

СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МЕТАСТАБИЛЬНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Ti_{1-x}Al_xN$ ($x = 0.03–0.05$), СФОРМИРОВАННОГО В ВИДЕ *arc*-PVD-ПОКРЫТИЯ НА СПЛАВАХ ВК

© 2022 г. И. В. Блинков¹, *, В. С. Сергеев¹, А. В. Черногор¹,
Д. С. Белов¹, А. П. Демиров¹, Ф. В. Кирюханцев-Корнеев¹

¹Национальный исследовательский технологический университет
“МИСиС”, Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: biv@isis.ru

Поступила в редакцию 23.05.2022 г.

После доработки 28.06.2022 г.

Принята к публикации 05.07.2022 г.

Проведены сравнительные исследования химической и термической устойчивости, а также механических свойств *arc*-PVD-покрытий TiN и $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$. При нагреве покрытий в вакууме до 600 и 700°C происходят рост размеров ОКР, уменьшение значений двухосных макронапряжений, периодов решетки, микродеформаций, что определяется термически активируемыми процессами восстановления структуры, обусловленного аннигиляцией дефектов, возникающих при формировании покрытий. В покрытии $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$ релаксация напряжений осуществляется более интенсивно, что связано с большей плотностью дефектов. При 700°C происходит спиновальный распад твердого раствора $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$ на TiN и AlN (ГЦК). В отличие от покрытия TiN твердость, параметры H^3/E^2 и H/E $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$ с ростом температуры отжига до 700°C практически не изменяются, что определяется дисперсионным упрочнением в результате спиновального распада. В кислотной и щелочной средах поведение покрытий однотипно, при этом $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$ проявляет несколько большую стойкость к окислению на воздухе при 550°C.

Ключевые слова: нитриды, твердость, термическая стабильность, спиновальный распад, *arc*-PVD

DOI: 10.31857/S0002337X22100037

ВВЕДЕНИЕ

В равновесных условиях растворимость AlN в TiN в твердом состоянии крайне ограничена и составляет менее 2 ат. % при 1000°C [1]. Авторам [2–4] удалось в виде покрытий получить однофазные ГЦК-нитриды $Ti_{1-x}Al_xN$ с $x \sim 0.4$ и $x < 0.6–0.7$ соответственно магнетронным распылением и вакуумно-дуговым испарением при температурах подложки 500 и 400–500°C.

Покрытия Ti–Al–N обладают стойкостью к окислению вплоть до 750–800°C против 500–550°C, характерных для TiN_x . В результате окисления на поверхности образуется плотный адгезионный слой Al_2O_3 , который защищает покрытия от дальнейшего окисления. При этом покрытия Ti–Al–N характеризуются высокой твердостью – до 37 ГПа, которая сохраняется при температурах отжига до 950°C, что указывает на их повышенную стабильность по сравнению с покрытиями Ti–N и Ti(C,N) [5, 6].

Свойства покрытий $TiAlN$ зависят от их химического состава, условий осаждения, в частности, отрицательного потенциала смещения, подаваемого на подложку [4, 7]. Исследование свойств покрытий $Ti_{1-x}Al_xN$ показало перспективность их использования для самых различных функциональных назначений, в том числе и для упрочнения режущего инструмента [8, 9].

Наиболее широко используются покрытия этой системы с содержанием Al от 20 до 60–70 ат. %, поскольку твердость возрастает с ростом концентрации этого компонента. При этом эксплуатационные возможности данных покрытий ограничены из-за высокой склонности к хрупкому разрушению, что ограничивает применение режущего инструмента на операциях прерывистого резания [10–12].

В работах [13, 14] исследованы возможности упрочнения твердосплавного режущего инструмента покрытиями Ti–Al–N с содержанием алюминия 3–5 ат. %. Увеличение вязкости таких покрытий по сравнению с покрытиями, содержащи-

ми от 20 и выше ат. % алюминия, при некотором снижении твердости расширяет область использования режущего инструмента на операции как непрерывного (точение), так и прерывистого резания (фрезерование, строгание). Данный вывод был подтвержден стойкостными испытаниями твердосплавного режущего инструмента WC–Co (6 мас. %), упрочненного покрытием Ti–Al–N с содержанием алюминия ~3 ат. %, при фрезеровании сплава ЭИ 698–ВД, при точении стали 45 и серого чугуна.

В настоящей работе продолжено изучение функциональных возможностей покрытия Ti–Al–N с содержанием алюминия ~3 ат. %, их термической и химической устойчивости в сравнении с покрытиями TiN.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для нанесения покрытий $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$ и TiN применяли установку ионно-плазменного вакуумно-дугового напыления с тремя испаряемыми катодами, оснащенную сепараторами капельной фазы, аналогичную используемой в работе [15] за исключением того, что в данном исследовании для осаждения покрытий использовались соответственно катоды из сплава Ti–Al (6 ат. %) и из титана (BT1). В качестве реакционного газа применялся азот марки ВЧ6.0. Парциальное давление азота (p_{N_2}) поддерживалось на уровне 0.5 Па. Время осаждения составляло 60 мин, толщина покрытий – 4–4.5 мкм. В качестве подложек были использованы твердосплавные пластины ВК6 и ВК8. Потенциал смещения (U_s) на подложке был –120 В при токе дуги, испаряющей материал катода, ~120 А.

Морфологию и состав покрытий изучали с применением растрового электронного микроскопа JSM-7600F с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии JED-2300F (JEOL, Япония). Для определения фазового состава покрытия использовали дифрактометр Ultima 4 (Rigaku, Япония): излучение CoK_α , графитовый монохроматор на дифрагированном пучке в асимметричной геометрии (угол между падающим лучом и поверхностью образца составлял $\alpha = 5^\circ$). Количественный фазовый анализ выполнялся с использованием метода Ритвельда. Для определения размера областей когерентного рассеяния (ОКР) (D) по методу Селякова–Шеррера [16] ($D = K\lambda/\beta\cos\theta$, где K – коэффициент формы частиц ($K = 0.9$ для сферических частиц), λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина рефлекса на полувысоте (в радианах и в единицах 2θ), θ – угол дифракции (брэгговский угол)), величины микродеформаций решетки (ϵ), параметров решетки TiN и $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$ выполнялась съемка отражений 111 и 222 в симметричной геометрии.

Выделение физического уширения проводилось совместной аппроксимацией двух порядков отражений эталона и образца псевдофункциями Фойгта. В качестве эталона использовался порошок мелкозернистого германия (10–20 мкм).

Химический состав и энергия связи элементов фаз покрытия были исследованы на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре (РФЭС) PHI 5500 ESCA (Perkin-Elmer, США). Для проведения структурных исследований покрытий применялся просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) JEM 2100 высокого разрешения (JEOL, Япония).

