

Одержання, структура, властивості

УДК 539.216.2

О. О. Онопрієнко*, В. І. Іващенко

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича,

НАН України, м. Київ, Україна

**onopr@ipms.kiev.ua*

Тверді розчини в плівках потрійних карбідів та нітридів перехідних металів IV–VI груп: структура та властивості. Огляд

В огляді приведено результати теоретичних розрахунків та експериментальних досліджень структури, стану зв'язків між атомами, механічних властивостей, термічної стабільності та стійкості до окислення плівок потрійних нітридів і карбідів деяких перехідних металів IV–VI груп періодичної системи.

Ключові слова: покриття, нітрид, карбід, твердий розчин.

ВСТУП

Карбіди та нітриди перехідних металів належать до типу матеріалів, які виявляють незвичайну комбінацію важливих властивостей, таких як виключна висока твердість, висока температура плавлення, високі електро- та теплопровідність [1,2]. Така комбінація властивостей робить ці сполуки дуже перспективними як захисні покриття на різному інструменті, зокрема ріжучому, свердлильному, фрезерувальному. Ці покриття повинні мати не тільки значні механічні та термічні властивості (твердість, ударну в'язкість, стійкість до окислення і термічну стабільність), але виявляти також значні трибологічні властивості.

Удосконалення твердих покриттів для трибологічного застосування в різних деталях та інструменті досягають поверхневою інженерією цілої низки матеріалів, в яких є низьким коефіцієнт тертя та водночас збережена висока твердість і оптимальна зносостійкість. Важливою особливістю карбідів і нітридів перехідних металів є їх здатність утворювати тверді розчини заміщення $Me_1-Me_2-C(N)$, де Me – це перехідний метал. В останні роки плівки карбідів і нітридів перехідних металів вивчають досить широко для подальшого удосконалення механічних властивостей покриттів в потрійних системах з огляду на високу твердість, в'язкість, адгезійну міцність, а також термічну стабільність, які притаманні відповідним подвійним карбідним та нітридним сполукам.

Карбіди і нітриди перехідних металів належать до сімейства сплавів або сполук проникнення [2]. Загальною рисою цього класу матеріалів є дуже проста структура, в якій атоми вуглецю або азоту розміщені в міжвузельних позиціях щільно-пакованої матричної ґратки. Вищевказані сполуки зазвичай мають гранецентровану кубічну (ГЦК) або гексагональну щільно-паковану (ГШП) металеву ґратку, в якій неметалеві атоми більш-менш випадково розміщені в міжвузельних позиціях. Атоми металу розміщені таким чином, що утворюють щільно упаковані шари з послідовністю упаковки АВАВ... (гексагональна) або АВСАВС... (кубічна) [2]. В цих фазах атоми неметалу заповнюють міжвузельний простір.

У зв'язках між атомами в карбідах і нітридах перехідних металів переважають металева, ковалентна та іонна компоненти. Металевий характер зв'язків проявляється через високу електропровідність цих сполук. Механізм зв'язку вивчено детально за допомогою багатьох моделей, в яких чисельно досліджено щільність станів, а отже щільності електронів в карбідах і нітридах [3].

ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

В останні роки обчислювальне матеріалознавство, яке базується на розрахунках із перших принципів, стало ефективним доповненням до експериментального дослідження, особливо з огляду на те, що воно дозволяє передбачати властивості матеріалів. Структурні та механічні властивості різних потрійних нітридів і карбідів перехідних металів IV–VI груп вивчали в рамках функціональної теорії щільності [4–17].

Теоретичними дослідженнями було встановлено, зокрема, що потрійні нітриди перехідних металів $Ti_xMe_{1-x}N$ і $Ta_xMe_{1-x}N$ ($Me = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W$) можуть утворювати тверді розчини у всьому інтервалі значень x ($0 < x < 1$), і що їх структура типу NaCl стабільна, безвідносно до конфігурації валентних електронів металів, які утворюють сполуку. Було також підтверджено, що в цих сполуках може спостерігатися як позитивне, так і негативне відхилення від правила Вегарда [4,15–17]. Нітридні потрійні сплави $TiN-ZrN$, $TiN-HfN$, $ZrN-HfN$ з кількістю валентних електронів (КВЕ) 9, розрахованих на нітрид MeN , мають позитивну енергію змішування, а отже розпадатимуться на бінарні сполуки.

Всебічне з перших принципів дослідження твердих розчинів Me_1C-Me_2C , де $Me_1, Me_2 = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$ і W виявило складний характер залежностей їх параметрів ґратки і енергії змішування [6]. Встановлено, що стабільність таких потрійних карбідів залежить від зміни заповнення металічної смуги при утворенні твердого розчину [6]. Карбідні систем із бінарних карбідів з однаковою КВЕ, як правило, розпадатимуться і, навпаки, бінарні карбіди з різним числом валентних електронів можуть формувати стабільні тверді розчини [6].

Отже, потрійні нітридні і карбідні сплави є стабільними при кімнатній температурі, а інша група потрійних систем розкладається при певних температурах по спінодальному або бінодальному механізму [5, 6]. Виділення окремих фаз із розчину відбувається, коли твердий розчин відпалюють при температурі, що є нижчою за температуру розчинення. Як зазначалось вище, це явище спостерігали в потрійних нітридах і карбідах перехідних металів IV групи [5–8]. Аналіз енергії змішування показав, що деякі бінарні нітриди і карбіди можуть утворювати стабільні потрійні системи, коли їх КВЕ змінюється зі складом (для них енергія змішування має від'ємні значення), а деякі –

повністю взаємно нерозчинні, як правило, коли їх КВЕ незмінна (енергія змішування має позитивне значення) [6–8].

Дослідження механічних властивостей потрійних нітридів і карбідів перехідних металів показало, що їх твердість може бути на рівні або навіть перевищувати твердість бінарних сполук, які утворюють потрійні сполуки [6, 9–11]. Причиною підвищення твердості потрійних сполук може бути посилення металічних зв'язків у твердому розчині по відношенню до бінарних сполук, які утворюють цей твердий розчин [6]. Характеристики пластичності також можуть бути суттєво поліпшені в потрійних твердих розчинах [9].

Низку робіт, огляд яких приведено нижче, присвячено експериментальному дослідженню структури, стану хімічних зв'язків, механічних (твердості, пружного модулю, зносостійкості, трибології) та оптичних властивостей, термічної стабільності та стійкості до окислення потрійних нітридів і карбідів перехідних металів в залежності від умов осадження (енергії розпилення мішені, температури підкладки, електричної напруги зміщення на підкладці), складу сполуки, температури відпалу, та співставленню експериментальних результатів з теоретичними розрахунками.

МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ ПЛІВОК ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ КАРБІДІВ І НІТРИДІВ

Загальні властивості плівок залежать не тільки від їх структури та зв'язків, а також в значній мірі від процесу осадження плівок. Плівки потрійних систем карбідів і нітридів перехідних металів IV–VI груп осаджували за допомогою різних фізичних методів. Найбільш вживаним методом для осадження зазначених плівок є реакційне або нереакційне магнетронне розпилення. Зазвичай відповідне обладнання має два магнетрони, які можуть працювати як в режимі постійного струму, так і в режимі високочастотного розпилення (рис. 1).

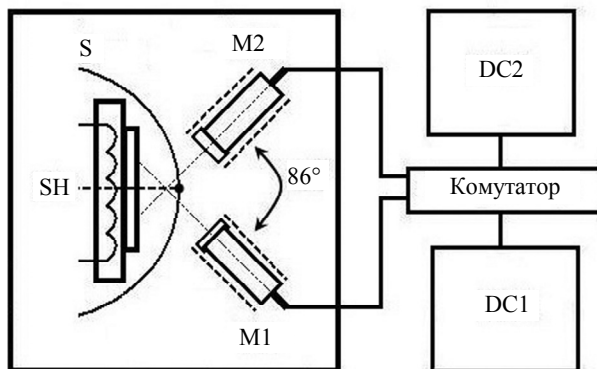


Рис. 1. Схема устаткування для осадження плівок магнетронним методом [18]: M1, M2 – магнетрони з мішенями; DC1, DC2 – джерела електричної напруги для магнетронів; SH – держак-нагрівач із підкладкою; S – заслінка.

