

**ПРИМЕНЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ КАТОДОВ  
ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ Ti-Si-N ПОКРЫТИЙ  
ИЗ ФИЛЬТРОВАННОЙ ВАКУУМНО-ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ**

**В. В. Васильев<sup>1</sup>, А. А. Лучанинов<sup>1</sup>, Е. Н. Решетняк<sup>1</sup>, В. Е. Стрельницкий<sup>1</sup>,  
Г. Н. Толмачева<sup>1</sup>, Г. А. Прибытков<sup>2</sup>, А. В. Гурских<sup>2</sup>, М. Г. Криницын<sup>2</sup>**  
<sup>1</sup>*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
г. Харьков, Украина,*  
<sup>2</sup>*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия*  
Поступила в редакцию 27.03.2015

Исследованы структура и фазовый состав катодных материалов системы Ti-Si, полученных спеканием смесей порошков титана, кремния и силицида титана  $Ti_5Si_3$ . Установлено, что спекание смесей  $Ti + Ti_5Si_3$  позволяет получать качественные катодные материалы с содержанием кремния до 15 ат. %. Обнаружено, что в штатном режиме работы источника фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы возникают проблемы со стабильностью горения разряда, обусловленные возникновением дефектов на поверхности порошковых катодов. Использован способ подачи реакционного газа в вакуумную камеру через источник плазмы, что позволило добиться стабильной работы порошковых катодов при осаждении покрытий нитридов. В условиях использования высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложку получены покрытия системы Ti-Si-N. Исследовано влияние параметров осаждения на состав, структуру и свойства покрытий. Определены условия, позволяющие синтезировать наноструктурные покрытия с высокой твердостью.

**Ключевые слова:** вакуумно-дуговое осаждение, порошковый катод, фильтрованная плазма, покрытия нитридов, твердость.

**ЗАСТОСУВАННЯ ПОРОШКОВИХ КАТОДІВ  
ДЛЯ ОСАДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ Ti-Si-N  
ІЗ ФІЛЬТРОВАНОЇ ВАКУУМНО-ДУГОВОЇ ПЛАЗМИ**

**В. В. Васильєв, О. А. Лучанінов, О. М. Решетняк, В. Є. Стрельницький,  
Г. М. Толмачова, Г. А. Прибитков, А. В. Гурських, М. Г. Криницин**

Досліджено структуру та фазовий склад катодних матеріалів системи Ti-Si, отриманих спіканням сумішей порошків титану, кремнію і силициду титану  $Ti_5Si_3$ . Встановлено, що спікання порошкових сумішей  $Ti + Ti_5Si_3$  дозволяє отримувати якісні катодні матеріали з вмістом кремнію до 15 ат. %. Виявлено, що в штатному режимі роботи джерела фільтрованої вакуумно-дугової плазми виникають проблеми зі стабільністю горіння розряду, обумовлені виникненням дефектів на поверхні порошкових катодів. Застосовано спосіб подачі реакційного газу в вакуумну камеру через джерело плазми, що дозволило досягти стабільної роботи порошкових катодів при осадженні покриттів нітридів. В умовах використання високовольтного імпульсного потенціалу зміщення на підкладку отримані покриття системи Ti-Si-N. Досліджено вплив параметрів осадження на склад, структуру та властивості покриттів. Визначено умови, що дозволяють синтезувати наноструктурні покриття з високою твердістю.

**Ключові слова:** вакуумно-дугове осадження, порошковий катод, фільтрована плазма, покриття нітридів, твердість.

**APPLICATION OF POWDER CATHODES  
FOR Ti-Si-N COATINGS DEPOSITION  
FROM THE FILTERED VACUUM-ARC PLASMA**

**V. V. Vasylyev, A. A. Luchaninov, E. N. Reshetnyak, V. E. Strel'nitskij,  
G. N. Tolmacheva, G. A. Pribytkov, A. V. Gurskikh, M. G. Krinitcyn**

The structure and phase composition of cathode materials of Ti-Si composition, fabricated by sintering a mixture of powders of titanium, silicon, and titanium silicide  $Ti_5Si_3$  were investigated. It was found that sintering mixtures of  $Ti + Ti_5Si_3$  allows fabricate high-quality materials with

silicon content up to 15 at. % which are suitable for use in the vacuum-arc plasma sources as cathode materials. It was found that in normal mode of the filtered cathodic arc plasma source operation the problems with the stability of the discharge occur, due to the appearance of defects on the surface of the sintered powder Ti-Si cathode. A method of feeding a reaction gas into a vacuum chamber through a plasma source was used that will ensure the stable cathodic arc plasma source operation with the Ti-Si cathodes at the deposition of nitride coatings. The coatings of the Ti-Si-N system were obtained under the conditions of use of high voltage pulsed substrate bias potential. The influence of the process deposition parameters on the composition, structure and properties of the coatings investigated. The conditions were determined which allow synthesize nanostructured coatings with high hardness.

**Keywords:** vacuum arc deposition, powder sintered cathode, filtered plasma, nitride coatings, hardness.

## ВВЕДЕНИЕ

Применение износостойких ионно-плазменных покрытий исторически началось из нитрида титана, который осаждался из плазмы, генерируемой вакуумно-дуговым испарением титановых катодов в среде азота. Позже элементный состав плазмы усложнялся дополнительным введением других нитридообразующих металлов (хром, молибден, алюминий и др.). При этом на подложке осаждались сложные нитриды с более высокими значениями твердости и других физико-механических характеристик. Следующим шагом на пути улучшения свойств покрытий было введение в плазму неметаллических элементов, прежде всего кремния. Это позволило резко повысить твердость покрытий за счет измельчения нитридных зерен до наноуровня [1, 2].

Для получения плазмы сложного состава целесообразно использовать один многокомпонентный катод с необходимой концентрацией всех элементов, которые при испарении переходят в объем покрытия. Изготовление многокомпонентных катодов методами традиционной металлургии (литье, горячая обработка давлением, заключительная обработка резанием) для многих перспективных составов невозможно из-за высокой твердости и хрупкости материалов. В этих случаях эффективным способом получения многокомпонентных катодных материалов являются порошковые технологии. Наиболее часто применяют высокотемпературный синтез (СВС) в порошковых смесях в сочетании с одновременным прессованием горячего пористого продукта [3]. СВС катоды успешно используют в качестве магнетронных

мишеней при осаждении многокомпонентных покрытий [4–7], в том числе покрытий, демонстрирующих высокую износостойкость при испытаниях на режущем инструменте [8].

Характерно, что СВС катоды почти не используются в вакуумно-дуговой технологии нанесения покрытий. Одна из причин — большие внутренние напряжения первого рода, возникающие в процессе горячего прессования и последующего охлаждения. Эти напряжения в объеме катода, состоящего из твердых и хрупких тугоплавких соединений, часто приводят к разрушению катодов при нагревании вакуумной дугой. Другой недостаток СВС-метода — ограничения по элементному составу, так как реакция СВ-синтеза возможна только в смесях с достаточной термичностью. Этого недостатка лишены катодные материалы, полученные методом традиционной порошковой металлургии — холодное формование с последующим спеканием. Структура спеченных многокомпонентных катодов представляет собой матрицу из металлов или их твердых растворов с включениями частиц тугоплавких соединений. Такая структура катодного материала обеспечивает релаксацию термических напряжений, возникающих в поле градиентов температур при нагревании вакуумной дугой и высокую устойчивость к термическому удару.

Одной из наиболее перспективных систем многокомпонентных нитридных покрытий остается Ti-Si-N. Установлено, что высокие характеристики и сверхтвердость (до 60 ГПа) имеют наноконкомпозиты  $TiN/a-Si_3N_4$ , состоящие из наноразмерных кристаллов TiN, окруженных тонкими слоями аморфного

$\text{Si}_3\text{N}_4$  при оптимальном содержании кремния около 7–9 ат % [1, 9, 10]. Однако изготовление таких покрытий вакуумно-дуговым способом сталкивается с рядом трудностей, обусловленных несоответствием состава катода и пленки. Установлено, что с ростом потенциала смещения на подложке, содержание кремния в покрытии может существенно уменьшаться главным образом за счет его селективного распыления с поверхности [11–13]. Таким образом, требуется изготовление катодов с содержанием кремния больше 10 ат %, что является достаточно сложной задачей. При изготовлении катодов методом порошковой металлургии в первую очередь необходимо обеспечить получение материала с высокой плотностью, исключив объемный рост при спекании порошковых смесей. Для системы Ti-Si плотные катодные материалы были получены спеканием порошков титана и кремния в интервале концентраций кремния, не выходящих за пределы твердого раствора на основе  $\beta$ -Ti (около 5 ат. % Si при 1200 °C). При дальнейшем увеличении содержания кремния в такой смеси усадка может переходить в прогрессирующий объемный рост. Жесткий силицидный каркас, который образуется при больших концентрациях кремния, тормозит усадку под действием капиллярных сил [14]. Можно предполагать, что замена кремния порошком силицида титана предотвратит образование пор и увеличит плотность спеченного материала.