Твердость (H), модуль упругости (E), относительную работу пластической (W_p) и упругой деформации (W_e) покрытий определяли методом измерительного индентирования при малых нагрузках (Оливера и Фарра), который осуществляли на микроиндентометре MicroHardnessTester (CSM Instruments, Швейцария). Индентирование проводили в динамическом режиме при постоянно возрастающей нагрузке с шагом 10 мН до максимального значения 200 мН. Результаты измерения, представленные в виде графических зависимостей твердости–модуль упругости от глубины проникновения индентора, давали возможность определить значения физико-механических характеристик на глубине проникновения индентора, соответствующей порядка 10% от толщины покрытия согласно требованиям стандарта [17].

Для определения термической стабильности покрытий проводился отжиг в вакууме (5×10^{-3} Па) в алундовых тиглях при температурах 400, 500, 600°C для TiN и 500, 600, 700°C для $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$ в течение 1 ч с последующим анализом морфологии, фазового состава и характеристик структуры.

Для изучения распределения элементного состава покрытий по толщине слоя после проведения окислительного отжига при анализе жаростойкости использовали метод высокочастотной оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (GDOES/ВОЭСТР) [18]. Исследования проводили на приборе Profiler 2 (HoribaJobinYvon, Франция). Разрешение по концентрации химических элементов, содержащихся в покрытии, составляло 0.01 ат. %, разрешение по глубине исследуемого слоя не менее 20 нм.

Испытания на стойкость покрытий TiN и $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$ в кислотной и щелочной средах были осуществлены с помощью измерения потенциала динамической поляризации по ГОСТ 9.914–91 со скоростью развертки потенциала 0.2 мВ/с при 25°C. Анодные поляризационные кривые снимались после достижения стационарных потенциалов образцов. Электрохимическое поведение покрытий исследовалось с использованием потенциостата IPC-ProMF

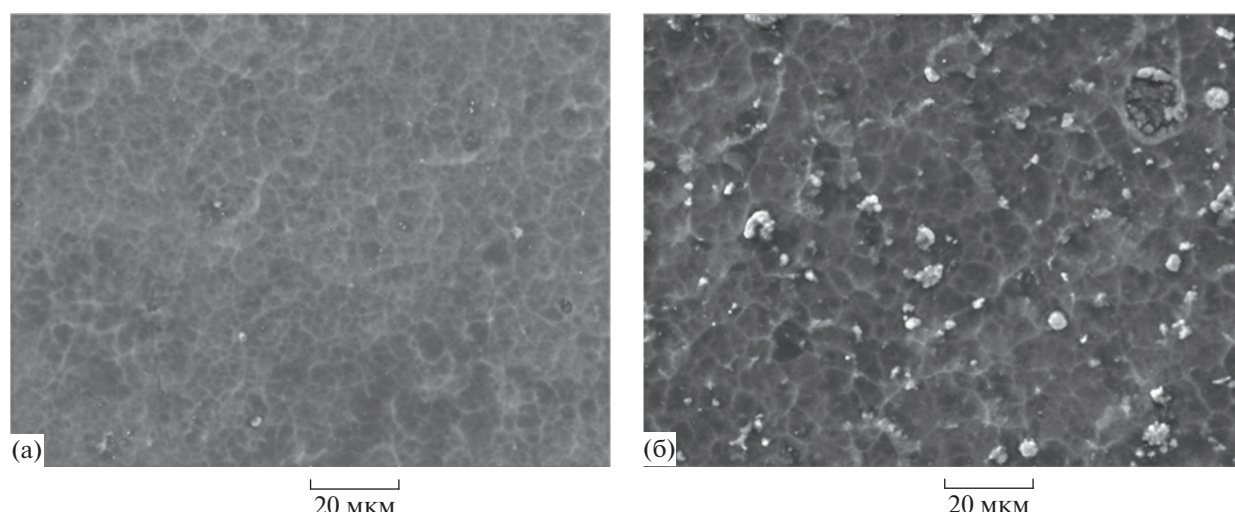


Рис. 1. РЭМ-изображения покрытий TiN (а) и $\text{Ti}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$ (б) на подложках из твердых сплавов.

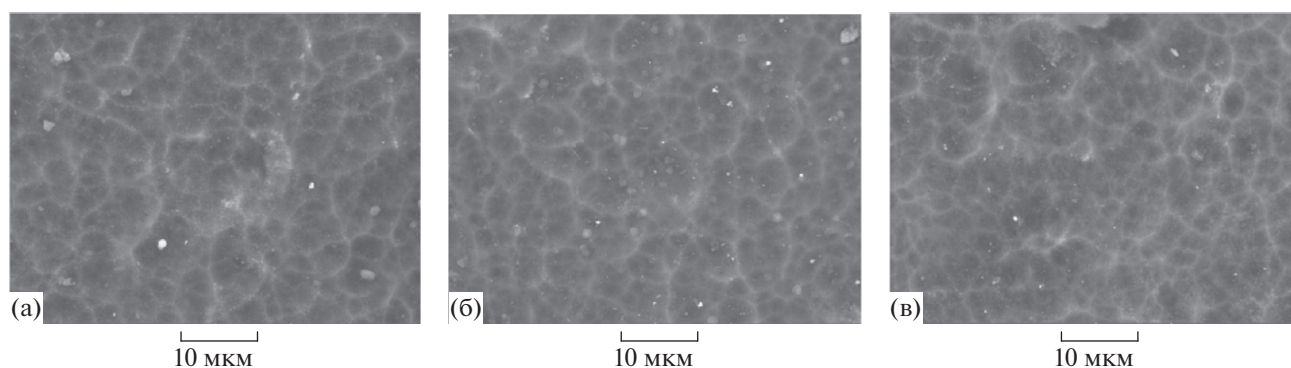


Рис. 2. Морфология поверхности покрытия TiN после отжига при $t = 400$ (а), 500 (б), 600°C (в).

Поскольку возможное применение данных покрытий связано с упрочнением режущего инструмента, эксплуатация которого в ряде случаев предусматривает применение смазочно-охлаждающих жидкостей, обладающих различным pH (2.5–10), в качестве коррозионно-активной среды использовали растворы следующих составов: I – 100 см^3 ($20\text{ г FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 5\%-ная\text{ HNO}_3$) + $19\text{ г/см}^3\text{ HCl}$; II – 0.12 г/л NaOH . Раствор I содержит сильные окислители (Fe^{3+} и азотную кислоту), оказывающие пассивирующее действие, и активирующие анионы Cl^- , необходимые для активации поверхности при изучении склонности покрытий к питтинговой коррозии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изображения поверхности всех полученных образцов сплавов ВК6 и ВК8 с покрытиями TiN и TiAlN представлены на рис. 1. Она имеет “ячеистую” структуру, обычную для *arc*-PVD-покрытий

и связанную с повторением ими рельефа поверхности подложки после газоабразивной обработки. Шероховатость покрытий характеризуется значением параметра R_a порядка 0.1 мкм , на поверхности наблюдается относительно небольшое количество капельной фазы. Морфологией покрытий не зависела от материала используемой подложки.

