

ХАРАКТЕРИСТИКИ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ СЛОЕВ TiN/ TiNCu

В.М. Лунёв, И.П. Непипенко, Е.Н. Решетняк, И.В. Колодий

*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ (Харьков)
Украина*

Поступила в редакцию 07.04.2011

Исследованы характеристики вакуумно-дуговых покрытий, состоящих из чередующихся слоев TiN и слоев TiN, легированных Cu при одновременной работе источника с титановым катодом в постоянном режиме, а с медным катодом в импульсном. Установлено, что с ростом концентрации Cu от 0,3 до 34 вес.% размер ОКР нитрида титана уменьшается от 22 до 11 нм, что может свидетельствовать о подавлении тенденции к столбчатому росту кристаллитов TiN. Если в покрытиях TiN присутствуют фрагменты столбчатой структуры то при концентрации Cu ~ 0.3 вес.% и выше, таковая не обнаруживается. Наибольшая микротвердость покрытий (37 ГПа) достигается при 1,2 вес.% Cu.

Ключевые слова: вакуумная дуга, покрытия, TiN, легирование, Cu, микротвердость.

Досліджено характеристики вакуумно-дугових покриттів, що складаються з шарів TiN і шарів TiN, що чергуються, легуваннях Cu при одночасній роботі джерела з титановим катодом в постійному режимі і мідним катодом в імпульсному. Встановлено, що із зростанням концентрації Cu від 0,3 до 34 ваг. % розмір ОКР нітриду титану зменшується від 22 до 11 нм, що може свідчити про придушення тенденції до стовпчатого зростання кристалітів TiN. Якщо у покриттях TiN присутні фрагменти стовпчастої структури то при концентрації Cu ~ 0.3 ваг.% і вище, така не виявляється. Найбільша микротвердість покриттів (37 Гпа) досягається при 1,2 ваг. % Cu.

Ключеві слова: вакуумна дуга, покриття, TiN, легування, Cu, микротвердість.

Properties of the vacuum-arc coatings composed of alternate layers of TiN and TiN doped by Cu were studied. Dopant Cu was added from copper cathode by means of pulse vacuum arc. It was find out while Cu concentration increased from 0,3 to 34 wt.%, size of TiN coherent dispersion area decreased from 22 to 11 nm. This can be an evidence of TiN columnar crystal growth suppression. When doped Cu percentage becomes more than 0.3 wt.% no TiN columnar structure was found. The greatest microhardness was reached (37 GPa) at 1,2 wt. % doped Cu.

Keywords: vacuum-arc, coatings, TiN, doped, Cu, microhardness.

ВВЕДЕНИЕ

Инно-плазменные технологии благодаря их широко известным достоинствам, получили широкое признание в технике формирования различного типа покрытий, как однослойных, так и состоящих из двух и более слоев различных материалов, покрытий с чередующимися слоями, легированных малыми добавками и т. д.. Такие покрытия используют в качестве износостойких в режущих инструментах, деталях машин, в защите изделий от коррозии и т.д.

Качественным прорывом в поиске новых сверхтвердых покрытий стало появление концепции наноматериалов. Наноструктурные покрытия могут быть определены как покрытия, имеющие более высокую плотность гра-

ниц зерен или межфазных границ, при этом размерность элементов структуры (средний размер зерен, толщины слоев в покрытиях с чередующимися слоями и т.д.) должна находиться в наномасштабном диапазоне (менее 100 нм) [1 – 8].

Для управления размерами и ориентацией зерен используют ионную бомбардировку в процессе осаждения покрытий [9, 10] и чередующиеся слои металлов с отличающимися упругими свойствами и близкими коэффициентами термического расширения [8, 11]. Так, при осаждении однослойного покрытия CrN вакуумно-дуговым способом размеры кристаллитов CrN снижаются от 45 до ~8 нм с увеличением потенциала подложки в пределах 0 – 150 В [10]. В случае покрытий с чередую-

щимися слоями, такими как, например, TiN/NbN получена твердость >40 ГПа [8]. В этом случае, чередующееся поля напряжений в нанокристаллах являются барьерами для движения дислокаций.

Высокими характеристиками обладают также нанокристаллические композиционные покрытия. Они представляют из себя нанокристаллы, внедренные в аморфную или нанокристаллическую матрицу, которые выглядят, как границы зерен [12]. Различают два типа наноконпозиционных покрытий. Первый тип наноконпозиций – нк-MeN/твёрдая фаза (например, α -TiB₂, α -Si₃N₄) – и второй тип – нк-MeN/мягкая фаза (например, Cu, Ag, Ni, Co), где нк- и α - соответственно нанокристаллическая и аморфная фазы; Me-металлы Ti, W, Zr, Cr, Al, Mo и др., образующие твёрдые нитриды. Для получения таких покрытий использовался вакуумно-дуговой метод [13], магнетронный [14, 15, 16, 17], вакуумно-дуговое испарение Ti и магнетронное Cu [18], распыление мишеней из Ti и Cu в ионном источнике типа Кауфмана. В случае композитов первого типа (например TiN/BN) получены оптимальные значения твердости до ~70 ГПа [19], для второго (TiN/Cu) ~22 [20], ~47 [18], до (55-55) ГПа. В покрытиях TiN/Cu максимальные значения твердости наблюдались при концентрации Cu ~ 1.5%, при этом размер зерен TiN составляет от ~ 22 до (5 – 10) нм [18]. В наноконпозиционных покрытиях твердость обуславливается наноразмерностью зерен нитридной фазы и высокими внутренними напряжениями. При увеличении температуры в процессе осаждения, так же как и при отжиге, твердость покрытий с твердой фазой (например α -Si₃N₄) сохраняется вплоть до 1150 °С, в то время как по мере увеличения температуры твердость покрытий с металлической фазой снижается. Так для покрытий ZrN/Cu при 600 °С она становится менее 15 ГПа [8]. Аналогичным образом ведут себя и другие наноструктурные покрытия типа CrN/Ni, ZrN/Ni и др [8]. Однако, не смотря на низкую термостойкость такие покрытия могут быть использованы в качестве антифрикционных в узлах трения.