На магнетрони встановлюють мішені, виготовлені з металів, які є основою потрійної нітридної сполуки, і осадження покриття проводять в атмосфері чистого азоту [19] або метану [5], або суміші газів Ar–N₂ [20–26], Ar–CH₄ [27, 28]. В [29] мішені виготовляли з бінарних карбідів TiC і Mo₂C, осадження проводили в чистому аргоні. В [30] плівки Ti–V–C і Nb–Mo–C осаджували шляхом електронно-променевого випаровування відповідних металів із окремих джерел та термічного випаровування фулерену C₆₀ із комірки Кнуд-

сена, а в [4] плівки потрійних нітридів $Ti_xMe_{1-x}N$ і $Ta_xMe_{1-x}N$ ($Me = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W$) осаджували методом реакційного імпульсного лазерного випаровування в атмосфері азоту.

Ще одним широко вживаним методом є вакуумно-дугове осадження [31–36] (рис. 2). Для осадження плівок використовують мішені, виготовлені з відповідних чистих металів, або одну мішень, складену із цих металів. Реакційне розпилення проводять в суміші газів аргон–азот [31], або в атмосфері чистого азоту [32–36]. Істотним недоліком цього методу є присутність так званої крапельної фази в структурі осаджених конденсатів, яка негативно впливає на властивості осаджуваних плівок. Для усунення цього недоліку розроблено метод фільтрації потоку, що конденсується, пропусканням його по каналу тороїдного магнітного фільтру. В цьому випадку тороїдні потоки створюють магнітне поле, яке спрямоване по вісі фільтру. Великі частинки речовини, що розпилюється, не можуть здійснювати такий же рух і осідають на стінках фільтру та на відбивних перегородках всередині його. Застосування фільтрів різної конструкції дозволяє досягнути майже 100 %-ної іонізації плазми на виході фільтру. Для збільшення енергії іонів до підкладки прикладають постійну від’ємну напругу або ВЧ напругу автозміщення.

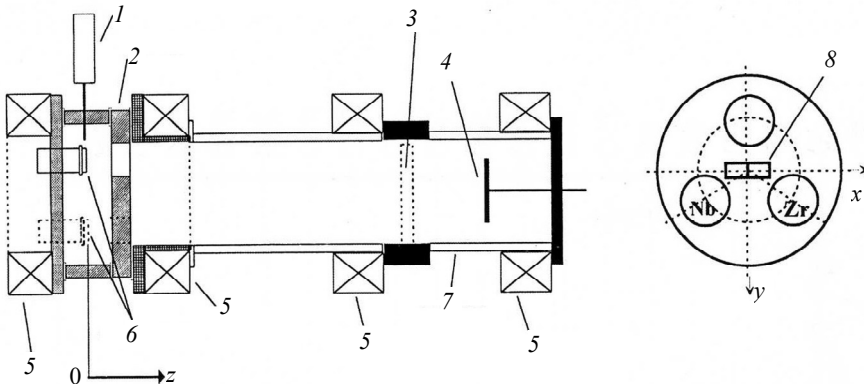


Рис. 2. Схема устаткування для осадження багатоконпонентних плівок вакуумно-дуговим методом [32]: тригерний механізм (1), анод (2), засівка (3), підкладка (4), котушки (5), катоди (6), камера зразків (7), зразки (8).

В експериментах по осадженню потрійних плівок нітридів і карбідів перехідних металів, один з металів, що входить до складу плівки, вважали “матричним”, а другий, що додається – “легуючим”. Осадження проводили таким чином, що концентрація “легуючого” елемента в плівках змінюється.

ПЛІВКИ НІТРИДІВ

Структура

Для дослідження структури та складу плівок застосовують рентгенівську дифракцію (РД), просвічувальну електронну мікроскопію (ПЕМ) з електронною дифракцією (ЕД), енерго-дисперсійну спектроскопію (ЕДС) та рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (РФЕС). Характерною рисою плівок потрійних нітридів перехідних металів є те, що вони конденсуються однофазними зі стовпчастою ГЦК структурою NaCl (рис. 3, 4).

На рис. 4 приведено типові дифрактограми, які містять рефлекси тільки від структури NaCl. На дифрактограмах немає рефлексів ні від фаз, утворених чисто металом, що додається, ні від інтерметалевих сполук. Ці дані свід-

чать про те, що атоми металу, що додається, заміщують атоми матричного нітриду, формуючи твердий розчин. Такий висновок підтверджується також дослідженням різних потрійних нітридів методами ПЕМ, ЕД і ЕДС. На рис. 5 приведено ПЕМ зображення та ЕДС спектр від окремого зерна в плівці Cr–V–N. Ці дані також свідчать про те, в потрійних нітридах перехідних металів додавання ще одного елемента в матричний бінарний нітрид приводить до формування твердого розчину шляхом заміщення частки атомів матриці атомами металу, що додається.

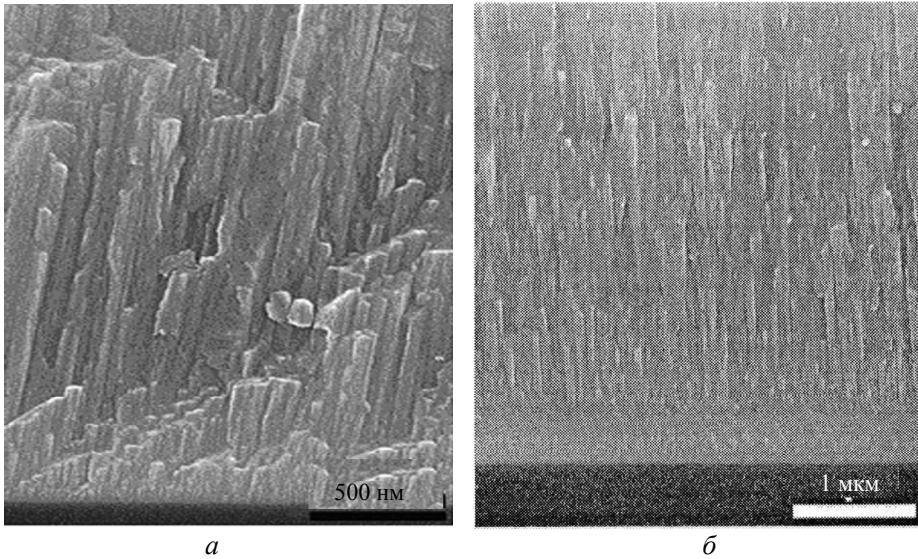


Рис. 3. СЕМ зображення поперечного перерізу плівок Zr–Hf–N (а) [25] і Zr–Nb–N (б) [23]

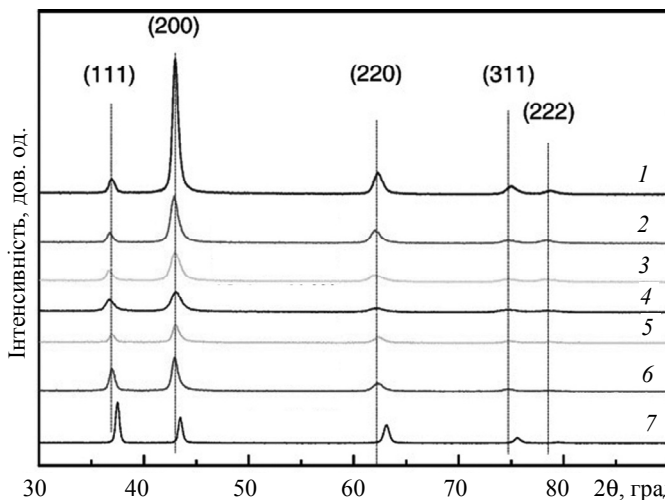


Рис. 4. Дифрактограми від плівок Cr–W–N з різним вмістом W [20]: 23,4 (1), 19,7 (2), 16,7 (3), 13,1 (4), 7,1 (5), 4,4 (6), 0 (7) % (ат).

З метою вивчення хімічних зв'язків в нітридних сполуках перехідних металів використовують метод РФЕС. В [22] вивчали стан зв'язків W, Ta і N в плівках W–Ta–N. Було встановлено, що в усіх плівках із різним вмістом легуючого елемента (Ta) спостерігали лише зв'язки W–N і Ta–N для фаз W₂N і

TaN. Зв'язків W–Ta і Ta–Ta виявлено не було. Цей результат свідчить про те, що атоми танталу заміщують атоми вольфраму в ґратці W–Ta–N, утворюючи твердий розчин.