Исследования по термостабильности структуры и состава покрытий показали, что в процессе отжига морфология покрытий не претерпевает существенных изменений (рис. 2, 3).

Микроструктура покрытия TiN до и после термической обработки имеет плотное столбчатое строение (рис. 4) со средним диаметром столбцов до отжига $\sim 70\text{ нм}$. После отжига при 600°C он увеличился до $\sim 120\text{ нм}$. В случае покрытия $\text{Ti}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$ средний диаметр столбцов до отжига составлял $\sim 100\text{ нм}$. После отжига при 700°C в покрытии образуется мелкозернистая структура, состоящая из зерен со средним размером $\sim 40\text{ нм}$ (рис. 5).

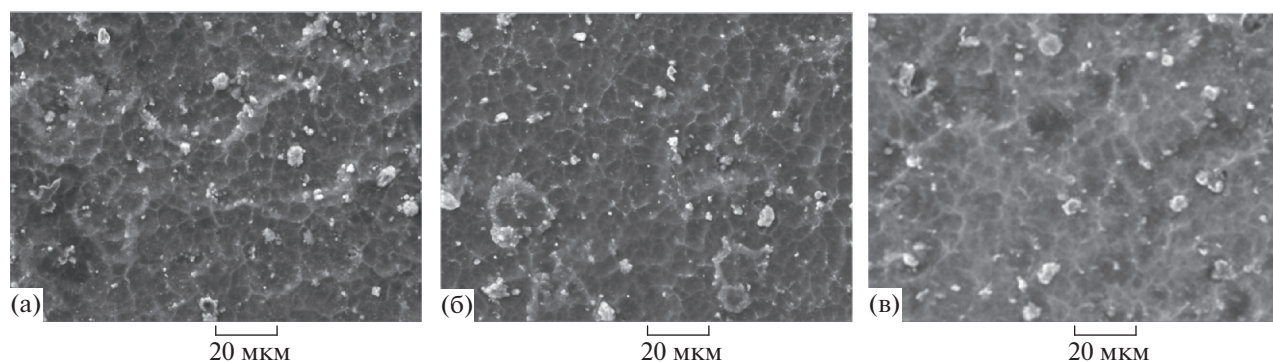


Рис. 3. Морфология поверхности покрытия $\text{Ti}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$ после отжига $t = 500$ (а), 600 (б), 700°C (в).

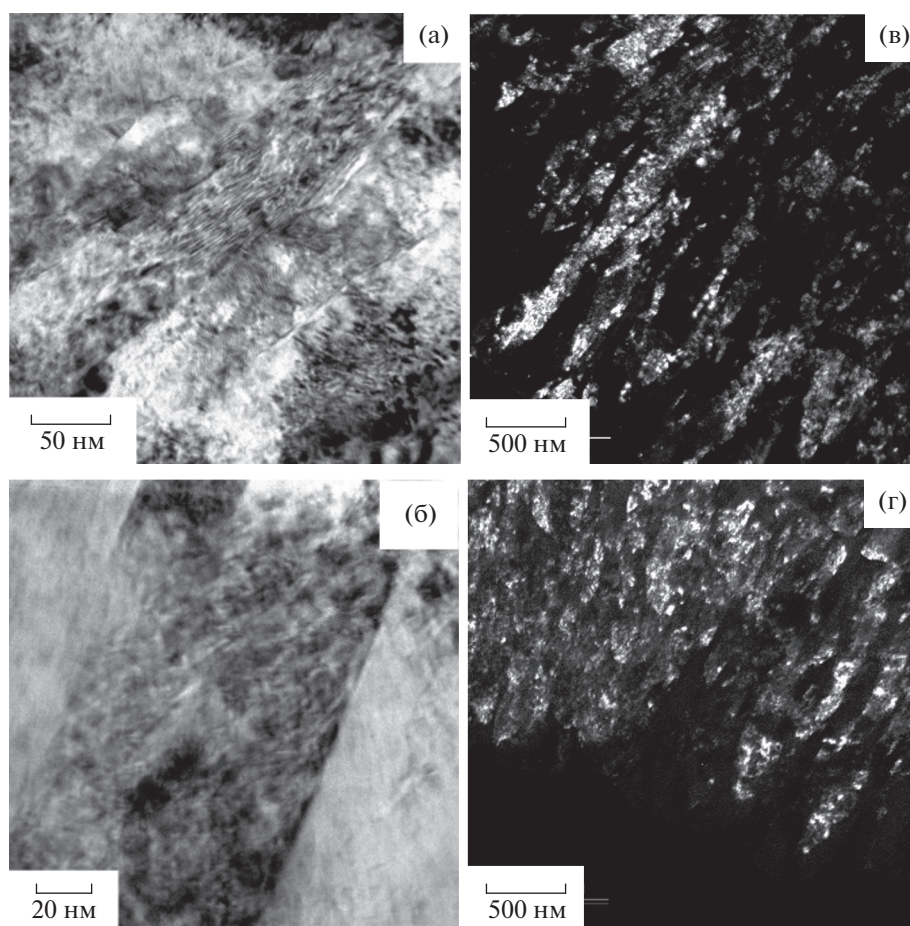


Рис. 4. ПЭМ-изображения покрытия TiN до (а, в), после отжига при 600°C (б, г).

При анализе электронограмм покрытий TiN и $\text{Ti}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$ (рис. 6а, 7а) установлено, что до отжига в их составе присутствует одна фаза — TiN со структурой $B1\text{--NaCl}$. Этот же состав сохраняется в покрытии TiN после отжига при 600°C (рис. 6б). При этом наблюдается текстурированность исходных покрытий, выражающаяся в неоднородности интенсивности дифракционных колец и

сохраняющаяся после отжига. После отжига при 700°C на электронограммах покрытия $\text{Ti}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$ наряду с дифракционными линиями, характерными для фазы TiN ($B1$), были обнаружены линии, соответствующие AlN с ГЦК-решеткой (рис. 7б) [19]. Появление нитрида алюминия свидетельствует о спиновальном распаде метастабильного твердого раствора Ti—Al—N. Этот эф-

