

# СИНТЕЗ УПРОЧНЯЮЩИХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ

*Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»*

*г. Харьков, Украина; E-mail: strelnitskij@kipt.kharkov.ua*

Дан краткий обзор современного состояния исследований нанокристаллических материалов. Рассмотрены наиболее перспективные технологии получения наноструктурных пленок. Отмечено, что наноструктурные пленки представляют собой новый класс материалов, обладающих уникальными свойствами. Крайне интересным с точки зрения их промышленного применения является получение сверхтвердых покрытий. Показано, что наиболее перспективными сверхтвердыми покрытиями являются многокомпонентные аморфно-кристаллические нанокомпозиты, обладающие высокой термической стабильностью. Приведены результаты исследований трибологических износостойких покрытий с эффектом «хамелеон», которые благодаря особенностям наноструктуры способны обеспечивать структурную и химическую адаптацию поверхности к изменяющимся условиям эксплуатации. Обсуждаются особенности процессов получения нанокомпозиционной структуры в газозаполненных и ионно-плазменных покрытиях сложного элементного состава.

## ВВЕДЕНИЕ

Три группы технологий обеспечивают научно-технический прогресс первой половины XXI века – компьютерные технологии, биотехнологии и нанотехнологии. Ожидается, что нанотехнологии станут основной движущей силой научно-технического развития к 2045-2055 годам. Сущность нанотехнологии состоит в способности работать на атомном, молекулярном и надмолекулярном уровнях в интервале размеров от 1 до 100 нм, для того чтобы создавать, обрабатывать и использовать материалы, устройства и системы, обладающие новыми свойствами и функциональными возможностями благодаря малому размеру элементов их структуры [1, 2]. Область исследования наноструктурных объектов является наиболее быстроразвивающейся в современном материаловедении, поскольку сверхтонкодисперсная структура становится причиной существенного улучшения, а в отдельных случаях – коренного изменения свойств материала [1-7].

Вместе с тем следует отметить, что многие широко используемые достаточно хорошо изученные материалы и процессы фактически связаны с нанотехнологиями. Это в первую очередь относится к технологиям осаждения тонких пленок, однослойных и многослойных покрытий. Известно, что, регулируя параметры осаждения, можно получать не просто пленки нанометровой толщины, но пленки, имеющие наноструктуру [8-10]. В настоящем обзоре

основное внимание уделено методам получения, особенностям строения и свойств упрочняющих наноструктурных покрытий, осажденных на поверхность подложки из газовой фазы и плазмы.

## 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И СПОСОБОВ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Исследования сверхмелкозернистых материалов показали, что уменьшение размера кристаллитов ниже некоторой пороговой величины может приводить к значительному изменению свойств. Размерные эффекты проявляются, когда средний размер кристаллических зерен не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда размер зерен менее 10 нм. В таблице представлены некоторые размерно-зависимые свойства материалов [3]. Какого же размера частицы, зерна, кристаллиты можно назвать наночастицами, где граница, перейдя которую попадаешь в наносостояние? В качестве первого шага принято условное деление веществ по абсолютному размеру зерен. Материалы со средним размером зерен более 1 мкм принято называть крупнокристаллическими, поликристаллические материалы со средним размером зерен 100...150 нм называют обычно субмикроструктурными, а со средним размером зерен менее 100 нм – нанокристаллическими [1]. Это деление удобно, но весьма условно.

**Размерная зависимость физических свойств материалов**

Свойства	Отклик материала на уменьшение размера зерна
Термические	Понижение температуры фазовых переходов, в том числе температуры плавления
Кинетические	Аномально высокие значения коэффициентов диффузии, снижение теплопроводности
Электрические	Более высокая электропроводность керамики, более высокое сопротивление металлов
Магнитные	Возрастание коэрцитивной силы
Механические	Снижение модулей упругости; повышение предела текучести, твердости, вязкости разрушения, износостойкости; проявление сверхпластичности при высоких температурах

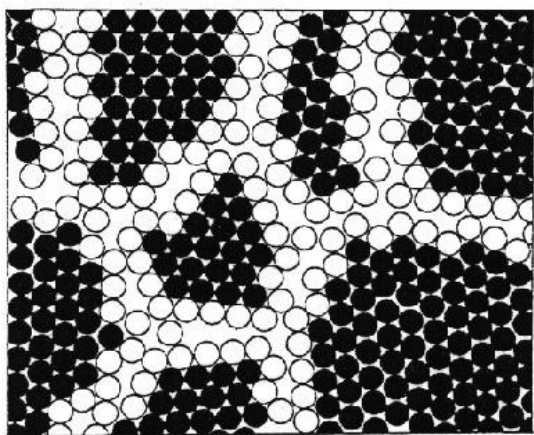
С физической точки зрения переход к наносостоянию связан с появлением размерных эффектов, под

которыми следует понимать комплекс явлений, связанных с изменением свойств вещества вследствие

совпадения размера блока микроструктуры и некоторой критической длины, характеризующей явление (длина свободного пробега электронов и фононов, толщина стенки доменов, критический радиус дислокационной петли и др.). В этой связи наноматериалы можно классифицировать по геометрической форме и размерности структурных элементов, из которых они состоят. Основными типами наноматериалов по размерности являются кластерные материалы, волоконные материалы, пленки и многослойные структуры, а также объемные поликристаллические материалы, зерна которых имеют нанометровые размеры во всех трех направлениях [2].

Малые атомные агрегации (кластеры) являются промежуточным звеном между изолированными атомами и молекулами, с одной стороны, и массивным (объемным) твердым телом, с другой стороны. Отличительной чертой кластеров является немонотонная зависимость свойств от количества атомов в кластере, т.е. его размера.

Спектр свойств вещества существенно расширяется, если нанометровые частицы агломерируются в компактный материал. Анализ накопленных экспериментальных результатов показывает, что в таком твердом теле важную роль играет не только размер зерна, но и структурное состояние границ раздела (границ зерен) [1-7]. Поскольку количество атомов, расположенных на границах зерен в нанокристаллах, достигает 30...50 %, свойства становятся существенно зависимыми от строения границ зерен: ширины приграничной зоны, в которой параметр решетки отклоняется от стандартного значения, разориентации зерен и границ, дефектности границ и величины свободного объема. Схема строения такого наноструктурного материала показана на рис. 1. 1. тельным.



*Рис. 1. Модель строения нанокристаллического материала. Атомы, образующие нанокристаллиты окрашены черным. Атомы, расположенные в границах зерен, не окрашены [2]*

Таким образом, компактный нанокристаллический материал, содержащий наряду с нанометровыми кристаллитами очень протяженные границы раздела с частично неупорядоченной структурой, обладает новыми свойствами по сравнению с крупнозер-

нистым материалом такого же состава. При этом следует помнить, что в обычных металлах и сплавах размер блоков или локально разориентированных областей (областей когерентного рассеяния) может быть тоже достаточно мал, но размер исходных зерен (кристаллитов) остается при этом весьма значительным.

Структура и состояние границ раздела в компактных наноматериалах в первую очередь определяются способом их получения. В настоящее время основными методами получения таких материалов являются:

- кристаллизация аморфных сплавов;
- интенсивная пластическая деформация;
- компактирование порошков;
- упорядочение сильно нестехиометрических соединений и твердых растворов;
- осаждение на подложку из паров, плазмы или растворов.

Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки, ни один из них не является универсальным, так как наилучшим образом применим для вполне определенного круга объектов. Состояние межзеренных границ в компактных материалах, полученных разными методами, имеет заметные различия. Например, в наноматериалах, полученных интенсивной пластической деформацией, границы зерен отличаются высокой плотностью дислокаций, а в наноматериалах, полученных кристаллизацией, границы зерен могут быть квазиаморфными или иметь сильно искаженное кристаллическое строение. Порошковые технологии не всегда обеспечивают получение беспористых наноматериалов. Свойства нанокристаллических металлов и сплавов, особенно полученных компактированием или осаждением, очень чувствительны к примесям, в первую очередь к примеси кислорода. Все эти особенности нужно учитывать при интерпретации свойств компактных наноматериалов.

