

Рабочая поверхность материала определяет их функциональные свойства [1, 2]. Поэтому разрабатываются разнообразные методы модифицирования поверхности с целью придания высокой твердости, низкого коэффициента трения, стойкости к окислению, износостойкости, коррозионной стойкости и т.п. Это определяет хорошие перспективы использования в качестве такой модифицированной поверхности – вакуумно-дуговых покрытий [3 – 5], в том числе и на основе высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) [6, 7].

Главной отличительной особенностью ВЭС является наличие разнородных атомов в решетке твердого раствора. Благодаря различному электронному строению, размерам и термодинамическим свойствам, атомы, составляющие многоэлементный высокоэнтропийный сплав, располагаясь неупорядоченно в кристаллической решетке твердого раствора замещения, ее существенно искажают. Это способ-

ствует значительному твердорастворному упрочнению. А пониженная свободная энергия ВЭС обеспечивает устойчивость твердого раствора при последующей термической обработке, что было подтверждено различными авторами [8 – 10].

Образованные таким образом ВЭС могут обладать повышенной прочностью в сочетании с хорошей стойкостью к окислению и коррозии. Для достижения такой высокой энтропии смешения сплав должен, как правило, состоять из пяти и более основных элементов с атомной концентрацией каждого между 5 и 35% [8]. При этом все наиболее часто используемые составляющие ВЭС атомы переходных металлов можно условно разделить на несколько групп: 1 — с наименьшим атомным радиусом 0,117 нм (к ним относится Si), 2 — с малым радиусом, около 0,125 нм (Cr — 0,125 нм, Co — 0,125 нм, V — 0,132 нм, Fe — 0,126 нм, Cu — 0,128 нм, Ni — 0,124 нм), 3 — со средним атомным радиусом, составляющим около 0,145 нм (Al — 0,143 нм, Ta —

0,143 нм, Ti — 0,145 нм, Mo — 0,136 нм, Nb — 0,143 нм), 4 — с большим атомным радиусом, около 0,160 нм (Zr — 0,160 нм, Hf — 0,159 нм), и, наконец, 5 — с очень большим атомным радиусом 0,180 нм — Y.

Стабильность структуры и состава, а также высокие эксплуатационные характеристики ВЭС делают весьма привлекательной возможность создания покрытий на основе ВЭС для использования их в качестве защитных поверхностных слоев стойких по своим свойствам при высоких температурах.

В данной работе в качестве составляющих высокоэнтропийного сплава были выбраны переходные металлы с высокой величиной выигрыша свободной энергии при образовании нитрида. Это Ti, Nb и Ta с атомным радиусом близким к 0,145 нм, Zr и Hf с атомным радиусом близким к 0,16 нм и V с атомным радиусом 0,132 нм. При этом Nb, Ta и V имеют при комнатной температуре ОЦК-решетку и образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов. Hf, Zr и Ti также образуют непрерывные твердые растворы друг с другом. Они имеют ГПУ-кристаллическую решетку при комнатной температуре, но обладают ОЦК-решеткой при высоких температурах. Одновременно Hf, Zr, Nb и V являются β -стабилизаторами для титана.

В таком сочетании как стабилизирующие ОЦК-решетку V, Ta и Nb, так в особенности тугоплавкие компоненты Hf, Zr и Ti, в силу своего высокого сродства к азоту [11, 12] определяют возможность создания нитридной фазы на основе высокоэнтропийного многокомпонентного сплава. При этом в таких сложных многоэлементных материалах можно ожидать определяющего влияния на структуру и свойства покрытия величины давления реактивной азотной атмосферы (P_N) и потенциала смещения (U_b) при осаждении.

Цель данной работы — детальный анализ влияния давления реактивной азотной атмосферы и потенциала смещения при осаждении на структурно-напряженное состояние и механические свойства (стойкость к абразивному износу) в покрытиях из нитридов высокоэнтропийных сплавов (НВЭС).

Материалы и методы исследования

Катоды для вакуумно-дугового испарения изготавливали из высокоэнтропийных сплавов Ti – V – Zr – Nb – Hf и Ti – V – Zr – Nb – Hf – Ta, полученных методом вакуумно-дуговой плавки в атмосфере высокочистого аргона.

Осаждение покрытий проводили в установке АПП производства МГТУ “СТАНКИН” [13]. В

качестве подложки использовали полированные пластинки $20 \times 20 \times 2$ мм из нержавеющей стали 12Х18Н9Т, а также медной фольги толщиной 0,2 мм. Подложки промывали в ультразвуковой ванне щелочным раствором, затем дистиллированной водой с последующей протиркой бязевой салфеткой, смоченной нефрасом. Вакуумную камеру с образцами откачивали до давления 0,001 Па, подавали на подложки отрицательный потенциал 1000 В и при токе дуги 85 А проводили ионную очистку их поверхности в течение 4 – 5 мин. Осаждение покрытий осуществляли при подаче на подложку постоянного отрицательного потенциала $U_b = -50 - -200$ В, токе дуги испарителя 85 А, давлении остаточных газов 0,0066 Па, а также давления азота 0,04 – 0,66 Па. Скорость осаждения покрытия при этом составляла около 1,5 нм/с.