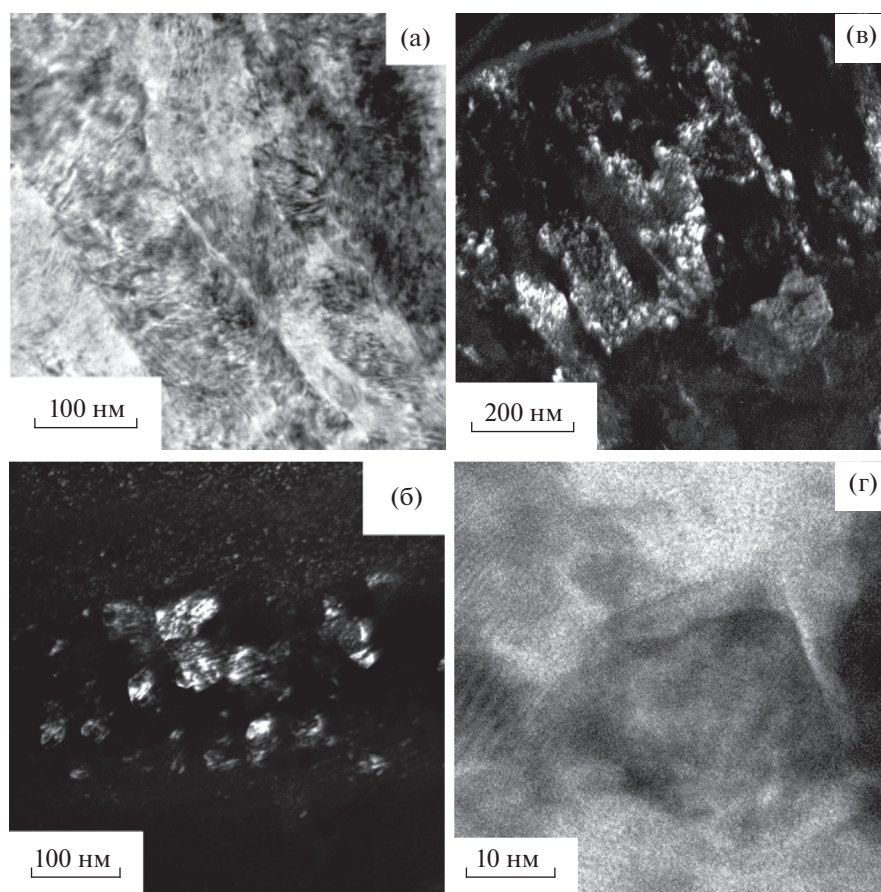


Рис. 5. ПЭМ-изображения покрытия $\text{Ti}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$ до (а, в), после отжига при 700°C (б, г).

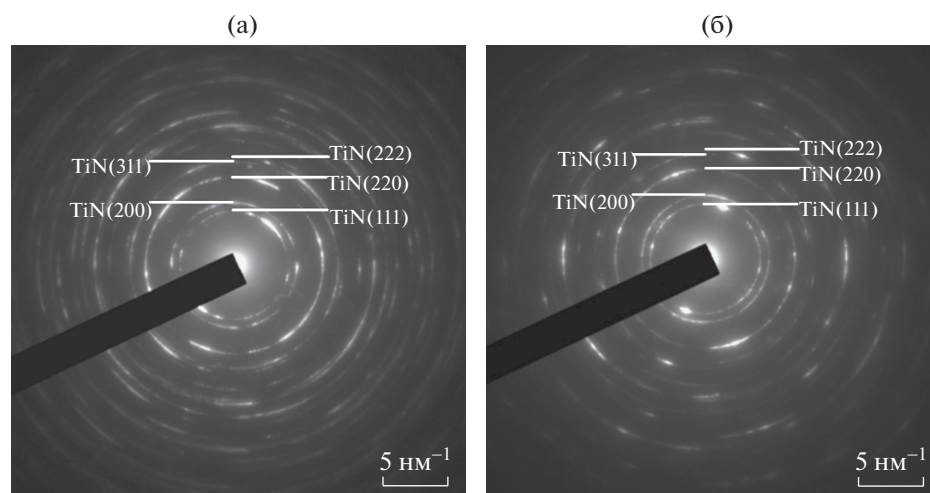


Рис. 6. Электронограммы образцов с покрытием TiN до (а) и после (б) отжига при 600°C .

фekt описан в литературе для покрытий $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ с большим содержанием алюминия [20, 21]. Кроме того, в данном покрытии после отжига, судя по характеру электронограмм, пропадают признаки

наличия текстуры, присущие как покрытию TiN, так и исходному образцу покрытия TiAlN .

Как следует из исследований характеристик субструктуры, макронапряжений и физикомеха-

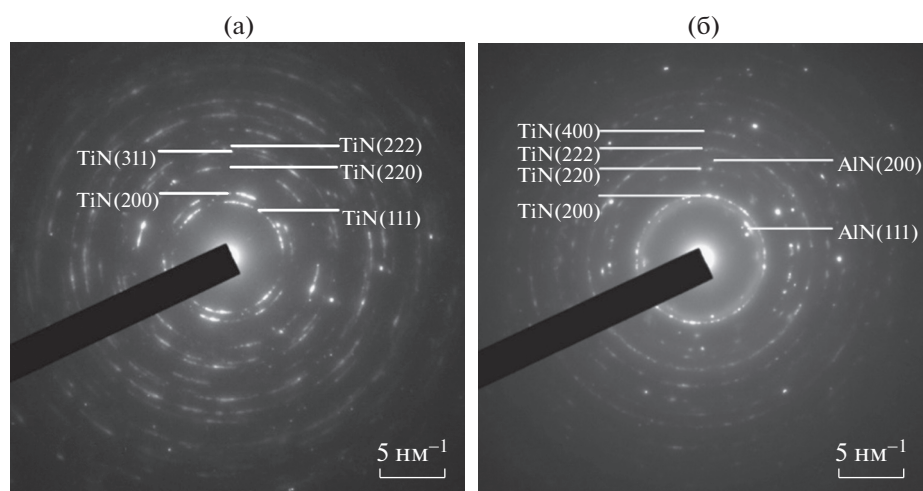


Рис. 7. Электронограммы образцов с покрытием $\text{Ti}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$ до (а) и после (б) отжига при 700°C .

нических свойств покрытий TiN и $\text{Ti}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$ (табл. 1, 2), исходные образцы имеют большие значения двухосных сжимающих напряжений (σ): -2.2 и -3.7 ГПа соответственно. Их значения уменьшаются после отжига. По мнению ряда исследователей [22, 23], это уменьшение связано с активируемыми термически процессами пластической деформации и восстановлением структуры, обусловленной аннигиляцией дефектов, возникающих при формировании покрытий и являющихся причиной появления в них структурной составляющей макронапряжений [24, 25]. При этом следует отметить, что в покрытии $\text{Ti}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$ релаксация напряжений происходит более интенсивно, т. к. плотность дефектов в нем значительно выше. Об этом можно судить по величинам микродеформаций (ϵ), природа которых определяется концентрационными неоднородностями в объеме кристаллита и наличием дислокаций [26]. О восстановлении структуры покрытий обоих составов свидетельствует также уменьшение перио-

дов их решеток. Одновременно с изменением структурных характеристик происходит изменение твердости покрытий, а также показателей H^3/E^2 и H/E , определяющих их сопротивление пластической и упругой деформациям [27]. Для покрытий TiN их значения уменьшаются, что объясняется процессом восстановления с аннигиляцией возникших при осаждении дефектов и рекристаллизацией. Для покрытия $\text{Ti}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$ значения твердости практически сохраняются, как и параметров H^3/E^2 и H/E , что определяется дисперсионным упрочнением в результате спинодального распада [20, 28].