Необходимость повышения конкурентной способности данного метода оставляет ши-

рокое поле для поисков технологических решений по усовершенствованию как самого метода так и оптимизации процессов формирования покрытий. В связи с этим, представлялось целесообразным провести исследования характеристик покрытий, состоящих, в отличие от известных, из чередующихся слоев один из которых содержит легирующую добавку. Для установления влияния чередования слоев был выбран композит из слоев TiN и слоев TiN, легированных Cu. Для введения в слои TiN добавок Cu в малых количествах обрабатывалась импульсная работа источника с медным катодом.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ И МЕТОДИК ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Эксперименты проводились на установке типа “Булат”, снабженной двумя источниками плазмы вакуумно-дугового разряда. Один из источников содержал катод из Ti, а второй из Cu. Напротив катодов располагался подложкодержатель 1 с образцами 2 (рис. 1). Осаждались покрытия TiN/Cu из чередующихся слоев TiN и слоев TiN легированных медью при одновременной работе титанового и медного источников.

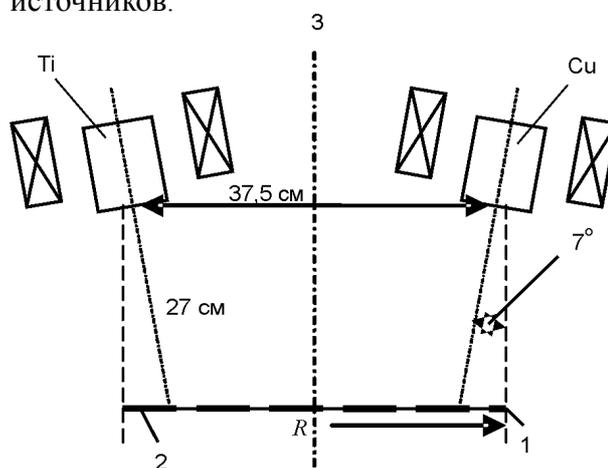


Рис. 1. Схематическое изображение расположения катодов относительно подложки с образцами: 1 – подложка, 2 – образцы, 3 – катушки-соленоиды магнитного поля.

Для легирования конденсатов TiN медью в малых количествах (1 – 5%вес. и менее) обрабатывалась импульсная работа источника с медным катодом и испарение титана в постоянном режиме. Покрытия осаждались в среде азота при давлении $5 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. Ток

дуги для титана составлял 110 А, а для меди 30–40 А (в импульсе). Принцип импульсной работы источника состоит в следующем. Поскольку время существования катодных пятен является величиной случайной, то существует конечная вероятность погасания разряда. Эта вероятность увеличивается с уменьшением тока дуги. Для меди стационарный режим работы источника реализуется при токах 30–40 А, ниже которых разряд не стабилен. При таких токах скорость осаждения покрытий достаточно велика (1–2 мкм/час), что не позволяет вводить в основной материал легирующую добавку в малых количествах.

Импульсный режим работы был организован следующим образом. После каждого самопроизвольного погасания разряда дуга вновь автоматически поджигалась. Частота следования импульсов разряда была равной 3 Гц. Поджигающее устройство выдерживало до 100000 включений. Вероятность зажигания разряда составляла 95%. Измерение длительности разряда tr и тока дуги (по падению напряжения на сопротивлении) проводилось осциллографом С1-67. За время существования разряда на поверхности катода наблюдались треки, проходимые катодными пятнами. Длина их изменялась в зависимости от тока дуги от 5 до 30 мм. При включении магнитного поля (30–40 Э) пятна передвигались по кольцевым траекториям. С целью снижения длительности разрядов tr и разброса их значений область существования катодных пятен была ограничена. С этой целью на поверхности катода были выфрезерованы канавки глубиной 7 и шириной 2 мм, разделяющие поверхность катода на сектора. В этом случае катодное пятно, попадая в канавку, гасло. На рис. 2 приведена зависимость количества разрядов n (в отн. ед.) от их длительности tr для катодов с плоской и секционированной поверхностью. Из рисунка следует, что разбивка поверхности на сектора приводит к снижению tr и интервалу его значений, вследствие принудительного гашения разряда.