Исследование структурно-напряженного состояния проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в CuK_α -излучении с использованием графитового монохроматора, который устанавливали в отраженном пучке. Фазовый состав и текстуры покрытия изучали с помощью традиционных методик рентгеновской дифрактометрии путем анализа положения, интенсивности и формы профилей дифракционных рефлексов. Для расшифровки дифрактограмм использовали таблицы международного центра дифракционных данных Powder Diffraction File.

Степень текстурированности определяли по ширине кривой качания при θ -сканировании [14].

Элементный состав участков покрытия исследовали микрорентгеноспектральным методом на электронно-зондовом микроанализаторе “СМЕВАХ-microbeam”. Концентрацию компонентов определяли как среднее значение из 8 – 10 локальных измерений на различных участках покрытия для каждого образца.

Исследование стойкости к абразивному изнашиванию проводили на приборе “CSM Instruments CALOWEAR”, предназначенном для проведения тестов на изнашивание покрытий при помощи метода сферической выемки с использованием алмазного абразива “Calowear Superfine < 0,2 мкм”. Метод сферической выемки — процесс формирования выемки посредством стирания материала образца при вращении шара в абразивной среде [15]. Этот метод используют для определения коэффициента износа массивных материалов и покрытий.

Результаты и их обсуждение

Исследование морфологии поверхности нитридов высокоэнтропийных сплавов показало, что она

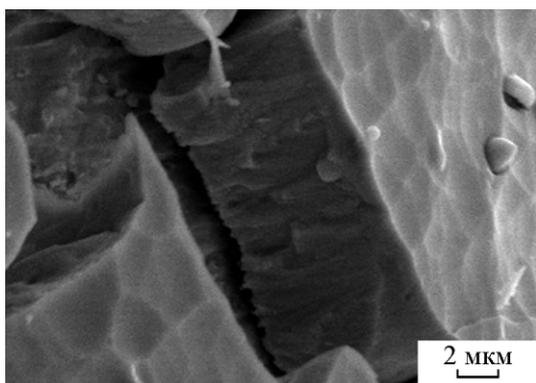


Рис. 1. Структура излома покрытия Ti – V – Zr – Nb – Hf – N ($P_N = 0,66$ Па).

структурирована на ячейки размером в несколько мкм, что характерно и для других высокотвердых вакуумно-дуговых покрытий (TiN, MoN, ZrN и др.) [16]. Капельная фаза, присутствующая в покрытии, уменьшается как в размерах, так в количестве с увеличением давления азота в рабочей камере в процессе осаждения. Структура покрытий столбчатая (рис. 1).

Средний элементный состав металлической составляющей покрытий при испарении пятиэлементной мишени, масс. %: Ti — 17, V — 3, Zr — 26, Nb — 22,0, Hf — 32, что соответствует, ат. %: Ti — 33, V — 4,5, Zr — 25, Nb — 21, Hf — 16,5.

В случае шестиэлементной мишени, состав покрытий в среднем был, масс. %: Ti — 6, V — 2,5, Zr — 18, Nb — 18, Hf — 33,5, Ta — 22, что в ат. %: Ti — 17, V — 5, Zr — 22,5, Nb — 22, Hf — 19,5, Ta — 14.

Микроэлементный анализ азота в покрытиях (рис. 2) показал, что его содержание наиболее заметно

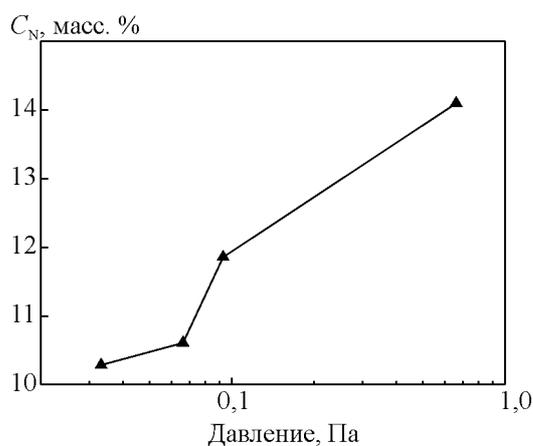


Рис. 2. Зависимость содержания азота в покрытиях от давления азотной атмосферы для шестикомпонентной системы при потенциале подложки –200 В.