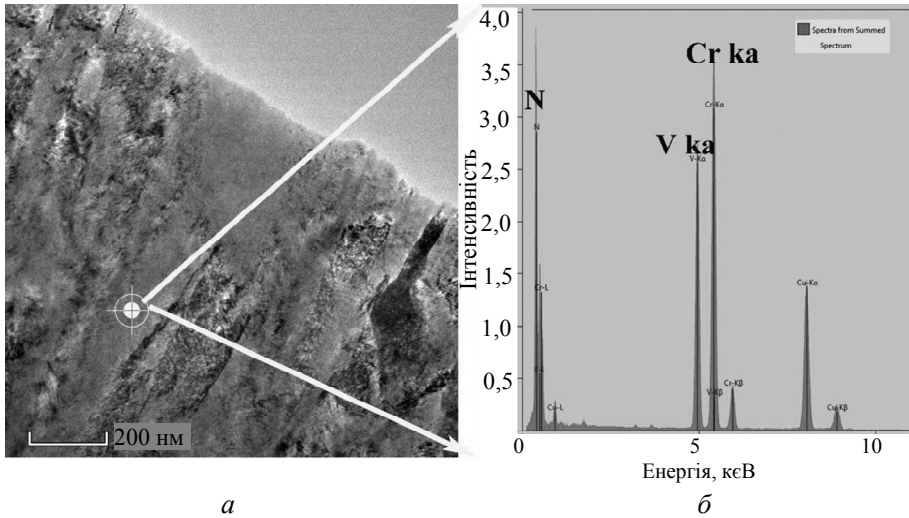


Рис. 5. ПЕМ зображення (а) та ЕДС спектр (б) від окремого зерна в плівці Cr–V–N [36].

Дифрактограми на рис. 4 показують, що зі збільшенням концентрації елемента, що додається, інтенсивність піку (200) зростає. Це свідчить про переважну орієнтацію зерен в плівках. Ця особливість спостерігається в різних плівках, осаджених на різні підкладки. Виділена орієнтація пояснюється тим, що енергія атомів, які конденсуються, за відсутності електричного зміщення на підкладці під час осадження плівки має переважний вплив на повну вільну енергію плівки, тому ростуть площини з мінімальною поверхневою енергією [38]. На рис. 4 також видно, що зі збільшенням концентрації легуючого елемента всі піки зміщуються у бік менших кутів 2θ у порівнянні із матричним бінарним нітридом. Така зміна позиції піків спостерігається в багатьох потрійних нітридах перехідних металів [24, 33, 35]. Причиною такого зсуву піків вважають те, що коли атоми легуючого металу, маючи більший радіус, ніж радіус атомів матричного нітриду, заміщують останні в ґратці, то відбувається збільшення елементарної комірки (тобто параметру ґратки). Як наслідок, піки на дифрактограмах зміщуються в бік менших кутів 2θ [35]. Треба також відмітити, що в ряді потрійних нітридів піки на дифрактограмах зміщуються в бік більших кутів 2θ [22, 23, 33, 36, 39], але пояснення цього ефекту не приведено.

Вимірювання параметру ґратки в різних потрійних нітридах перехідних металів показало, що ця величина в більшості сполук зростає лінійно зі збільшенням концентрації легуючого елемента в матричному нітриді [20, 22–24, 31, 33, 35] (рис. 6). Така залежність відповідає правилу Vegarda [40] і означає, що в потрійній сполуці легуючі атоми заміщують атоми матричного нітриду, в результаті чого формується структура твердого розчину. Збільшення параметру ґратки відбувається внаслідок того, що атоми легуючого елемента, маючи більший радіус, ніж атоми матричної структури, заміщують їх, внаслідок чого елементарна комірка розширюється. Треба також відмітити, що в деяких плівкових нітридних сполуках (Ti–Cr–N [33] та Cr–V–N [36]) спостерігали зменшення параметру ґратки із підвищенням концентрації легуючого елемента, але пояснення цього ефекту немає.

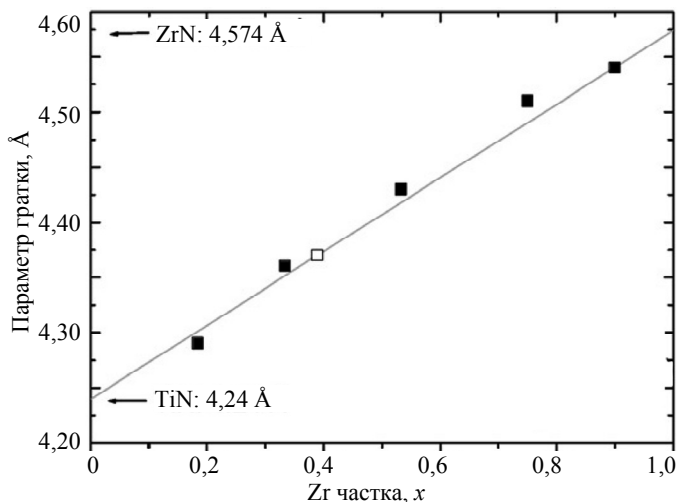


Рис. 6. Залежність параметру ґратки від концентрації легуючого елемента в плівках Ti–Zr–N [35]: стан після осадження (■), за диференціальною скануючою калориметрією (□), за правилом Вегарда (—).

В сукупності, результати РД, ЕД, РФЕС та дані по вимірюванню параметру ґратки дозволяють зробити висновок про те, що в потрібних нітридах перехідних металів формуються тверді розчини заміщення.

В плівках потрібних нітридів перехідних металів проводили вимірювання розміру зерен. Одержані результати є вкрай суперечливі. Так, в плівках W–Ta–N [22], Zr–Nb–N [23], Mo–V–N [39] розмір зерна зменшувався монотонно із підвищенням концентрації елемента, що додається, а в плівках Zr–Hf–N [25], Cr–W–N [41] – зростає.

Розмір зерна зменшується внаслідок того, що для підвищення концентрації легуючого елемента в методах фізичного осадження необхідно підвищувати потужність розпилювання на відповідній мішені. При цьому швидкість осадження атомів зростає, що приводить до збільшення центрів зародження на поверхні конденсації. Як наслідок, розмір зерен зменшується [22]. Щодо збільшення розміру зерен, то в [25] запропонований такий механізм. Відомо, що умова мінімізації повної енергії півки може спричинити селективне зростання або ріст зерна. Причиною росту зерен може бути бімодальний розподіл зерен по розміру, обумовлений аномальним ростом зерен, коли окремі зерна можуть вирости надмірно великими порівняно з сусідніми зернами.

В [20] показано, що розмір зерна в плівках Mo–W–N спочатку зменшувався, а потім збільшувався із підвищенням концентрації W (рис. 7). Для такої зміни розміру зерна запропоновано наступне пояснення. В методах фізичного осадження плівки чинниками, які визначають зародження та ріст кластерів на підкладці, є енергія атомів/молекул, що конденсуються, та їх рухливість на підкладці [42]. В магнетронному методі енергія атомів/молекул визначається потужністю розряду. При високій енергії швидкість осадження, а отже і зародження велика, і тому росте конденсат з малим розміром зерна. Коли потужність досягає критичного значення, то внаслідок значної кількості атомів, що додаються в матричний нітрид, підвищується вірогідність зіткнення з атомами азоту на поверхні півки. Як наслідок, відбувається втрата енергії і зниження рухливості та дифузії атомів по поверхні півки, і тому росте півка з більшим розміром зерна.

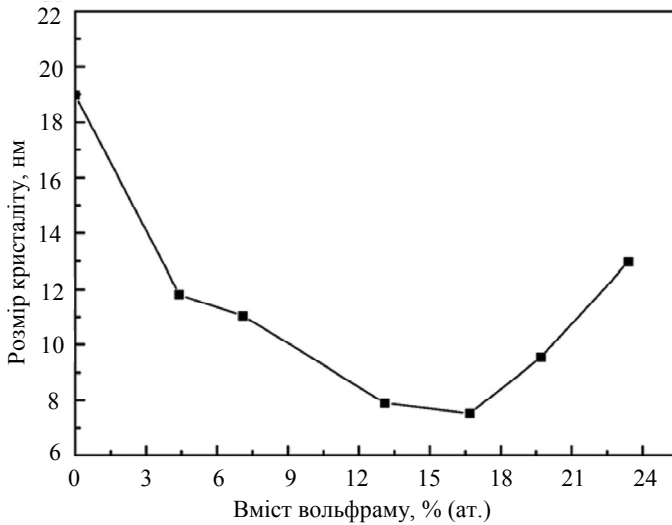


Рис. 7. Залежність розміру кристалітів від концентрації вольфраму в плівках Mo–W–N [20].

Механічні властивості

Твердість і модуль Юнга. Твердість потрійних нітридів перехідних металів вивчали різними методами (нано-індентуванням, мікро-індентуванням (за Віккерсом та Кнупом)) в плівках, осаджених на різні підкладки (монокристали кремнію, графіт, твердий сплав WC–Co, сталь різних марок). Отже, абсолютні значення вимірної твердості виявляються різними в залежності від комплексу плівка–підкладка–метод. Але аналіз публікацій показав, що в більшості плівкових потрійних нітридів перехідних металів існує загальна тенденція в зміні механічних властивостей, а саме: зі збільшенням концентрації легуючого елемента твердість і модуль Юнга спочатку зростають до певного рівня, а потім знижуються [22–25, 31–36, 43] (рис. 8).

