

ТВЕРДОСТЬ, АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДАПТИВНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ (Ti,Al)N–Mo₂N

© 2016 г. **В.С. Сергеевнин, И.В. Блинков, Д.С. Белов, А.О. Волхонский,
Ю.А. Крупин, А.В. Черногор**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 16.10.15 г., доработана 23.12.15 г., подписана в печать 25.12.15 г.

Исследованы свойства наноструктурных мультислойных покрытий состава (Ti,Al)N–Mo₂N, полученных методом ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения (arc-PVD). Толщина слоев покрытия сопоставима с размером зерна, который составлял порядка 30–50 нм. Твердость покрытий достигала 40 ГПа с относительной работой пластической деформации около 60 %. Методом измерительного царапания установлено, что когезионный характер разрушения покрытия происходит исключительно по механизму пластического деформирования, что свидетельствует о высокой его вязкости. Локальное истирание покрытия до подложки происходило при нагрузке порядка 75 Н. Коэффициент трения покрытия в условиях испытаний по схеме «стержень–диск» с применением контртела из Al₂O₃ при нагрузке 5 Н составлял 0,35 и 0,50 при температурах 20 и 500 °С соответственно. При этом оно практически не изнашивалось из-за образования в зоне трения оксида MoO₃ (фазы Магнели), работающего в качестве твердого смазывающего материала. При дальнейшем повышении температуры испытания наблюдалось повышение коэффициента трения и появление заметного износа, что связано с интенсификацией процессов сублимации MoO₃ с рабочих поверхностей и снижением эффективности его работы как смазывающего материала.

Ключевые слова: arc-PVD, наноструктура, мультислойные покрытия, твердость, трибология, износостойкость, адаптивные покрытия.

Сергеевнин В.С. — аспирант кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: v.s.sergevnnin@gmail.com.

Блинков И.В. — докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: biv@misis.ru.

Белов Д.С. — аспирант той же кафедры. E-mail: lightningn4s@yandex.ru.

Волхонский А.О. — канд. техн. наук, ассистент той же кафедры. E-mail: abwest@mail.ru.

Черногор А.В. — студент той же кафедры. E-mail: av_chernogor@live.com.

Крупин Ю.А. — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры металловедения и физики прочности НИТУ «МИСиС». E-mail: rhegby29@ya.ru.

Для цитирования: Сергеевнин В.С., Блинков И.В., Белов Д.С., Волхонский А.О., Крупин Ю.А., Черногор А.В. Твердость, адгезионная прочность и трибологические свойства адаптивных наноструктурных ионно-плазменных вакуумно-дуговых покрытий (Ti,Al)N–Mo₂N // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 67–75.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-67-75.

Sergevnnin V.S., Blinkov I.V., Belov D.S., Volkhonskii A.O., Krupin Yu.A., Chernogor A.V.

Hardness, adhesion strength and tribological properties of adaptive nanostructured plasma-ion vacuum-arc coatings (Ti, Al)N–Mo₂N

The article reviews the properties of nanostructured multilayer coatings (Ti, Al)N–Mo₂N obtained by plasma-ion vacuum arc deposition method (arc-PVD). The thickness of coating layers was comparable to the size of a grain, which was about 30–50 nm. Coating hardness reached 40 GPa with relative plastic work of deformation of about 60 %. It was found by the measuring scratching method that cohesive nature of coating destruction takes place entirely by a plastic strain mechanism, which was the evidence of its high viscosity. Local coating abrasion to a substrate level occurred at a load in the order of 75 N. Under test conditions as per «pin-on-disk» scheme using the opposing Al₂O₃ element at a load of 5 N, coating friction factor was equal to 0,35 and 0,50 at 20 °C and 500 °C respectively. Besides, it was practically not worn due to formation of MoO₃ oxide in the friction zone (Magneli phase) which served as a solid lubricant. The increase in friction factor and appearance of significant wear were observed with further rising of test temperature. Such effect was due to intensified sublimation of MoO₃ from friction surfaces with subsequent reduction of its lubricating efficiency.

Keywords: arc-PVD, nanostructure, multilayer coatings, hardness, tribology, wear resistance, adaptive coatings.

Sergevni V.S. – Ph.D. Student, Department of functional nanosystems and high-temperature materials (FNS&HTM), NUST «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskiy prospect, 4). E-mail: v.s.sergevni@gmail.com.

Blinkov I.V. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department FNS&HTM, NUST «MISIS». E-mail: biv@isis.ru.

Belov D.S. – Ph.D. Student, Department FNS&HTM, NUST «MISIS». E-mail: lightning4s@yandex.ru.

Volkhonskii A.O. – Ph.D., Assistant, Department FNS&HTM, NUST «MISIS». E-mail: abwest@mail.ru.

Chernogor A.V. – Student, Department FNS&HTM, NUST «MISIS». E-mail: av_chernogor@live.com.

Krupin A.Yu. – Ph.D., Assistant Professor, Department of metal science and physics of strength, NUST «MISIS». E-mail: rhegby29@ya.ru.

Citation: *Sergevni V.S., Blinkov I.V., Belov D.S., Volkhonskii A.O., Krupin Yu.A., Chernogor A.V.* Tverdost', adgezionnaya prochnost' i tribologicheskie svoystva adaptivnykh nanostrukturnykh ionno-plazmennyykh vakuumno-dugovykh pokrytii (Ti,Al)N–Mo₂N. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2016. No. 4. P. 67–75.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-67-75.

Введение

Одним из серьезных недостатков износостойких покрытий на основе TiN является достаточно высокий коэффициент трения, достигающий, по оценке ряда авторов [1–3], значений 0,7–0,8. Это определяет повышенную вероятность изнашивания материала покрытия и необходимость значительных усилий на преодоление силы трения в зоне соприкасающихся поверхностей, особенно в области высоких температур [4–7], что связано с увеличенным энергопотреблением.