Еще одним фактором, сдерживающим практическое использование наноструктурных покрытий, является тот факт, что их формирование происходит в результате спинодального распада пересыщенного твердого раствора при достаточно высокой температуре подложки, что неприемлемо для многих изделий [1]. Метод осаждения в условиях ионной имплантации, который в англоязычной литературе носит название «Plasma immersion ion implantation and deposition» (PIID), широко используется для нанесения металлических и керамических покрытий [15–18]. Для реализации этого метода, как правило, используют источники фильтрованной от макрочастиц вакуумно-дуговой плазмы, а осаждение покрытий ведут при подаче на подложку отрицательного

импульсного потенциала смещения амплитудой от нескольких сотен до нескольких тысяч вольт. В отличие от постоянного смещения, в таких условиях можно минимизировать эффекты, связанные с распылением поверхности покрытия [19]. Кроме того, в условиях бомбардировки при низкой температуре подложки возможно формирование метастабильных высокотемпературных структур. Частота и величина импульса потенциала смещения являются одними из ключевых параметров, которые позволяют управлять структурой покрытия, уровнем остаточных напряжений в них, а значит и их свойствами.

Роль импульсного потенциала смещения при PIID была подробно исследована для покрытий на основе Ti-N и Ti-Al-N [15–20]. Установлены параметры импульсного потенциала, которые позволяют формировать наноструктурные покрытия с низким уровнем напряжений и высокими характеристиками. Представляет интерес использовать эти данные для получения вакуумно-дуговых покрытий системы Ti-Si-N.

Целью данной работы являлось экспериментальное изучение процессов получения нитридных покрытий из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы порошковых катодов Ti-Si при подаче высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложку. Для достижения цели были решены две основные задачи. Во-первых, были проведены сравнительные исследования фазовых превращений и вызванных ими объемных и структурных изменений при спекании порошковых смесей Ti + Si и Ti +  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  с общим содержанием кремния до 25 ат. %, которые позволили отработать способ получения катодов, используемых в PVD технологиях. Во вторых, были исследованы процессы синтеза, структура и свойства Ti-Si-N покрытий, полученных с использованием этих катодов.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Осаждение нитридных покрытий системы Ti-Si-N осуществлялось вакуумно-дуговым способом с использованием Ti-Si катодов, изготовленных методом порошковой металлургии. Для отработки методики

изготовления катодов были проведены сравнительные исследования процессов, происходящих при спекании порошковых смесей  $Ti + Si$  и  $Ti + Ti_5Si_3$  с общим содержанием кремния до 25 ат. %. Для приготовления порошковых смесей использовали порошок титана марки ТПП-8 в состоянии поставки (дробленая титановая губка с отсевом фракции менее 160 мкм) и порошок кремния, полученный дроблением кускового кремния технической чистоты и последующим отсевом фракции менее 50 мкм. Порошок силицида  $Ti_5Si_3$  получали реакционным спеканием прессовок из смеси порошков титана и кремния стехиометрического состава, дроблением полученных спеков и отсевом фракции менее 50 мкм. Из порошковых смесей прессовали цилиндрические образцы диаметром и высотой по 10 мм с исходной пористостью (20–24) %. Прессовки спекали в вакууме при температуре 1250 °С с вариацией времени выдержки от 30 до 240 минут. Пористость ( $\eta$ ) до и после спекания рассчитывали по результатам взвешивания — обмера образцов. При расчете пористости спеченных композиций  $Ti + Si$  и  $Ti + Ti_5Si_3$  в качестве теоретической плотности использовали плотность чистого титана (4,5 г/см<sup>3</sup>) и силицида  $Ti_5Si_3$  (4,31 г/см<sup>3</sup> [21]). Структурные исследования спеченных материалов проводились методами металлографии (микроскоп МИМ-9), рентгеноструктурного анализа (дифрактометр ДРОН-7, излучение —  $Co-K_{\alpha}$ ) и микрорентгеноспектрального анализа (микроанализатор CamebaX MICROBEAM с диаметром зонда 1 мкм и с устройством для сканирующей электронной микроскопии).

По результатам исследований были изготовлены порошковые катоды системы  $Ti-Si$ , содержащие 10, 15 и 20 ат. % кремния, которые были использованы для осаждения покрытий на вакуумно-дуговой установке с прямолинейным магнитоэлектрическим фильтром, обеспечивавшим очистку плазмы от макрочастиц [19, 22]. Для отработки режимов осаждения был также использован катод из сплава ВТ1-0 (технический  $Ti$ ). Покрытия наносились на подложки из нержавеющей стали размером 17 × 20 мм и толщиной 1,5 мм. Расстояние от выходного отверстия фильтра до образцов составляло 180 мм. Покрытия

осаждались при токе дуги 100 А в условиях подачи импульсного потенциала смещения на подложку. Импульсный потенциал подавался от генератора высоковольтных импульсов с параметрами: амплитуда ( $U$ ) в пределах (0,5–2,5) кВ, длительность импульсов ( $\tau$ ) 6 мкс, частота повторения ( $\nu$ ) 1,3 или 12 кГц. В промежутках между импульсами подложка находилась под «плавающим» потенциалом. Самосогласованный «плавающий» потенциал составлял — (30–35) В.

Подача реакционного газа (азота) в вакуумную камеру осуществлялась через источник плазмы. В некоторых экспериментах для стабилизации горения вакуумно-дугового разряда дополнительно в камеру подавался аргон. Давление азота в камере менялось в интервале 0,02–0,12 Па, а парциальное давление аргона не превышало 0,03 Па.

Элементный состав материала покрытия контролировался методом рентгеновского флуоресцентного анализа на вакуумном сканирующем кристалл-дифракционном спектрометре СПРУТ. По интенсивности характеристических линий  $Ti-K_{\alpha}$  и  $Si-K_{\alpha}$  были рассчитаны значения концентрации примеси кремния в титане  $C_{Si}$  (без учета азота), которые позволяют оценить степень воспроизводимости состава катода в покрытиях. Рентгеноструктурные исследования покрытий проводились на дифрактометре ДРОН-3 в фильтрованном излучении  $Cu-K_{\alpha}$ . Твердость ( $H$ ) и модуль Юнга ( $E$ ) покрытий измерялись наноиндентором G200 производства фирмы MTS методом CSM (непрерывного измерения жесткости). Значение  $H$  брали на глубине индентации, равной 10 % от толщины пленки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Исследование спеченных порошковых катодных материалов $Ti-Si$

Для отработки методики изготовления катодов были проведены сравнительные исследования фазовых превращений и вызванных ими объемных и структурных изменений при спекании порошковых смесей  $Ti + Si$  и  $Ti + Ti_5Si_3$  с общим содержанием кремния до 25 ат. %. На рис. 1 показана зависимость пористости смесей разного состава от длительности изотермической выдержки при

температуре 1250 °С. Исходная пористость смесей находится в интервале 20–25 %. Видно, что при спекании порошковых композиций Ti + Si заметная усадка наблюдается только при содержании кремния до 10 ат. %. При спекании композиций Ti + Si с содержанием кремния 15, 20 и 25 ат. % уже на начальной стадии спекания наблюдается интенсивный рост пористости. С увеличением времени изотермической выдержки рост замедляется. Конечная пористость после спекания с изотермической выдержкой

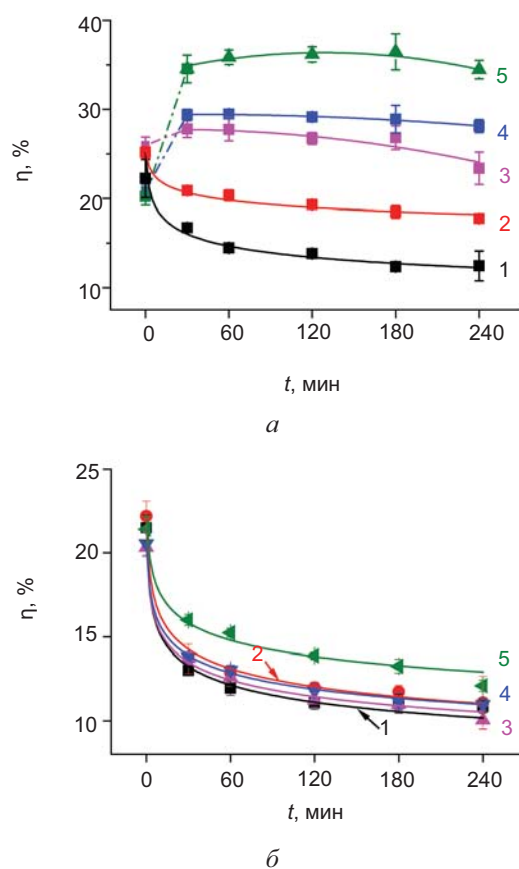


Рис. 1. Зависимость пористости от длительности изотермической выдержки при спекании порошковых композиций Ti + Si (а) и Ti + Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (б) с различным содержанием кремния: 1 — 6 ат. %; 2 — 10 ат. %; 3 — 15 ат. %; 4 — 20 ат. %; 5 — 25 ат. %

240 минут тем больше, чем больше кремния содержится в порошковых смесях с титаном.