Во время осаждения покрытий на подложку подавался отрицательный потенциал – 200 В. Осаждению покрытий предшествовала ионная очистка при отрицательном

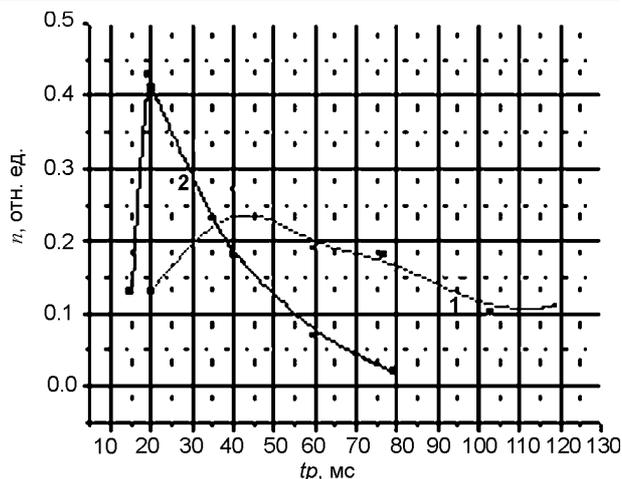


Рис. 2. Зависимость количества разрядов n (в отн. ед.) от их длительности tr для медного катода с плоской и секционированной поверхностью: 1 – плоская поверхность; 2 – секционированная поверхность.

потенциале на подложке – 1 кВ. Покрытия наносились на образцы из нержавеющей стали с шероховатостью поверхности $Ra = 0.2$ мкм, измеренной профилометром типа АП модель 283. Температура образцов измерялась хромель-алюмелевой термопарой. Она изменялась от ~ 600 °С для образцов расположенных напротив титанового катода и до ~ 350 °С – напротив медного.

Толщина покрытий измерялась методом “теневого ножа” (маскированием подложки) при помощи микроинтерферометра МИИ-4, а также на поперечных шлифах покрытия с подложкой. В области титанового катода она составляла ~ 20 мкм. Микротвердость покрытий измерялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентер 50–100 г.

Состав покрытий TiN/TiNCu определялся методом рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре “СПРУТ” в излучении серебряного анода. Наличие легких элементов (N, C, O) определялось качественно. Установлено, что основными элементами в покрытиях являлись Ti, Cu и N. Для покрытий, полученных с использованием двух катодов из Ti и Cu по интенсивности характеристических линий Ti-K α и Cu-K α были рассчитаны значения весовой концентрации примеси меди в титане (без учета азота).

Рентгеноструктурные исследования проводились на аппарате ДРОН-3 в фильтрованном излучении Cu-K α . Съемка дифрактограмм для фазового анализа производилась в

схеме θ - 2θ сканирования с фокусировкой по Брегу-Брентано в интервале углов от 20 до 80 град. Для расшифровки дифрактограмм использовалась база данных международного центра дифракционных данных JCPDS. По положению дифракционных линий, идентифицированных как линии нитрида титана TiN с кубической решеткой типа NaCl, определялся период кристаллической решетки этой фазы в направлении нормали к поверхности пленки (а). Расчет проводился с учетом всех имеющихся интенсивных отражений. По уширению линии (111) TiN и линии (111) Cu из соотношения Селякова-Шеррера определялся размер областей когерентного рассеяния (ОКР) в этих фазах (L).

Структура покрытий изучалась также электронно-микроскопическим методом (РЭМ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 приведены зависимости количества сконденсированной массы Δm для покрытий из чередующихся слоев TiN и TiN/TiNCu относительно источников плазмы при импульсной работе медного источника. Наибольшие значения скорости прироста массы для этих покрытий наблюдались для образцов расположенных напротив катодов. Такое расположение катодов позволило получать покрытия с концентрацией меди от 1 вес.% и менее до ~34 вес.%. Покрытия из TiN/TiNCu имели золотистый цвет, а из Cu, осажденные в среде N_2 обладали интерференцией и электросопротивлением, что свидетельствует об

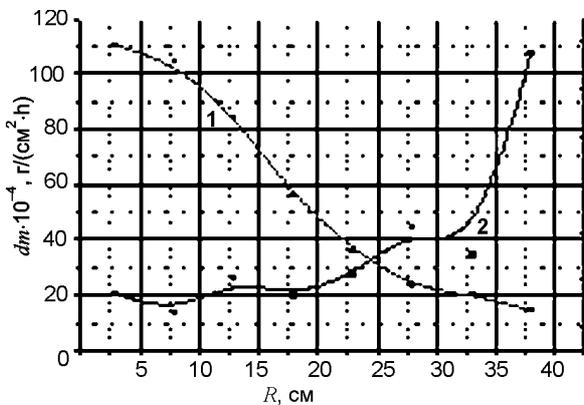


Рис. 3. Зависимости количества сконденсированной массы от расположения образцов относительно источников плазмы при импульсной работе медного источника: 1 – TiN/TiNCu; 2 – медь осажденная в среде азота при $P_{N_2} = 5 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст.

образовании ее соединений с азотом. Действительно, известно, что такие нитриды как Li_3N , Zn_3N_2 , Cu_3N и другие отличаются высоким удельным электрическим сопротивлением ($6 \cdot 10^1$ Ом·см для Cu_3N) [21]. Соединение Cu_3N нестойко и разлагается при 450 °С.

На рис. 4 приведены зависимости концентрации меди в покрытиях TiN/TiNCu от расположения образцов относительно источников.