В случае, когда границы раздела находятся в неравновесном напряженном состоянии с избыточной энергией, даже при комнатной температуре может наблюдаться релаксация неравновесных границ, сопровождающаяся ростом зерен. В этой связи встает вопрос о стабилизации наноструктур, для сохранения свойств в реальных эксплуатационных условиях.

Анализ литературных данных свидетельствует, что новые стабилизированные нанокристаллические материалы будут создаваться не на базе металлов, а на основе многокомпонентных систем. Соединения металлов с кислородом, азотом, углеродом, кремнием, бором, имеющие высокую температуру плавления и высокую термическую стабильность, по-видимому, станут основными компонентами материалов будущего, поскольку позволят создать наноматериалы, стабильно работающие и не меняющие свои свойства в течение всего срока эксплуатации.

Следует выделить особый класс наноструктур – наноконкомпозиты, которые характеризуются гетерогенной структурой, образованной практически не взаимодействующими фазами со средними линей-

ными размерами структурных элементов менее 100 нм [3, 11-14]. Как правило, такими структурными элементами являются аморфная матрица и включения нанокристаллической фазы (рис. 2).

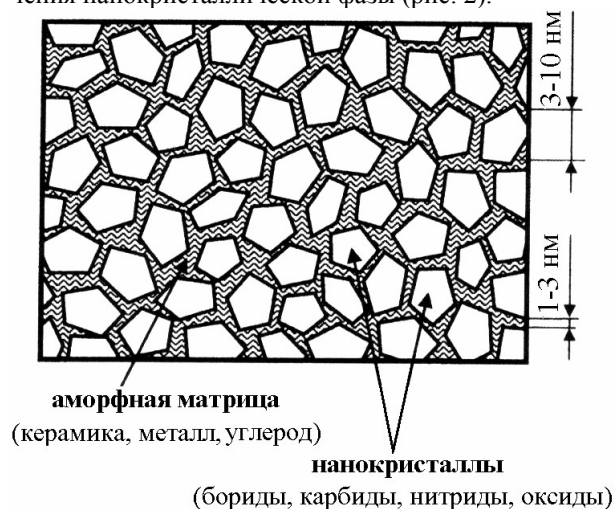


Рис. 2. Схематичное изображение строения нанокompозитов

Аморфная составляющая при этом способна наилучшим образом согласовываться с поверхностью нанокристалликов и обеспечить хорошее сцепление, что приводит к существенному повышению прочности. Высокие механические свойства такого композита обеспечиваются малым размером включений второй фазы в сочетании с хорошей прочностью межзеренных границ.

Нужно отметить, что к наноматериалам не следует относить традиционные дисперсно-упрочненные сплавы, в структуре которых имеются мелкие частицы, занимающие по объему всего лишь 5...10%.

## 2. СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛЕНОК

### 2.1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПЛЕНОК И ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ПАРАМЕТРАМИ СУБСТРУКТУРЫ

В настоящее время благодаря своим уникальным свойствам наноструктуры находят широкое применение в качестве материалов конструкционного и функционального классов. Приоритетными направлениями развития наноматериалов являются разработки: нанокатализаторов, тонкой конструкционной керамики, высокопрочных и жаропрочных сплавов и соединений, магнитных наносистем, материалов с особыми электрофизическими свойствами (сверхпроводников, резисторов, сенсоров, изоляторов), углеродных наноматериалов. Многие из этих объектов изготавливаются в виде тонких пленок и покрытий. В литературе рассматриваются разнообразные способы осаждения таких слоев: импульсное электроосаждение наноструктурированных пленок металлов, сплавов ( $Ni$ ,  $Ni_{1-x}Cu_x$ ) и алмазоподобных углеродных пленок [1]; синтез наноструктурных металлов ( $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Ti$ ,  $Al$ ) осаждением из закритических

жидкостей (SCFP) [4]; осаждение оксидных полупроводниковых пленок ( $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $WO_3$ ) из коллоидных растворов [1]; создание наноструктур облучением большими дозами нейтронов и ионов [5]. Однако большая часть публикаций посвящена традиционным методам нанесения пленок, которыми являются разновидности химического (CVD) и физического (PVD) осаждения из газовой фазы и плазмы. Эти методы давно используют для получения пленок и покрытий разного назначения. Обычно кристаллиты в таких пленках имеют достаточно большие размеры, однако, используя определенные технологические приемы, можно добиться измельчения зерна.

Методы газофазного осаждения (CVD) основаны на подаче в тепловой реактор летучих соединений металлов (в основном хлоридов) в смеси с водородом и добавками азота, метана или кислорода. Основное условие получения покрытия – поддержание температуры на уровне, превышающем температуру разложения хлорида металла, а при осаждении соединений необходимо поддержание температуры на уровне, превышающем  $0,3T_{пл}$  этих соединений, зачастую выше 900...1100 К. По этой причине метод CVD не всегда пригоден для непосредственной обработки многих конструкционных машиностроительных материалов, а высокие температуры осаждения ограничивают возможности регулировки размеров зерен.

Физические методы осаждения (PVD) принято разделять на термические и ионно-плазменные. Термические методы основаны на конденсации молекулярных и атомарных пучков материала, получаемых в результате резистивного или электронно-лучевого нагрева. В силу тепловой природы процесса испарения энергия конденсирующихся частиц не превышает 0,3 эВ, а степень ионизации продукта испарения практически равна нулю. Возможности метода ограничены низкими и нерегулярными энергиями конденсирующихся частиц. Размер кристаллитов в пленке можно регулировать изменением скорости конденсации и температуры подложки. Этими методами можно получать наноструктурированные пленки металлов, полупроводников и других соединений. Особо следует выделить гранулированные пленки систем  $Ag-Co$ ,  $Co-Al-O$ , обладающие гигантским магнетосопротивлением. Однако пленки, осажденные при температуре ниже 0,3...0,5 температуры плавления покрытия, зачастую имеют низкую прочность сцепления с основой и невысокую стабильность структуры и свойств. Термические методы осаждения практически непригодны для изготовления покрытий карбидов, нитридов и других соединений, обеспечивающих высокую прочность, коррозионную и термическую стойкость.

Наиболее широкие перспективы для получения наноструктурных покрытий на конструкционных материалах открываются с применением вакуумных ионно-плазменных технологий: магнетронного распыления, ионного и вакуумно-дугового осаждения. Это связано с тем, что кроме термического являются дополнительные факторы (высокие степень

ионизации, плотность потока и энергия частиц), оказывающие существенное влияние на кинетику образования покрытий и позволяющие получать высококачественные покрытия из различных соединений при существенно более низких температурах. Введение в разрядную плазму реакционно-способных газов (главным образом азота, кислорода или углеводородов) давно используется для получения пленок тугоплавких соединений, которые практически невозможно получить другими методами.

Исследования различных пленок, полученных ионно-плазменными методами, показывают, что, как правило, они имеют более мелкодисперсную структуру, чем аналогичные термовакуумные конденсаты. Увеличение энергии осаждаемых частиц способствует формированию плотных слоев с гладкой поверхностью. Резкой границы между покрытием и подложкой не наблюдается. Выявляется переходная псевдодиффузионная зона, обусловленная "перемешиванием" осаждаемых частиц и материала подложки под действием бомбардировки подложки ускоренными частицами, которая обеспечивает хорошую адгезию. Для многих пленок, осаждаемых ионно-плазменными методами при невысоких температурах подложки, размер кристаллитов составляет менее 10...20 нм, а морфология структурных особенностей чаще всего характеризуется как столбчатая. Таким образом, размер кристаллитов в ионно-плазменных конденсатах можно регулировать не только изменением скорости конденсации и температуры подложки, но и изменяя энергию частиц, участвующих в формировании пленок.

При магнетронном распылении энергия осаждаемых частиц регулируется давлением рабочего газа в вакуумной камере и расстоянием мишень-подложка. Дополнительную энергетическую стимуляцию процесса осаждения можно обеспечить бомбардировкой растущей поверхности ионами рабочего газа путем подачи отрицательного потенциала смещения на подложку.