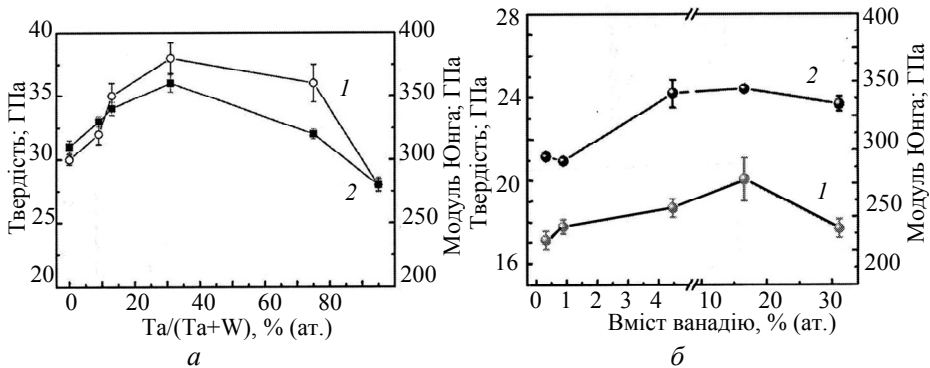


Рис. 8. Залежність нанотвердості (1) і модуля Юнга (2) від концентрації елемента, що додається, в плівках W–Ta–N (а) [22] і Cr–V–N (б) [36].

Збільшення твердості плівок W–Ta–N і Cr–V–N є результатом насамперед твердорозчинного зміцнення, а також більш міцної переважної орієнтації (220). Зміцнення відбувається внаслідок того, що атоми танталу і ванадію, маючи розмір більший, ніж у атомів вольфраму і хрому відповідно, створюю-

ють стискуючи напруження в гратці WN, які підвищують твердість матеріалу. Ще однією причиною збільшення твердості може бути те, що в бінарних нітридах перехідних металів зі структурою NaCl зв'язок між атомами має певною мірою іонний характер, а в потрійних нітридах характер зв'язку стає більш ковалентним. Такий висновок було зроблено при дослідженні структури сполук Cr–W–N, Cr–Ti–N і Cr–Mo–N [44].

Щодо зниження твердості потрійних нітридів, в [22] показано, що пружне відновлення плівки знижується зі збільшенням концентрації танталу, а це, як відомо, відображає підвищення пластичної деформації, тобто зниження твердості плівок W–Ta–N. В плівках Cr–V–N збільшення концентрації ванадію після певного (~ 17 % (ат.)) її значення призвело до руйнування первісної структури CrN: вона змінилась від суцільної стовпчастої до переривчастої стовпчастої. Відбулось послаблення ступеню кристалічності плівок і, як наслідок, зниження їх твердості [36].

Адгезія. Адгезію плівок до підкладки зазвичай вивчають методами інденування та шкрябання. Критерієм адгезійної міцності прийнято вважати значення критичного навантаження, при якому відбувається руйнування плівки. Адгезійну міцність вивчали в ряді потрійних нітридах перехідних металів [20, 22, 23, 26, 31, 36, 41]. Одержані в цих роботах результати не дозволяють виділити будь-яку закономірність в залежності критичного навантаження від концентрації елемента, що додається в матричний нітрид.

На рис. 9 приведено залежність критичного навантаження від концентрації вольфраму в плівках Cr–W–N, осаджених на кремнієві підкладки [20]. При збільшенні вмісту вольфраму критичне навантаження спочатку різко зростає, а потім знижується. При низькій концентрації W адгезія плівки виявляється вищою, ніж у CrN. Очевидно, що підвищення адгезії є наслідком присутності вольфраму в структурі плівок. Причиною зниження критичного навантаження із підвищенням концентрації вольфраму може бути наступне. В [45] показано, що збільшення внутрішніх напружень може приводити до підвищення накопиченої внутрішньої енергії та напружень на границі розділу між плівкою і підкладкою і, як результат, до зниження значення критичного навантаження. Підвищення твердості плівок, що спостерігали в Cr–W–N плівках, також впливає на крихкість плівок при збільшенні концентрації вольфраму.

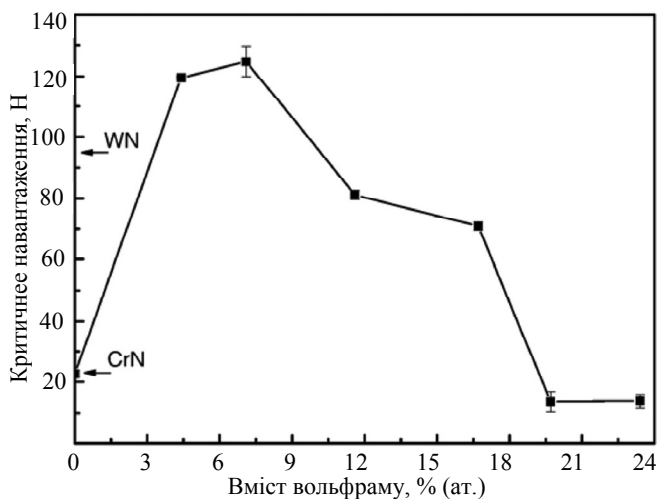


Рис. 9. Залежність критичного навантаження від концентрації вольфраму в плівках Cr–W–N [20].

Адгезію плівок W–Ta–N до кремнієвої підкладки вивчали в [22]. При зміні вмісту танталу в плівках в інтервалі 0–0,95 % (ат) адгезійна міцність змінювалась в межах 27–35 Н, тобто явної тенденції в еволюції адгезії в цих плівках не виявлено.

В [23] вивчали адгезію плівок Zr–Nb–N до WC підкладки в інтервалі концентрацій ніобію 0–3,8 % (ат). Критичне навантаження L_c збільшилось від 9,3 Н для ZrN до 11,4 Н для $Zr_{0,987}Nb_{0,013}N$ та 12,7 Н для $Zr_{0,962}Nb_{0,038}N$. Ці результати свідчать про те, що ніобій позитивно вплинув на адгезію Zr–Nb–N плівок. Про позитивний вплив реакційно активних елементів на адгезію покриттів повідомляли в [46, 47], де розглянуто декілька механізмів для пояснення ролі реакційних елементів в поліпшенні адгезії покриттів з погляду зменшення напружень на границі розділення, підвищення пластичності покриття, абсорбції залишкових домішок і підвищення спротиву відлущення покриттів. В методах фізичного осадження плівок завжди присутні залишкові домішки (кисень, азот, сірка) на поверхні підкладки. Оскільки ніобій є активним елементом у відношенні взаємодії з киснем, то він може сприяти абсорбції кисню на поверхні підкладки, що приведе до посилення адгезії покриття.

В [36] вивчали адгезійну міцність плівок Cr–V–N, осаджених на підкладки із твердого сплаву WC–Co. Встановлено, що збільшення вмісту ванадію в плівках від 0,32 до 31,14 % (ат) лише незначно знизило адгезію: від 105 до 97 Н. Отже, всі плівки виявили високу адгезію до підкладки. При вимірюванні адгезії за допомогою шкрябання алмазним індентором плівки показали також високу в'язкість, оскільки спостерігалось незначне відлущення від підкладки.

Трибологія. Зносостійкість істотно залежить від властивостей, які притаманні плівкам, а саме: морфології, твердості, коефіцієнту тертя і когезії [48]. Важливе значення має також стан напружень в плівках. В цьому відношенні кращими є стискуючі залишкові напруження, оскільки розтяжні напруження сприяють розтріскуванню плівок при навантаженні.

В [36] вивчали трибологічні властивості плівок Cr–V–N, осаджених на підкладки WC–Co. На рис. 10 приведено криві тертя при ковзанні та залежність коефіцієнту тертя від вмісту ванадію в плівках при ковзанні кульками Al_2O_3 на відкритому повітрі.