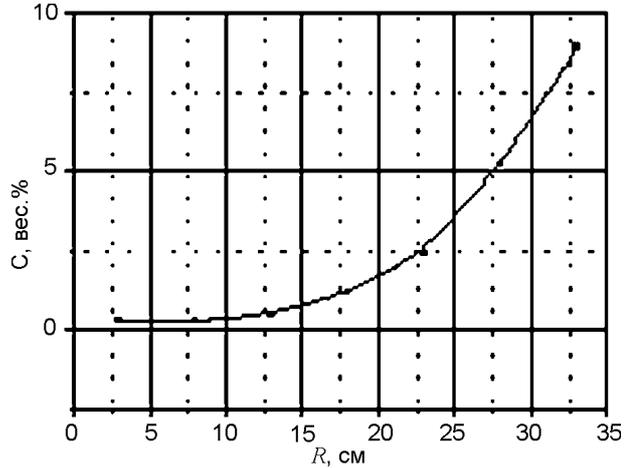


Рис. 4. Зависимость концентрации меди в покрытиях TiN/TiNCu от расположения образцов относительно источников.

Дифрактограммы исследованных образцов приведены на рис. 5 и 6. Видно, что на всех дифрактограммах выявляются линии

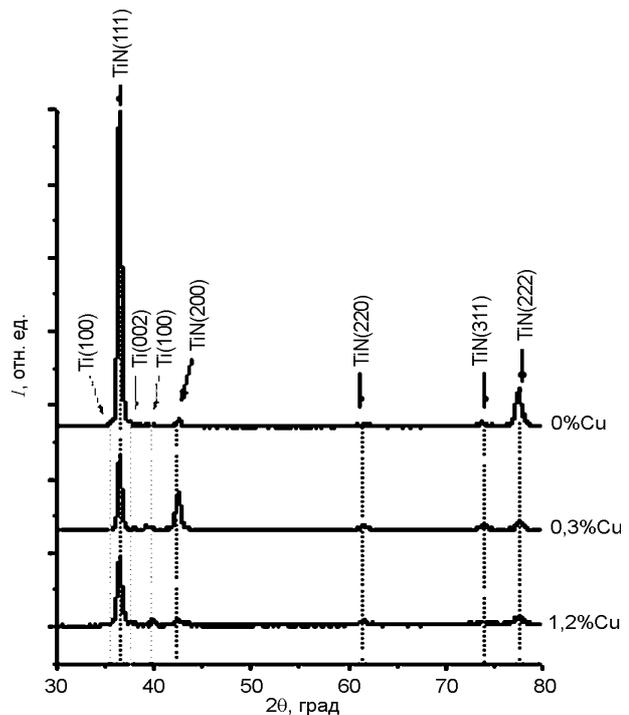


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы вакуумно-дуговых покрытий системы TiN/TiNCu, с разным содержанием меди (излучение Cu-K α).

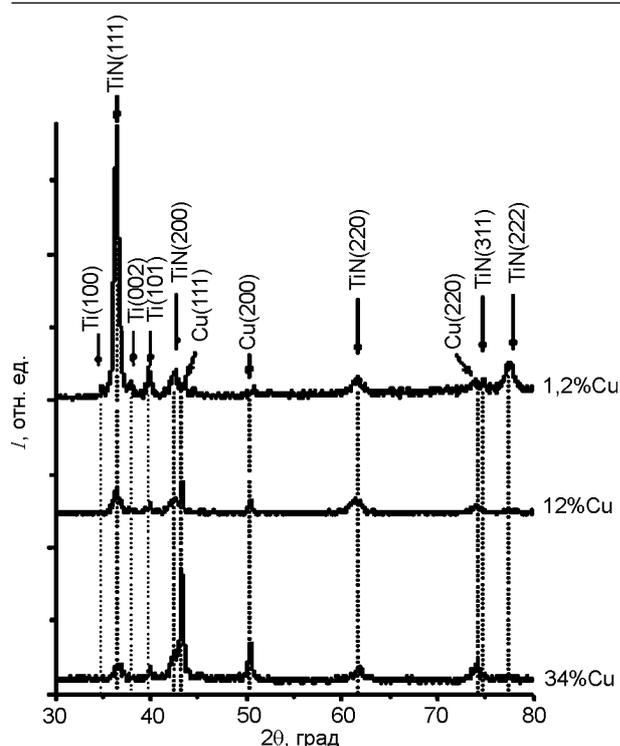


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы вакуумно-дуговых покрытий системы TiN/TiNCu, с разным содержанием меди (излучение Cu-K α): 12 и 34% Cu соответствуют работе медного источника в постоянном режиме.

нитрида титана TiN, который имеет кубическую решетку типа NaCl (JCPDS 38 – 1420), и слабые линии α -Ti (JCPDS 44-1294), обусловленные наличием в покрытиях капельной фазы. При этом установлено, что количество выявляемых линий фазы TiN, их интенсивность, ширина и положение зависят от содержания Cu в покрытиях. Зависимости периода решетки в направлении нормали к поверхности пленки и размера ОКР TiN от значения концентрации меди в пленках приведены на рис. 7 и 8.