Стойкость покрытий к воздействию кислотной и щелочной сред определялась в процессе электрохимических испытаний. Анодные поляризационные кривые, снятые в кислотной среде (рис. 8а), характеризуются наличием активационных пиков. Активационный пик для покрытия TiN наблюдается в пределах потенциала от 0 до 650 мВ, покрытие в пассивном состоянии находится в пределах

Таблица 1. Характеристики субструктуры и физико-механические свойства покрытия TiN до и после термической обработки

Температура отжига, $^\circ\text{C}$	До отжига	400	500	600
Размер ОКР (D), нм	48 ± 4	54 ± 3	59 ± 2	67 ± 3
Период решетки (a), $\text{\AA}$	4.2478 ± 0.0013	4.2450 ± 0.0004	4.2446 ± 0.0002	4.2441 ± 0.0009
Микродеформации (ϵ), %	0.15 ± 0.02	0.12 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.07 ± 0.02
Макронапряжения (σ), ГПа	-2.2	-2.1	-1.8	-1.6
Твердость (H), ГПа	25.1 ± 1.0	24.5 ± 1.0	22.6 ± 0.9	17.7 ± 0.8
Модуль Юнга (E), ГПа	441 ± 18	423 ± 17	399 ± 16	345 ± 14
H^3/E^2 , ГПа	0.08	0.08	0.07	0.05
H/E	0.06	0.06	0.06	0.05

Таблица 2. Характеристики субструктуры и физико-механические свойства покрытия $\text{Ti}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$ до и после термической обработки

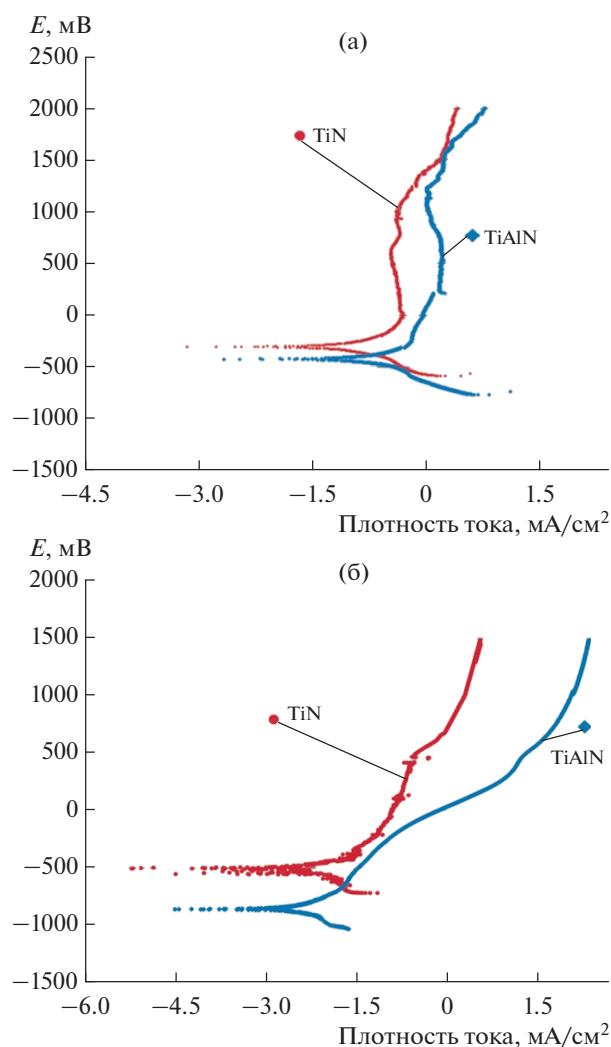
Температура отжига, °С	До отжига	500	600	700
Размер ОКР (D), нм	16 ± 2	17 ± 1	19 ± 2	19.5 ± 2
Период решетки (a), Å	4.2386 ± 0.0003	4.2366 ± 0.0002	4.2321 ± 0.0002	4.2306 ± 0.0002
Микродеформации (ϵ), %	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.4 ± 0.2	0.1 ± 0.2
Макронапряжения (σ), ГПа	–3.7	–3.1	–2.5	–2.1
Твердость (H), ГПа	29 ± 1.2	30.5 ± 1.2	25.1 ± 1.0	28.3 ± 1.0
Модуль Юнга (E), ГПа	454 ± 18	463 ± 18	403 ± 16	480 ± 19
H^3/E^2 , ГПа	0.12	0.13	0.1	0.1
H/E	0.06	0.07	0.06	0.06

потенциалов от 650 до 1000 мВ, дальнейшее увеличение потенциала приводит к окислению покрытия. Для покрытия $\text{Ti}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$ активационный пик находится в пределах от 250 до 1000 мВ. Покрытие в пассивном состоянии находится в пределах потенциалов от 1000 до 1250 мВ. Дальнейшее увеличение потенциала приводит к окислению покрытия. Исходя из того, что анодные поляризационные кривые в целом повторяют друг друга, т.е. динамика окисления покрытий сходная, можно сделать вывод, что введение Al в небольших количествах (2–3 ат. %) незначительно влияет на электрохимические характеристики в кислотной среде. Однако добавка Al увеличивает ток коррозии с 80 до 180 мкА/см². Это косвенно свидетельствует о большей подверженности коррозии покрытий TiAlN в кислотной среде по сравнению с покрытиями TiN.

В щелочной среде анодные поляризационные кривые (рис. 8б) характеризуются отсутствием активационных пиков. Этот факт говорит о самопассивации исследуемых покрытий. При анализе поляризационных кривых установлено, что при увеличении потенциала от 1000 до 1500 мВ для TiN и от 800 до 1500 мВ для $\text{Ti}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$ плотность тока увеличивается незначительно, токи коррозии для обоих покрытий составляют порядка 3 мкА/см², что говорит об их близкой скорости коррозии в щелочной среде без приложения потенциала. Интенсивного окисления исследуемых покрытий не происходит, оба покрытия обладают стойкостью в щелочной среде.