При ионном и вакуумно-дуговом осаждении изменять условия конденсации в процессе напыления удастся за счет изменения величины ускоряющего потенциала, подаваемого на подложку, и позволяющего в широких пределах регулировать энергию осаждающихся ионов. Отличительной особенностью технологических вакуумных дуговых источников является возможность достаточно гибкой регулировки плотности плазменного потока в процессе формирования покрытия. Серьезным недостатком дуговых источников является наличие в плазменном потоке капельной составляющей, приводящей к снижению качества формируемого покрытия. Эта проблема решается путем использования разнообразных устройств для сепарации плазмы. В настоящее время развитие плазменных технологий позволило с высокой степенью точности управлять давлением и составом реакционного газа, степенью фокусировки плазменного потока и его сепарированием от капельной фракции, что вселяет оптимизм в перспективу получения различных наноструктурных покрытий вакуумно-дуговым методом.

Характерной особенностью структуры ионно-плазменных конденсатов, осажденных из потоков энергетичных частиц является присутствие преимущественной ориентации кристаллитов (текстуры аксиального типа) и сжимающих остаточных напряжений, которые растут с ростом толщины пленок. Увеличение толщины наносимого покрытия зачастую изменяет его свойства из-за значительных внутренних напряжений. Так, с одной стороны, высокие сжимающие напряжения обеспечивают увеличение твердости пленки, а с другой стороны, могут привести к ее разрушению и отслаиванию от подложки [11, 15].

В ряде случаев создание многослойных покрытий позволяет решить проблему остаточных напряжений. Кроме того, такой подход позволяет создавать композиции, выгодно сочетающие достоинства отдельных слоев [14-19]. Подбор материалов слоев является первым и наиболее важным этапом при создании композиций. Например, многослойные покрытия  $C_xN/TiN$  позволяют сочетать высокую твердость, износостойкость и хорошие трибологические свойства. При этом в результате увеличения площади межфазных границ существенно возрастает микротвердость полученных покрытий по сравнению с однослойными. У многослойных покрытий с соотношением толщины слоев нитрида титана и хрома 1:5 микротвердость достигает 27...29 ГПа, когда величина периода композиции приближается к 150 нм [18].

Использование разных по структуре слоев позволяет не только увеличить твердость покрытий, но и обеспечить их более высокую вязкость, т.е. способность материалов поглощать энергию в процессе деформации без разрушения [14].

Ионная бомбардировка открывает большие возможности для регулирования структуры и свойств конденсатов и часто используется для создания различных комбинированных способов осаждения. В первую очередь бомбардировку энергетичными ионами используют для очистки и активации поверхности, на которую осаждается покрытие. Кроме того, осажденные в условиях ионной бомбардировки термические или газофазные покрытия, зачастую имеют улучшенные характеристики. Так композиты системы Ti-Si-N получают газофазным методом, путем осаждения  $Si_3N_4$  в условиях бомбардировки ионами титана (метод PCVD) [20, 21]. Оригинальная комбинация CVD и PVD технологий опробована в работе [22]. Получение покрытий Ti-Si-N, Zr-Si-N, Ti-Al-Si-N осуществляется методом вакуумно-дугового осаждения (с использованием металлических катодов из Ti, Zr, сплавов Ti-Al) в смеси азота и тетраметилсилана ( $Si(CH_3)_4$ ) как поставщика кремния.

В настоящее время для получения наноструктурных покрытий наиболее широко используют PCVD, магнетронный и вакуумно-дуговой методы осаждения. Предложен также комбинированный ABS™ метод, в котором очистка подложки осуществляется вакуумно-дуговым методом, а осаждение покрытий – магнетронным [23].

Получение наноконкомпозитов ионно-плазменными технологиями требует осаждения на подложку

многокомпонентных потоков. В большинстве случаев синтез покрытий сложного элементного состава реализуется путем послойного или одновременного осаждения на подложку в атмосфере реакционных газов потоков от двух источников: ионных [24, 25], магнетронных [26-28], вакуумно-дуговых [29-32] и их комбинации [33-37]. Такие способы осаждения требуют сложного и нестандартного оборудования. В этой связи особый интерес представляют исследования, в которых наноконпозиты пытаются получать на традиционных установках с одним катодом, содержащим необходимые компоненты в нужном соотношении. Это могут быть составные катоды, катоды из сплавов или композиционные катоды, полученные порошковыми технологиями [38-42].

## 2.2. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР В ПЛЕНКАХ И ИХ СТАБИЛЬНОСТЬ

При осаждении наноструктурированных ионно-плазменных покрытий необходимо ограничивать размер зерен растущих кристаллитов. Это ограничение достигается следующими приемами:

- осаждение многослойных пленок со слоями нанометровой толщины;
- осаждение однослойных пленок в условиях бомбардировки ионами с повышенной энергией (сотни электронвольт);
- введение легирующих добавок, ограничивающих рост размеров зерен;
- формирование многофазных наноконпозиционных пленок.

Достоинства многослойных пленок обсуждались в разд. 2.1. Здесь следует особо отметить, что уменьшение толщины слоев до наноразмеров, приводящее к улучшению механических свойств покрытий, сильно влияет на термическую и временную стабильность композиций. В наноструктурированных многослойных пленках TiN-ZrN релаксационные процессы протекали даже при комнатной температуре, что проявлялось в значительном снижении твердости после длительного хранения [5]. Низкая термическая стабильность, склонность к окислению многослойных покрытий  $TiN-CN_x$ ,  $ZrN-CN_x$  ограничивает возможности их применения [13]. При уменьшении толщины слоев в композиции могут формироваться фазы и ориентации, не характерные для более толстых слоев. В магнетронных многослойных пленках TiN-AlN при уменьшении периода ниже 20 нм происходит смена гексагональной модификации нитрида алюминия на кубическую [16], а в многослойных вакуумно-дуговых конденсатах TiAlN/CrN преимущественная ориентация кристаллитов CrN и TiAlN (111) отличается от ориентации в более толстых слоях (200) [17].

Низкой стабильностью обладают и однослойные наноструктурированные конденсаты, полученные в условиях ионной бомбардировки. Их нестабильность обусловлена тем, что ионная бомбардировка вызывает комплекс синергетических эффектов. Это не только измельчение зерна, но и увеличение плот-

ности дефектов (пар Френкеля, дислокаций и т.д.), формирование сжимающих напряжений [13].

Широкие возможности по получению наноструктур дает осаждение многокомпонентных пленок [11-14]. Один из приемов – введение в основной материал покрытия легирующих добавок, причем компоненты не должны образовывать твердый раствор. При определенных условиях происходит сегрегация нерастворимой добавки, вынос ее на поверхность зарождающихся кристаллитов, что приводит к ограничению их размеров на наноуровне. Например, добавка металлических примесей (Cu, Ni, Y) в пленки нитридов (TiN, ZrN, CrN) приводит к уменьшению размеров зерен до 10 нм, однако такие структуры также могут обладать низкой стабильностью. Второй прием, который используется – создание многокомпонентных, многофазных наноконпозиционных материалов, состоящих из аморфной неметаллической матрицы и нанокристаллических выделений металлов, их нитридов (карбидов, боридов).

Наиболее изученными являются системы на основе: металл-углерод (Cu/a-C, Ni/a-C, Ag/a-C, nc-TiC/a-C, nc-WC/a-C); металл-кремний-азот (nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, nc-WN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, nc-VN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>); металл-азот-бор (nc-TiN/a-BN); алюминий-титан-кремний-азот (nc-(Al<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)N/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). При определенных условиях осаждения такие наноконпозиционные материалы обладают хорошей термической и временной стабильностью структуры и свойств. Например, наноконпозиты nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> сохраняют свою высокую твердость 45 ГПа вплоть до 1100 °С, в отличие от наноструктурированных нитридов, легированных металлом (рис. 3).