Известно, что значительное улучшение трибологических свойств трущихся поверхностей может быть достигнуто в случае образования в процессе трения продуктов, выполняющих роль твердой смазки [8–14]. В частности, присутствие Mo-содержащих фаз в покрытии может привести к образованию при трении оксида MoO₃, характеризующегося низким усилием сдвига атомных плоскостей.

В опубликованных работах по модифицированию покрытий из нитрида титана путем добавления в них различных количеств молибдена [12–14] сообщается о повышении микротвердости покрытий до значений порядка 34 ГПа и снижении коэффициента трения до 0,4–0,5. Данные покрытия получали методом магнетронного распыления или ионной имплантации молибдена в нитрид титана.

В настоящей работе приведены результаты исследования свойств наноструктурных покрытий состава Ti–Al–Mo–N, нанесенных методом ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения. Использование методики arc-PVD позволяет получать наноструктурированные слоистые покрытия с регулированием размера слоев, что придает им более высокую, по сравнению с полученными ранее результатами, твердость при сохранении их вязкости [15–17].

Дополнительное введение алюминия в состав покрытия должно приводить к повышению твердости осаждаемого материала за счет замещения атомов Ti атомами Al в кристаллической решетке TiN и ее упрочнения из-за возникновения микродеформаций [18], а введение Mo в покрытие, как было сказано выше, способствует улучшению трибологических характеристик износостойкого покрытия.

Присутствие в покрытии фазы Mo₂N, обладающей более низкой температурой окисления по сравнению с металлическим Mo, будет способствовать расширению диапазона температур, в котором триоксид молибдена сыграет роль твердой смазки.

Перечисленные особенности структуры и состава данных покрытий должны способствовать их адаптации к меняющимся условиям трения — воздействию постоянных и знакопеременных нагрузок, уменьшению износа при абразивном изнашивании и трении скольжения, в том числе в условиях повышенных температур.

Методика исследований

Исследуемые Ti–Al–Mo–N-покрытия наносились методом ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения (Arc-PVD) на подложки из твердого сплава ВК6. Напыление осуществлялось на установке Булат-ННВ 6.6-И1 с двумя испаряемыми катодами, оснащенной сепараторами капельной фазы. Применялись катоды из сплава ВТ5 (5 мас.% Al и 95 мас.% Ti) и молибдена. Ток испаряющих дуг составлял $I = 135$ и 100 А на катоде из сплава ВТ5 и молибдена соответственно. Отрицательное напряжение смещения (U), подаваемое на подложку, составлялось равным -120 В. Осаждение покрытий

осуществлялось в атмосфере смеси азота и аргона при давлении 2,7 Па, парциальное давление реакционного газа азота $P_{N_2} = 0,5$ Па.

Толщина полученных покрытий (Ti,Al)N—Mo₂N составляла ~4 мкм, они имели нанокристаллическое строение с размером зерна 30—50 нм и характеризовались мультислойной архитектурой с периодом модуляции около 80 нм (рис. 1). Содержание Al в нитриде титана было порядка 1,5 ат.%, а доля Mo₂N в покрытии — 52 мас.%

Твердость покрытий (H), их модуль упругости (E) и относительная работа пластической деформации (W_p), характеризующая вязкость материала [19], определялись путем измерительного индентирования при малых нагрузках (по методу Оливера и Фарра [20]) при помощи микроиндентометра Micro-Hardness Tester («CSM Instruments», Швейцария). Испытания проводились в динамическом режиме при постоянно возрастающей нагрузке. Результаты измерений, представленные в виде

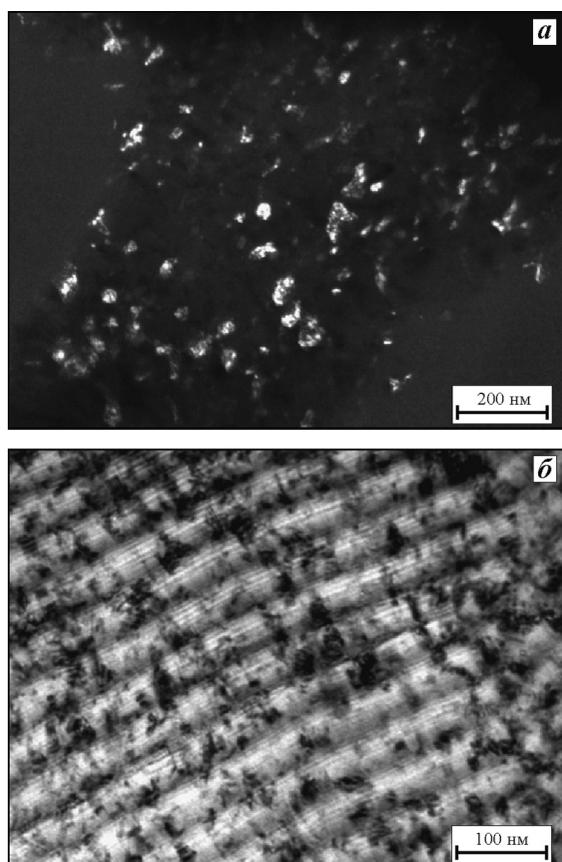


Рис. 1. Микроструктура покрытия (Ti,Al)N—Mo₂N, полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии

a — темнопольное изображение покрытия;

б — светлопольное изображение его поперечного сечения

графических зависимостей твердости и модуля упругости от глубины проникновения индентора, давали возможность определить значения физико-механических характеристик на глубине проникновения индентора, не превышающей 10 % от толщины покрытия, что отвечает требованиям стандарта [21].