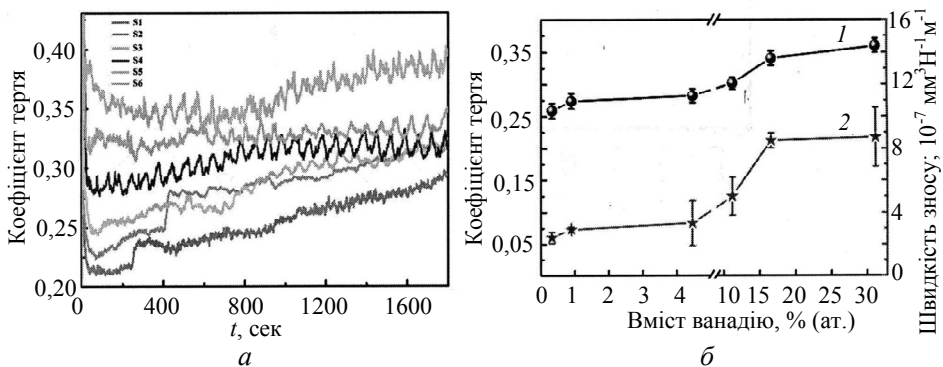


Рис. 10. Залежність коефіцієнту тертя від температури при ковзанні (а) і середніх значень коефіцієнту тертя (1) і зносостійкості (2) (б) від вмісту ванадію для плівок Cr–V–N [36].

Зносостійкість плівок Cr–W–N на підкладках із нержавіючої сталі вивчали в [41] методом шкрябання. В цій же роботі вивчали стан напружень в плівках із різним вмістом вольфраму, і встановили, що в плівках з дуже малим вмі-

том вольфраму ($Cr_{0,9}W_{0,1}N$) виникають розтяжні залишкові напруження, а в плівках з більшим вмістом вольфраму ($Cr_{0,6}W_{0,4}N$) напруження були стиску-ючі. В плівках з малим вмістом вольфраму спостерігали як тріщини в самому сліді, так і бокові тріщини. В плівках із високим вмістом вольфраму тріщини не виникали навіть при максимальному (300 мН) навантаженні. Ці результати свідчать про те, що плівки Cr–W–N є перспективними для використання в якості зносостійких покриттів.

Термостабільність

Бінарні нітриди перехідних металів – це матеріали з високою твердістю, що дозволяє застосовувати їх як зносостійкі покриття на ріжучому інструменті. Але в процесі роботи на ріжучій кромці інструменту підвищується температура, що може досягати 1000 °С внаслідок тертя між інструментом та деталлю, що обробляється. Як наслідок, механічні властивості інструменту можуть погіршуватись. З огляду на це, вплив температури на властивості потрійних нітридів перехідних металів вивчали в [23–25, 35, 49, 50].

В [24, 49] вивчали термічну стабільність плівок Ta–Zr–N і Cr–Ta–N методом циклічного відпалу. В цих роботах плівки осаджували одночасно з двох магнетронів в суміші газів N_2 –Ar. Відпал плівок в циклічному режимі проводили по такій схемі. Плівки розміщували в ампулі, через яку пропускали проточний потік суміші 15 ppm O_2 – N_2 . По досягненні температури 600 °С і витримки при цій температурі протягом 1 хв плівку охолоджували до 270 °С, і потім цикл повторювали (всього – 50 циклів). Повний час одного циклу – 11 хв.

В системі Ta–Zr–N досліджували плівки з різним вмістом елемента, що додається (тобто Zr). Рентгенівська дифракція та СЕМ показали, що у відпаленій таким чином плівці збереглась первинна стовпчаста ГЦК В1–NaCl структура з переважною орієнтацією (111). Плівки з низькою концентрацією Zr мали високий рівень напружень і, як наслідок, високу нанотвердість (рис. 11). В плівках з високим вмістом Zr напруження зрелаксували при циклуванні, на поверхні плівки сформувався доволі товстий (24–479 нм) шар оксиду ZrO_2 і нанотвердість знизилась.

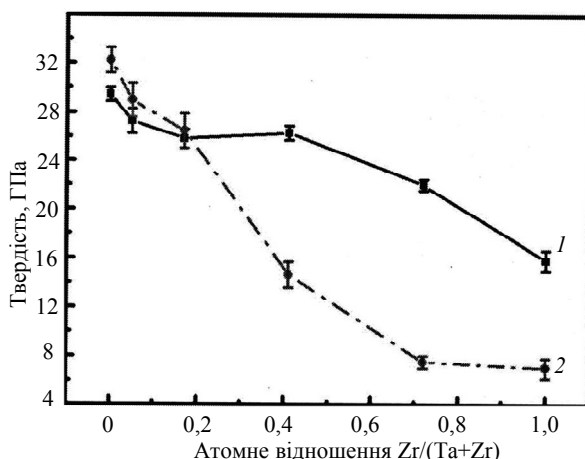


Рис. 11. Залежність нанотвердості плівок Ta–Zr–N від вмісту Zr [24] в стані після осадження (1) і після відпалювання (2).

В системі Cr–Ta–N досліджували плівку зі складом $Cr_{23}Ta_{27}N_{50}$ [49]. Рентгенівська дифракція та СЕМ показали, що у плівці, яку циклічно відпалювали при температурах 270 і 600 °С, також збереглась первинна стовпчаста ГЦК

NaCl структура з переважною орієнтацією (111), як і в плівках Ta–Zr–N. Розмір зерен також не змінився внаслідок термоцикування. На поверхні плівки утворився шар оксиду (~ 450 нм), товщина якого збільшилась незначно при термоцикуванні. В осадженій плівці виявили стискуючі напруження, які зреласували в процесі циклування. При циклуванні твердість спочатку збільшилась, досягнувши максимального значення після 200 циклів, а потім знизилась. Підвищення твердості пояснюється потраплянням кисню в плівку. Після відпалювання в середовищі кисню оксидний шар був майже аморфним, і в дифрактограмі не виявлено рефлексів від оксидної фази [49].

Окислювальну стійкість плівок Zr–Nb–N вивчали в [23]. Плівки Zr–Nb–N із різним вмістом цирконію відпалювали в повітрі при температурі 600 °C протягом 2 год. РД і РФЕС показали, що внаслідок відпалу в усіх плівках, окрім нітридних фаз, сформувались ще й оксидні фази ZrO₂ і Nb₂O₅. СЕМ показала, що ці оксиди формують щільну плівку на поверхні нітридної плівки. Додавання ніобію істотно підвищило стійкість нітриду до окислення. Про це свідчить той факт, що в плівці ZrN товщина оксидного шару складала ~ 540 нм, а в плівці Zr–Nb–N із вмістом 1,3 % (ат.) Nb – 220 нм. ПЕМ показала, що після відпалу плівки зберегли їх стовпчасту ГЦК структуру типу NaCl, і що в структурі оксидного шару переважає моноклінна фаза m-ZrO₂ (існує також тетрагональна фаза t-ZrO₂).

Окислювальну стійкість плівок Zr–Hf–N вивчали в [25]. Експериментальна процедура була така сама, як і в [23]. Результати також дуже подібні до результатів, що було одержано для плівок Zr–Nb–N. На поверхні нітридної плівки внаслідок відпалу сформувався шар оксиду, який складався із фаз t-ZrO₂ і m-ZrO₂. Плівка нітриду зберегла стовпчасту структуру. Оскільки було встановлено, що товщина оксидного шару зменшується з підвищенням вмісту Hf, то це свідчить про те, що додавання гафнію підвищило стійкість нітридної плівки до окислення. В роботі відмічено, що чинниками, які спричинили це підвищення, є зменшення шляхів для дифузії іонів кисню всередину плівки, підвищення стехіометрії та висока термічна стабільність фази HfN.

Плівки в системі Ti–Zr–N вивчали в [35]. Зразки, одержані вакуумно-дуговим методом шляхом розпилення Ti та Zr мішеней в атмосфері чистого азоту, відпалювали при температурах 1100 і 1200 °C протягом 2 год в атмосфері проточного аргону. Дослідження відпалених плівок показало, що основні характерні особливості рентгенівських дифрактограм не змінились внаслідок відпалу, але зменшення півширини піків та зміщене їх положення від табличного значення свідчать про релаксацію напружень внаслідок анігіляції точкових дефектів. ПЕМ показала, що відпал не змінив однофазну щільну стовпчасту мікроструктуру плівок. Не спостерігали також виділення фаз або рекристалізації. Твердість плівок знизилась, але залишилась доволі високою (рис. 12).

Термічну стабільність плівок Ti–Nb–N досліджено в [50]. Плівки, осаджені на підкладки із швидкоріжучої сталі, відпалювали в атмосфері аргону при температурах 300–900 °C протягом 24 год. Вимірювання нанотвердості показало, що в результаті відпалу твердість плівок знизилась, і тим більше, чим вищою була температура відпалу. Такий ефект пояснюється релаксацією напружень і зміною текстури плівок від волокнистої в стовпчиках до рівноважної.