В отличие от объемных изменений, наблюдавшихся при спекании смесей элементарных порошков Ti + Si, спекание порошковых композиций Ti + Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> сопровождается интенсивной усадкой во всем исследованном концентрационном интервале общего содержания кремния от 6 до 25 ат. %. Спеченные

смеси с концентрацией 6–20 ат. % кремния имеют близкую пористость, которая после 240 минут выдержки составляет 10–12 %, что в два раза ниже пористости исходной смеси. При более высокой концентрации кремния 25 ат. % величина усадки уменьшается.

Рентгеноструктурный анализ спеченных композиций Ti + Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> не выявил каких-либо изменений фазового состава при спекании. На рентгенограммах исходной порошковой смеси, так же как и на рентгенограммах всех спеченных образцов вне зависимости от содержания силицида и времени спекания, присутствуют только отражения α-Ti и Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. В противоположность этому, при спекании порошковых композиций Ti + Si фазовый состав изменяется уже при минимальном времени изотермической выдержки. Линии кремния, которые являются самыми интенсивными на рентгенограммах исходной порошковой смеси, полностью исчезают после 30 минут спекания. Также исчезают практически все линии α-Ti, но появляются линии силицидов Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>. При увеличении времени спекания до 240 минут остается несколько слабых линий силицида Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> при одновременном увеличении относительной интенсивности линий фазы Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. По-видимому, фаза Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> является метастабильной и превращается в стабильный силицид Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> при изотермической выдержке.

Микроструктура спеченных композитов показана на рис. 2. Идентификация визуально различимых фаз была проведена методом микрорентгеноспектрального анализа. На микрофотографиях спеченных композитов Ti + Si выявляется образование силицидной оболочки на частицах титана, что и приводит к объемному росту, который происходит за счет раздвигания смежных частиц титана при образовании между ними прослойки силицида (рис. 2 а, б). Усадка в этом случае тормозится по двум причинам. Одна из них — блокирование части контактов «Ti-Ti» растущей прослойкой силицида. Другая возможная причина заключается в том, что часть контактов «Ti-Ti», сформировавшихся при холодном прессовании, в условиях объемного роста разрывается.

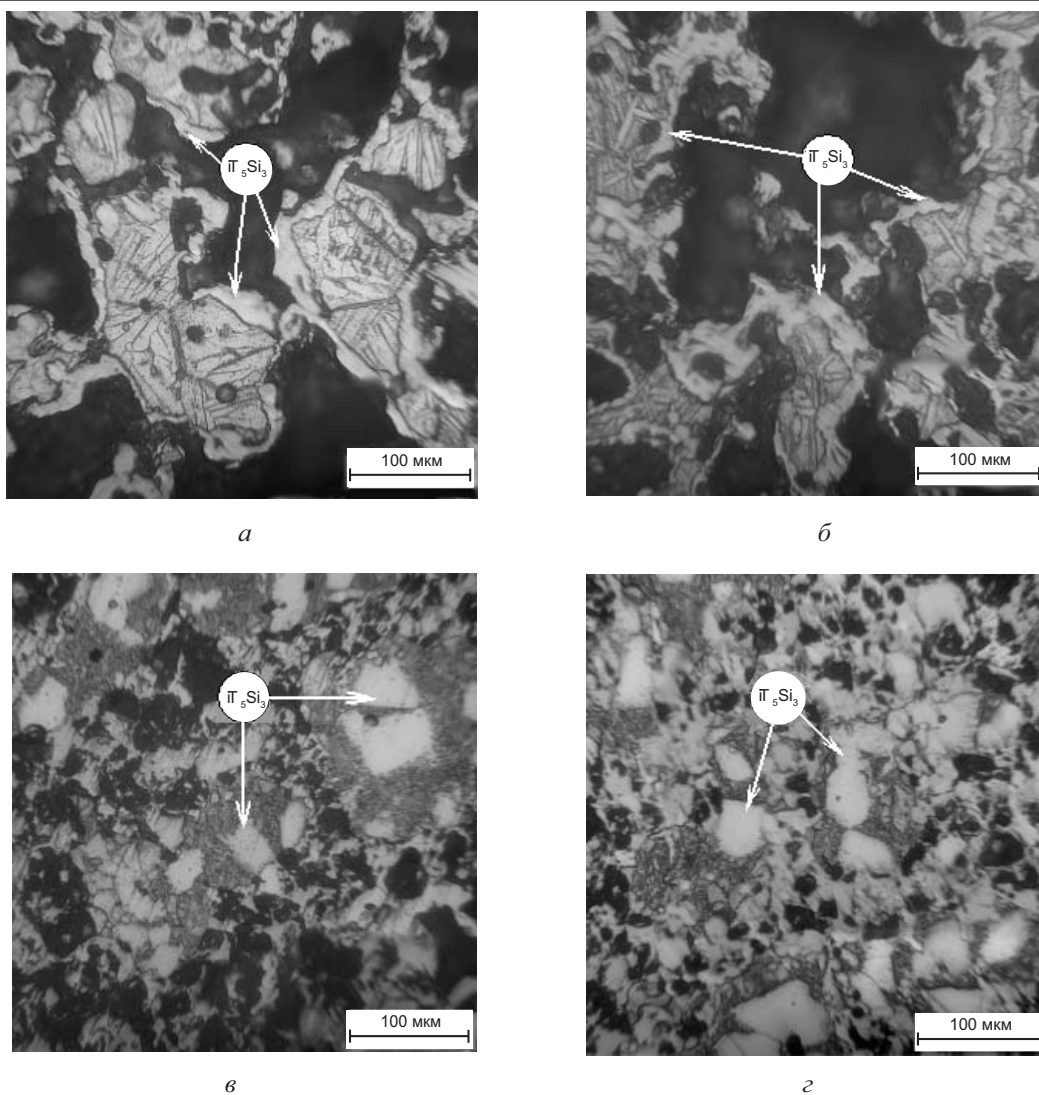


Рис. 2. Микроструктура композитов, содержащих 25 ат. % кремния, спеченных из порошковых смесей Ti + Si (*a, б*) и Ti +  $Ti_5Si_3$  (*в, з*) при различном времени изотермической выдержки: *a* — Ti + Si, 30 минут; *б* — Ti + Si, 240 минут; *в* — Ti +  $Ti_5Si_3$ , 30 минут; *з* — Ti +  $Ti_5Si_3$ , 240 минут

Поэтому припекание смежных частиц титана и последующее уплотнение становится невозможным. Микроструктура спеченных композитов Ti +  $Ti_5Si_3$  (рис. 2 *в, з*) кардинально иная, и представляет собой титановую матрицу с включениями силицидных зерен округлой формы.

Таким образом, основная причина объемных изменений при спекании порошковых смесей титана и кремния — взаимное смещение смежных частиц титана при образовании между ними прослоек силицида  $Ti_5Si_3$  путем реакционной диффузии кремния в титан. Замена кремния силицидом  $Ti_5Si_3$  в порошковых смесях с титаном радикально изменяет микроструктуру спеченных композитов и, как результат, позволяеткратно уменьшить их пористость.

Твердофазное спекание порошковых смесей Ti +  $Ti_5Si_3$  позволило изготовить плотные катодные материалы с содержанием кремния до 20 ат. %.