Для оценки адгезионной/когезионной прочности в системе покрытие—подложка использовался метод скрайбирования (измерительного царапания). Испытания проводились при помощи скретч-тестера Revetest («CSM Instruments», Швейцария). На поверхность покрытия алмазным сферическим индентором типа Rockwell C с радиусом закругления 200 мкм наносились царапины длиной 5 мм при непрерывно нарастающей нагрузке со скоростью 90 Н/мин. Одновременно из зоны контакта индентора и покрытия осуществлялась регистрация акустической эмиссии, силы трения и коэффициента трения. В процессе испытаний микроскопически наблюдался характер разрушения материала покрытия вдоль царапины. Результаты измерений были обработаны с помощью компьютерной программы Scratch Software 3.70 («CSM Instruments», Швейцария).

Трибологические свойства покрытий (коэффициенты трения скольжения и износа) определялись с помощью автоматизированной машины трения Tribometer («CSM Instruments», Швейцария) по схеме «стержень—диск». Эксперименты осуществлялись в воздушной среде с использованием контртела из Al₂O₃ при приложении нагрузки 5 Н, скорости движения 10 см/с, длине пути трения 100 м и температурах 20, 500 и 650 °С. Исследования бороздок износа на образцах выполнялись на оптическом профилометре WYKO NT1100 («Veeco», США). После трибологических испытаний при различных температурах химический состав поверхности и энергия связи элементов в покрытиях изучались на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре (РФЭС) PHI 5500 ESCA («Perkin-Elmer», США).

Термогравиметрические исследования окисления покрытий на воздухе осуществлялись в электропечи в алундовом тигле по ГОСТ 6130-71 [22]. Температура проведения экспериментов составляла 500 и 650 °С, продолжительность — 80 мин. Изменение массы образцов определялось с помощью аналитических весов GR-202 (AND, Япония) с точностью до 10⁻⁴ г через возрастающие промежутки времени.

После отжига состояние поверхности и элементный состав покрытий оценивались с использованием растрового электронного микроскопа JSM-6610LV, оснащенного приставкой для энергодисперсионной спектроскопии JED-2300F (JEOL, Япония). Рентгеновские исследования отожженных образцов на предмет обнаружения и идентификации в их составе окисленных фаз выполнены на дифрактометре ДРОН-3М.

Результаты и их обсуждение

В таблице представлены значения H , E , W_p , а также параметров HE^{-1} и H^3E^{-2} , характеризующих сопротивление материала упругой и пластической деформации соответственно [23, 24], для изучаемых покрытий в сравнении с покрытиями (Ti,Al)N, содержащими в том же количестве Al. Из ее данных видно, что наноструктурированные покрытия (Ti,Al)N—Mo₂N имеют большую твердость по сравнению с покрытиями (Ti,Al)N, не содержащими нитрид молибдена и обладающими столбчатой структурой. При этом они также имеют относительно высокую вязкость разрушения, что может быть обусловлено формированием в них наноструктуры и слоистой архитектуры, характеризующейся большой протяженностью границ зерен и слоев, препятствующих развитию трещин в покрытии [15, 16].

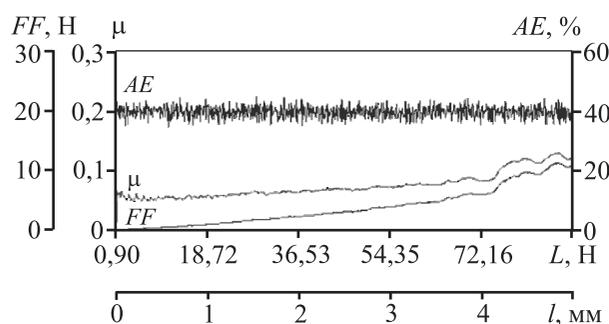


Рис. 2. Зависимости акустической эмиссии (AE), силы трения (FF) и коэффициента трения (μ) от приложенной нагрузки (L) при измерительном царапании наноструктурного покрытия (Ti,Al)N—Mo₂N

Важной характеристикой износостойких покрытий является прочность сцепления с подложкой. На рис. 2 представлены графики изменения в ходе измерительного царапания трех регистрируемых параметров: силы трения (FF), коэффициента трения (μ) и акустической эмиссии (AE), от длины царапины (l) и увеличивающейся нагрузки на индентор (L) для системы покрытие (Ti,Al)N—Mo₂N/подложка ВК6.

По виду изменения амплитуды AE можно судить об интенсивности образования трещин и их развитии в образце при скрайбировании. У покрытия (Ti,Al)N—Mo₂N ее относительно малая величина практически не менялась в течение всего времени эксперимента, что свидетельствует об отсутствии его разрушения из-за трещинообразования.

Изнашивание происходит по когезионному механизму исключительно в результате пластической деформации. Это находит подтверждение при визуальном осмотре зоны разрушения покрытия и анализе изображений следа индентора на поверхности образца покрытия после скрайбирования, в ходе которого не обнаружено крупных сколов и отслоения покрытия от подложки (рис. 3). След от индентора образуется в результате пластического деформирования материала покрытия и выдавливания его из царапины, которая имеет ровные края (см. рис. 3, a — $в$). Видно, что присутствующие в структуре покрытия неоднородности, унаследованные при его напылении от предварительно нанесенных на подложку рисок, изгибаются в процессе царапания вдоль пути индентора по линии деформирования вплоть до истирания покрытия. Эти результаты находятся в соответствии со значениями W_p и параметра H^3E^{-2} для данных образцов (см. таблицу), свидетельствующими о большой доле пластической деформации при их разрушении и меньшей их сопротивляемости этому процессу по сравнению с покрытиями (Ti,Al)N [25].