ПЛІВКИ КАРБІДІВ

Структура

Більшість карбідів перехідних металів IVB групи повністю або майже повністю взаємно розчинні з карбідами з тієї ж групи або з групи VB. Більше

структурне розмаїття проявляють карбіди металів із VIB групи (Cr, Mo і W). При поєднанні карбідів із IVB групи (наприклад TiC) з карбідом із групи VIB (наприклад Mo₂C) скоріше за все буде сформоване неоднорідне багатофазне карбідне покриття [29].

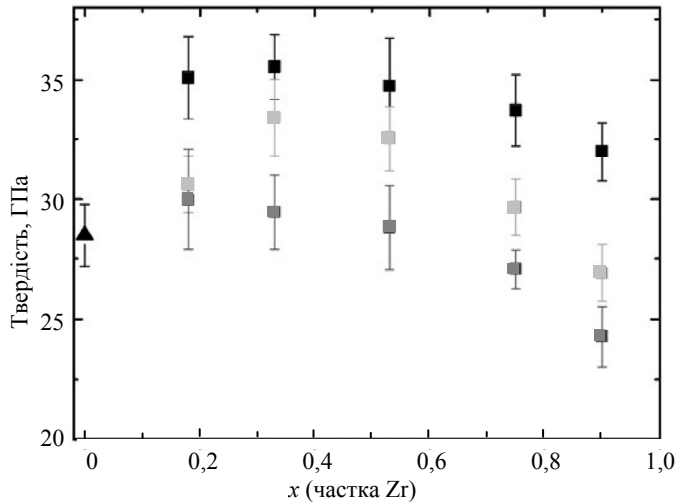


Рис. 12. Нанотвердість осаджених і відпалених плівок Ti-Zr-N: стан після осадження (■), відпалення за температури 1100 (▣) і 1200 (▤) °C; твердість плівки TiN в стані після осадження (▲) приведена для порівняння [35].

Плівки змішаних карбідів металів осаджували різними методами на різні підкладки та досліджували в [5, 27, 28, 30, 51, 52]. На рис. 13 приведено типову дифрактограму, яка свідчить про те, що в системі Hf-Ta-C при малих концентраціях Ta плівка містить тільки HfC фазу. В інтервалі концентрацій танталу від 10 до 30 % (ат.) в плівці потрійного карбіду Hf-Ta-C є лише однофазна ГЦК структура типу NaCl. Це вказує на те, що в цьому інтервалі концентрацій плівка – це твердий розчин двох металів. Про це свідчить також той факт, що при додаванні легуючого елемента пік (111), пов'язаний з початковим бінарним карбідом (в даному випадку HfC) зміщується в бік більших 2θ , і при цьому інші піки не з'являються. Це означає, що атоми легуючого елемента входять в решітку вихідного карбіду та утворюють твердий розчин. При подальшому підвищенні концентрації Ta плівки мають змішану структуру, яка складається із ГЦК фаз – HfC і TaC.

Дослідження плівок методами ПЕМ та ЕД також показало, що при додаванні легуючого елемента формується плівка твердого розчину типу (Me₁/Me₂)C. Підтвердженням формування твердого розчину є результати дослідження методом РФЕС. В плівках встановлено присутність тільки зв'язків Ta-C і Hf-C, а зв'язків Ta-Ta і Hf-Hf немає [51].

Дослідження методом СЕМ показало, що в плівках потрійних твердих розчинів, як правило, формується щільна стовпчаста структура [51].

Дещо відмінні результати було одержано при дослідженні плівок, утворених карбідами металів IVB і VB груп з карбідами металів VIB групи. В [29] досліджували плівки потрійних карбідів Ti-Mo-C та Ti-W-C, одержаних методом магнетронного розпилення мішеней, виготовлених із відповідних карбідів, в атмосфері чистого аргону. Плівки осаджували на кремнієві підкладки при температурі 650 °C.

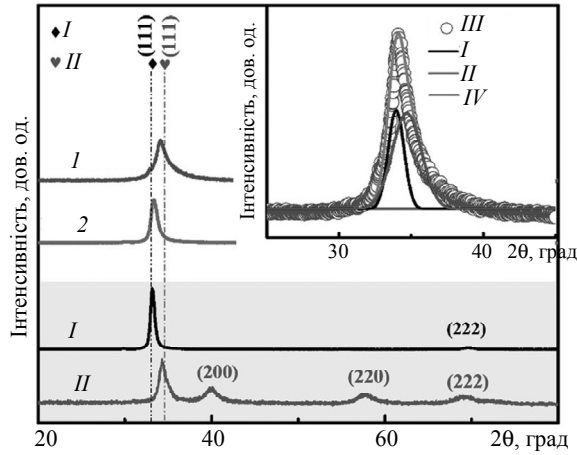


Рис. 13. Дифрактограми від плівок Hf-Ta-C із різним вмістом (26,8 (I) і 10,2 (2) % (ат.) Ta) легуючого елемента та від плівок HfC (I) і TaC (II) (приведено для порівняння) [27], дані вимірювання (III), підгінна крива (IV).

Рентгенівська дифракція показала, що осаджені Ti-Mo-C плівки мають однофазну ГЦК структуру типу NaCl із переважною орієнтацією (111). Ця фаза – твердий розчин (Ti,Mo)C. Тільки в плівках з дуже високим (> 86 % (ат.)) вмістом молібдену на дифрактограмі було виявлено піки від фаз Mo₃C і Mo₂C, які переважали в структурі плівок. ПЕМ і ЕД також показали, що осаджені плівки з помірним вмістом молібдену – це однофазна система з ГЦК структурою, тобто твердий розчин (рис. 14, а). В плівках з високим вмістом молібдену виявили двофазну структуру, в якій кристалічна фаза була оточена матрицею твердого розчину (Ti,Mo)C (див. рис. 14, б). Розмір зерен, визначений за формулою Шеррера, трохи зростає із підвищенням вмісту Mo, але в межах точності визначення цього параметру.

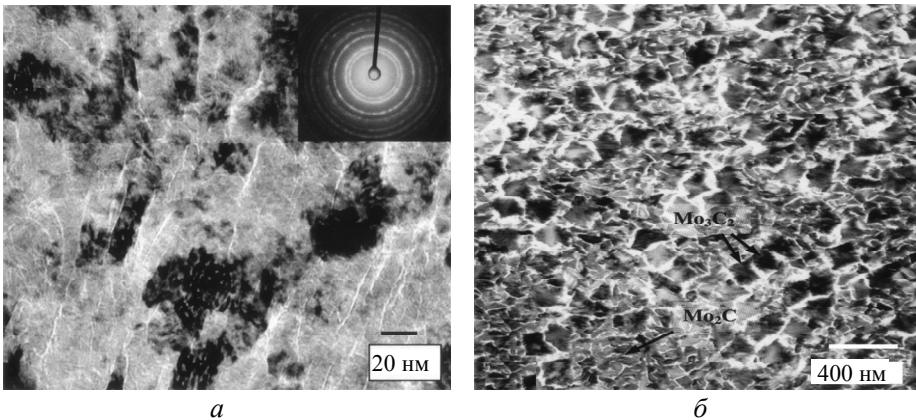


Рис. 14. ПЕМ зображення плівок Ti-Mo-C із вмістом 51 (а) та 91 (б) % (ат.) Mo [29].

В плівках Ti-W-C рентгенівська дифракція також показала, що всі плівки – однофазні тверді розчини (Ti,W)C зі структурою NaCl. Переважна орієнтація плівок – (111). Розмір зерен незначно зростає зі збільшенням вмісту вольфраму. РФЕС спектроскопія показала, що в структурі всіх плівок є тільки зв'язки, які відповідають карбідним фазам, що підтверджує формування твердого розчину. Дослідження методами ПЕМ і ЕД показало, що розмір зерен

змінюється незначно в межах 25–30 нм, зерна містять доволі мало дефектів. По границям зерен спостерігаються пори (рис. 15).

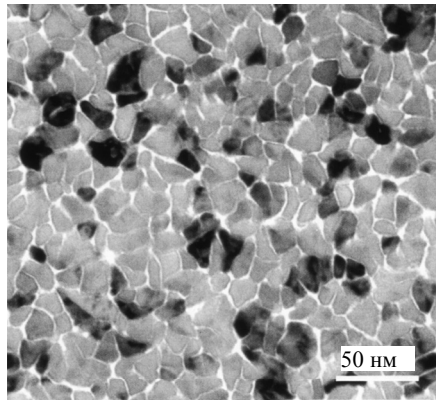


Рис. 15. ПЕМ зображення плівки Ti–W–C із вмістом 21 % (ат.) W [29].