увеличивается при давлении азотной атмосферы 0,013 – 0,13 Па. Атомная концентрация азота в покрытии с учетом массового состава металлической компоненты составляет 45 – 56 ат.%. Таким образом,

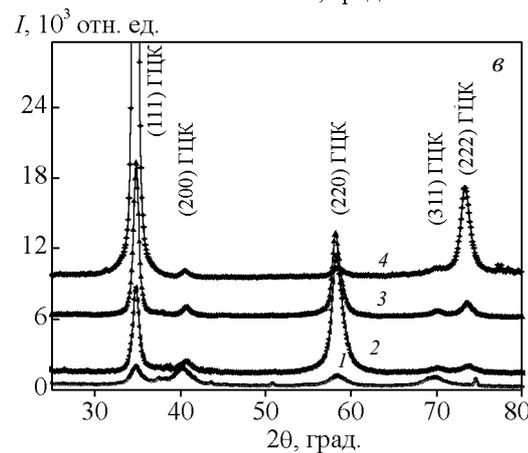
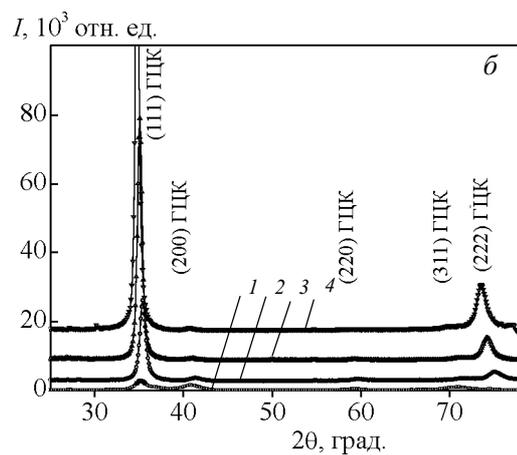
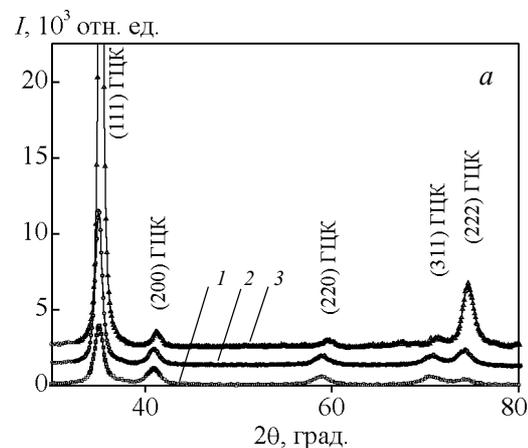


Рис. 3. Участки дифракционных спектров нитридных покрытий пятиэлементного сплава, полученных при U_b , В: а – –50, б – –100, в – –200 и давлении азотной атмосферы P_N , Па: а: 1 – 0,104, 2 – 0,26, 3 – 0,66; б: 1 – 0,052, 2 – 0,104, 3 – 0,266, 4 – 0,66; в: 1 – 0,04, 2 – 0,104, 3 – 0,26, 4 – 0,66.

по абсолютному значению при наибольшем давлении 0,66 Па атомное содержание азота превышает содержание металлической составляющей, то есть делает такие покрытия сверхстехиометрическими по азотной компоненте.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали значительное влияние P_N на структурное состояние покрытий.

Без напуска азота (при общем давлении остаточных газов 0,0066 Па) в покрытиях формируется твердый раствор на основе ОЦК решетки с преимущественной ориентацией кристаллитов [110] перпендикулярно плоскости роста.

При осаждении в азотной атмосфере во всем исследованном интервале давлений P_N в покрытиях происходит образование твердого раствора на основе ГЦК решетки с внедренными в октаэдрические междоузлия атомов азота (структурный тип NaCl).

В зависимости от величины подаваемого отрицательного потенциала смещения наблюдается три характерных типа эволюции дифракционных спектров от величины P_N . При наименьшем потенциале -50 В отмечено формирование однофазных покрытий с текстурой [111] невысокого совершенства (рис. 3). При этом наблюдается тенденция к повышению совершенства текстуры (рост относительной интенсивности пиков от системы плоскостей {111}) с увеличением давления азотной атмосферы при осаждении (рис. 3а, спектры 1 и 3).

При более высоком отрицательном потенциале смещения -100 В тенденция к формированию покрытий с текстурой [111] сохраняется (рис. 3б), однако степень совершенства текстуры при $U_b = -100$ В и при аналогичных с $U_b = -50$ В давлениях значительно выше, что проявляется в практически полном отсутствии на спектре пиков от других плоскостей.