#### Особенности работы вакуумно-дугового источника фильтрованной плазмы с порошковыми катодами Ti-Si

В штатном режиме работы источника фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы в камеру подаются рабочие газы: азот — непосредственно в область подложки, и аргон — через кольцевой зазор между боковой поверхностью катода и внутренней поверхностью дополнительного анода источника плазмы (для стабилизации горения вакуумно-дугового разряда). В случае применения порошковых катодов системы Ti-Si

с содержанием кремния 10–20 ат. % оказалось, что горение разряда в штатном режиме нестабильное: начиная с частых погасаний до невозможности поджига и прекращения функционирования разряда. Наиболее вероятными причинами нестабильности является низкая скорость перемещения катодного пятна (КП) по поверхности порошкового катода и возможность горения разряда на боковой поверхности катода вблизи края рабочего торца. При этом поверхность катода приобретает специфическую форму (рис. 3 а). На боковой поверхности катода образуются глубокие бороздки в местах особенно медленного перемещения КП, а с торцевой поверхности нависает «козырек» (типа шляпки гриба), только пройдя через который КП может выйти на рабочую поверхность (торец катода). По мере работы источника бороздки углубляются, а нависание козырька увеличивается. Процесс продолжается до момента, когда КП уже не может преодолеть препятствие в виде козырька и выйти на рабочую поверхность. Образование подобного «зубчатого» рельефа на поверхности катодов наблюдали в работе [23]. Автор полагает, что вид рельефа на поверхности определяется присутствием и величиной магнитного поля, а также проводимостью разрядного промежутка.

Для повышения стабильности горения разряда было использовано несколько технологических приемов. Попытка повысить стабильность разряда путем увеличения давления аргона в условиях подачи его через зазор между катодом и дополнительным анодом не улучшила ситуацию. Медленное перемещение катодного пятна дуги при большой величине тока, протекавшего между катодом и вспомогательным анодом, на стадии движения КП по боковой поверхности

катода приводило к образованию на ней вышеупомянутых бороздок.

Значительно ослабить эффект эрозии боковой поверхности позволило ограничение тока на дополнительный анод за счет введения нелинейного сопротивления в цепь дополнительного анода. Однако процесс образования козырька на краю торца катода все же наблюдался (рис. 3 б). Кроме того, из-за относительно медленного перемещения катодного пятна дуги на торце катода образовывались достаточно большие оплавления в местах задержки перемещения катодного пятна.

Следующим приемом было осуществление подачи азота через источник плазмы, в том числе и без аргона. Это позволило добиться замедления роста «козырька» на краю торца катода, что привело к дальнейшей стабилизации поджига и горения разряда. Таким образом, эксперименты показали, что при подаче вместо аргона азота, а также при ограничении величины тока, протекающего через дополнительный анод, описанные негативные явления на катоде существенно ослабляются. При работе источника в таком режиме стабильность разряда сохраняется в течение длительного времени. При этом форма боковой поверхности катода практически не меняется в процессе работы (рис. 3 в).

Новый способ подачи газа позволил использовать катоды Ti-Si, содержащие 10, 15 и 20 ат. % кремния для осаждения покрытий системы Ti-Si-N. Однако следует отметить, что катод с максимальным содержанием кремния 20 ат.% через некоторое время работы разрушился. При этом эродированная поверхность катода была гладкая, металлоподобная, без оплавлений. Причина разрушения, по нашему мнению — термические напряжения,

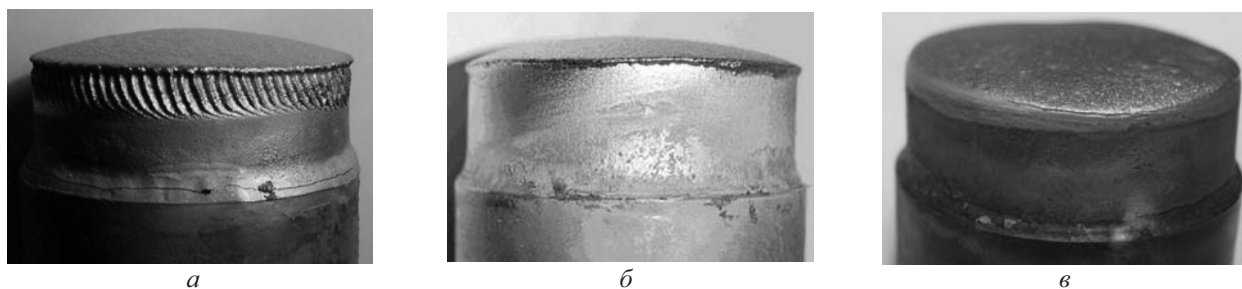


Рис. 3. Фото порошковых катодов системы Ti-Si, содержащих 15 ат. % кремния после испытаний: а — штатный режим с подачей азота в области подложки; б — режим с повышенным давлением аргона ( $P_{Ar} > 0,027$  Па) и ограниченным током на дополнительный анод; в — оптимальный режим с подачей азота через источник плазмы

возникающие в объеме катодного материала при поверхностном нагреве вакуумной дугой. Объемное содержание титановой связки в катоде с 20 ат. % кремния составляет 48 %, что недостаточно для формирования структуры матричного композита, состоящего из сплошной пластичной титановой матрицы с включениями силицидных зерен и способной к эффективной релаксации внутренних напряжений.

### Состав, структура и твердость покрытий

В таблице приведены параметры осаждения и характеристики покрытий. Образцы 1–10 были получены с использованием катода Ti-Si, содержащего 15 ат. % кремния. Образцы 1–3 осаждались при парциальном давлении аргона 0,03 Па и различных давлениях азота. Можно увидеть, что с уменьшением давления азота в интервале (0,1–0,02) Па в два раза возрастает скорость осаждения покрытий ( $\omega$ ) с 2,4 мкм/ч до 4,6 мкм/ч. Содержание кремния в этих покрытиях в 5–7 раз меньше, чем в катоде и падает с 2,8 до 2 ат. % (рис. 4). В первую очередь это обусловлено селективным распылением легких элементов в результате бомбардировки поверхности растущей пленки энергетичными ионами, которое неоднократно наблюдалось ранее [11–13]. Присутствие аргона в газовой смеси усиливает этот эффект. Действительно,

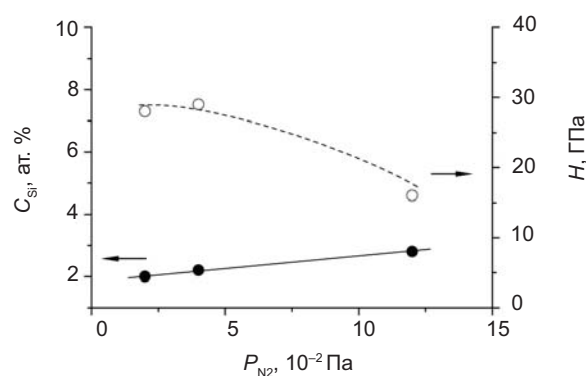


Рис. 4. Влияние давления азота на содержание кремния и твердость Ti-Si-N покрытий, осажженных из катода с 15 ат. % кремния при амплитуде потенциала 1 кВ и парциальном давлении Ar  $3 \cdot 10^{-2}$  Па

уменьшение давления аргона до 0,02 Па (образец 4) приводит к небольшому росту содержания кремния. Таким образом, положительное влияние аргона на стабильность горения разряда нивелируется малым содержанием кремния в покрытиях, поэтому дальнейшие эксперименты проводились без добавления аргона в состав газовой смеси.

Давление азота при осаждении является важным параметром, влияющим на состав и структуру покрытий. Ранее было установлено, что при использованных параметрах осаждения в условиях подачи азота непосредственно в область подложки оптимальным является давление (10–12)  $\cdot 10^{-2}$  Па. Для

Таблица

### Условия осаждения и характеристики покрытий нитридов

№ образца	$P_{Ar}, 10^{-2}$ Па	$P_{N_2}, 10^{-2}$ Па	$U, \text{кВ}$	$\tau, \text{мкс}$	$v, \text{кГц}$	$\omega, \text{мкм/ч}$	$C_{Si}, \text{ат. \%}$	$H, \text{ГПа}$
Катод Ti + 15 ат. % Si								
1	3	12	1	6	12	2,4	2,8	16
2	3	4	1	6	12	3,2	2,7	29
3	3	2	1	6	12	4,6	2,0	28
4	2	2	1	6	12	5,0	2,2	29
5	0	5	–	–	–	2,4	8,3	30
6	0	5	0,5	6	12	3,4	5,5	32
7	0	5	1	6	12	3,2	3,6	37
8	0	5	1,5	6	12	3,2	3,1	26
9	0	5	2,5	6	12	2,5	3,4	20
10	0	5	1	6	1,3	2,4	7,6	30
Катод VT1-0 (Ti)								
11	0	3	1	6	12	5,2	–	31
12	0	6	1	6	12	5,2	–	31
13	0	12	1	6	12	5,0	–	30
Катод Ti + 20 ат. % Si								
14	0	5	1	6	12	2,8	8,5	35



определения оптимального давления в условиях подачи азота через катодный узел были изготовлены образцы 11–13 с использованием катода из сплава ВТ1-0 (технический Ti). Известно, что цвет покрытий системы Ti-N очень чувствителен к содержанию азота в покрытиях и их фазовому составу, поэтому модельные образцы этой системы целесообразно использовать для определения необходимого давления азота. Обычно, лучшие эксплуатационные свойства имеют покрытия насыщенного золотого цвета [24, 25]. В ходе испытаний было установлено, что разряд на катоде горит стабильно и обеспечивает достаточно высокую скорость осаждения покрытий Ti-N около 5 мкм/ч. При наименьшем давлении азота  $3 \cdot 10^{-2}$  Па покрытие имеет золотой цвет характерный для монофазных покрытий TiN с кубической структурой и составом близким к стехиометрическому (образец 11). По мере роста давления до  $12 \cdot 10^{-2}$  Па цвет образца принимает красноватый (образец 12), а затем фиолетовый оттенок (образец 13), что свидетельствует об избытке азота в вакуумной камере. Таким образом, при использованном способе подачи газа оптимальным с точки зрения содержания азота в покрытиях является давление около  $3 \cdot 10^{-2}$  Па. Однако при испытаниях порошковых катодов выяснилось, что для стабильного горения разряда давление азота должно быть не менее  $5 \cdot 10^{-2}$  Па. При этом скорость осаждения покрытий Ti-Si-N оказалась в 1,5–2 раза меньше, чем Ti-N, полученных при использовании катода из сплава ВТ1-0.