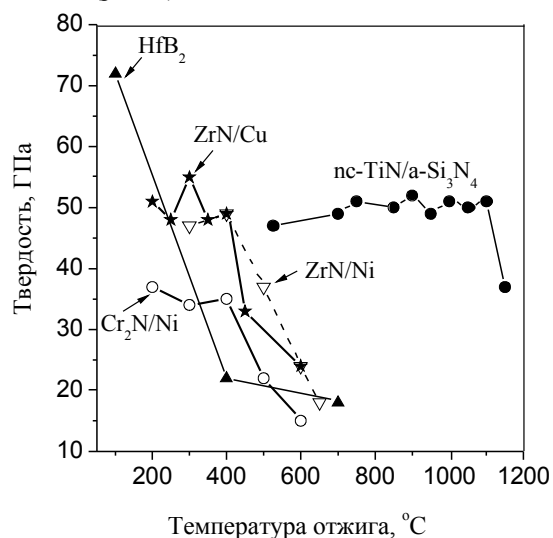


Рис. 3. Изменение твердости некоторых наноструктурированных материалов в результате отжига [13]

Таким образом, в настоящее время именно наноконпозиты являются наиболее перспективным материалом для создания стабильных наноструктур. Анализ литературных данных свидетельствует, что качественные наноструктурные покрытия можно получать, оптимизируя состав покрытия (подбирая материал и процентную часть легирующей

добавки), регулируя энергию осаждаемых ионов, оптимизируя температуру подложки в процессе осаждения, состав и давление рабочего газа в ходе процесса. Одна из ключевых проблем, которые следует решить при создании наноконпозиционных ионно-плазменных покрытий, - генерация многокомпонентных потоков, осаждаемых на подложку.

### 2.3. МЕТОДЫ ГЕНЕРАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ПЛАЗМЫ

При вакуумно-дуговом и магнетронном синтезе ионно-плазменных покрытий сложного элементного состава плазма, как правило, генерируется распылением нескольких катодов, каждый из которых имеет свой химический состав [26-37]. Необходимый элементный состав потока достигается сложным и трудоемким подбором технологических режимов распыления каждого из катодов, состава и давления реакционного газа. При этом не всегда удается обеспечить равномерное перемешивание потоков, генерируемых разными катодами. В работе [30] приведены результаты по синтезу покрытий Ti-Al-N с использованием системы формирования радиальных потоков (СФРП) фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы на базе двух встречных аксиальных потоков. Осаждение покрытий нитридов производилось с использованием катодов из титана и алюминия в атмосфере азота или смеси азота с аргоном. Показано, что получаемые наноструктурные покрытия неоднородны по составу и толщине.

Один из приемов, который позволяет добиться более равномерного распределения химических элементов и толщины конденсатов по поверхности обрабатываемых деталей, это послойное осаждение потоков, генерируемых двумя катодами. Для этого источники располагают на боковой поверхности камеры, а в процессе осаждения осуществляется быстрое и равномерное вращение детали перед ними [24, 27, 28, 33]. Для перемешивания слоев и формирования наноструктуры осаждение, как правило, сопровождается ионной бомбардировкой поверхности, путем подачи потенциала смещения на подложку 50...200 В.

При осаждении покрытий системы Ti-Si-N хорошие результаты получают и без вращения подложки, при использовании одновременного вакуумно-дугового осаждения нитрида титана и магнетронного распыления кремния [35].

Другой подход к генерации многокомпонентной плазмы реализуется путем замены нескольких катодов одним, содержащим необходимые компоненты в нужном соотношении [38-42]. Такая замена позволяет существенно упростить конструкцию оборудования для нанесения покрытий, повысить надежность его работы и однородность генерируемой плазмы. Однако технологии традиционной металлургии, включающие литье, ковку и обработку резанием, не пригодны для подавляющего большинства составов, представляющих интерес для использования в качестве распыляемых катодов. Например, сложные нитриды систем Ti-Al-N, Ti-Si-N, Ti-Al-Si-N, Ti-Cu-N имеют высокие показатели твердости и

жаростойкости, однако сильная ликвация при выплавке и высокая хрупкость соответствующих сплавов практически исключает возможность получения материала с однородной структурой и пластичностью, достаточной для его механической обработки. Авторам работы [42] методом вакуумно-дугового переплава удалось изготовить катоды из сплавов на основе титана VT1-0 с добавками Si. Особенностью строения композитов Ti-Si-N, полученных с использованием этих катодов вакуумно-дуговым методом, является слоистый характер структуры.

В настоящее время, как правило, используют сложные катоды двух типов. Во-первых, применяют мозаичные катоды, где в основной материал катода помещаются вставки другого элемента. Второй тип - композиционные катоды, полученные порошковыми технологиями. Катод формируется из смеси порошков заданного состава путем холодного прессования и спекания, изостатического горячего прессования (HIP) или самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (SHS) [38].

В работе [39] проведено сравнение структуры и свойств покрытий Ti-Cu-N, осажденных с использованием различных типов катодов из меди и титана. Установлено, что наилучшие результаты дает использование двух отдельных катодов Ti и Cu или композиционного катода Ti-12%Cu. В обоих случаях на подложках из сплава ВК-8 формируются покрытия, твердость которых превышает твердость покрытий TiN, изготовленных в аналогичных условиях, в 2 раза. Однако в первом случае микротвердость покрытия резко уменьшается в течение недели, в то время как покрытие, осажденное из композиционного катода, не меняет своей твердости даже после года выдержки при комнатной температуре на воздухе.

Особо следует выделить группу современных промышленных вакуумно-дуговых установок, конструкция которых базируется на использовании вращающихся катодов (LARC®-технология) [40]. В отличие от традиционных планарных катодов, вращающиеся катоды имеют цилиндрическую форму. Присутствие сильного аксиально-симметричного магнитного поля обеспечивает быстрое перемещение катодного пятна по поверхности электрода (с частотой около 1 кГц), что позволяет достичь равномерной эрозии катодов, минимизировать присутствие капельной составляющей в пленках, а также обеспечить равномерное осаждение покрытия на подложке. Подобно планарным электродам цилиндрические катоды изготавливаются двух типов: простые и сложные. Сложный цилиндрический катод, используемый для осаждения сверхтвердых покрытий nc-(Al<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)N/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, состоит из двух независимых сегментов из чистого титана (Ti) и сплава алюминия с кремнием эвтектического состава (Al-11,8%Si). Быстрое перемещение катодного пятна автоматически обеспечивает хорошее перемешивание элементов в плазме.

Разработаны две принципиальные конструкции установок по нанесению покрытий: с центральным и асимметричным расположением катодов. В первом

случае два (или более) вращающихся катода располагаются в центре вакуумной камеры, а обрабатываемые детали устанавливаются вокруг них. Во втором - катоды расположены на одной из сторон боковой поверхности камеры, а подача обрабатываемых деталей осуществляется при помощи вращающегося стола.

### 3. СВЕРХТВЕРДЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Современные технологии позволяют создавать сверхтвердые покрытия. К сверхтвердым материалам принято относить материалы с твердостью по Викерсу  $\geq 40$  ГПа, т.е. твердостью приближающейся к твердости алмаза ( $\sim 100$  ГПа). Следует выделить три отдельные группы таких материалов [13]:

- непосредственно сверхтвердые материалы, такие как алмаз, алмазоподобный углерод (DLC), кубический нитрид бора (с-BN);
- тонкие покрытия, твердость которых повышается благодаря комплексу синергетических эффектов, связанных с ионной бомбардировкой в процессе осаждения PCVD и PVD;
- наноструктурные сверхтвердые покрытия, такие как гетероструктуры и нанокомпозиты.

На рис. 4 показана твердость некоторых вышеперечисленных материалов с указанием года их синтеза. Зачастую ключевой проблемой использования таких материалов является их нестабильность, т.е. склонность к деградации свойств при повышенной температуре или с течением времени.