Формирование битекстурного состояния при осаждении происходит повышение потенциала смещения до -200 В (рис. 3в). Текстура [110] образуется начиная с давления 0,104 Па (рис. 3в, спектр 2). Следует отметить, что в пятиэлементной мишени значительную долю составляют легкие элементы. Если условно разделить входящие элементы на: сравнительно легкие (Ti, V, Nb), средние (Zr) и тяжелые (Ta, Hf), то массовое отношение легкой составляющей к тяжелой в случае пятиэлементного сплава составляет 0,94. Поэтому появление текстуры [110] может быть вызвано фактором радиационно-стимулирующего дефектообразования [17], что определяется высокой степенью ионизации в плазме вакуумной дуги и повышением энергии формирующих покрытие ионов под действием приложенного к подложке отрицательного потен-

циала смещения при сравнительно невысокой подвижности атомов.

В нитридах шестиэлементного сплава массовое отношение легких и тяжелых составляющих близко к 0,46, то есть почти в 2 раза меньше, чем в пятиэлементном. Как видно из рис. 4а для шестиэлементного нитрида, полученного в аналогичных условиях $U_b = -200$ В, при низком давлении происходит формирование текстуры [311] также достаточно стойкой к радиационному дефектообразованию [18]. Эта текстура сохраняется до сравнительно высокого давления 0,33 Па. При большем давлении происходит формирование битекстурного состояния с основной текстурой роста [111] (рис. 4а, спектр 5), однако степень совершенства такой текстуры невелика, что можно связать с разориентирующим действием разных по размеру атомов в узлах кристаллической решетки составляющих шестиэлементного нитрида.

Появление плоскости преимущественной ориентации (200) при сравнительно низком давлении

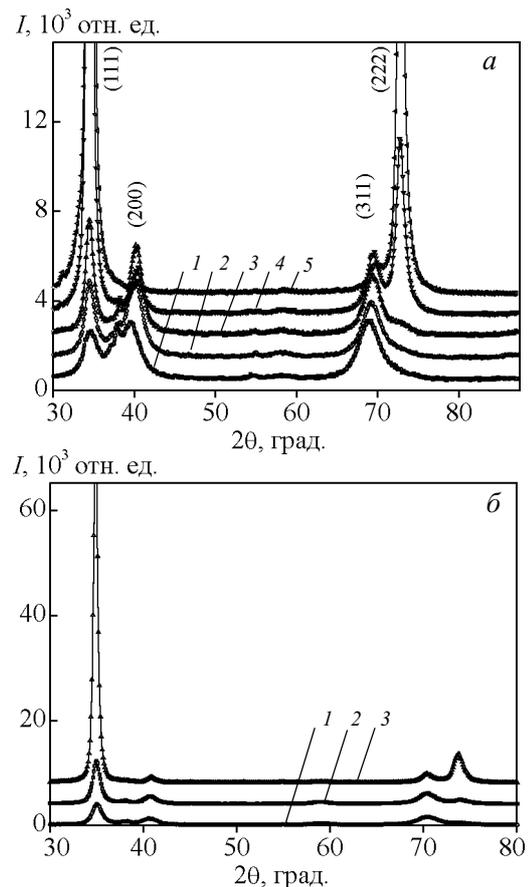


Рис. 4. Участки дифракционных спектров нитридных покрытий шестиэлементного сплава, полученных при U_b , В: а -200 , б -70 , и при давлении азотной атмосферы P_N , Па: а: 1 $-0,032$, 2 $-0,066$, 3 $-0,09$, 4 $-0,26$, 5 $-0,58$; б: 1 $-0,04$, 2 $-0,066$, 3 $-0,52$.

азотной атмосферы (рис. 4а, кривые 1–3) свидетельствуют об увеличении подвижности осаждаемых частиц [14] из-за большей плотности и среднем заряде металлических ионов при пониженном давлении газа [20].

В случае невысокого потенциала смещения –70 В наблюдается характерное и для пятиэлементного нитрида (рис. 3а) образование текстуры [111] относительно невысокого совершенства.

Таким образом, можно отметить, что избыток азота (при наибольшем давлении 0,66 Па) всегда приводит к формированию текстуры [111]. Одним из основных факторов образования текстуры такого типа является минимизация энергии деформации системы [14]. Поэтому при наименьшем $U_b = -70$ В влияние фактора деформации, определяющего текстуру [111], уменьшается, что проявляется в сохранении слабо текстурированного состояния вплоть до наибольшего давления 0,66 Па (рис. 4б).

Анализ дифракционных спектров показывает, что для пятиэлементного нитрида при наименьшем давлении $(4-6) \cdot 10^{-2}$ Па во всем диапазоне потенциалов смещения формируется поликристаллическая ГЦК-структура без преимущественной ориентации.

При большем давлении 0,104 Па с увеличением потенциала смещения происходит переход от слабой текстуры [111] с шириной кривой качания более 20° к более совершенной текстуре [111] с шириной кривой качания около 15° при $U_b = -100$ В, вплоть до появления радиационно-стимулированной текстуры [110] при $U_b = -200$ В. Образование такой текстуры, по-видимому, связано с ослаблением связей Me – N в условиях действия дефектообразования стимулированной ионной бомбардировкой при $U_b = -200$ В при сравнительно разреженной азотной атмосфере при осаждении.