Элементный состав покрытий, полученный методом РФЭС, свидетельствует о том, что в процессе электрохимических испытаний в кислотной среде покрытия TiN и $\text{Ti}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$ разрушаются. В составе поверхностного слоя присутствуют Co и W, находящиеся в составе подложки ВК6. В щелочной среде образцы обоих покрытий характеризуются высокими защитными свойствами. В поверхностных слоях образцов Co и W отсутствуют, т.е. вскрытия покрытий не происходит. Основная часть энергетических спектров фото-

электронов $\text{Ti}2p$ (68–73%) в образцах покрытий (Ti,Al)N и TiN, подвергнутых обработке щелочью, локализована на $E_{\text{св}}(\text{Ti}2p_{3/2}) = 454.8$ эВ и отвечает энергии связи титана с азотом (рис. 9а, 9в)

**Рис. 8.** Анодные поляризационные кривые, снятые в кислотной (а) и щелочной (б) средах.

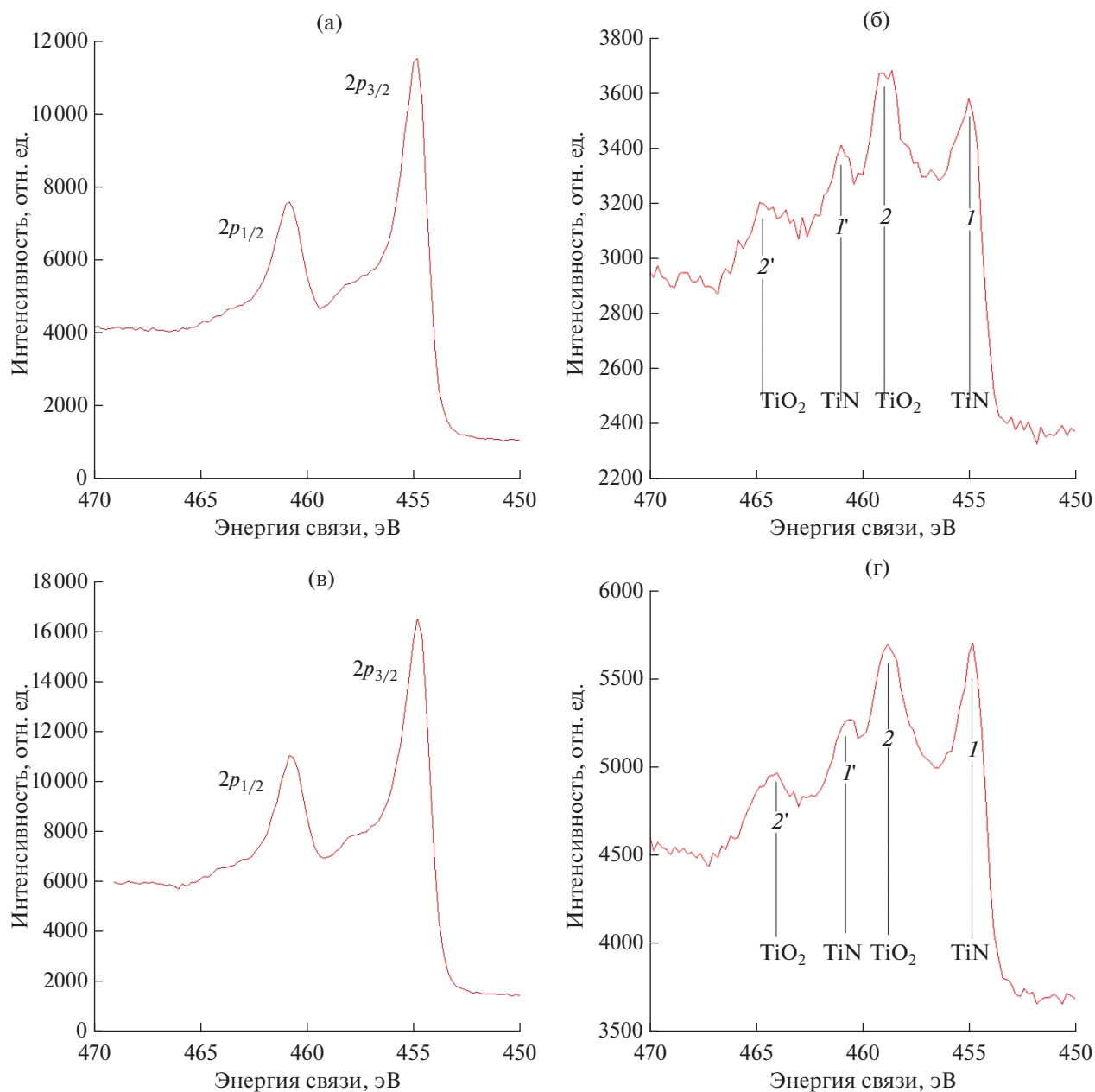


Рис. 9. РФЭС Ti2p образцов покрытий $\text{Ti}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$ (а, б) и TiN (в, г) после обработки в щелочной (а, в) и кислотной (б, г) средах.

[29]. Одновременно в высокоэнергетической части спектра (порядка 458.8 эВ) имеется плечо, которое может быть отнесено к оксиду и оксинитриду титана [30], доля которых составляет в сумме до 10%. В покрытиях после обработки в кислотной среде в энергетическом спектре Ti2p фотоэлектронов (рис. 9б, 9г) имеется дублет пиков $\text{Ti}2p_{1/2}$ и $\text{Ti}2p_{3/2}$ (1, 1' и 2, 2'), отвечающих состоянию титана с энергиями связи 458.8 и 464.7 эВ, что соответствует оксиду титана TiO_2 (2, 2'), а также с энергиями связи 454.7 и 461.1 эВ, соответ-

ствующими нитриду титана (1, 1'). Его доля не превышает 5%.

Исследование морфологии поверхности образцов покрытий TiN и $\text{Ti}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$ (рис. 10а, 10б) также свидетельствует об их разрушении в процессе электрохимических испытаний в кислотной среде, сопровождающемся появлением рыхлой структуры. В щелочной среде сохраняется плотная структура, характерная для исходного состояния покрытий (рис. 10в, 10г).