О частичном истирании покрытия до подложки судили по резкому изменению интенсивности роста коэффициента трения и силы трения, связанному с проникновением индентора в материал

Физико-механические свойства наноструктурированных покрытий Ti—Al—Mo—N

Состав покрытия	H , ГПа	E , ГПа	HE^{-1}	H^3E^{-2} , ГПа	W_p , %
(Ti,Al)N [25]	23±1	300±12	0,080	0,140	44
(Ti,Al)N—Mo ₂ N	38±2	719±32	0,051	0,100	59

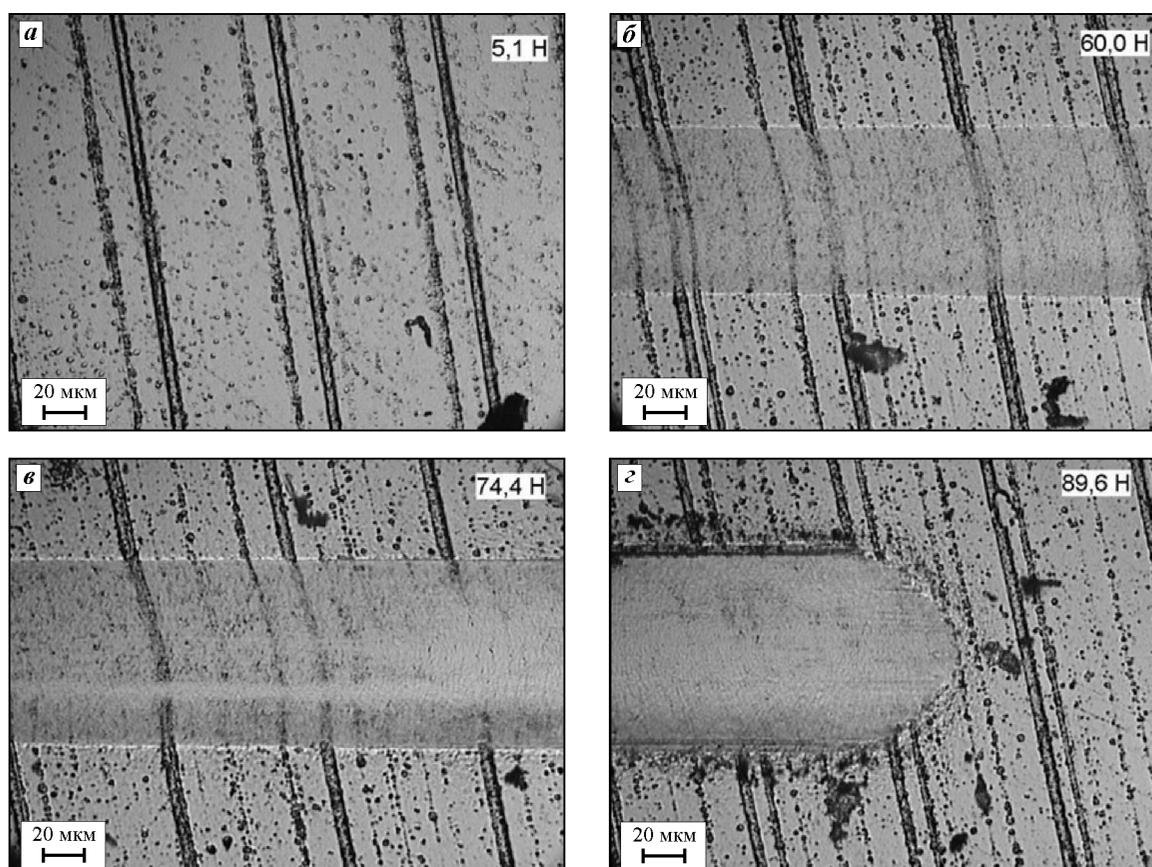


Рис. 3. Микрофотографии царапины после скрайбирования образца покрытия (Ti,Al)N—Mo₂N при возрастании нагрузки на индентор

подложки. Это происходило при нагрузке $L_{c3} \sim 75$ Н, что также подтверждается визуальными наблюдениями, фиксирующими изменение цвета материала образца на дне царапины (см. рис. 3, в, г). Такое значение L_{c3} говорит о высокой адгезионной прочности сцепления покрытий с подложкой.

Характер разрушения исследуемого покрытия существенно отличается от такового для покрытия (Ti,Al)N [25]. Оно сопровождается появлением трещин при относительно малых нагрузках ($L_{c1} \approx 16$ Н), отделением от покрытия крупных фрагментов и вскрытием подложки при $L_{c3} \approx 60$ Н.

В ходе трибологических испытаний покрытия (Ti,Al)N—Mo₂N показали коэффициент трения 0,35 и 0,50 при комнатной температуре и 500 °С соответственно. Такие сравнительно невысокие значения μ достигаются за счет образования при трении оксида MoO₃, обладающего низким усилием сдвига атомных плоскостей [11]. Исследование дорожек износа этих образцов методом РФЭС выявило, что энергии связи фотоэлектронов Ti2p_{3/2} и Mo3d_{5/2} равны 458,6 и 232,4 эВ соответственно,

что свидетельствует об окислении Ti- и Mo-содержащих фаз до TiO₂ и MoO₃ [26]. Изнашивания наноструктурированных покрытий (Ti,Al)N—Mo₂N в ходе испытаний по трению при $t = 20$ и 500 °С практически не происходит, что следует из формы профилограмм дорожек износа (рис. 4, а, б). Их глубины сопоставимы с размером шероховатости поверхности исходных образцов.