Увеличение плотности азотной атмосферы (0,26 Па), а значит и эффективности взаимодействия металлических ионов с азотом, при не высоких $U_b = -5 - -100$ В приводит к росту совершенства текстуры [111], а при подаче высокого $U_b = -200$ В к изменению текстуры от [110] к [111] (рис. 3в) и формированию покрытия с наивысшей твердостью.

Дальнейшее повышение рабочего давления до 0,66 Па во всем интервале потенциалов смещения сопровождается ростом совершенства текстуры [111], но наиболее заметно этот эффект проявляется при наибольшем $U_b = -200$ В.

В шестиэлементном сплаве с заменой значительной части атомов титана на атомы тантала стойкость к радиационно-стимулированному дефектообразованию структуры покрытия повышается, что приводит к отсутствию текстуры [110] при всех

давлениях (рис. 4а). При этом появление текстуры [111] также происходит при большем давлении (более 0,26 Па), а степень ее совершенства остается сравнительно низкой, что определяется наличием большего числа разноразмерных атомов в решетке из шестиэлементного металлического твердого раствора в сравнении с пятиэлементным. В этом случае высокая интенсивность дифракционных пиков в шестикомпонентном нитриде определяется большим содержанием тяжелой металлической составляющей по сравнению с пятикомпонентным, что определяет и более высокую его отражающую способность.

Сравнение субструктурных характеристик (рис. 5), полученных путем измерения ширины дифракционных рефлексов на разных углах, показало, что для всех исследованных нитридных покрытий наблюдается увеличение среднего размера кристаллитов при повышении давления, что определяется тем, что при низком давлении азотной атмосферы высокоэнергетические частицы с увеличенным зарядом и плотностью ионного тока достигают поверхности роста практически без потерь энергии и формируют дефектную структуру на поверхности с большим числом центров кристаллизации. При этом видно, что введение шестого тяжелого элемента приводит к уменьшению среднего размера зерен-кристаллитов, что особенно заметно для низких давлений, когда металлические ионы осаждаются с относительно большой средней кинетической энергией.

Из рис. 6, видно, что наибольшая микродеформация присуща шестикомпонентной по металлическим

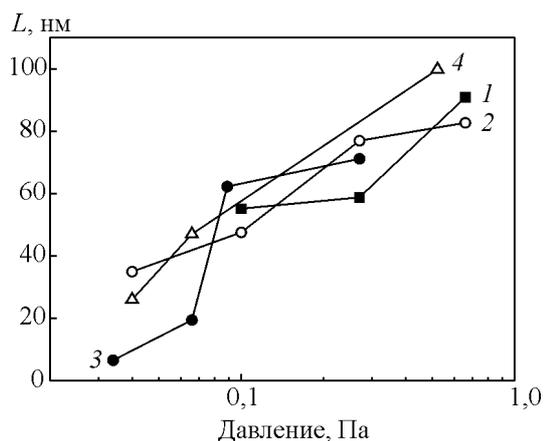


Рис. 5. Зависимость размера зерен-кристаллитов от давления азотной атмосферы для пятикомпонентной системы (Ti, V, Zr, Nb, Hf)N при постоянном потенциале смещения: 1 – –100 В, 2 – –200 В и для шестикомпонентной системы (Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta)N при постоянном потенциале смещения: 3 – –200 В, 4 – –70 В.

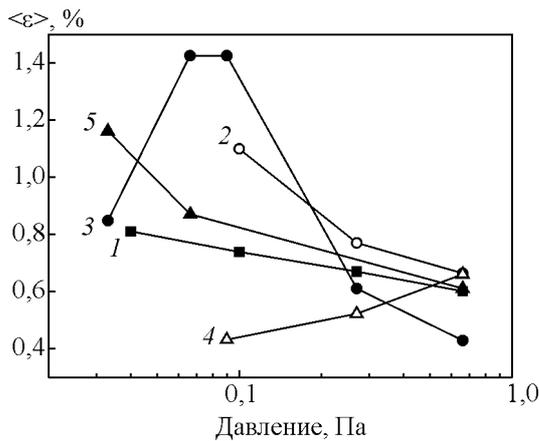


Рис. 6. Зависимость микродеформации от давления азотной атмосферы для пятикомпонентной системы (Ti, V, Zr, Nb, Hf)N при постоянном потенциале смещения, В: 1 – –100, 2 – –200, 4 – –50, и для шестикомпонентной системы (Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta)N при постоянном потенциале смещения, В: 3 – –200, 5 – –70.

атомам системе (спектр 3) при низком давлении. Наличие высокой микродеформации является характерной чертой многокомпонентных систем в однофазном состоянии с одной простой решеткой. Причиной этого является разность атомных радиусов составляющих компонентов, которые при низком давлении практически с увеличенной энергией имплантируются в растущее покрытие, что определяет их неупорядоченное расположение в кристаллической решетке [21 – 23].