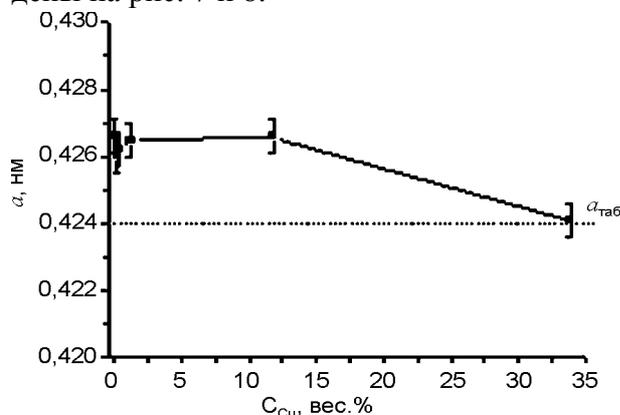


Рис 7. Зависимость периода решетки TiN в направлении нормали к поверхности пленки от содержания меди в пленках системы TiN/TiNCu: 12 и 34% Cu соответствуют работе медного источника в постоянном режиме.

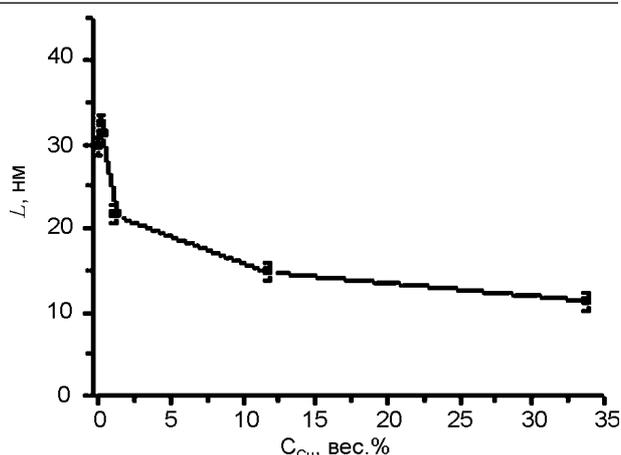


Рис. 8. Зависимость размера ОКР в фазе TiN от содержания меди в пленках системы TiN/TiNCu: 12 и 34% Cu соответствуют работе медного источника в постоянном режиме.

В пленке, полученной с использованием только титанового катода, которая не содержит медь, формируется традиционная для вакуумно-дуговых покрытий TiN столбчатая структура с сильной аксиальной текстурой [111]. На дифрактограммах этой пленки видны сильные отражения (111) и (222). Остальные отражения TiN очень слабые. Размер ОКР в зернах TiN составляет 30 нм, а значение периода решетки 0,4266 нм, что превосходит величину 0,4243 нм, характерную для массивного TiN стехиометрического состава. Следует отметить, что для фазы внедрения TiN характерна широкая область гомогенности, однако при отклонении от стехиометрического содержания азота, как в меньшую, так и в большую сторону, наблюдается уменьшение периода решетки. Наиболее вероятно, что основным фактором, приводящим к повышенному периоду, является формирование высоких сжимающих напряжений в пленках, обусловленное интенсивной ионной бомбардировкой поверхности роста.

Легирование пленок медью приводит к изменению дифракционной картины: на дифрактограмме пленки, содержащей 0,3% меди, интенсивность линий (111) и (222) резко уменьшается и становится сопоставимой с интенсивностью остальных линий TiN. Таким образом, столбчатая структура в результате легирования становится менее выраженной. Период кристаллической решетки TiN практически не меняется. Это свидетельствует о том, что медь в решетке TiN не рас-

творяется. По-видимому, атомы меди выделяются на границах зерен TiN, препятствуя столбчатому росту в пленке.

На дифрактограмме пленки, с более высоким содержанием меди 1,2% появляются линии кристаллической Cu (JCPDS 04-0836). При дальнейшем увеличении концентрации линии Cu становятся более интенсивными и узкими, что свидетельствует о росте количества и размера кристаллитов этой фазы. Действительно, с ростом концентрации Cu от 1,2 до 34% размер ОКР меди увеличивается от 20 до 42 нм. В тоже время размер ОКР нитрида TiN уменьшается от 22 до 11 нм (рис. 8). Соотношение интенсивности линий нитрида приближается к табличным значениям, характерным для нетекстурированной фазы. Период решетки нитрида снижается до табличного значения, что, по-видимому, обусловлено снижением уровня остаточных напряжений благодаря демпфирующему эффекту пластичной меди. Таким образом, можно утверждать, что легирование медью пленок TiN в рассмотренном диапазоне концентраций подавляет столбчатый рост нитрида и приводит к формированию гетерофазной нанокристаллической структуры.

На рис. 9 приведены электронно-микроскопические снимки поперечных шлифов покрытий из TiN – а), TiN/TiNCu с содержанием меди в слое ~0.3 вес.% – б) и ~12 вес.% – в).