Параметры высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложке также оказывают существенное влияние на состав и структуру покрытий. Образцы покрытий 5–9 были изготовлены при различных значениях амплитуды импульсного потенциала, которая изменялась в интервале (0–2,5) кВ. На рис. 5 показана зависимость концентрации кремния в покрытиях от величины амплитуды. В образце, который был получен при «плавающем» потенциале (образец 5), наблюдается максимальное содержание кремния 8,3 ат. %, что всего в два раза меньше, чем в катоде. При подаче импульсного потенциала с амплитудой 0,5 кВ содержание

кремния уменьшается до 5,5 ат. %. Дальнейший рост амплитуды приводит к уменьшению содержания кремния до величин около 3 ат. %. Этот результат несколько отличается от данных, имеющих для системы Ti-Al-N, согласно которым при подобных условиях осаждения значение амплитуды импульсного потенциала смещения слабо влияет на содержание алюминия, поэтому состав катода достаточно хорошо воспроизводится в покрытиях [15, 16, 19]. Таким образом, следует учитывать, что несмотря на близость веса атомов алюминия и кремния, селективное распыления кремния при осаждении покрытий происходит значительно сильнее. Действительно, при уменьшении частоты повторения импульсов до 1,3 кГц (образец 10), содержание кремния существенно возрастает до 7,6 ат. % по сравнению с образцом 7, полученным при 12 кГц. Увеличение содержания кремния в катоде (образец 14) также

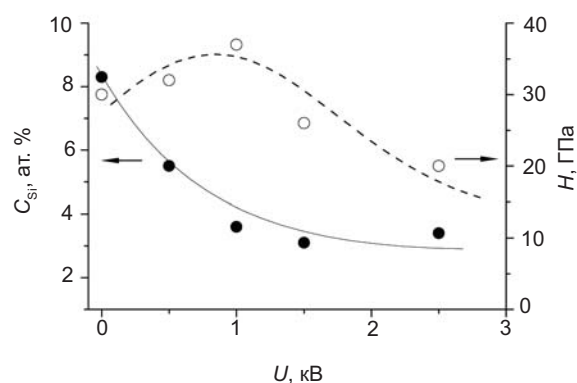


Рис. 5. Влияние амплитуды импульсного потенциала смещения на подложке частотой 12 кГц на содержание кремния и твердость Ti-Si-N покрытий, осажденных из катода с 15 ат. % кремния при давлении азота  $5 \cdot 10^{-2}$  Па без добавки Ar

позволяет повысить количество кремния в покрытиях.

Исследование фазового состава покрытий Ti-N и Ti-Si-N проводилось рентгеноструктурным методом. Исследования показали, что во всех покрытиях формируется нитрид с кубической структурой типа NaCl, характерной для TiN. Никаких других кристаллических фаз выявлено не было. В покрытиях обнаружена сильная текстура аксиального типа. Установлено, что изменение места подачи азота в вакуумную камеру и присутствие кремния в катоде не меняют основных закономерностей

формирования текстуры в покрытиях, которые наблюдались ранее для покрытий TiN [16, 19]. Преимущественная ориентация зерен определяется параметрами высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложке. Типичные дифрактограммы покрытий приведены на рис. 6. При амплитуде в интервале (0,5–2,5) кВ и частоте подачи импульсов 12 кГц в покрытиях формируется сильная аксиальная текстура с осью [110] в направлении нормали к поверхности покрытия. Единственной линией нитрида присутствующей на дифрактограммах является линия (220) (рис. 6 а). При уменьшении частоты до 1,3 кГц ось текстуры изменяется на [100] (см. рис. 6 б). Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) нитрида в пленках определялся по уширению линии (220) из соотношения Шеррера. Для покрытий TiN, осажденных из катода ВТ1-0, размер ОКР составлял 13 нм. Покрытия, осажденные из порошковых катодов, имели размеры ОКР на уровне 7 нм.

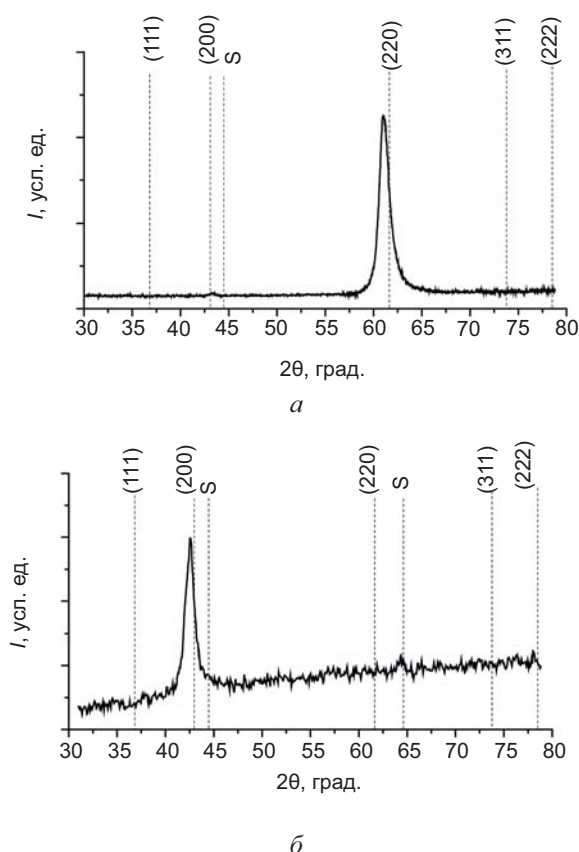


Рис. 6. Типичные рентгеновские дифрактограммы вакуумно-дуговых покрытий Ti-Si-N (излучение Cu-K $\alpha$ , штриховыми линиями обозначено положение линий TiN, S — линии подложки): а — образец № 7 с аксиальной текстурой [110]; б — образец № 10 с аксиальной текстурой [100]

Таким образом, добавление кремния приводит к измельчению зерен в покрытиях.

Почти все покрытия характеризуются достаточно высокой твердостью в пределах 26–37 ГПа. Следует отметить имеющуюся тенденцию к увеличению твердости Ti-Si-N покрытий при уменьшении давления азота при осаждении (рис. 4). Зависимость твердости покрытий от амплитуды высоковольтных импульсов на подложке (рис. 5) является немонотонной с максимумом около 1 кВ.

Известно, что твердость покрытий системы Ti-Si-N зависит от многих факторов, среди которых определяющими являются два: содержание кремния и плотность дефектов кристаллической структуры и связанный с ней уровень остаточных напряжений. В экспериментах чаще контролируют содержание Si. Количественное выявление дефектности структуры требует наличия высококачественной электронной микроскопии. В имеющейся литературе, как правило, одновременный анализ обоих факторов отсутствует. Влияние содержания Si на твердость было исследовано для покрытий Ti-Si-N, произведенных различными методами в разных условиях: магнетронным распылением [26–28], осаждением в условиях ионной бомбардировки [29] и вакуумно-дуговым способом [30–33]. Для покрытий Ti-Si-N, полученных вакуумно-дуговым способом, твердость линейно возрастала с ростом содержания Si до 7,9 ат. % [32] или 14 ат. % [33]. В покрытиях, осажденных по гибридной CVD/PVD методике [34] наблюдался максимум при 10 ат. %, а при осаждении в условиях ионной бомбардировки — при 11,3 ат. % [29]. При получении покрытий магнетронным способом зафиксировали максимум при 8,6 ат. % [28].