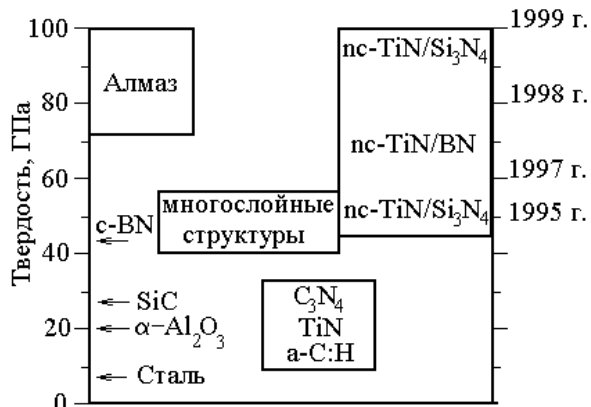


Рис. 4. Твердость некоторых материалов, гетероструктур и нанокристаллических композитов [11]

В последние годы рекордные значения твердости и стабильности были получены у нанокомпозитов, состоящих из наноразмерных кристалликов твердого металлического нитрида (карбида, бориды), “склеенных” между собой тонкими слоями неметаллических ковалентных нитридов, таких как  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN,  $\text{CN}_x$ . Такие покрытия при правильно выбранных параметрах осаждения обладают уникальным сочетанием механических свойств: высокими твердостью (40...100 ГПа), упругостью и прочностью. Большая часть этих объектов изготавливается методом PCVD. Значительно меньше информации о качественных нанокомпозитах, изготовленных мето-

дом PVD. Наблюдаемая высокая твердость качественно объясняется тем, что из-за малых размеров нанозерен зарождение и скольжение дислокаций подавляется, в то время как высокая когезивная прочность тонкой межзеренной фазы блокирует зернограничное скольжение [43].

В литературе имеются сообщения о сверхтвердых структурах системы Ti-B-N, где высокая твердость обеспечивается формированием двух фаз — TiN и  $\text{TiB}_2$  или TiN и BN. Пленки  $\text{TiB}_{0,6}\text{N}_{0,4}$ , полученные магнетронным распылением в присутствии ионной бомбардировки при давлении азота 0,1 Па, температуре подложки 800 °C и потенциале смещения на подложке -30 В, имеют максимальную твердость 40 ГПа [13].

Введение в вакуумно-дуговое покрытие (Ti,Al)N примеси углерода при замене реакционного газа с  $\text{N}_2$  на смесь  $\text{N}_2+\text{CH}_4$  приводит к увеличению микротвердости. В покрытиях состава  $\text{TiAlC}_{0,48}\text{N}_{0,52}$  твердость достигает 41 ГПа, а стойкость к окислению, характерная для (Ti,Al)N, сохраняется [41].

Достаточно хорошо изучена система суперстехиометрического состава  $\text{TiC}_{1+x}$  или  $\text{TiC}_x/\text{a-C}$ . Максимальная твердость в ней достигается, когда избыток содержания углерода в ней оставляет  $\sim 20\%$  [13].

В настоящее время наиболее интенсивно изучается система Ti-Si-N. Установлено, что независимо от способа получения (PCVD или PVD) высокие механические свойства имеют нанокомпозиты nc-TiN/a- $\text{Si}_3\text{N}_4$ , в которых кристаллиты TiN размером 3...4 нм окружены тонкими монослоями аморфного  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Такая структура может быть получена, когда концентрация кремния в покрытии составляет 6...10 ат.%. Рекордные значения твердости (до 100 ГПа) зафиксированы в композитах nc-TiN/a- $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{nc-TiSi}_2$ . К сожалению, такие композиты очень нестабильны, по-видимому, вследствие деградации фазы  $\text{TiSi}_2$  [13, 14].

Согласно концепции, предложенной С. Вепреком с соавторами [11-13, 20, 43], формирование таких аморфно-кристаллических композиций протекает по диффузионно-контролируемому механизму, подобному спиновому распаду, когда при определенных условиях термодинамически выгодно расслоение пересыщенного твердого раствора на стабильные фазы (в данном случае стехиометрические фазы TiN и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Такой распад не связан с преодолением энергетического барьера для создания зародыша, характеризуется возникновением флуктуационных волн концентрации и определяется диффузионными процессами. Для псевдобинарной системы TiN- $\text{Si}_3\text{N}_4$  в определенной области составов и температур минимуму свободной энергии соответствует структура, в которой аморфная фаза  $\text{Si}_3\text{N}_4$  образует непрерывную сетку с характерным пространственным промежутком, содержащим кристаллит TiN. Размер кристаллита задается балансом между уменьшением свободной энергии смеси при фазовом расслоении и энергией деформации межфазной границы. По-видимому, более корректное название этого фазового превращения — термодинамически-управляемая модуляция состава [13, 43]. Полученный композит

остаётся стабильным к росту зерна даже при высоких температурах, сохраняя механические свойства, которые обусловлены наноструктурой.

Важным фактором, который обеспечивает необходимую степень пересыщения исходного твердого раствора, является достаточно высокая скорость осаждения, а значит, высокая плотность потока осаждаемых частиц на подложке, которая может быть реализована с использованием ионно-плазменных технологий. Как правило, формирование стабильных композитов происходит при условии, что плотность ионного тока на подложке составляет 1,5... 2,5 мА/см<sup>2</sup> [21]. Для протекания распада в рассматриваемых системах необходимо обеспечить еще два условия: высокую активность азота, достаточную для формирования фаз стехиометрического состава, и высокую подвижность атомов, формирующих покрытия, достаточную для протекания диффузионных процессов. Первое условие реализуется при парциальном давлении азота в вакуумной камере  $P > 10^{-2}$  Па. Второе может быть обеспечено при температуре подложки 300...600 °С в присутствии ионной бомбардировки [11-13].

При PCVD осаждении такие условия получают, например, когда CVD-осаждение Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> происходит в условиях бомбардировки ионами титана при потенциале смещения на подложке ~200 В и температуре подложки 500...600 °С [13]. При магнетронном распылении хорошие результаты получены при формировании пленок в смеси Ar и N<sub>2</sub> (в равных долях) при суммарном давлении 0,2 Па и отрицательном потенциале смещения на подложке 25 В. При определенном содержании кремния твердость таких покрытий составляет 45 ГПа, причем максимум твердости коррелирует с максимумом сжимающих остаточных напряжений (рис. 5).

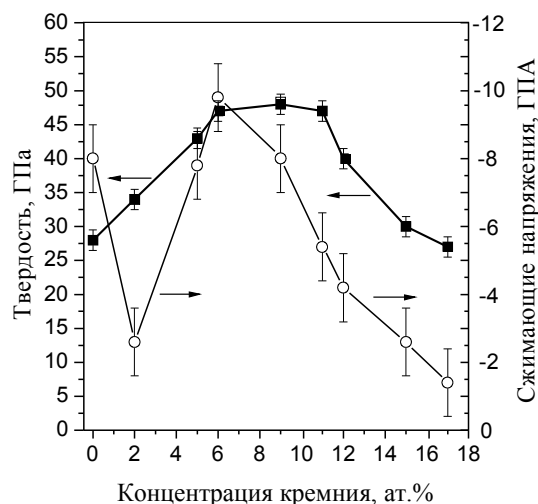


Рис. 5. Твердость и уровень сжимающих напряжений в покрытиях Ti-Si-N, полученных магнетронным распылением, в зависимости от содержания кремния [20]

Магнетронные покрытия обладают высокой термической стабильностью вплоть до 1200 °С, если толщина прослойки аморфного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> составляет 1-2

монослоя, а размер кристаллитов TiN ниже 4 нм (рис. 6) [20].

Подобные результаты получены в пленках nc-(Al<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)N/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, осажденных вакуумно-дуговым способом с использованием LARC®-технологии. Из графиков на рис. 7 видно, что при оптимальном размере зерен нитрида, который достигается при низкой температуре подложки и энергичной ионной бомбардировке, даже наблюдается повышение твердости композита при отжиге [13]. В меньшей степени этот эффект проявляется в пленках, полученных при высокой температуре подложки и низком потенциале смещения на подложке.