На поверхности образца, подверженного трибологическим испытаниям при 650 °С, молибден практически не обнаружен, а титан окислен до TiO₂. В этих условиях происходят как образование MoO₃, так и его интенсивная сублимация с трущейся поверхности [10, 11]. Это явление приводит к уменьшению эффективности использования MoO₃ в качестве материала смазки для поверхностей трения, что сопровождается увеличением коэффициента трения до 0,56 и появлением заметного изнашивания материала покрытия (см. рис. 4, в).

Результаты термогравиметрических исследований процессов окисления образцов с покрытием в

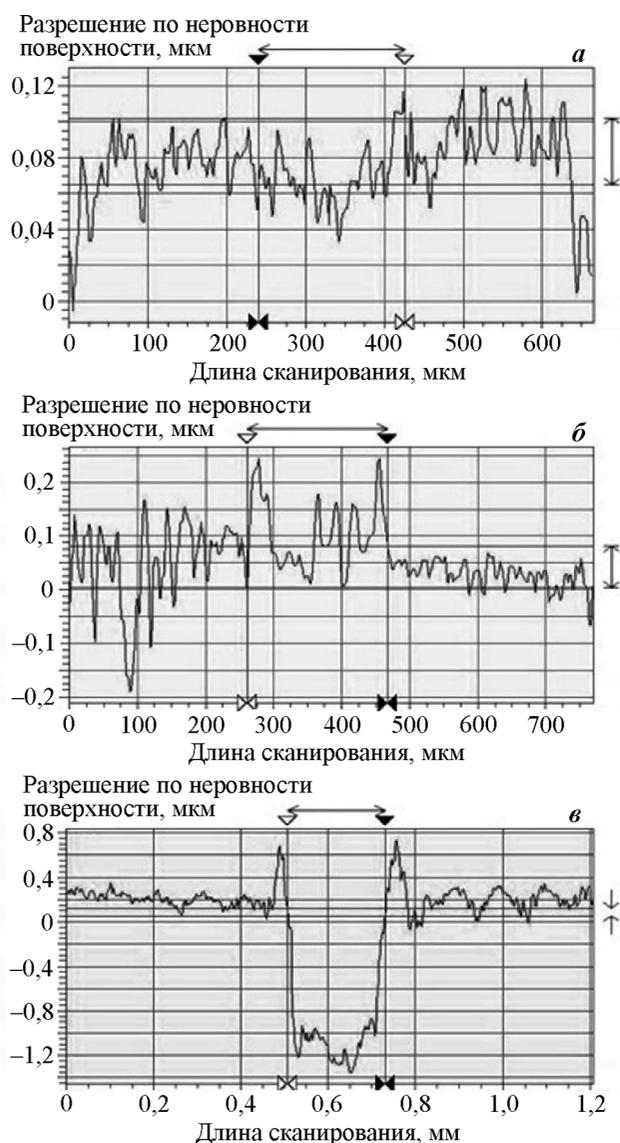


Рис. 4. Профилограммы дорожек трения образцов покрытий (Ti,Al)N–Mo₂N, подвергнутых трибологическим испытаниям при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а), $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б) и $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в)

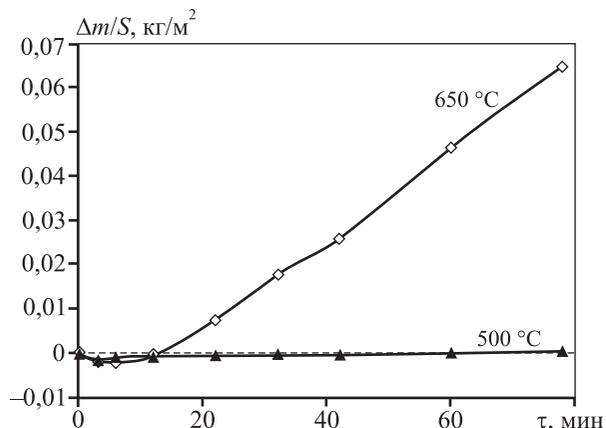


Рис. 5. Термогравиметрические кривые окисления образцов слоистых покрытий (Ti,Al)N–Mo₂N на воздухе

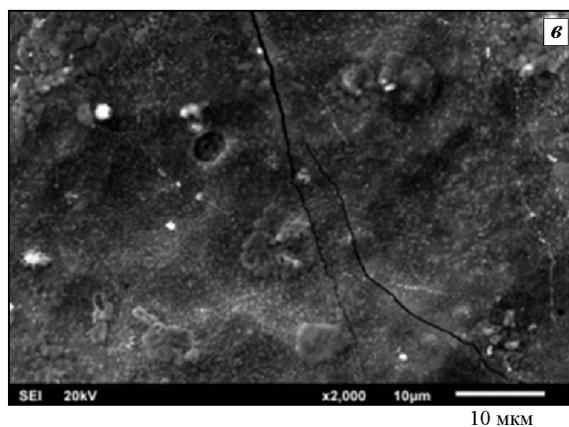
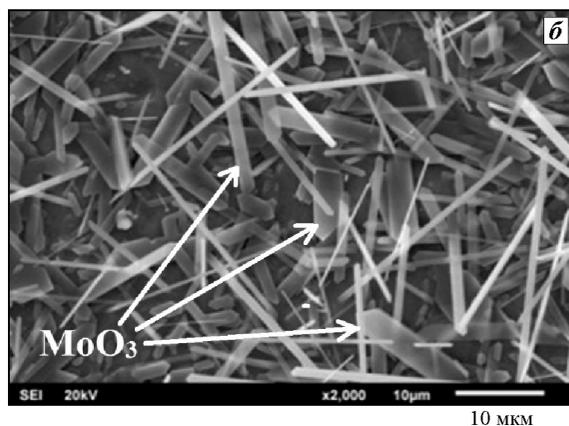
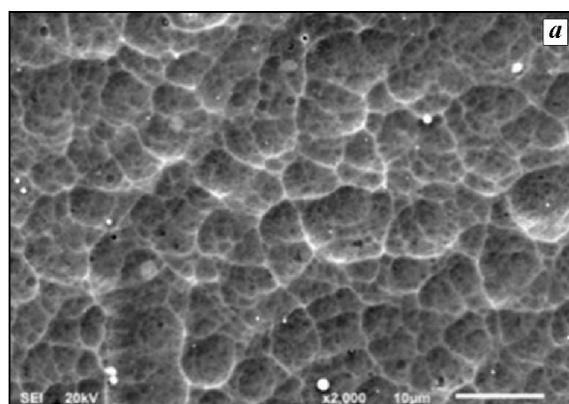