Таким образом можно сделать вывод, что при низком давлении основной вклад в развитие микродеформации вносят ускоренные в поле потенциала смещения ионизированные частицы [23, 24]. При этом в пятикомпонентной системе максимальное значение деформации изменяется от 0,8% при –100 В до 1,1 при потенциале –200 В, а в шестикомпонентной системе уровень микродеформации выше и достигает 1,42% при –200 В (рис. 6, спектр 3).

При большом давлении, когда энергия осаждаемых частиц падает из-за столкновений в промежутке между катодом и подложкой, а также снижения среднего заряда ионов для всех систем наблюдается уменьшение микродеформации.

На рис. 7, 8 приведены результаты испытаний на износостойкость, из которых видно, что наличие мелкозернистой и практически нетекстурированной структуры, полученной в процессе осаждения при низком давлении (рис. 3 – 5), приводит к повышенной стойкости таких покрытий к абразивному износу.

В случае высоких отрицательных потенциалов смещения, то есть при наибольшей энергии ионов, с

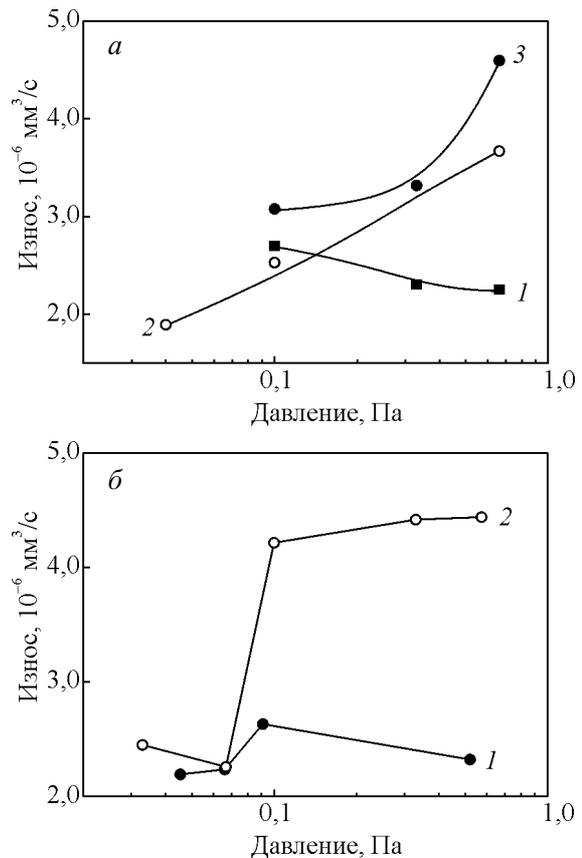


Рис. 7. Зависимость износостойкости покрытий: а – Ti – V – Zr – Nb – Hf – N, б – Ti – V – Zr – Nb – Hf – Ta – N от давления азота в вакуумной камере в процессе осаждения при U_b , В: а: 1 – –50, 2 – –100, 3 – –200; б: 1 – –70, 2 – –100.

повышением давления газа при осаждении покрытий их стойкость к абразивному износу ухудшается. В то же время при сравнительно невысоком U_b , когда не наблюдается сильной текстуры, с увеличением давления стойкость покрытий к абразивному износу возрастает.

Сравнение результатов испытаний на износ с зависимостью микродеформации в кристаллитах от давления азота (рис. 6) указывает на прямую связь деформированного состояния и стойкости к изнашиванию: высокий уровень микродеформации кристаллитов покрытия определяет наименьший абразивный износ. При этом высокая микродеформация является характерной особенностью многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов при низком давлении осаждения (рис. 6). Это связано с высокой эффективностью радиационно-стимулированного дефектообразования вследствие повышенной энергии металлических ионов, связанной с сохранением более высокого их среднего заряда [20].

Обратная зависимость изменения абразивной износостойкости с увеличением давления, которая проявляется для пятиэлементного сплава при наименьшем $U_b = -50$ В (рис. 7а, кривая 1), также коррелирует с обратным ходом зависимости микродеформации от давления (рис. 6, кривая 4).

Основным фактором, способствующим большой микродеформации ВЭС, осажденных при низком давлении, является возможность внедрения в неупорядоченные позиции металлическим атомам с разным атомным радиусом, поэтому величина микродеформации при низком давлении для шестиэлементного сплава значение выше, чем для пятиэлементного. Более высокому уровню микродеформации также способствует неполное заполнение октаэдрических междоузлий атомами азота, то есть нахождение материала в достехиометрическом по азоту состоянии (рис. 2), что дает возможность более легкого деформирования решетки при наличии в узлах атомов с разными атомными радиусами.