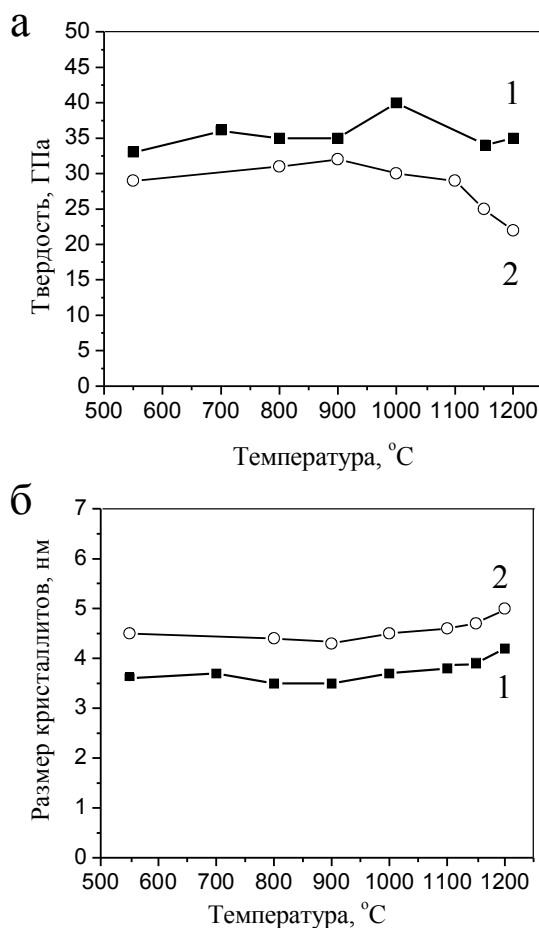


Рис. 6. Изменение твердости (а) и размера зерен нитрида (б) в магнетронных нанокompозитах nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в результате отжига (30 мин в среде азота): 1 – толщина прослойки нитрида кремния 1,4 монослоя; 2 – толщина прослойки нитрида кремния 0,8 монослоя [20]

Авторы работы [32] установили, что твердость 48 ГПа достигается в покрытиях Ti-Al-Si-N, осажденных при температуре 300 °С.

Получение стабильных сверхтвердых структур требует тщательного выбора параметров ионно-плазменного осаждения. Авторам [29, 37] не удалось в пленках систем Ti<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N (0 ≤ x ≤ 0,14) и Ti-Si-Ni-N добиться распада твердого раствора для формирования нанокompозита с заданной структурой. Для протекания распада необходимо обеспечить равномерность состава исходного покрытия и по-



давление механизмов формирования высоких остаточных напряжений и текстуры, обусловленных высокой энергией частиц. В ряде случаев эти проблемы позволяют решить вращение подложки [21].

По-видимому, для получения стабильных композитов различных систем вакуумно-дуговым способом оптимальными параметрами являются: потенциал смещения на подложке в диапазоне 100...150 В и температура подложки 300...500 °С. При этом максимальные значения твердости в многокомпонентных покрытиях, как правило, достигаются в диапазонах токов и давлений, совпадающих со значениями, которые обеспечивают максимальную твердость и стабильность соответствующих нитридов. Следует отметить важную роль примесей в пленках. Высокая твердость достигается в композитах, где концентрация примеси кислорода не превышает 0,1%.

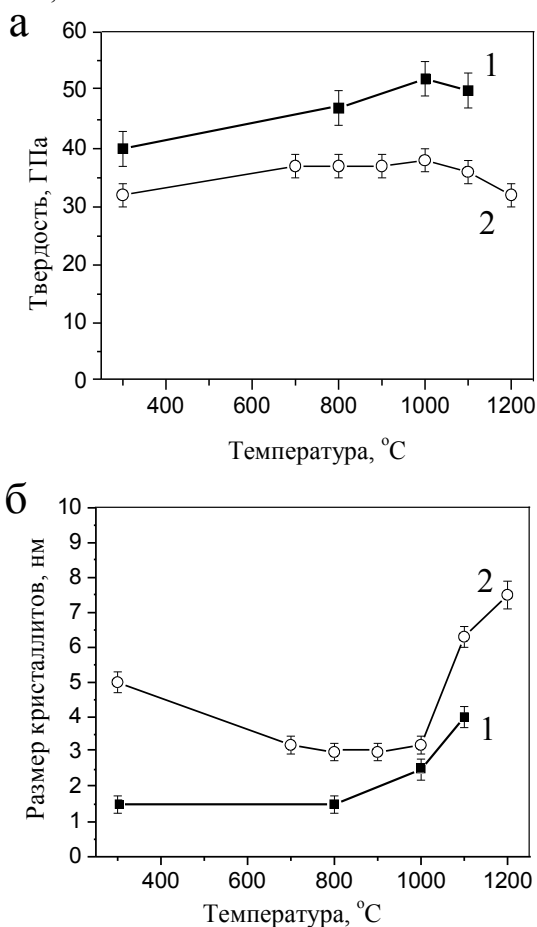


Рис. 7. Изменение твердости (а) и размера зерен нитрида (б) в вакуумно-дуговых нанокompозитах  $nc-(Al_{1-x}Ti_x)N/a-Si_3N_4$  в результате отжига: 1 – низкая температура подложки и высокий потенциал смещения; 2 – высокая температура подложки и низкий потенциал смещения [13]

#### 4. ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ С ЭФФЕКТОМ «ХАМЕЛЕОН»

Дальнейшее развитие представлений о способах конструирования и применении нанокompозиционных покрытий базируется на идее самоадаптации

материалов к изменяющимся внешним условиям. Поведение сверхтвердых аморфно-кристаллических композитов можно рассматривать как пример такой самоадаптации, который наблюдается при увеличении степени нагружения. Этот эффект подобен поведению хамелеона, который в целях самосохранения способен изменять свою окраску в соответствии с окружающей средой. В свою очередь композиционные покрытия, являясь жесткими и неупругими в контактных нагрузках ниже предела упругости, становятся пластичными, когда нагрузки превосходят этот предел. Такое поведение обеспечивает самосохранение материала, исключает хрупкий излом при высоких уровнях нагрузки и создает возможность выдерживать высокие контактные нагрузки путем распределения нагружения на большие области.

Подобный подход позволил выдвинуть концепцию создания трибологических износостойких покрытий с эффектом «хамелеон», которые благодаря особенностям наноструктуры способны обеспечивать структурную и химическую адаптацию поверхности к изменяющимся условиям эксплуатации [44, 45]. Примером таких материалов служат наноструктурные покрытия  $nc-WC/DLC/nc-WS_2$ , которые имеют низкий коэффициент трения как в сухой и влажной атмосфере, так и в вакууме. Уникальные свойства таких композитов, их низкий износ в парах трения крайне востребованы, в первую очередь, в аэрокосмической промышленности. Структуру и механизм самоадаптации покрытий  $nc-WC/DLC/nc-WS_2$  при циклических нагружениях иллюстрирует рис. 8.