Рис. 6. Микрофотографии поверхности образцов покрытий: исходного (а) и после отжига при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б) и $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в)

условиях испытаний приведены на рис. 5. Из его данных следует, что изменения массы образца в процессе отжига при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ практически не происходит, в то время как при $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ отмечается заметный ее прирост.

После отжига при $t = 500$ и $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ морфология поверхности образцов с покрытием заметно отличается от исходной (рис. 6). После окисления при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ на ней образуются кристаллы игловидной

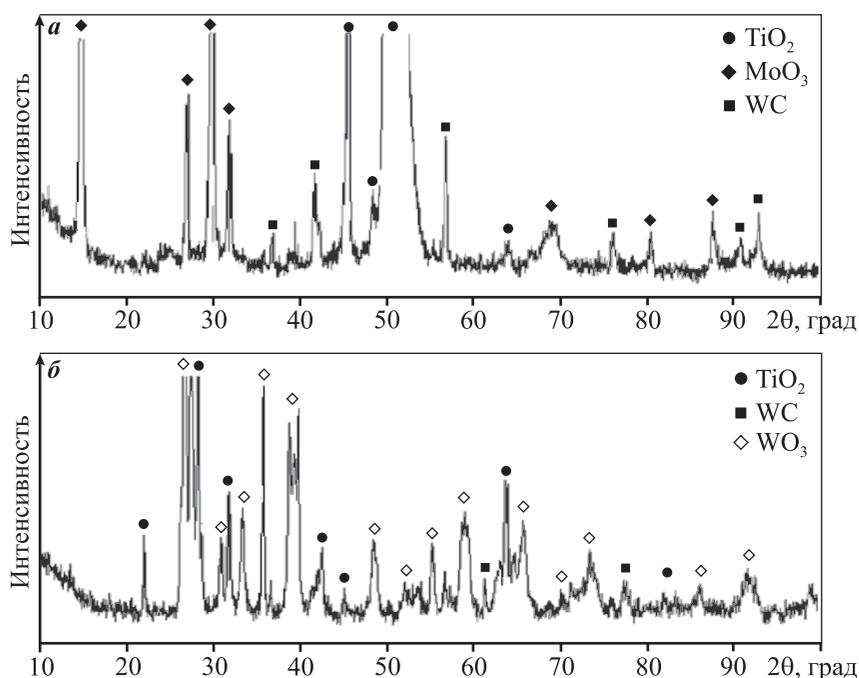


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы окисленных образцов WC + Co с покрытием состава (Ti,Al)N–Mo₂N после отжига при 500 °C (а) и 650 °C (б)

формы, характерной для MoO₃. Их состав, по данным элементного анализа, и отвечает формуле MoO₃. Окисление образцов при 650 °C приводит к выглаживанию их поверхности. В приповерхностном слое формируются оксиды титана и вольфрама. Это свидетельствует о разрушении покрытия, вскрытии подложки и испарении с поверхности образующегося при окислении MoO₃. Полученные рентгеновские дифрактограммы окисленных образцов приведены на рис. 7.

Таким образом, окисление покрытия происходит как при 500 °C, так и при 650 °C. Полученные результаты зависимости изменения массы от времени окисления при $t = 500$ °C с нулевым ее значением (см. рис. 5) объясняются тем, что при данной температуре происходят как образование, так и сублимация MoO₃. Причем скорости этих процессов сопоставимы. При $t = 650$ °C наряду с формированием оксида молибдена и его интенсивным испарением (после испытания на поверхности не обнаружены следы MoO₃) начинают заметно окисляться TiN и WC, содержащийся в подложке, до TiO₂ и WO₃ соответственно, что обуславливает прирост массы образца. Такое поведение покрытий при нагреве на воздухе находится в соответствии с результатами высокотемпературных трибологических испытаний и появлением заметного износа образцов при $t = 650$ °C.

Выводы

1. Твердость наноструктурных слоистых покрытий (Ti,Al)N–Mo₂N составляет 40 ГПа, что превышает твердость покрытий из TiN приблизительно в 1,5–2,0 раза, а их относительная работа пластической деформации достигает 60 %. Такое повышение твердости с сохранением высокой пластичности связано с наноструктурированием нитридной составляющей покрытия и наличием слоистой архитектуры.

2. Установлен когезионный механизм разрушения исследуемых покрытий, что говорит о хорошей адгезии к подложке и подтверждает полученные результаты об их высокой вязкости разрушения. При испытании

покрытия царапанием его разрушение происходило исключительно по механизму пластического деформирования, что свидетельствует о его высоком сопротивлении зарождению и росту трещин, а нагрузка, соответствующая локальному истиранию покрытия, составляет около 75 Н.