Влияние содержания кремния на твердость покрытий в наших исследованиях не является однозначным, поскольку при изменении параметров осаждения меняется не только содержание кремния, но и содержание азота, уровень остаточных напряжений, субструктура покрытий и другие характеристики, к которым чувствительна твердость. Однако следует отметить, что более высокую твердость имеют покрытия с содержанием кремния более 3,5 ат. %.

## Обсуждение результатов

Известно, что в процессе работы вакуумно-дуговых источников плазмы между электродами устройства зажигается и поддерживается вакуумный дуговой разряд, горящий в парах материала, например металла, из которого изготовлен катод. Генерация рабочего вещества осуществляется из катодных пятен, перемещающихся по относительно холодной поверхности катода. В катодных пятнах плотность выделяемой мощности достигает значений ( $10^{10}$ – $10^{13}$ ) Вт/м<sup>2</sup>. В них интенсивно протекают локальные процессы испарения и ионизации паров материала катода. При отсутствии внешних магнитных полей направление движения катодных пятен носит хаотический характер либо направленный дрейфовый характер, обусловленный взаимодействием разрядного тока с собственным магнитным полем.

Условием нормального функционирования вакуумно-дугового устройства является расположение зоны наиболее вероятного нахождения катодного пятна при его перемещениях на рабочей торцевой поверхности катода. Конструкция катодного узла такова, что инициация вакуумно-дугового разряда (поджиг) осуществляется на боковой поверхности катода, после чего катодное пятно перемещается и удерживается на торцевой поверхности под действием внешнего аксиально-симметричного магнитного поля. Для металлических катодов, полученных методами традиционной металлургии, выход пятна на рабочую поверхность осуществляется достаточно быстро, а вакуумно-дуговой разряд горит стабильно. Катоды, полученные методом порошковой металлургии, особенно многокомпонентные, имеют повышенную пористость, худшую тепло и электропроводность, что может приводить к замедлению перемещения пятна, его привязке к боковой поверхности и частым погасаниям разряда, требующим повторного поджига. При этом вследствие малой скорости перемещения пятна и плохого теплоотвода на таком катоде могут возникнуть локальные оплавления по траектории движения катодного пятна. Эти оплавления в виде зубчатого рельефа и наблюдались нами в штатном режиме работы вакуумно-дугового источника фильтрованной

плазмы с экспериментальными образцами порошковых многокомпонентных катодов системы Ti-Si. Негативное влияние привязки катодного пятна к боковой поверхности катода приводило к образованию на ней бороздок и «kozyрька», и вызывало нестабильность горения разряда.

Как показали эксперименты, эти проблемы частично могут быть решены путем внесения изменений в режим работы источника плазмы, в частности изменением состава рабочего газа и способа его подачи, а также корректировкой схемы электропитания. В этих условиях катоды, содержащие 10–15 ат. % кремния, могут быть эффективно использованы для получения покрытий системы Ti-Si-N из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы. Катоды, содержащие около 20 ат. % кремния, могут быть использованы при условии доработки технологии их изготовления с целью улучшения их однородности.

Известно, что важным фактором, влияющим на работоспособность порошкового катода и свойства получаемых вакуумно-дуговых нитридных покрытий, является структура катода, а именно размер зерен материалов, из которых он состоит. В последнее время появились исследования, в которых показано существенное влияние размера зерен Ti и Si, или Ti и TiSi<sub>2</sub> из которых изготавливался катод методом искрового плазменного синтеза или горячего изостатического прессования. Зерна, из которых производили катод, имели начальный размер 8, 20, 110 и 600 мкм [30]. В сформированном катоде присутствовали фазы TiSi, TiSi<sub>2</sub> и Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Выявлена преимущественная эрозия фазы Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, причем при увеличении размера зерна в катоде этот эффект усиливается. При этом уменьшается скорость осаждения покрытий. Таким образом, согласно этим данным для изготовления Ti-Si-N покрытий вакуумно-дуговым методом имеет смысл использовать катоды с равномерным по объему распределением компонентов и наименьшим размером составляющих зерен. Выполнение этих условий позволит более гибко изменять условия осаждения покрытий без ухудшения стабильности работы источника фильтрованной плазмы.

В частности уменьшить давление азота при осаждении, что позволит формировать покрытия с оптимальным содержанием азота и кремния. Ожидается, что такие условия обеспечат формирование покрытий с более высокой твердостью.

## ВЫВОДЫ

1. Изучены возможности получения методом порошковой металлургии материалов системы Ti-Si пригодных для изготовления катодов, используемых при вакуумно-дуговом осаждении упрочняющих нитридных покрытий. Обнаружено, что при содержании кремния (10–25) ат. % замена исходной смеси элементарных порошков Ti + Si на смесь, содержащую силицид Ti + Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, приводит к резкой интенсификации объемной усадки в процессе спекания и получению катодных материалов с минимальной пористостью. Установлено, что спекание порошковых смесей Ti + Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> обеспечивает синтез качественных катодных материалов с содержанием кремния до 15 ат. %.
2. Проведено исследование работы вакуумно-дугового источника фильтрованной плазмы с полученными порошковыми катодами системы Ti-Si. Установлено, что в штатном режиме работы источника плазмы возникают проблемы со стабильностью горения вакуумно-дугового разряда, обусловленные возникновением дефектов на боковой поверхности катодов вследствие уменьшения скорости движения катодного пятна. Использован способ подачи реакционного газа (азота) в вакуумную камеру через источник фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы, что позволило добиться стабильной работы порошковых катодов при осаждении покрытий нитридов. Использование катодов с минимальным размером составляющих зерен может позволить более гибко изменять условия осаждения покрытий без ухудшения стабильности работы источника плазмы.
3. В условиях подачи высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложку получены покрытия системы Ti-Si-N. Исследовано влияние параметров

осаждения на состав, структуру и свойства покрытий. Обнаружено, что содержание кремния в покрытиях в 2–7 раз ниже, чем в катоде. Установлены параметры процесса (исключение аргона из состава рабочего газа, амплитуда потенциала смещения не выше 1 кВ, давление азота в интервале (3–5)·10<sup>-2</sup> Па), позволяющие обеспечить оптимальное содержание азота и кремния в покрытиях, необходимое для формирования наноструктурных покрытий с высокой твердостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-08-90403) и НАН Украины (проект 24-08-14).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Veprek S., Veprek-Heijman M., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites // *Thin Solid Films*. — 2005. — Vol. 476. — P. 1–29.
2. Shtansky D. V., Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., Bashkova I. A., Sheveiko A. N., Levashov E. A. Multicomponent nanostructured films for various tribological applications // *Int. J. Ref. Met. Hard Mater.* — 2012. — Vol. 28. — P. 32–39.
3. Levashov E. A., Larikhin D. V., Shtansky D. V., Rogachev A. S., Grigoryan H. E., Moore J. J. Self-propagating high-temperature synthesis of functionally graded PVD targets with a ceramic working layer of TiB<sub>2</sub>-TiN or Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-TiN // *Journal of Materials Synthesis and Processing*. — 2002. — Vol. 10, No. 6.
4. Кирюханцев-Корнеев Ф. В., Петржик М. И., Швейко А. Н., Левашов Е. А., Штанский Д. В. Влияние Al, Si и Cr на термическую стабильность и стойкость к высокотемпературному окислению покрытий на основе боронитрида титана // *Физика металлов и металловедение*. — 2007. — Т. 104, № 2. — С. 176–183.
5. Shtansky D. V., Sheveiko A. N., Petrzhik M. I., Kiryukhantsev-Korneev F. V., Levashov E. A., Leyland A., Yerokhin A. L., Matthews A. Hard tribological Ti-B-N, Ti-Cr-B-N, Ti-Si-B-N and Ti-Al-Si-B-N coatings // *Surface & Coatings Technology*. — 2005. — Vol. 200, No. 1–4. — SPEC. ISS. — P. 208–212.
6. Shtansky D. V., Kuptsov K. A., Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., Sheveiko N. High thermal