При повышении давления содержание азотных атомов в покрытии увеличивается до стехиометрического и сверхстехиометрического, что сопровождается усилением ковалентной связи “металл – азот” в решетке и приводит к процессу упорядочения, сопровождающемуся уменьшением микродеформации до характерной величины 0,6–0,7 %.

Выводы

1. В вакуумно-дуговых многокомпонентных нитридных покрытиях, полученных в атмосфере азота при давлении 0,04 – 0,66 Па, как в случае пятиэлементного состава Ti – V – Zr – Nb – Hf, так и в случае шестиэлементного Ti – V – Zr – Nb – Hf – Ta, происходит формирование однофазного состояния материала покрытия с кристаллической ГЦК-решеткой структурного типа NaCl.

2. При подаче на подложку небольшого отрицательного потенциала смещения (до –100 В), в покрытии формируется кристаллическая структура или без преимущественной ориентации или с преимущественной ориентацией [111] невысокого совершенства.

3. При высоком потенциале смещения –200 В наличие в сплавах атомов с сильно отличающимися массами (например, Ti, V и Hf, Ta) приводит к формированию под действием радиационного фактора к битекстурному состоянию: [111] + [110] в случае пятиэлементного сплава с высоким удельным содержанием легкой составляющей (Ti, Zr, V) и [111] + [311] — в случае шестиэлементного сплава с

высоким удельным содержанием тяжелой составляющей (Hf, Ta).

4. При наибольшем давлении реактивной азотной атмосферы 0,66 Па формируется покрытие со сверхстехиометрическим содержанием азота в одноклеточном состоянии с осью [111].

5. При низком давлении азотной атмосферы в процессе осаждения покрытия формируется структура с наименьшим размером зерен-кристаллитов.

6. Использование многоэлементных составов с однофазной структурой с простой кубической решеткой позволяет достигать высоких значений микродеформации кристаллитов (до 1,4%) при низком давлении осаждения.

7. Высокая стойкость к абразивному износу определяется комплексным действием трех факторов: наличием зерен-кристаллитов наноразмерной величины, практическим отсутствием текстуры и высоким уровнем микродеформаций кристаллитов. Высокоэнтропийные покрытия, стойкие к абразивному износу, характеризуются размером зерен-кристаллитов 12 – 25 нм, отсутствием или низким уровнем совершенства текстуры [111], а также наличием достаточно высокой микродеформации в кристаллитах.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Литература

1. Metel A., Grigoriev S., Melnik Y., Panin V., Prudnikov V. Cutting tools nitriding in plasma produced by a fast neutral molecule beam. Japanese Journal of Applied Physics, 2011, v. 50, no. 8, part 2, article 08JG04.
2. Metel A.S., Grigoriev S.N., Melnik Yu.A. et al. Filling the vacuum chamber of a technological system with homogeneous plasma using a stationary glow discharge. Plasma Physics Reports, 2009, v. 35, iss. 12, p. 1058 – 1067.
3. Верещака А.С. Григорьев С.Н., Табаков В.П. Методологические принципы создания функциональных покрытий нового поколения для применения в инструментальном производстве. Справочник. Инженерный журнал с приложением, 2011, № 12, с. 13 – 22.
4. Grigoriev S.N., Metel' A.S., Fedorov S.V. Modification of the structure and properties of high-speed steel by combined vacuum-plasma treatment. Metal Science and Heat Treatment, 2012, v. 54, iss. 1 – 2, p. 8 – 12.
5. Верещака А.С., Аникеев А.И., Дачева А.В. Повышение эффективности резания труднообрабатываемых материалов с применением инструмента с наноструктурированным износостойким покрытием. Технология машиностроения, 2010, № 3, с. 17 – 22.