Из рис. 9 следует, что если для покрытий из TiN присутствуют фрагменты столбчатой структуры, то для покрытий, состоящих из

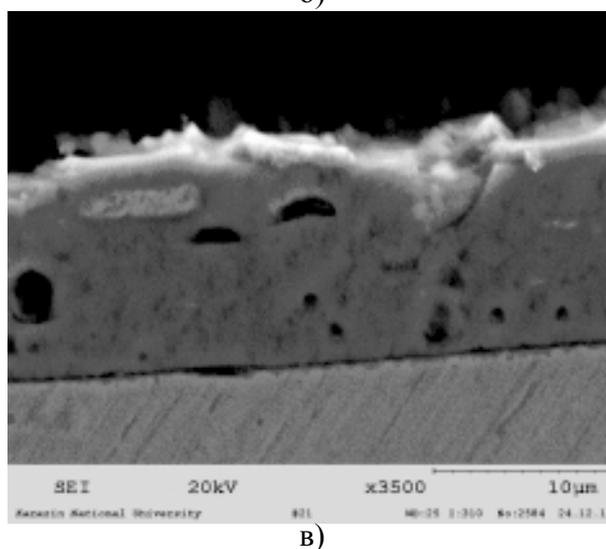
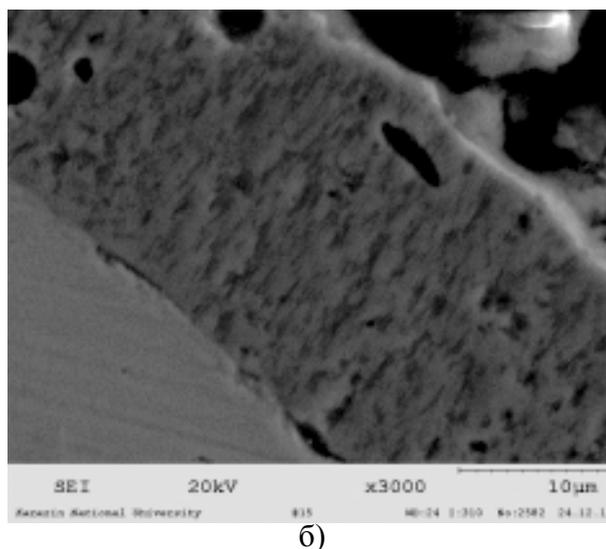


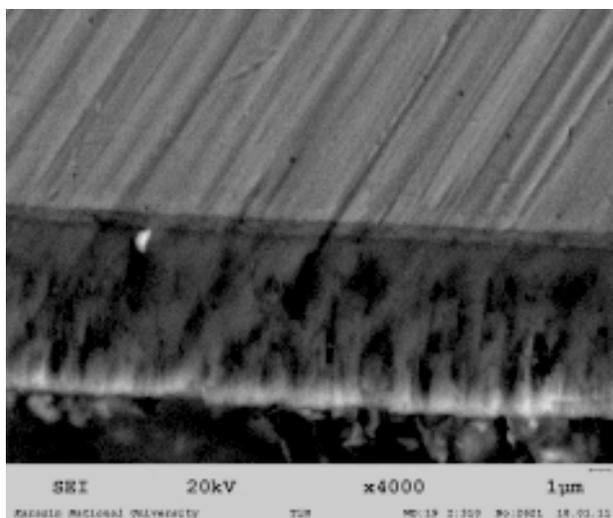
Рис. 9. Электронно-микроскопические фотографии поперечных шлифов покрытий: а) – TiN; б) – TiN/TiNCu ($C_{Cu} = 0.3$ вес.%); в) – TiN/TiNCu ($C_{Cu} = 12$ вес.%): в) – испарение Cu в постоянном режиме.

чередующихся слоев TiN, один из которых легирован медью, таковая отсутствует.

Таким образом, можно полагать, что в покрытиях из чередующихся слоев нитридов титана, одни из которых легированы медью, происходит подавление столбчатого роста нитрида, что подтверждает выводы, сделанные из рентгеноструктурного анализа покрытий.

На рис. 10 изображена микротвердость покрытий TiN/TiNCu в зависимости от содержания меди.

Из рис. 10 следует, что в чередующихся слоях покрытий из TiN и TiN, один из которых легирован медью, при импульсном режиме работы источника, наибольшее значение микротвердости (37 ГПа) имеют покрытия с содержанием меди в слое ~1%вес. (кривая 1).



а)

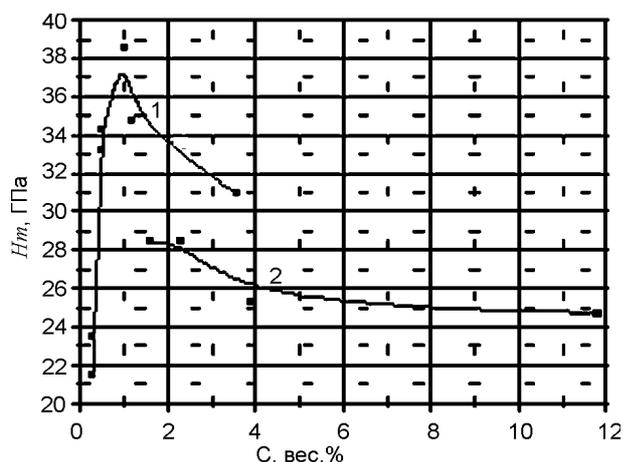


Рис. 10. Микротвердость покрытий TiN/TiNxCu в зависимости от содержания меди: 1 – импульсный режим работы медного источника; 2 – постоянный режим работы медного источника.