- stability of TiAlSiCN coatings with «comb» like nanocomposite structure // *Surface & Coatings Technology*. — 2012. — Vol. 206. — P. 4840–4849.
7. Paternoster C., Fabrizi A., Cecchini R., Spigarelli S., Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., Sheveyko A.. Thermal evolution and mechanical properties of hard Ti-Cr-B-N and Ti-Al-Si-B-N coatings // *Surface & Coatings Technology*. — 2008. — Vol. 203. — P. 736–740.
  8. Stansky D. V., Kuptsov K. A., Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., Sheveiko A. N., Marvin B. N., Fernandez A., Petrzehik M. I. Comparative investigation of Al- and Cr- doped TiSiCN coatings // *Surface & Coatings Technology*. — 2009. — Vol. 203. — P. 3595–3609.
  9. Park O., Park J., Yoon S., Lee M., Kim K. Tribological behavior of Ti-Si-N coating layers prepared by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques // *Surface and coatings technology*. — 2004. — Vol. 179. — P. 83–88.
  10. Xu Y., Li L., Cai X., Chu P. Hard nanocomposite Ti-Si-N films prepared by DC reactive magnetron sputtering using Ti-Si mosaic target // *Surface and coatings technology*. — 2007. — Vol. 20. — P. 6824–6827.
  11. Прибытков Г. А., Гурских А. В., Шулаев В. М., Андреев А. А., Коржова В. В. Исследование покрытий, осажденных при вакуумно-дуговом испарении спеченных порошковых катодов титан-кремний // *Физика и химия обработки материалов*. — 2009. — № 6. — С. 34–40.
  12. Васильев В. В., Лучанинов А. А., Решетняк Е. Н., Стрельницкий В. Е. и др. Структура и твердость Ti-N и Ti-Si-N покрытий, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы // *ВАНТ*. — 2009. — № 2. — С. 173–180.
  13. Белоус В. А., Заднепровский Ю. А., Ломино Н. С., Соболев О. В. Роль аргона в газовой смеси с азотом при получении нитридных конденсатов системы Ti-Si-N в вакуумно-дуговых процессах осаждения // *ЖТФ*. — 2013. — Т. 83, вып. 7. — С. 69–76.
  14. Korosteleva E. N., Pribytkov G. A., Gurskikh A. V. Bulk changes and structurization in solid-phase sintering of titanium-silicon powder mixtures // *Powder metallurgy and metal ceramics*. — 2009. — Vol. 48, No. 1–2. — P. 8–12.
  15. Zhang G. P., Gaob G. J., Wang X. Q., Lv G. H., Zhou L., Chen H., Pang H., Yang S. Z. Influence of pulsed substrate bias on the structure and properties of Ti-Al-N films deposited by cathodic vacuum arc // *Applied Surface Science*. — 2012. — Vol. 258. — P. 7274–7279.
  16. Mukherjee S., Prokert F., Richter E., Möller W. Comparison of TiN and  $Ti_{1-x}Al_xN$  coatings deposited on Al using plasma immersion ion implantation assisted deposition // *Surface & Coatings Technology*. — 2005. — Vol. 200. — P. 2459–2464.
  17. Vasyliiev V. V., Luchaninov A. A., Reshetnyak E. N., Strel'nitskij V. E. Comparative characteristics of stress and structure of TiN and  $Ti_{0.5-x}Al_{0.5}Y_xN$  coatings prepared by filtered vacuum-arc PIIID method // *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*. — 2012. — Vol. 1, No 2. — 02NFC24–1–3.
  18. Mukherjee S., Prokert F., Richter E., Moller W. Intrinsic stress and preferred orientation in TiN coatings deposited on Al using plasma immersion ion implantation assisted deposition // *Thin Solid Films*. — 2003. — Vol. 445. — P. 48–53.
  19. Belous V. A., Vasyliiev V. V., Goltvyanytsya V. S., Goltvyanytsya S. K. et al. Structure and properties of Ti-Al-Y-N coatings deposited from filtered vacuum-arc plasma // *Surface & Coatings Technology*. — 2011. — Vol. 206. — P. 1720–1726.
  20. Belous, Vasyliiev V., Luchaninov A., Marinin V., Reshetnyak E., Strel'nitskij V., Goltvyanytsya S., Goltvyanytsya V. Cavitation and abrasion resistance of Ti-Al-Y-N coatings prepared by the PII&D technique from filtered vacuum-arc plasma // *Surface & Coatings Technology*. — 2013. — Vol. 223. — P. 68–74.
  21. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справ. / Под ред. Т. Я. Косолаповой. — М.: Металлургия, 1986. — 928 с.
  22. Васильев В. В., Стрельницкий В. С. Спосіб транспортування вакуумно-дугової катодної плазми із фільтруванням від мікрочасток і пристрій для його здійснення / Патент України на винахід № 97584 від 27.02.2012.
  23. Kolbeck J., Anders A. Unusual Cathode Erosion

- Patterns Observed for Steered Arc Sources // IEEE Transactions on Plasma Science. — 2014. — Vol. 42, Issue 10. — P. 2602–2603.
24. Андреев А. А., Саблев Л. П., Шулаев В. М., Григорьев С. Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. — Харьков: ННЦХФТИ, 2005. — 236 с.
  25. Кунченко В. В., Кунченко Ю. В., Картамазов Г. Н., Неклюдов И. М. 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, Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. — 2006. — № 4. — С. 185–190.
  26. Soderberg H., Oden M. Growth and characterization of TiN/SiN(001) superlattice films // Jour. Mater. Res. — 2007. — Vol. 22. — P. 3255–3264.
  27. Shtansky D. V., Lyasotsky I. V., D'yakonova N. B., Kiryukhantsev-Korneev F. V., Kulinich S. A., Levashov E. A., Moore J. J. Comparative investigation of Ti-Si-N films magnetron sputtered using Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + Ti and Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + TiN targets // Surface & Coatings Technology. — 2004. — Vol. 182. — P. 204–214.
  28. Zhang C. H., Lu X. C., Wang H., Luo J. B., Shen Y. G., Li K. Y. Microstructure, mechanical properties, and oxidation resistance of nanocomposite Ti-Si-N coatings // Appl. Surf. Sci. — 2006. — Vol. 252. — P. 6141–6153.
  29. Zhang P., Cai Z., Xiong W. Influence of Si content and growth condition on the microstructure and mechanical properties of Ti-Si-N nanocomposite films // Surface & Coatings Technology. — 2007. — Vol. 201. — P. 6819–6823.
  30. Zhu J. Q., Johansson-Joesaar M. P., Polcik P., Jensen J., Greczynski G., Hultman L., Oden M. Influence of Ti-Si cathode grain size on the cathodic arc process and resulting Ti-Si-N coatings // Surface & Coatings Technology. — 2013. — Vol. 235. — P. 637–647.
  31. Chang C., Lin C., Tsai P., Ho W., Liu W., Wang D. Mechanical and corrosion properties of (Ti, Si)N coating synthesized by cathodic arc plasma evaporation // Surface & Coatings Technology. — 2008. — Vol. 202. — P. 5516–5520.
  32. Chang C., Chen J., Tsai P., Ho W., Wang D. Synthesis and characterization of nanocomposite Ti-Si-N hard coating by filtered cathodic arc deposition // Surface & Coatings Technology. — 2008. — Vol. 203. — P. 619–623.
  33. Flink A., Larsson T., Sjolen J., Karlsson L., Hultman L. Influence of Si on the microstructure of arc evaporated (Ti, Si)N thin films; evidence for cubic solid solutions and their thermal stability // Surface & Coatings Technology. — 2005. — Vol. 200. — P. 1535–1542.
  34. Zhang X. D., Meng W. J., Wang W., Rehn L. E., Baldo P. M., Evans R. D. Temperature dependence of structure and mechanical properties of Ti-Si-N coatings // Surface & Coatings Technology. — 2004. — Vol. 177–178. — P. 325–333.

## LITERATURA

1. Veprek S., Veprek-Heijman M., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites // Thin Solid Films. — 2005. — Vol. 476. — P. 1–29.
2. Shtansky D. V., Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., Bashkova I. A., Sheveiko A. N., Levashov E. A. Multicomponent nanostructured films for various tribological applications // Int. J. Ref. Met. Hard Mater. — 2012. — Vol. 28. — P. 32–39.
3. Levashov E. A., Larikhin D. V., Shtansky D. V., Rogachev A. S., Grigoryan H. E., Moore J. J. Self-propagating high-temperature synthesis of functionally graded PVD targets with a ceramic working layer of TiB<sub>2</sub>-TiN or Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-TiN // Journal of Materials Synthesis and Processing. — 2002. — Vol. 10, No. 6.
4. Kiryuhancev-Korneev F. V., Petrzhik M. I., Shevejko A. N., Levashov E. A., Shtanskij D. V. Vliyanie Al, Si i Cr na termicheskuyu stabil'nost' i stojkost' k vysokotemperaturnomu okisleniyu pokrytij na osnove boronitrida titana // Fizika metallov i metallovedenie. — 2007. — Vol. 104, No. 2, — P. 176–183.
5. Shtansky D. V., Sheveiko A. N., Petrzhik M. I., Kiryukhantsev-Korneev F. V., Levashov E. A., Leyland A., Yerokhin A. L., Matthews A. Hard tribological Ti-B-N, Ti-Cr-B-N, Ti-Si-B-N and Ti-Al-Si-B-N coatings // Surface & Coatings Technology. — 2005. — Vol. 200, No. 1–4. SPEC. ISS. — P. 208–212.
6. Shtansky D. V., Kuptsov K. A., Kiryukhantsev-