6. Huang P.-K., Yeh J.-W. Effects of substrate bias on structure and mechanical properties of (AlCrNbSiTiV)N coatings. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, v. 42, 115401 (7 p).
7. Tsai D.-Ch., Shieu F.-Sh., Chang Sh.-Y., Yao H.-Ch., Deng M.-J. Structures and characterizations of TiVCr and TiVCrZrY films deposited by Magnetron sputtering under different bias powers. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, v. 157, no. 3, p. K52 – K58.
8. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Распределение элементов в литых многокомпонентных высокоэнтропийных однофазных сплавах с ОЦК кристаллической решеткой. *Композиты и Наноматериалы*, 2012, № 3, с. 48 – 65.
9. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V., Miracle D.B. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, v. 509, iss. 20, p. 6043 – 6048.
10. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Даниленко Н.И., Карпец М.В. Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах. *Современные проблемы физического материаловедения*, 2008, вып. 17, с. 126 – 139.
11. Соболев О.В., Андреев А.А., Григорьев С.Н., Горбань В.Ф., Столбовой В.А., Сердюк И.В., Фильчиков В.Е. Закономерности структурообразования при вакуумно-дуговом осаждении многослойных наноструктурных TiN – MoN покрытий. *Восточно-европейский журнал передовых технологий*, 2011, т. 6/5 (54), с. 4 – 9.
12. Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: Наукова думка, 1969, 380 с.
13. Кабанов А.В., Качалин С.В. Разработка модельного ряда автоматизированных вакуумно-дуговых установок для нанесения износостойких покрытий. *Упрочняющие технологии и покрытия*, 2013, № 3, с. 34 – 39.
14. Азаренков А.А., Соболев О.В., Погребняк А.Д., Береснев В.М. Инженерия вакуумно-плазменных покрытий. Харьков: Изд-во ХНУ им. Каразина, 2011, 344 с.
15. Fildes J.M., Meyers S.J., Kilaparti R., Schlepp E. Improved ball crater micro-abrasion test based on a ball on three disk configuration. *Wear*, 2012, v. 274 – 275, p. 414 – 422.
16. Андреев А.А., Саблев Л.П., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые покрытия. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010, 318 с.
17. Sobol' O.V., Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M. Effect of the preparation conditions on the phase composition, structure, and mechanical characteristics of vacuum-arc Zr – Ti – Si – N coatings. *The Physics of Metals and Metallography*, 2011, v. 112, no. 2, p. 188 – 195.
18. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой II: Распыление сплавов и соединений, распыление под действием электронов и нейтронов, рельеф поверхности. Под. ред. Р. Бериша. М.: Мир, 1986, 352 с.
19. Mauryhofer P.H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. Microstructural design of hard coatings. *Progress in Materials Science*, 2006, v. 51, p. 1032 – 1114.
20. Аксенов И.И. Вакуумная дуга в эрозийных источниках плазмы. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005, 212 с.
21. Sobol' O.V., Andreev A.A., Gorban V.F., Krapivka N.A., Stolbovoy V.A., Serdyuk I.V., Filchikov V. E. Reproducibility of the single-phase structural state of the multielement high-entropy Ti – V – Zr – Hf system and related superhard nitrides formed by the vacuum-arc method. *Technical Physics Letters*, 2012, v. 38, no. 7, p. 616 – 619.
22. Sobol' O.V., Andreev A.A., Grigoriev S.N. Vacuum-arc multilayer nanostructured TiN/Ti coatings: structure, stress state, properties. *Metal Science and Heat Treatment*, 2012, v. 54, iss. 1 – 2, p. 28 – 33.
23. Sobol' O.V., Andreev A.A., Grigoriev S.N. et al. Physical characteristics, structure and stress state of vacuum-arc TiN coating, deposition on the substrate when applying high-voltage pulse during the deposition. *Problems of atomic science and technology*, 2011, v. 4, p. 174 – 177.
24. Sobol' O.V., Andreev A.A., Grigoriev S.N., Volosova M.A., Stolbovoy V.A., Filchikov V.Ye., Kidanova N.V., Antonenkova G.V., Cherkasova N.Yu. The effect of constant negative bias potential on the structure, substructure and stressed/deformed state of the TiN coatings. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, 2013, v. 35 (7), p. 943 – 951.

Статья поступила в редакцию 15.10.2013 г.

Андреев Анатолий Афанасьевич — Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт” (г. Харьков, Украина), доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области вакуумно-плазменных технологий формирования защитных покрытий. E-mail: aandreev@kipt.kharkov.ua.

Соболев Олег Валентинович — Национальный технический университет “Харьковский Политехнический Институт” (г. Харьков, Украина), доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой, специалист в области физического и прикладного материаловедения конденсированных систем, структурного анализа материала в сильно неравновесном состоянии, фазовых превращений, материаловедения фрактальных структур. E-mail: sool@kpi.kharkov.ua.

Сердюк Ирина Витальевна — Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт” (г. Харьков, Украина), инженер-исследователь 1-й категории, специалист в области вакуумно-плазменных технологий нанесения покрытий. E-mail: iraserduk@kipt.kharkov.ua.

Фёдоров Сергей Вольдемарович — ФГБОУ ВПО МГТУ “СТАНКИН” (г. Москва), кандидат технических наук, доцент, специалист в области вакуумно-плазменных технологий нанесения покрытий. E-mail: s.fedorov@stankin.ru.

Черкасова Наталья Юрьевна — ФГБОУ ВПО МГТУ “СТАНКИН” (г. Москва), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области вакуумно-плазменных технологий нанесения покрытий. E-mail: n.cherkasova@stankin.ru.

Солис Пинарготе Нестор Вашингтон — Центр физико-технологических исследований (Государственный инженеринговый центр) ФГБОУ ВПО МГТУ “СТАНКИН” (г. Москва), кандидат технических наук, научный сотрудник, специалист в области вакуумно-плазменных технологий нанесения покрытий, резания металлов. E-mail: nwsolis@yahoo.com.