Плівки потрійного нітриду Nb–Mo–C було осаджено методом комбінованого електронно-променевого розпилення окремих металевих мішеней та одночасного осадження фулерену C₆₀ із чарунки Кнудсена. Дослідження структури методом РД показало, що в структурі плівок є тільки кубічна фаза типу NaCl. Не виявлено ознак присутності в плівках фаз MoC та/або Mo₂C. РФЕС показала, що в плівках є тільки зв'язки, притаманні карбідам, а також деяка кількість незв'язаного вуглецю. Отже, ці результати прямо вказують на те, що в плівках системи Nb–Mo–C також формується твердий розчин.

Механічні властивості

Твердість та модуль Юнга. Механічні властивості потрійних карбідів перехідних металів вивчали в системах Ta–Hf–C, Hf–Ta–C, Ti–Mo–C, Ti–W–C [27, 29, 52]. Вище було відмічено, що в системі Hf–Ta–C структура плівок може змінюватись в залежності від складу плівки. На рис. 16 приведено результати вимірювання твердості та модуля Юнга методом наноіндентування в плівках Hf–Ta–C в залежності від їх структурного стану. В області існування твердого розчину плівки мали максимальну твердість, але знижене значення модуля Юнга (в порівнянні з чистими сполуками HfC, TaC).

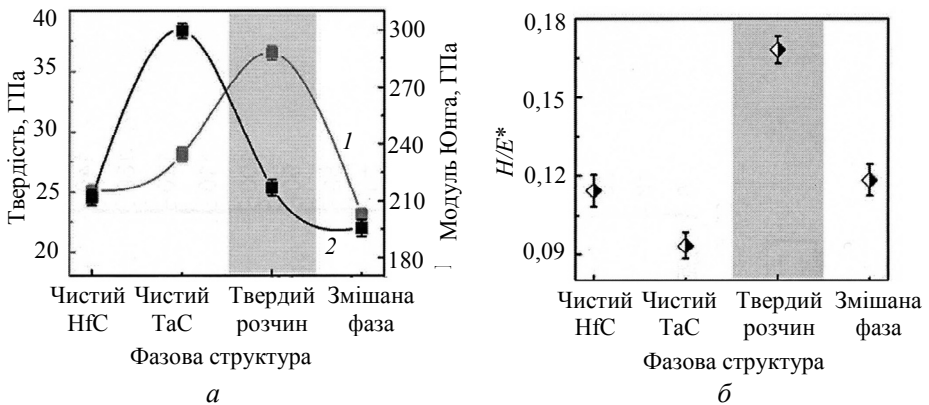


Рис. 16. Залежність твердості (1) й модуля Юнга (2) (а) та відношення H/E^* (б) в плівках, що мали структуру чистих HfC, TaC, однофазного твердого розчину Hf(Ta)C і змішаних фаз [27].

Низка параметрів можуть впливати на твердість, і одним з цих параметрів є залишкові напруження в плівці. В [29] встановлено, що в досліджених плівках існують залишкові розтяжні напруження і тому вони не можуть бути причиною підвищення твердості. Отже, вагомою причиною підвищення твердості плівок є твердо-розчинне зміцнення [53].

Твердість в системі Ta–Hf–C досліджено в [52] методом наноіндентування. В плівках складу 30TaC–70HfC твердість дорівнювала 24,6 ГПа, а в плівках складу 70TaC–30HfC – 26,2 ГПа. Ці значення твердості є вищими, ніж твердість бінарних плівкових карбідів TaC і HfC. Причинами більш високої твердості трійних карбідів може бути формування твердого розчину бінарних карбідів, а також зменшення розміру зерен у відповідності з правилом Холла-Петча [54], згідно з яким збільшення кількості меж зерен перешкоджає переміщенню дислокацій.

В [29] методом наноіндентування досліджено твердість плівок Ti–Mo–C та Ti–W–C (рис. 17). Твердість плівок Ti–Mo–C не змінювалась при додаванні Mo, і її значення знаходяться в межах 7–10 ГПа. Цей рівень твердості є нижчим, ніж у TiC (28 ГПа) та Mo₂C (15 ГПа) [1] і може бути пов'язаний зі значною кількістю аморфного вуглецю та пор в межах зерен. В області концентрацій, в якій виявлено багатофазну структуру, твердість ще менше, що є наслідком неточності вимірювання твердості в плівці і істотно великою шорсткістю поверхні.

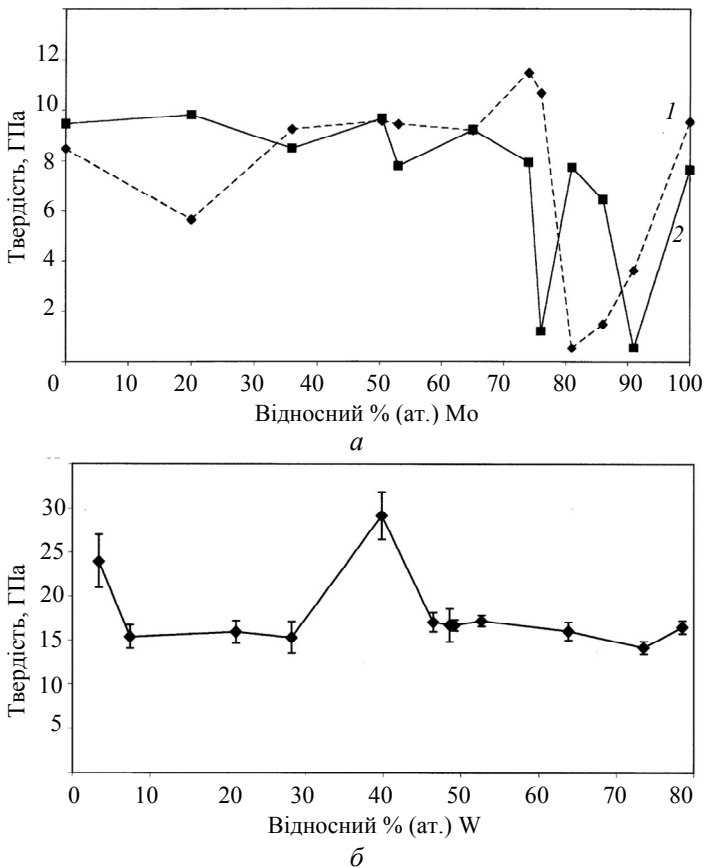


Рис. 17. Твердість Ti–Mo–C (а) і Ti–W–C (б) плівок в залежності від концентрації елемента, що додається [29]: підкладка із сапфіру (1) і кремнію (2).

Твердість плівок Ti–W–C знаходиться на рівні 15–17 ГПа в усіх досліджених плівках, що є порівняним з твердістю TiC.

Трибологія. Щоб запобігти зайвої витрати енергії, покриття повинно мати хороші трибологічні властивості. В [27] плівки в системі Hf–Ta–C досліджували за допомогою трибометра по схемі куля–диск на повітрі (рис. 18). Встановлено, що коефіцієнт тертя досліджених плівок Hf–Ta–C має значення $\sim 0,3$, що значно нижче, ніж плівок Hf–Ta–N. Пояснюється це тим, що на поверхні тертя формується плівка вуглецю, яка діє як змазка.

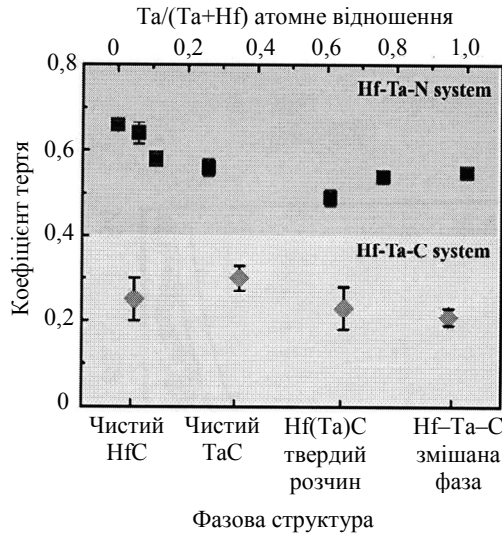


Рис. 18. Порівняння коефіцієнтів тертя у плівок Hf–Ta–N [55] і Hf–Ta–C [27].

Трибологічні властивості плівок Ta–Hf–C досліджували методом “нанозносу”, який визначається як загальний об’єм, що видаляється із зони тертя [52]. Для плівок TaC і HfC його значення становило 0,445 і 1,19 $\mu\text{м}^3$ відповідно. В плівках потрійних карбідів 70TaC–30HfC і 30TaC–70HfC знос виявився значно нижчим: 0,199 і 0,329 $\mu\text{м}^3$ відповідно. Низький знос плівок потрійних карбідів може бути наслідком їх підвищеної твердості та меншою шорсткістю поверхні, в порівнянні з плівками бінарних карбідів.