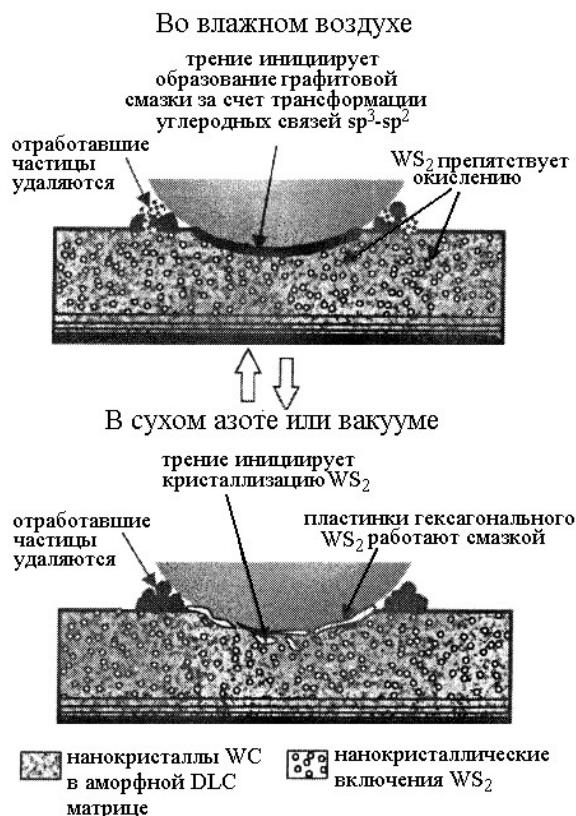


Рис. 8. Схематичное изображение механизма самоадаптации нанокompозиционных трибологических покрытий  $nc-WC/DLC/nc-WS_2$  к изменению

условий, в которых происходит трение [44]

Основой покрытия nc-WC/DLC/nc-WS<sub>2</sub> является аморфная матрица DLC, упрочненная наночастицами карбида nc-WC. Такая система обеспечивает достаточно высокую твердость (~30 ГПа) и низкий коэффициент трения во влажном воздухе (около 0,1) за счет образования графитовой смазки. Наблюдаемый фазовый переход алмазоподобной матрицы в графитоподобный углерод происходит за счет трансформации связей sp<sup>3</sup> → sp<sup>2</sup> под действием высокой температуры в точках контакта при трении. Однако в сухом воздухе или вакууме такой механизм не обеспечивает низкого трения. В этих условиях хорошие трибологические свойства получают за счет нанокристаллических включений nc-WS<sub>2</sub>. Под действием нагрузки происходит поверхностная самоадаптация покрытия: отработавшие частицы графита автоматически удаляются механическим путем, а смазка из рекристаллизованного гексагонального WS<sub>2</sub> обеспечивает значения коэффициента трения 0,03 в вакууме и 0,007 в сухом азоте. При повторной смене условий эксплуатации в действие вновь вступает графитовая смазка. Как показали испытания, такая система с эффектом «хамелеон» обладает высокими эксплуатационными свойствами и способна выдержать до миллиона циклов скольжения в вакууме и воздухе при нагрузке 500...1000 МПа [44].

Последние достижения в создании трибологических покрытий с эффектом «хамелеон» связаны с нанокompозитами, в состав которых входит аморфная смесь золота и стабилизированного иттрием циркония (YSZ), упрочненная нанокристаллическими включениями YSZ. Композит YSZ/Au/MoS<sub>2</sub>/DLC обеспечивает хорошее скольжение: во влажном воздухе за счет перехода DLC → графит; в вакууме и сухом азоте благодаря смазке из гексагонального MoS<sub>2</sub>; при высокой температуре (~500 °C) при скольжении в воздухе за счет кристаллизовавшегося в месте контакта Au [45]. Уникальная адаптация разрабатываемых композитов с эффектом «хамелеон» свидетельствует об универсальности предложенного подхода и широких перспективах, которые открываются при создании покрытий с новыми функциональными возможностями.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наноструктурированные тонкие пленки представляют собой новый класс материалов, обладающих уникальными свойствами. Важным направлением их промышленного применения является создание сверхтвердых покрытий. Наиболее перспективными сверхтвердыми покрытиями являются аморфно-кристаллические нанокompозиты, обладающие высокой термической стабильностью.

Одним из эффективных способов получения аморфно-кристаллических композитов является метод вакуумно-дугового осаждения. Оборудование для получения высококачественных вакуумно-дуговых наноструктурированных покрытий с высокой термической стабильностью должно обеспечивать:

- возможность одновременного распыления нескольких катодов разного состава;
- равномерную эрозию катодов;
- равномерное перемешивание плазменных потоков от разных источников;
- получение высокой плотности плазмы на подложке;
- сепарацию капельной составляющей в плазменных потоках;
- регулировку температуры подложки;
- возможность вращения подложки.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А.И. Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. М.: «ФИЗМАТЛИТ», 2005, 416 с.
2. H. Gleiter. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // *Acta mater.* 2000, v. 48, p. 1–29.
3. В.В. Скороход, А.В. Рагуля. Наноструктурная керамика и нанокompозиты: достижения и перспективы // *Прогресивні матеріали і технології: У 2-х т.* Київ: «Академперіодика», 2003, т. 2, с. 7–34.
4. С.В. Шевченко, Н.Н. Стеценко. Наноструктурные состояния в металлах, сплавах и интерметаллических соединениях: методы получения, структура, свойства // *Успехи физики металлов*. 2004, т. 5, с. 219–255.
5. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. Ч. 1. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления // *Физика металлов и металловедение*. 1999, т. 88, №1, с. 50–73.
6. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. Ч. 2. Механические и физические свойства // *Физика металлов и металловедение*. 2000, т. 89, №1, с. 91–112.
7. С.А. Фирстов. Особенности деформации и разрушения микро- и нанокристаллических материалов // *Прогресивні матеріали і технології: У 2-х т.* Київ: «Академперіодика», 2003, т. 2, с. 610–629.
8. Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок*. М.: «Наука», 1972, 320 с.
9. Р.А. Андриевский. Синтез и свойства пленок фаз внедрения // *Успехи химии*. 1997, т. 66, с. 57–77.
10. В.А. Барвинок. *Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий*. М.: «Машиностроение», 1990, 384 с.
11. S. Veprék. The search for novel, superhard materials // *J. Vac. Sci. Technol.* 1999, v. A17(5), p. 2401–2420.