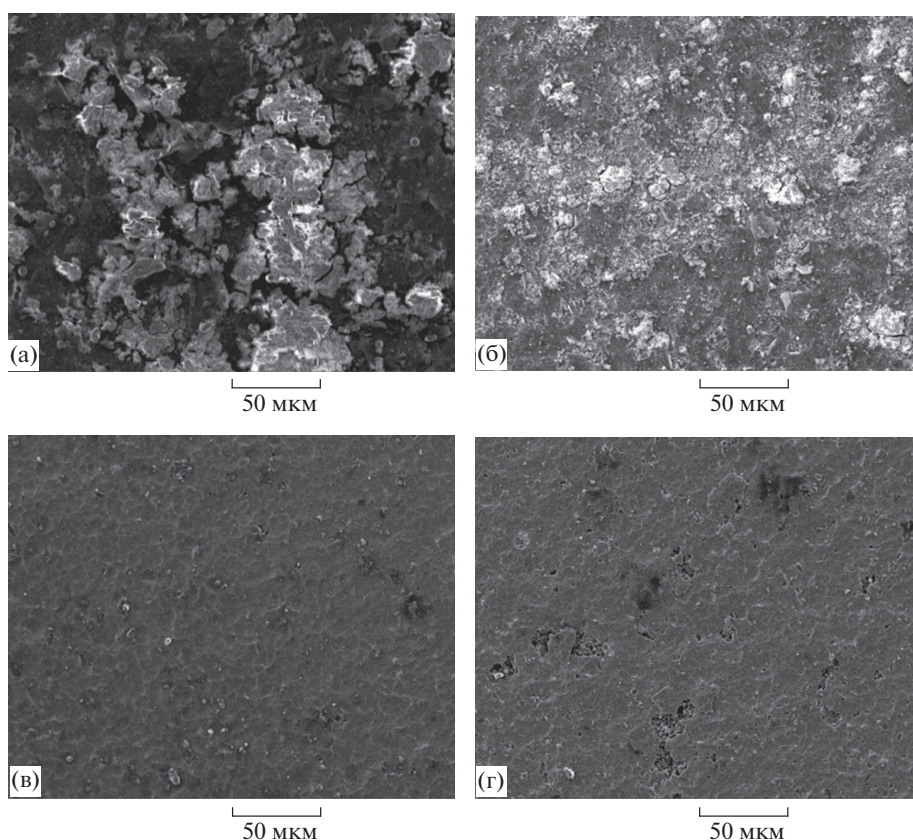


Рис. 10. Морфология поверхности покрытий TiN (а, в) и $\text{Ti}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$ (б, г) после электрохимических испытаний в кислотной (а, б) и щелочной (в, г) средах.

Методом ВОЭСТР были получены концентрационные профили распределения элементов по толщине покрытий TiN и $\text{Ti}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$ (рис. 11) после их окисления при температуре 550°C в течение 45 мин. Выбор данной температуры определяется тем, что она соответствует заметной скорости окисления покрытий из нитрида титана [31, 32]. Известно, что образование оксидной фазы при термообработке керамики TiN_x на воздухе контролируется объемной диффузией кислорода из газовой среды через первоначально образующийся слой рутила TiO_2 [33]. Проникновение кислорода в покрытия TiN и $\text{Ti}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$ происходит на глубины более 0.35 и 0.25 мкм соответственно. Об относительных количествах кислорода в окисленном материале обоих покрытий судили по площадям под соответствующими концентрационными кривыми, определенными методом Симпсона.

Относительное содержание кислорода в окисленном слое покрытия TiN выше на 5–7%. Полученные результаты свидетельствуют о незначительном улучшении жаростойкости покрытий $\text{Ti}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$ в области температуры 550°C .

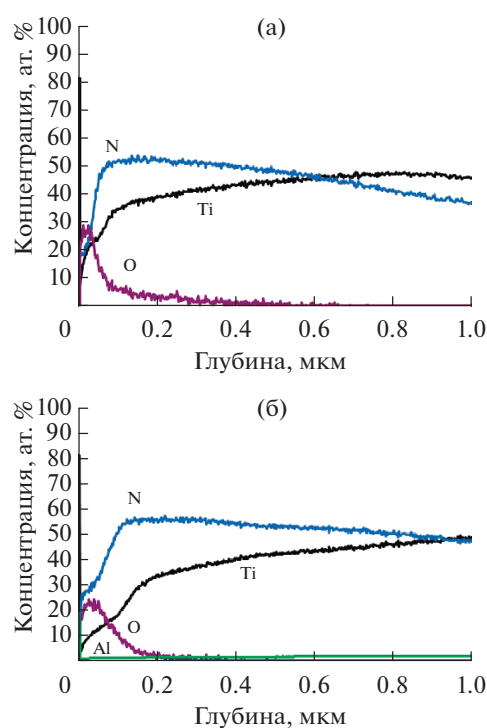


Рис. 11. Концентрационные профили распределения элементов в приповерхностном слое покрытий TiN (а) и $\text{Ti}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$ (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Морфологических изменений поверхности покрытий TiN и $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$ при нагреве в вакууме до 600 и 700°C соответственно не обнаружено. Происходящие структурные изменения в покрытиях обоих составов проявляются в росте размеров ОКР, уменьшении двухосных макронапряжений, периодов решетки, микродеформаций. Эти явления определяются активируемыми термически процессами восстановления структуры, обусловленного аннигиляцией дефектов, возникающих при формировании покрытий. В покрытии $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$ релаксация напряжений происходит более интенсивно, что связано с большей плотностью дефектов.

При отжиге покрытия TiN происходит уменьшение твердости (H) и параметров H^3/E^2 и H/E , определяющих сопротивление пластической и упругой деформациям. Данное явление объясняется процессом восстановления структуры с аннигиляцией возникших при осаждении покрытия дефектов и рекристаллизацией. Для покрытия $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$ значения H , как и параметров H^3/E^2 и H/E , практически не изменяются по отношению к состоянию до отжига, что определяется дисперсионным упрочнением покрытий $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$ в результате спинодального распада.

Покрытия TiN и $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$ показывают однотипное поведение в процессе электрохимических испытаний. Они разрушаются в кислотной среде, в щелочной среде происходит их самопассивация. Покрытие $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$ характеризуется лучшей жаростойкостью при 550°C, что проявляется в меньшей толщине окисленного слоя.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00555, <https://rscf.ru/project/19-19-00555/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schuster J.C., Bauer J. The Ternary System Titanium-Aluminum-Nitrogen // J. Solid State Chem. 1984. V. 53. № 2. P. 260–265. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(84\)90100-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90100-2)
2. Wahlstrom U., Hultman L., Sundgren J.-E., Adibi F., Petrov I., Greene J.E. Crystal Growth and Microstructure of Polycrystalline $Ti_{1-x}Al_xN$ Alloy Films Deposited by Ultra-High-Vacuum Dual-Target Magnetron Sputtering // Thin Solid Films. 1993. V. 235. № 1–2. P. 62–70. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90244-J](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90244-J)
3. Tanaka Y., Gur T.M., Kelly M., Hagstrom S.B., Ikeda T., Wakihiro K., Satoh H. Properties of $(Ti_{1-x}Al_x)N$ Coatings for Cutting Tools Prepared by the Cathodic arc Ion Plating Method // J. Vac. Sci. Technol., A. 1992. V. 10. № 4. P. 1749–1756. <https://doi.org/10.1116/1.577742>
4. Ikeda T., Satoh H. Phase Formation and Characterization of Hard Coatings in the Ti–Al–N System Prepared by the Cathodic arc Ion Plating Method // Thin Solid Films. 1991. V. 195. № 1–2. P. 99–110.
5. Hörling A., Hultman L., Odén M., Sjöblén J., Karlsson L. Mechanical Properties and Machining Performance of $Ti_{1-x}Al_xN$ -Coated Cutting Tools // Surf. Coat. Technol. 2005. V. 191. № 2–3. P. 384–392. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.04.056>
6. Kutschej K., Mayrhofer P.H., Polcik P., Kathrein M., Tessedri R., Mitterer C. Structure, Mechanical and Tribological Properties of Sputtered $Ti_{1-x}Al_xN$ Coatings with $0.5 < x < 0.75$ // Surf. Coat. Technol. 2005. V. 200. № 7. P. 2358–2365. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.12.008>
7. Wang D.-Y., Li Y.-W., Ho W.-Y. Deposition of High (Ti,Al)N Hard Coatings by Vacuum arc Evaporation Process // Surf. Coat. Technol. 1999. V. 114. № 2–3. P. 109–113. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00020-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00020-1)
8. Bressan J.D., Hesse R., Silva E.M., Jr. Abrasive Wear Behavior of High Speed Steel and Hard Metal Coated with TiAlN and TiCN // Wear. 2001. V. 250. № 1–12. P. 561–568. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00638-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00638-X)
9. Bouzakis K.-D., Michailidis N., Skordaris G., Bouzakis E., Biermann D., M'Saoubi R. Cutting with Coated Tools: Coating Technologies, Characterization Methods and Performance Optimization // CIRP Ann. 2012. V. 61. № 2. P. 703–723. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2012.05.006>
10. Sui X., Lin G., Qin X., Yu H., Zhou X., Wang K., Wang Q. Relationship of Microstructure, Mechanical Properties and Titanium Cutting Performance of TiAlN/TiAlSiN Composite Coated Tool // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 6. P. 7524–7532. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.159>
11. Vereschaka A.A., Grigoriev S.N., Sitnikov N.N., Batako A.D. Delamination and Longitudinal Cracking in Multi-Layered Composite Nanostructured Coatings and Their Influence on Cutting Tool Life // Wear. 2017. V. 390–391. P. 209–219. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.07.021>
12. Beake B.D., Ning L., Gey Ch., Veldhuis S.C., Komarov A., Weaver A., Khanna M., Fox-Rabinovich G.S. Wear Performance of Different PVD Coatings during Hardwet Endmilling of H13 Tool Steel // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 279. P. 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.038>
13. Анкин В.Н., Блинков И.В., Волхонский А.О., Соболев Н.А., Крадохвил Р.В., Фролов А.Е., Царева С.Г. Ионно-плазменные покрытия Ti–Al–N на режущем твердосплавном инструменте, работающем в условиях постоянных и знакопеременных нагрузок // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2009. № 1. С. 44–52.
14. Blinkov I.V., Belov D.S., Volkhonskiy A.O., Chernogor A.O., Sergevnnin V.S. Hardening ion plasma coatings (Ti, Al)_xN ($x = 3$ at. %) for Carbide Cutting Tools // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1713. P. 012011. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1713/1/012011>