3. Полученные покрытия характеризуются высокими трибологическими свойствами в диапазоне температур от комнатной до 500 °C. Коэффициент трения при комнатной температуре достигает 0,35. Его снижение в зоне контакта (изнашивания рабочих поверхностей) связано с образованием MoO₃, выступающего в качестве твердого смазывающего материала.

4. Снижение износостойкости и повышение коэффициента трения при увеличении температуры более 500 °C объясняется интенсификацией процессов сублимации MoO₃ с рабочих поверхностей и падением эффективности его работы в качестве твердой смазки.

Исследования проведены по заданию №11.1108.2014/к на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности.

Исследования частично выполнены с использованием оборудования ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС».

Литература

1. *Ichimura H., Rodrigo A.* The correlation of scratch adhesion with composite hardness for TiN coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2000. Vol. 126. P. 152–158.
2. *Akira Azushima, Yasuo Tanno, Hiroyuki Iwata, Kohshiro Aoki.* Coefficients of friction of TiN coatings with preferred grain orientations under dry condition // *Wear.* 2008. Vol. 265. No. 7-8. P. 1017–1022.
3. *Tanno Y., Azushima A.* Effect of counter materials on coefficients of friction of TiN coatings with preferred grain orientations // *Wear.* 2009. Vol. 266. No. 11-12. P. 1178–1184.
4. *Ramalho A., Celis J.-P.* High temperature fretting behaviour of plasma vapour deposition TiN coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2002. Vol. 155. P. 169–175.
5. *Jianxin D., Aihua L.* Dry sliding wear behavior of PVD TiN, Ti₅₅Al₄₅N, and Ti₃₅Al₆₅N coatings at temperatures up to 600 °C // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 241–249.
6. *Fateh N., Fontalvo G.A., Gassner G., Mitterer C.* Influence of high-temperature oxide formation on the tribological behavior of TiN and VN coatings // *Wear.* 2007. Vol. 262. No. 9-10. P. 1152–1158.
7. *Badisch E., Fontalvo G.A., Stoiber M., Mitterer C.* Tribological behavior of PACVD TiN coatings in the temperature range up to 500 °C // *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 163-164 P. 585–590.
8. *Franz R., Mitterer C.* Vanadium containing self-adaptive low-friction hard coatings for high-temperature applications: A review // *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 228. P. 1–13.
9. *Lugscheider E., Knotek O., Bobzin K., Bärfwulf S.* Tribological properties, phase generation and high temperature phase stability of tungsten- and vanadium-oxides deposited by reactive MSIP-PVD process for innovative lubrication applications // *Surf. Coat. Technol.* 2000. Vol. 133-134. P. 362–368.
10. *Solak N., Ustel F., Urgan M., Aydin S., Cakir A.F.* Oxidation behavior of molybdenum nitride coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 174-175. P. 713–719.
11. *Gassner G., Mayrhofer P.H., Kutschej K., Mitterer C., Kathrein M.* Magnéli phase formation of PVD Mo–N and W–N coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 201. P. 3335–3341.
12. *Yang Q., Zhao L.R., Patnaik P.C., Zeng X.T.* Wear resistant TiMoN coatings deposited by magnetron sputtering // *Wear.* 2006. Vol. 261. No. 2. P. 119–125.
13. *Tian B., Yue W, Fu Zh., Gu Y., Wang Ch., Liu J.* Surface properties of Mo-implanted PVD TiN coatings using MEVVA source // *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 280. P. 482–488.
14. *Deng B., Tao Y., Wang Y., Liu P.* Study of the microstructure and tribological properties of Mo+C-implanted TiN coatings on cemented carbide substrates // *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 228. P. 597–600.
15. *Андреевский П.А.* Наноматериалы: концепция и современные проблемы // *Рос. хим. журн.* 2002. Т. 19. No. 5. С. 50–56.
16. *Гуткин М.Ю., Овидько И.А.* Физическая механика деформируемых наноструктур. Т. 1: Нанокристаллические материалы. СПб.: Янус, 2003.
17. *Nordin M., Larsson M., Hogmark S.* Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN // *Wear.* 1999. Vol. 232. No. 2. P. 221–225.
18. *Avila R.F., Mancosu R.D.* Comparative analysis of wear on PVD TiN and (Ti_{1-x}Al_x)N coatings in machining process // *Wear.* 2013. Vol. 302. No. 1-2. P. 1192–1200.
19. *Zhou Y., Asaki R., Soe W-H., Yamamoto R., Chen R., Iwabuchi A.* Hardness anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers // *Wear.* 1999. Vol. 236. No. 1-2. P. 159–164.
20. *Головин Ю.И.* Введение в нанотехнику. М.: Машиностроение, 2007.
21. ISO/FDIS14577-1:2002. Металлические материалы — инструментальное индентирование для определения твердости и механических свойств.
22. ГОСТ 6130-71. Металлы. Методы определения жаростойкости. М.: Изд-во стандартов, 1971.
23. *Leyland A., Matthews A.* On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior // *Wear.* 2000. Vol. 246. No. 1-2. P. 1–11.
24. *Tsui T.Y., Pharr G.M., Oliver W.C., Bhatia C.S., White R.L., Anders S., Anders A., Brown I.G.* Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1995. Vol. 383. P. 447–452.
25. *Anikin V.N., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Sobolev N.A., Tsareva S.G., Kratochkvil R.V., Frolov A.E.* Ion-plasma Ti–Al–N coatings on a cutting hard-alloy tool operating under conditions of constant and alternating-sign loads // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2009. Vol. 50. No. 4. P. 424–431.
26. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справочник. М.: Химия, 1984.
27. *Sanjines R., Wiemer C., Almeida J., Levy F.* Valence band photoemission study of the Ti–Mo–N system // *Thin Solid Films.* 1996. Vol. 290-291. P. 334–338.