12. S. Veprek, S. Reiprich. A concept for design novel superhard coatings // *Thin Solid Films*. 1995, v. 268, p. 64–71.
13. S. Veprek, M. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites // *Thin Solid Films*. 2005, v. 476, p. 1–29.
14. S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du. Toughening of hard nanostructural thin films: a critical review // *Surf. and Coat. Technol.* 2005, v. 198, p. 2–8.
15. И.В. Буров, А.А. Лисенков. Современное состояние и перспективы развития технологии вакуумного дугового нанесения износостойких покрытий // *Вакуумная техника и технология*. 2002, т. 12, №1, с. 55–60.
16. Q. Yang, L.R. Zhao. Microstructure, mechanical and tribological properties of novel multi-component nanolayered nitride coatings // *Surf. and Coat. Technol.* 2005, v. 200, p. 1709–1713.
17. Y. Chang, D. Wang, C. Hung. Structural and mechanical properties of nanolayered TiAlN/CrN coating synthesised by a cathodic arc deposition process // *Surf. and Coat. Technol.* 2005, v. 200, p. 1702–1718.
18. А.А. Андреев, В.В. Кунченко, В.М. Шулаев, К.М. Китаевский. Нанесение вакуумно-дуговых покрытий на подложки из чугуна и стали с последующей термообработкой // *Сб. докл. III Международной конференции ОТТОМ-3 (Харьков)*. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2002, Ч. 2, с. 86–88.
19. C. Mendibide, P. Steyer, C. Esnouf, P. Goudeau et al. X-ray diffraction analysis of residual stress state in PVD TiN/CrN multilayer coatings deposited on tool steel // *Surf. and Coat. Technol.* 2005, v. 200, p. 165–169.
20. J. Prochazka, P. Karvankova, G. Maritza, M. Veprek-Heijman et al. Conditions required for achieving superhardness of  $\geq 45$  GPa in nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites // *Materials Science and Engineering*. 2004, v. A 384, p. 102–116.
21. D. Levchuk. Plasma assisted techniques for deposition of superhard nanocomposite coatings // *Surf. and Coat. Technol.* 2007, 201, p. 6071–6077.
22. P.J. Martin, A. Bendavid, J.M. Cairney, M. Hoffman. Nanocomposite Ti-Si-N, Zr-Si-N, Ti-Al-Si-N, Ti-Al-V-Si-N thin film coatings deposited by vacuum arc deposition // *Surf. and Coat. Technol.* 2005, v. 200, p. 2228–2235.
23. W.D. Munz, D. Schulze, F.J. Hauzer. A new method for hard coatings: ABS<sup>TM</sup> (arc bond sputtering) // *Surf. and Coat. Technol.* 1992, v. 50, p. 169–178.
24. В.С. Мухин, В.В. Будилов, С.Р. Шехтман, Р.М. Киреев. Наноструктурированные защитные покрытия и технология их получения // *Сб. докладов VII Международной конференции «Вакуумные нанотехнологии и оборудование»*. Харьков: ННЦ ХФТИ, ИПП «Контраст», 2006, с. 205–209.
25. H. Watanabe, Y. Sato, C. Nie, A. Ando et. al. The mechanical properties and microstructure of Ti-Si-N nanocomposite films by ion plating // *Surf. and Coat. Technol.* 2003, v. 169-170, p. 452–455.
26. S. Carvalho, E. Ribeiro, L. Rebouta, F. Vaz et al. Effect of morphology and structure on the elastic behavior of (Ti, Si, Al)N nanocomposites // *Surf. and Coat. Technol.* 2003, v. 174-175, p.984-991.
27. L. Rebouta, C.J. Tavares, R. Aimo, Z. Wang et al. Hard nanocomposite Ti-Si-N coatings prepared by DC reactive magnetron sputtering // *Surf. and Coat. Technol.* 2000, v. 133-134, p. 234-239.
28. E. Ribeiro, A. Malczyk, S. Carvalho, L. Rebouta et al. Effects of ion bombardment on properties of d.c. sputtered superhard (Ti, Si, Al)N nanocomposite coatings // *Surf. and Coat. Technol.* 2002, v. 151-152, p. 515–520.
29. A. Flink, T. Larsson, J. Sjolen, L. Karlsson et. al. Influence of Si on the microstructure of arc evaporated (Ti,Si)N thin films; evidence for cubic solid solutions and their thermal stability // *Surf. and Coat. Technol.* 2005, v. 200, p. 1535–1542.
30. И.И. Аксенов, Ю.А. Заднепровский, А.И. Куприн, Н.С. Ломино и др. Осаждение наноструктурных покрытий из двухкомпонентных потоков фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы // *Сб. докладов VII Международной конференции «Вакуумные нанотехнологии и оборудование»*. Харьков: ННЦ ХФТИ, ИПП «Контраст», 2006, с. 173–177.
31. V.N. Zhitomirsky et al. Superposition of two plasma beams produced in a vacuum arc deposition apparatus // *IEEE Trans. on Plasma Sci.* 1999, v. 27, №4, p. 1049–1053.
32. S.K. Kim, P.V. Vinh, J.H. Kim, T. Ngoc. Deposition of superhard TiAlSiN thin films by cathodic arc plasma deposition // *Surf. and Coat. Technol.* 2005, v. 200, p. 1391–1394.
33. S.R. Choi, I.W. Park, J.H. Park, K.H. Kim Influence of substrate bias voltage on deposition behavior and microindentation hardness of Ti-Si-N coatings by a hybrid coating system of arc ion plating and sputtering techniques // *Surf. and Coat. Technol.* 2004, 179, p. 89–94.
34. Z.G. Li, M. Mori, S. Miyake, M. Kumagai et al. Structure and properties of Ti-Si-N films prepared by ISP assisted magnetron sputtering // *Surf. and Coat. Technol.* 2005, v. 193, p. 345–349.
35. P.J. Martin, A. Bendavid. Properties of Ti<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films deposited by concurrent cathodic arc evaporation and magnetron sputtering // *Surf. and Coat. Technol.* 2003, v. 163-164, p. 245–250.
36. S. Mukherjee, F. Prokert, E. Richter, W. Moller Comparison of TiN and Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N coatings deposited on Al using plasma immersion ion implantation assisted deposition // *Surf. and Coat. Technol.* 2005, v. 200, p. 2459–2464.

37. S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, Y.T. Pei et al. Ni-toughened nc-TiN/a-SiN<sub>x</sub> nanocomposite thin films // *Surf. and Coat. Technol.* 2005, v. 200, p. 1530–1534.
38. Г.А. Прибытков, В.В. Коржова, А.В. Гурских, И.А. Андреева. Спеченные порошковые катоды для вакуумно-дугового и магнетронного синтеза наноструктурных покрытий // *Сб. докладов VII Международной конференции «Вакуумные нанотехнологии и оборудование»*. Харьков: ННЦ ХФТИ, ИПП «Контраст», 2006, с. 239–242.
39. И.М. Гончаренко, Ю.Ф. Иванов, Ф.А. Колубаева и др. Формирование нанокристаллических Ti-Cu-N-покрытий в плазме дуговых разрядов низкого давления // *Сб. докладов VII Международной конференции «Вакуумные нанотехнологии и оборудование»*. Харьков: ННЦ ХФТИ, ИПП «Контраст», 2006, с. 221–225.
40. M. Jilek, T. Cselle, P. Holubar, M. Morstein et al. Development of novel coating technology by vacuum arc with rotating cathodes for industrial production of nc-(Al<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)N/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> superhard nanocomposite coatings for dry, hard machining // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2004, v. 24, N4, p. 493–510.
41. C.S. Jang, J.H. Jeon, P.K. Song, M.C. Kang et al. Synthesis and mechanical properties of TiAlC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> coatings deposited by arc ion plating // *Surf. and Coat. Technol.* 2005, v. 200, p. 1501–1506.
42. В.В. Кунченко, Ю.В. Кунченко, Г.Н. Карتماзов, И.М. Неклюдов и др. Наноструктурные сверхтвердые nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-покрытия, полученные методом вакуумно-дугового осаждения // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2006, №4, с. 185–190.
43. S. Veprek, A.S. Argon. Towards the understanding of mechanical properties of super- and ultrahard nanocomposites // *J. Vac. Sci. Technol.* 2002, v. B20(2), p. 650–664.
44. A.A. Voevodin, J.S. Zabinski. Supertough wear-resistant coatings with ‘chameleon’ surface adaptation // *Thin Solid Films*. 2000, v. 370, p. 223–231.
45. A.A. Voevodin, T.A. Fitz, J.J. Hu, J.S. Zabinski. Nanocomposite tribological coatings with ‘chameleon’ surface adaptation // *J. Vac. Sci. Technol.* 2002, v. A20 (4), p. 1434–1444.

## СИНТЕЗ ЗМІЦНЮЮЧИХ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ

*О.М. Решетняк, В.Є. Стрельницький*

Наведено короткий огляд сучасного стану досліджень нанокристалічних матеріалів. Розглянуті найбільш перспективні технології одержання наноструктурних плівок. Відзначено, що наноструктурні плівки є новим класом матеріалів, що мають унікальні властивості. Вкрай цікавим з точки зору їх промислового використання є отримання надтвердих покриттів. Показано, що найбільш перспективними надтвердими покриттями є багатокомпонентні аморфно-кристалічні наноккомпозити, що мають високу термічну стабільність. Наведено результати досліджень трибологічних зносостійких покриттів з ефектом “хамелеон”, які завдяки особливостям наноструктури здібні забезпечувати структурну та хімічну адаптацію поверхні до умов експлуатації, що змінюються. Обговорюються особливості процесів одержання наноккомпозитної структури в газофазних та іонно-плазмових покриттях складного елементного складу.

## SYNTHESIS OF HARDENING NANOSTRUCTURAL COATINGS

*E.N. Reshetnyak, V.E. Strel'nitskij*

The brief review of a state-of-the-art of researches nanocrystalline materials is given. The most perspective technologies of synthesis of nanostructural coatings are considered. It is noted, that nanostructural films represent a new class of the materials possessing unique properties. The extremely interesting from the point of view of their industrial application is synthesis of superhard coatings. It is shown that the most perspective superhard coatings are multicomponent amorphous-crystalline nanocomposite ones characterized by high thermal stability. Results of researches of tribological wear resistant coatings with effect "chameleon" which owing to features nanostructure are capable to provide structural and chemical adaptation of a surface to changing conditions of wear are resulted. Features of processes of nanocomposite structures synthesis of CVD and ionic-plasma coatings of complex element composition are discussed.