По оценкам расстояние между слоями в таких покрытиях составляло $\sim 3 - 4$ нм, а толщина слоёв легированных медью ~ 1 нм. При постоянном режиме работы источника, когда медь распределена равномерно по всей толщине пленки микротвердость ниже (кривая 2). Она составляет 28 ГПа при содержании меди 1,2 – 2 вес. %.

Можно полагать, что основной вклад в повышение микротвердости вносит чередование слоев из TiN и TiN легированных медью.

ВЫВОДЫ

1. Отработана методика получения вакуумно-дуговых покрытий из чередующихся слоев TiN и слоев TiN, легированных медью при работе источника с медным катодом в импульсном режиме.
2. Получены покрытия с концентрацией Cu от < 1 до 34 вес. %.
3. На основании результатов рентгеноструктурных исследований установлено, что с ростом концентрации Cu от 0,3 до 34 вес. % размер ОКР нитрида титана уменьшается от 22 до 11 нм, что может свидетельствовать о подавлении тенденции к столбчатому росту кристаллитов TiN.
4. Электронно-микроскопические исследования показали, что в покрытиях TiN присутствуют фрагменты столбчатой структуры, в то время как при концентрации меди 0,3 вес % и выше такова не обнаруживается.

5. Установлено, что наибольшая микротвердость покрытий, легированных Cu, достигается при 1,2 вес. %. С дальнейшим увеличением концентрации микротвердость уменьшается.
6. Показано, что микротвердость при равномерном распределении Cu по толщине (постоянный режим работы источников) в 1,3 раза ниже, нежели для покрытий с чередующимися слоями (28 и 37 ГПа, соответственно).

ЛИТЕРАТУРА

1. Шейнман Е. Сверхтвердые покрытия из нанокompозитов. Обзор зарубежной литературы// *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2008. – № 12 (642). – С. 41-47.
2. Андреев А.А., Саблев Л.П., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые покрытия. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. – 317 с.
3. Gleiter H. Nanocrystalline materials// *Mechanical Properties and Deformation Behaviour of Materials Having Ultra-Fine Microstructures*/eds. M. Nastasi et al. – Netherlands: Kluwer Akad. Publ. – 1993. – P. 3-35.
4. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure// *Acta mater.* – 2000. – Vol. 48. – P. 1-29.
5. Андриевский Р.А., Глейзер А.М. Прочность наноструктур и успехи физических наук. – 2009. – Т. 179, № 4. – С. 337-358.
6. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий // *Успехи физических наук.* – 2009. – Т. 179, № 1. – С. 1-29.
7. Veprék S., Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings// *The Solid Films.* – 1995. – Vol. 268, No 1-2. – P. 64-71.
8. Veprék S. The search for novel, superhard materials// *Journal of Vacuum Science and Technology.* – 1999. – Vol. A 17(5). – P. 2401-2420.
9. Vetter J., Scholl H.J., Knotek O. (TiCr)N coatings deposited by cathodic vacuum arc evaporation// *Surface and Coatings Technology.* – 1995. – Vol. 74-75. – P. 286-291.
10. Gautier C., Magnet J. Study of the growth mechanisms of chromium nitride films deposited by vacuum ARC evaporation// *Thin Solid Films.* – 1997. – Vol. 295. – P. 43-52.