References

1. *Ichimura H., Rodrigo A.* The correlation of scratch adhesion with composite hardness for TiN coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2000. Vol. 126. P. 152–158.
2. *Akira Azushima, Yasuo Tanno, Hiroyuki Iwata, Kohshiro Aoki.* Coefficients of friction of TiN coatings with pre-

- ferred grain orientations under dry condition. *Wear*. 2008. Vol. 265. No. 7-8. P. 1017—1022.
3. *Tanno Y., Azushima A.* Effect of counter materials on coefficients of friction of TiN coatings with preferred grain orientations. *Wear*. 2009. Vol. 266. No. 11-12. P. 1178—1184.
 4. *Ramalho A., Celis J.-P.* High temperature fretting behaviour of plasma vapour deposition TiN coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2002. Vol. 155. P. 169—175.
 5. *Jianxin D., Aihua L.* Dry sliding wear behavior of PVD TiN, Ti₅₅Al₄₅N, and Ti₃₅Al₆₅N coatings at temperatures up to 600 °C. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 241—249.
 6. *Fateh N., Fontalvo G.A., Gassner G., Mitterer C.* Influence of high-temperature oxide formation on the tribological behavior of TiN and VN coatings. *Wear*. 2007. Vol. 262. No. 9-10. P. 1152—1158.
 7. *Badisch E., Fontalvo G.A., Stoiber M., Mitterer C.* Tribological behavior of PACVD TiN coatings in the temperature range up to 500 °C. *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 163—164. P. 585—590.
 8. *Franz R., Mitterer C.* Vanadium containing self-adaptive low-friction hard coatings for high-temperature applications: A review. *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 228. P. 1—13.
 9. *Lugscheider E., Knotek O., Bobzin K., Bärwulf S.* Tribological properties, phase generation and high temperature phase stability of tungsten- and vanadium-oxides deposited by reactive MSIP-PVD process for innovative lubrication applications. *Surf. Coat. Technol.* 2000. Vol. 133-134. P. 362—368.
 10. *Solak N., Ustel F., Urgen M., Aydin S., Cakir A.F.* Oxidation behavior of molybdenum nitride coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 174-175. P. 713—719.
 11. *Gassner G., Mayrhofer P.H., Kutschej K., Mitterer C., Kathrein M.* Magnéli phase formation of PVD Mo—N and W—N coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 201. P. 3335—3341.
 12. *Yang Q., Zhao L.R., Patnaik P.C., Zeng X.T.* Wear resistant TiMoN coatings deposited by magnetron. *Wear*. 2006. Vol. 261. No. 2. P. 119—125.
 13. *Tian B., Yue W, Fu Zh., Gu Y., Wang Ch., Liu J.* Surface properties of Mo-implanted PVD TiN coatings using MEVVA source. *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 280. P. 482—488.
 14. *Deng B., Tao Y., Wang Y., Liu P.* Study of the microstructure and tribological properties of Mo+C-implanted TiN coatings on cemented carbide substrates. *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 228. P. 597—600.
 15. *Andrievskii R.A.* Nanomaterialy: kontsepsiya i sovremennye problem [Nanomaterials: concept and contemporary issues]. *Ros. khim. zhurnal*. 2002. Vol. 19. No. 5. P. 50—56.
 16. *Gutkin M.Yu., Ovid'ko I.A.* Fizicheskaya mekhanika deformiruemykh nanostruktur. T. 1. Nanokristallicheskie materialy [Physical mechanics of deformed nanostructures. Vol. 1. Nanocrystalline materials]. SPb.: Yanus, 2003.
 17. *Nordin M., Larsson M., Hogmark S.* Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN. *Wear*. 1999. Vol. 232. No. 2. P. 221—225.
 18. *Avila R.F., Mancosu R.D.* Comparative analysis of wear on PVD TiN and (Ti_{1-x}Al_x)N coatings in machining process. *Wear*. 2013. Vol. 302. No. 1-2. P. 1192—1200.
 19. *Zhou Y., Asaki R., Soe W-H., Yamamoto R., Chen R., Iwabuchi A.* Hardness anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers. *Wear*. 1999. Vol. 236. No. 1-2. P. 159—164.
 20. *Golovin Yu.I.* Vvedenie v nanotekhniku [Introduction to nanotechnology]. Moscow: Mashinostroenie, 2007.
 21. ISO/FDIS14577-1:2002 Metallic materials — Instrumented indentation test for hardness and materials parameters.
 22. GOST 6130-71. Metally. Metody opredeleniya zharostoikosti [Metals. Heat resistance determination methods]. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1971.
 23. *Leyland A., Matthews A.* On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior. *Wear*. 2000. Vol. 246. No. 1-2. P. 1—11.
 24. *Tsui T.Y., Pharr G.M., Oliver W.C., Bhatia C.S., White R.L., Anders S., Anders A., Brown I.G.* Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1995. Vol. 383. P. 447—452.
 25. *Anikin V.N., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Sobolev N.A., Tsareva S.G., Kratochkvil R.V., Frolov A.E.* Ion-plasma Ti—Al—N coatings on a cutting hard-alloy tool operating under conditions of constant and alternating-sign loads. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2009 Vol. 50. No. 4. P. 424—431.
 26. *Nefedov V.I.* Rentgenoelektronnaya spektroskopiya khimicheskikh soedinenii [X-Rays spectroscopy of chemical compounds]. Moscow: Khimiya, 1984.
 27. *Sanjines R., Wiemer C., Almeida J., Levy F.* Valence band photoemission study of the Ti—Mo—N system. *Thin Solid Films*. 1996. Vol. 290-291. P. 334—338.