15. Блинков И.В., Волхонский А.О., Белов Д.С., Блинков В.И., Скрылёва Е.А., Швындина Н.В. Наноструктурирование и модифицирование свойств вакуумно-дугowych покрытий TiN введением в их состав никеля // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 2. С. 163–170.
16. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография (в четырех томах). Т. 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. М.: Наука, 1979. 384 с.
17. ISO/FDIS14577-1:2002 Металлические материалы — инструментальное индентирование для определения твердости и механических свойств.
18. Кирюханцев—Корнеев Ф.В. Анализ элементного состава покрытий с использованием высокочастотной оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 5. С. 488–494.
19. Xia Q., Xia H., Ruoff A.L. Pressure Induced Rocksalt Phase of Aluminum Nitride: A Metastable Structure at Ambient Condition // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. P. 8198. <https://doi.org/10.1063/1.353435>
20. Horling A., Hultman L., Oden M., Sjolen J., Karlsson T. Thermal Stability of arc Evaporated Highaluminum-Content $Ti_{1-x}Al_xN$ Thin Films // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. V. 20. P. 1815–1823. <https://doi.org/10.1116/1.1503784>
21. Mayrhofer P.H., Horling A., Karlsson L., Mitterer C., Hultman L. Self-Organized Nanostructures in the Ti–Al–N System // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. № 10. P. 2049. <https://doi.org/10.1063/1.1608464>
22. Donohue L.A., Lewis D.B., Munz W.-D., Stack M.M., Lyon S.B., Wang H.-W., Rafaja D. The Influence of Low Concentrations of Chromium and Yttrium on the Oxidation Behaviour, Residual Stress and Corrosion Performance of TiAlN Hard Coatings on Steel Substrates // Vacuum. 1999. V. 55. № 2. P. 109–114. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00135-9](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00135-9)
23. Suh C.-M., Hwang B.-W., Murakami R.-I. Behaviors of Residual Stress and Hightemperature Fatigue Life in Ceramic Coatings Produced by PVD // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 343. № 1–2. P. 1–7. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00327-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00327-1)
24. Jaros M., Musil J., Haviar S. Interrelationships among Macrostress, Microstructure and Mechanical Behavior of Sputtered Hard Ti(Al,V)N Films // Mater. Lett. 2019. V. 235. P. 92–96. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.173>
25. Thornton J.A., Hoffman D.W. Stress-Related Effects in Thin Films // Thin Solid Films. 1989. V. 171. № 1. P. 5–31. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(89\)90030-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90030-8)
26. Kim J.H., Gu G., Kwon M.-H., Koo M., Kim E.-Y., Kim J.-K., Lee J.S., Suh D.-W. Microstructure and Tensile Properties of Chemically Heterogeneous Steel Consisting of Martensite and Austenite // Acta Mater. 2022. V. 223. P. 117506. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117506>
27. Leyland A., Matthews A. On the Signification of the H/E Ratio in Wear Control: a Nanocomposite Coatings Approach to Optimized Tribological Behaviour // Wear. 2000. V. 246. № 1–2. P. 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00488-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00488-9)
28. Mannling H.-D., Patil D.S., Moto K., Jilek M., Veprek S. Thermal Stability of Superhard Nanocomposite Coatings Consisting of Immiscible Nitrides // Surf. Coat. Technol. 2001. V. 146–147. P. 263–267. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01474-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01474-8)
29. Bertoti I. Characterization of Nitride Coatings by XPS // Surf. Coat. Technol. 2002. V. 151–152. P. 194–203. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01619-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01619-X)
30. Burke A.R., Brown C.R., Bowling W.C., Glaub J.E., Kapsch D., Love C.M., Whitaker R.B., Moddeman W.E. Ignition Mechanism of the Titanium–Boron Pyrotechnic Mixture // Surf. Interface Anal. 1988. V. 11. P. 353–358. <https://doi.org/10.1002/sia.740110614>
31. Munz W.-D. Titanium Aluminum Nitride Films: A New Alternative to TiN Coatings // J. Vac. Sci. Technol. A. 1986. V. 4. P. 2717–2725. <https://doi.org/10.1116/1.573713>
32. Chen L., Paulitsch J., Du Y., Mayrhofer P.H. Thermal Stability and Oxidation Resistance of Ti–Al–N Coatings // Surf. Coat. Technol. 2012. V. 206. P. 2954–2960. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.12.028>
33. Ковалёв И.А., Огарков А.И., Шокодько А.В., Шевцов С.В., Коновалов А.А., Канныкин С.В., Ашмарин А.А., Кочанов Г.П., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Структурные и фазовые превращения в компактной керамике на основе нитрида титана в процессе высокотемпературного нагрева в газовых средах // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 8. С. 903–907.