11. Grilhe J. Mechanical properties of layered structure and thin films on substrates//Mechanical Properties and Deformation Behaviour of Materials Having Ultra-Fine Microstructures. Netherlands: Kluwer Acad. Publ. – 1993. – P. 255.
 12. Musil J., Vlcek. Magnetron sputtering of film with controlled texture and grain size//Materials Chemistry and Physics. – 1998. – Vol. 54. – P. 16.
 13. Pribytkov G.A., Korosteleva E.N., Psakhie S.G., Goncharenko I.M., Ivanov Yu.F., Koval N.N., Shanin P.M., Gurskih A.V., Korjova V.V., Mironov Yu.P. Nanostructured titanium nitride coatings produced by arc sputtering of composite cathodes. I. Cathodes structure, phase composition and sputtering peculiarities//Proceedings of 7 Int. Conf. On Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Tomsk. – 2004. – P. 163-166.
 14. Musil J., Vlcek J. Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties// Surf. and Coat. Techn. – 2001. – Vol. 142-144. – P. 557-566.
 15. Musil J., Hruby H., Zeman P., Zeman H. et. al. Hard and superhard nanocomposite Al-Cu-N films prepared by magnetron sputtering//Surf. and Coat. Techn. – 2001. – Vol. 142-144. – P. 603-609.
 16. Kauffmann, Dehm G., Schier V., Schattke A., Beck T., Lang S., Arzt E. Microstructural size effects on the hardness of nanocrystalline TiN/amorphous-Si₃N₄ coatings prepared by magnetron sputtering//Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 473. – P. 114-122.
 17. Veprek S., Mannling H.-D., Karvankova P., Prochazka J. The issue of the reproducibility of deposition of superhard nanocomposites with hardness of > 50 GPa//Surf. and Coat. Techn. – 2006. – Vol. 200. – P. 3876-885.
 18. Myung H.S., Lee H.M., Shaginyan L.R., Han J.G.. Microstructure and mechanical properties of Cu doped TiN superhard nanocomposite coatings//Surf. and Coat. Techn. – 2003. – Vol. 163-164. – P. 591-596.
 19. Nieh T.G., Wadsworth J. Hall Petch relation in nanocrystalline solids//Scripta Metall. Mater. – 1991. – Vol. 125. – P. 955.
 20. He J.L., Sethuhara Y., Shimuzu I., Miyake S. Structure refinement and hardness enhancement of titanium nitride films by addition of copper// Surf. and Coat. Techn. – 2001. – Vol. 137. – P. 38142.
 21. Энциклопедия неорганических материалов. Т. 2. – М.: Высшая школа, 1977. – 81 с.
- LITERATURA**
1. Sheynman Ye. Sverkhtverdyye pokrytiya iz nanokompozitov. Obzor zarubezhnoy literatury//Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov. – 2008. – № 12 (642). – S. 41-47.
 2. Andreyev A.A., Sablev L.P., Grigoryev S.N. Vakuumno-dugovyye pokrytiya. – Kharkov: NNTs KhFTI, 2010. – 317 s.
 3. Gleiter N. Nanocrystalline materials//Mechanical Properties and Deformation Behaviour of Materials Having Ultra-Fine Microstructures/ Eds. M. Nastasi et al. – Netherlands: Kluwer Akad. Publ. – 1993. – P. 3-35.
 4. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure//Acta mater. – 2000. – Vol. 48. – P. 1-29.
 5. Andriyevskiy P.A., Gleyzer A.M. Prochnost nanostruktur i uspekhi fizicheskikh nauk. – 2009. – T. 179, № 4. – S. 337-358.
 6. Pogrebnyak A.D., Shpak A.P., Azarenkov N.A., Beresnev V.M. Struktura i svoystva tverdykh i sverkhtverdykh nanokompozitnykh pokrytiy// Uspekhi fizicheskikh nauk. – 2009. – T. 179, № 1. – S. 1-29.
 7. Veprek S., Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings//The Solid Films. – 1995. – Vol. 268, No 1-2. – P. 64-71.
 8. Veprek S. The search for novel, superhard materials//J. of Vacuum Scien. and Techn. – 1999. – Vol. A 17(5). – P. 2401-2420.
 9. Vetter J., Scholl H.J., Knotek O. (TiCr)N coatings deposited by cathodic vacuum arc evaporation//Surf. and Coat. Techn. – 1995. – Vol. 74-75. – P. 286-291.
 10. Gautier C., Magnet J. Study of the growth mechanisms of chromium nitride films deposited by vacuum ARC evaporation//Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 295. – P. 43-52.
 11. Grilhe J. Mechanical properties of layered structure and thin films on substrates//Mechanical Properties and Deformation Behaviour of Materials Having Ultra-Fine Microstructures. Netherlands: Kluwer Acad. Publ. – 1993. – P. 255.
 12. Musil J., Vlcek. Magnetron sputtering of film with controlled texture and grain size//Materials Chemistry and Physics. – 1998. – Vol. 54. – P. 16.
 13. Pribytkov G.A., Korosteleva E.N., Psakhie S.G., Goncharenko I.M., Ivanov Yu.F., Koval N.N., Shanin P.M., Gurskih A.V., Korjova V.V., Mironov Yu.P. Nanostructured titanium nitride coatings produced by arc sputtering of composite

- cathodes. I. Cathodes structure, phase composition and sputtering peculiarities//Proceedings of 7 Int. Conf. On Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Tomsk. – 2004. – P. 163-166.
14. Musil J., Vlcek J. Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties// Surf. and Coat. Techn. – 2001. – Vol. 142-144. – P. 557-566.
 15. Musil J., Hruby H., Zeman P., Zeman H. et. al. Hard and superhard nanocomposite Al-Cu-N films prepared by magnetron sputtering//Surf. and Coat. Techn. – 2001. – Vol. 142-144. – P. 603-609.
 16. Kauffmann, Dehm G., Schier V., Schattke A., Beck T., Lang S., Arzt E. Microstructural size effects on the hardness of nanocrystalline TiN/amorphous-Si₃N₄ coatings prepared by magnetron sputtering//Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 473. – P. 114-122.
 17. Veprek S., Mannling H.-D., Karvankova P., Prochazka J. The issue of the reproducibility of deposition of superhard nanocomposites with hardness of > 50 GPa//Surf. and Coat. Techn. – 2006. – Vol. 200. – P. 3876-885.
 18. Myung H.S., Lee H.M., Shaginyan L.R., Han J.G.. Microstructure and mechanical properties of Cu doped TiN superhard nanocomposite coatings//Surf. and Coat. Techn. – 2003. – Vol. 163-164. – P. 591-596.
 19. Nieh T.G., Wadsworth J. Hall Petch relation in nanocrystalline solids//Scripta Metall. Mater. – 1991. – Vol. 125. – P. 955.
 20. He J.L., Sethuhara Y., Shimuzu I., Miyake S. Structure refinement and hardness enhancement of titanium nitride films by addition of copper// Surf. and Coat. Techn. – 2001. – Vol. 137. – P. 38142.
 21. Entsiklopediya neorganicheskikh materialov. T. 2. – M.: Vysshaya shkola, 1977. – 81 s.