- Korneev Ph. V., Sheveyko N. High thermal stability of TiAlSiCN coatings with «comb» like nanocomposite structure // *Surface & Coatings Technology*. — 2012. — Vol. 206. — P. 4840–4849.
7. Paternoster C., Fabrizi A., Cecchini R., Spigarelli S., Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., Sheveyko A. Thermal evolution and mechanical properties of hard Ti-Cr-B-N and Ti-Al-Si-B-N coatings // *Surface & Coatings Technology*. — 2008. — Vol. 203. — P. 736–740.
  8. Stansky D. V., Kuptsov K. A., Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., Sheveiko A. N., Marvin B. N., Fernandez A., Petrzhik M. I. Comparative investigation of Al- and Cr- doped TiSiCN coatings // *Surface & Coatings Technology*. — 2009. — Vol. 203. — P. 3595–3609.
  9. Park O., Park J., Yoon S., Lee M., Kim K. Tribological behavior of Ti-Si-N coating layers prepared by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques // *Surface and coatings technology*. — 2004. — Vol. 179. — P. 83–88.
  10. Xu Y., Li L., Cai X., Chu P. Hard nanocomposite Ti-Si-N films prepared by DC reactive magnetron sputtering using Ti-Si mosaic target // *Surface and coatings technology*. — 2007. — Vol. 20. — P. 6824–6827.
  11. Pribytkov G. A., Gurskih A. V., Shulaev V. M., Andreev A. A., Korzhova V. V. Issledovanie pokrytij, osazhdennyh pri vakuumno-dugovom isparenii spechennyh poroshkovyh katodov titan-kremnij // *Fizika i himiya obrabotki materialov*. — 2009. — No. 6. — P. 34–40.
  12. Vasil'ev V. V., Luchaninov A. A., Reshetnyak E. N., Strel'nitskij V. E. i dr. Struktura i tverdst' Ti-N i Ti-Si-N pokrytij, osazhdennyh iz fil'trovannoj vakuumno-dugovoj plazmy // *VANT*. — 2009. — No. 2. — P. 173–180.
  13. Belous V. A., Zadneprovskij Yu. A., Lomino N. S., Sobol' O. V. Rol' argona v gazovoj smesi s azotom pri poluchenii nitridnyh kondensatov sistemy Ti-Si-N v vakuumno-dugovyh processah osazhdeniya // *ZhTF*. — 2013. — Vol. 83, vyp. 7. — P. 69–76.
  14. Korosteleva E. N., Pribytkov G. A., Gurskikh A. V. Bulk changes and structurization in solid-phase sintering of titanium-silicon powder mixtures // *Powder metallurgy and metal ceramics*. — 2009. — Vol. 48, No. 1–2. — P. 8–12.
  15. Zhang G. P., Gaob G. J., Wang X. Q., Lv G. H., Zhou L., Chen H., Pang H., Yang S. Z. Influence of pulsed substrate bias on the structure and properties of Ti-Al-N films deposited by cathodic vacuum arc // *Applied Surface Science*. — 2012. — Vol. 258. — P. 7274–7279.
  16. Mukherjee S., Prokert F., Richter E., Möller W. Comparison of TiN and  $Ti_{1-x}Al_xN$  coatings deposited on Al using plasma immersion ion implantation assisted deposition // *Surface & Coatings Technology*. — 2005. — Vol. 200. — P. 2459–2464.
  17. Vasyliiev V. V., Luchaninov A. A., Reshetnyak E. N., Strel'nitskij V. E. Comparative characteristics of stress and structure of TiN and  $Ti_{0,5-x}Al_{0,5}Y_xN$  coatings prepared by filtered vacuum-arc PIIID method // *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*. — 2012. — Vol. 1, No. 2. — 02NFC24–1–3.
  18. Mukherjee S., Prokert F., Richter E., Moller W. Intrinsic stress and preferred orientation in TiN coatings deposited on Al using plasma immersion ion implantation assisted deposition // *Thin Solid Films*. — 2003. — Vol. 445. — P. 48–53.
  19. Belous V. A., Vasyliiev V. V., Goltvyanytsya V. S., Goltvyanytsya S. K. et al. Structure and properties of Ti-Al-Y-N coatings deposited from filtered vacuum-arc plasma // *Surface & Coatings Technology*. — 2011. — Vol. 206. — P. 1720–1726.
  20. Belous, Vasyliiev V., Luchaninov A., Marinin V., Reshetnyak E., Strel'nitski V., Goltvyanytsya S., Goltvyanytsya V. Cavitation and abrasion resistance of Ti-Al-Y-N coatings prepared by the PIII&D technique from filtered vacuum-arc plasma // *Surface & Coatings Technology*. — 2013. — Vol. 223. — P. 68–74.
  21. Svoystva, poluchenie i primenenie tugoplavkih soedinenij: sprav. / Pod red. T. Ya. Kosolapovoj. — M.: Metallurgiya, 1986. — 928 p.
  22. Vasil'ev V. V., Strel'nic'kij V. E. Sposib transportuvannya vakuumno-dugovoi katodnoi plazmi iz fil'truvannyam vid mikrochastok i pristirij dlya jogo zdijsnennya / Patent Ukraïni na vinahid № 97584 vid 27.02.2012.
  23. Kolbeck J., Anders A. Unusual Cathode Erosion Patterns Observed for Steered Arc Sources // *IEEE Transactions on Plasma Science*. — 2014. — Vol. 42, Issue 10. — P. 2602–2603.

24. Andreev A. A., Sablev L. P., Shulaev V. M., Grigor'ev S. N. Vakuumno-dugovoye ustrojstva i pokrytiya. — Har'kov: NNCHFTI, 2005. — 236 p.
25. Kunchenko V. V., Kunchenko Yu. V., Kartmazov G. N., Neklyudov I. M. i dr. Nanostrukturnye sverhtverdye  $nc$ -TiN/ $a$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-pokrytiya, poluchennyye metodom vakuumno-dugovogo osazhdeniya // Voprosy atomnoj nauki i tehniki, Ser.: Fizika radiacionnyh povrezhdenij i radiacionnoe materialovedenie. — 2006. — No. 4. — P. 185–190.
26. Soderberg H., Oden M. Growth and characterization of TiN/SiN(001) superlattice films // Jour. Mater. Res. — 2007. — Vol. 22. — P. 3255–3264.
27. Shtansky D. V., Lyasotsky I. V., D'yakonova N. B., Kiryukhantsev-Korneev F. V., Kulnich S. A., Levashov E. A., Moore J. J. Comparative investigation of Ti-Si-N films magnetron sputtered using Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + Ti and Ti<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> + TiN targets // Surface & Coatings Technology. — 2004. — Vol. 182. — P. 204–214.
28. Zhang C. H., Lu X. C., Wang H., Luo J. B., Shen Y. G., Li K. Y. Microstructure, mechanical properties, and oxidation resistance of nanocomposite Ti-Si-N coatings // Appl. Surf. Sci. — 2006. — Vol. 252. — P. 6141–6153.
29. Zhang P., Cai Z., Xiong W. Influence of Si content and growth condition on the microstructure and mechanical properties of Ti-Si-N nanocomposite films // Surface & Coatings Technology. — 2007. — Vol. 201. — P. 6819–6823.
30. Zhu J. Q., Johansson-Joesaar M. P., Polcik P., Jensen J., Greczynski G., Hultman L., Oden M. Influence of Ti-Si cathode grain size on the cathodic arc process and resulting Ti-Si-N coatings // Surface & Coatings Technology. — 2013. — Vol. 235. — P. 637–647.
31. Chang C., Lin C., Tsai P., Ho W., Liu W., Wang D. Mechanical and corrosion properties of (Ti, Si)N coating synthesized by cathodic arc plasma evaporation // Surface & Coatings Technology. — 2008. — Vol. 202. — P. 5516–5520.
32. Chang C., Chen J., Tsai P., Ho W., Wang D. Synthesis and characterization of nanocomposite Ti-Si-N hard coating by filtered cathodic arc deposition // Surface & Coatings Technology. — 2008. — Vol. 203. — P. 619–623.
33. Flink A., Larsson T., Sjolen J., Karlsson L., Hultman L. Influence of Si on the microstructure of arc evaporated (Ti, Si)N thin films; evidence for cubic solid solutions and their thermal stability // Surface & Coatings Technology. — 2005. — Vol. 200. — P. 1535–1542.
34. Zhang X. D., Meng W. J., Wang W., Rehn L. E., Baldo P. M., Evans R. D. Temperature dependence of structure and mechanical properties of Ti-Si-N coatings // Surface & Coatings Technology. — 2004. — Vol. 177–178. — P. 325–333.