Термічна стабільність

При використанні плівок як високотемпературних захисних покриттів, вони, окрім хороших механічних та трибологічних властивостей, повинні мати також і значний рівень термічної стійкості. Термічні властивості плівок Hf–Ta–C досліджували в експериментах по відпалу на повітрі при температурах 500 та 800 °C на протязі 1 год [27].

СЕМ дослідження показало, що після відпалу всі плівки мали рівномірну товщину і щільну структуру (рис. 19). ЕДС не виявила присутності кисню в плівках. Ці результати свідчать про те, що плівки мають високу стійкість до окислення при 500 та 800 °C. Надалі, щоб підтвердити цю властивість плівок Hf–Ta–C, було проведено їх дослідження методом РД. На дифрактограмах відсутні піки від оксидних фаз в усіх плівках Hf–Ta–C, і це добре узгоджується з результатами ЕДС (рис. 20).

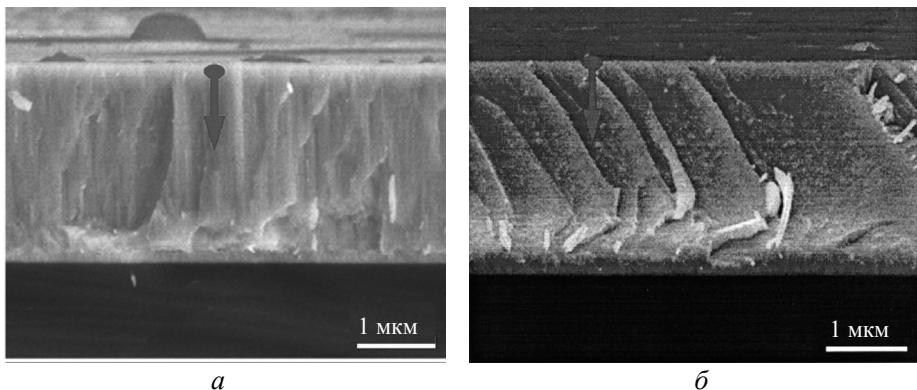


Рис. 19. СЕМ зображення плівок Hf-Ta-C після відпалу на повітрі при температурі 500 (а) і 800 (б) °C [27].

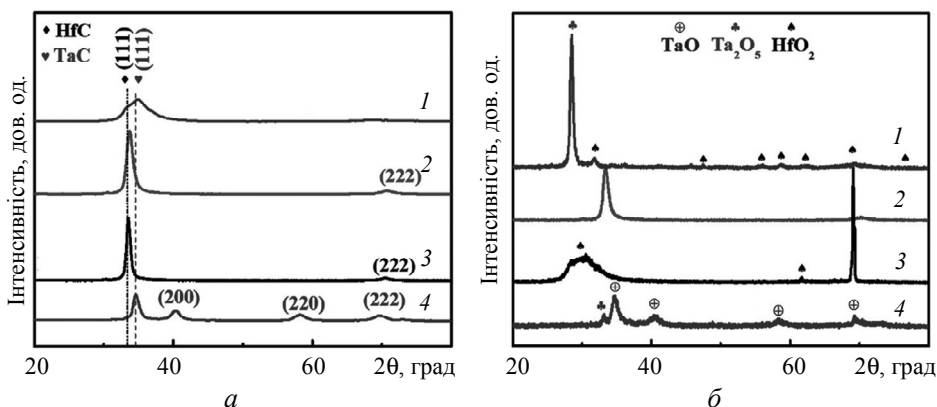


Рис. 20. Дифрактограми від плівок HfC, TaC і Hf(Ta)C після відпалу при 500 (а) і 800 (б) °C [27]: змішана фаза (1) і твердий розчин (2) Hf(Ta)C, чисті HfC (3) і TaC (4).

ВИСНОВКИ

Плівки на основі бінарних карбідів та нітридів деяких перехідних металів IV–VI груп можуть утворювати тверді розчини в певних інтервалах концентрації елементів, які утворюють потрійну систему Me_1-Me_2-X ($X = C$ або N). Плівки мають щільну стовпчасту ГЦК структуру типу NaCl або гексагональну щільно-паковану (ГЦП) структуру. Потрійні нітриди і карбіди із вказаних груп мають достатньо високий рівень твердості, хороші адгезійні властивості на підкладках із різних матеріалів, низький коефіцієнт тертя. При відпалі при температурі до 800 °C як у вакуумі, так і в атмосфері, яка містить кисень, плівки зберігають свою структуру та виявляють високу стійкість до окислення. Отже, плівки потрійних нітридів та карбідів перехідних металів є перспективними для використання в якості захисних покриттів в різних галузях техніки.

A. A. Onoprienko, V. I. Ivashchenko
 Frantsevich Institute for Problems of Materials Science,
 National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
 Solid solutions in the films of ternary carbides and nitrides
 of IV–VI group transition metals: structure and properties.
 A review

The review presents the results of theoretical calculations and experimental investigations of the structure, bond state between atoms, mechanical properties, thermal stability and resistance to oxidation of ternary film nitrides and carbides of some transition metals of periodic system IV–VI groups.

Keywords: coating, nitride, carbide, solid solution.

1. Toth L.E. Transition Metal Carbides and Nitrides. Academic Press, New York, 1971.
2. Lengauer W. Transition Metal Carbides, Nitrides, and Carbonitrides. Handbook of Ceramic Hard Materials / ed. Ralf Riedel. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2000.
3. Schwarz K. Band structure and chemical bonding in transition metal carbides and nitrides. *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 1987. Vol. 13. P. 211–257.
4. Matenoglou G.M., Koutsokeras L.E., Lekka Ch.E., Abadias G., Kosmidis C., Evangelakis G.A., Patsalas P. Structure, stability and bonding of ternary transition metal nitrides. *Surf. Coat. Technol.* 2009 Vol. 204. P. 911–914.
5. Knotek O., Barimani A. On spinodal decomposition in magnetron sputtered (Ti,Zr) nitride and carbide thin films. *Thin Solid Films.* 1989. Vol. 174. P. 51–56.
6. Ivashchenko V.I., Turchi P.E.A., Medukh N.R., Shevchenko V.I., Gorb L., Leszczynski J. A first-principles study of the stability and mechanical properties of ternary transition metal carbide alloys. *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 125, art. 235101-12.
7. Bouamama Kh., Djemia P., Benhamid M. First-principles calculation of the structural and elastic properties of ternary metal nitrides $Ta_xMo_{1-x}N$ and $Ta_xW_{1-x}N$. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2015. Vol. 640, art. 012022-27.
8. Maouche D., Louail L., Ruterana P., Maamache M. Formation and stability of di-transition-metal carbides $Ti_xZr_{1-x}C$, $Ti_xHf_{1-x}C$, $Hf_xZr_{1-x}C$. *Comput. Mater. Sci.* 2008. Vol. 44. P. 347–350.
9. Sangiovanni D.G., Hultman L., Chirita V. Supertoughening in B1 transition metal nitride alloys by increased valence electron concentration. *Acta Materialia.* 2011. Vol. 59. P. 2121–2134.
10. Liu Z.T.Y., Burton B.P., Khare S.V., Gall D. First-principles phase diagram calculations for the rock-salt-structure quasi-binary systems $TiN-ZrN$, $TiN-HfN$ and $ZrN-HfN$. *J. Phys.: Cond. Mater.* 2017. Vol. 29, art. 035401-24.
11. Kim Jiwoong, Kwon Hanjung, Kim Byungsoo, Suh Yong Jae. Finite temperature thermal expansion and elastic properties of $(Hf_{1-x}Ta_x)C$ ultrahigh temperature ceramics. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 10805–10809.
12. Aouadi S.M. Structural and mechanical properties of TaZrN films: Experimental and *ab initio* studies. *J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 99, art. 053507-6.
13. Ivashchenko V.I., Turchi P.E.A., Shevchenko V.I. First-principles study of elastic and stability properties of $ZrC-ZrN$ and $ZrC-TiC$ alloys. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2009. Vol. 21, art. 395503-8.
14. Chauhan Mamta, Gupta Dinesh C. Alloying effects on structural and thermal behavior of $Ti_{1-x}Zr_xC$: A first principles study. *AIP Conf. Proc.* 2016. Vol. 1728, art. 020009-4.
15. Abadias G., Ivashchenko V.I., Belliard L., Djemia Ph. Structure, phase stability and elastic properties in the $Ti_{1-x}Zr_xN$ thin-film system: Experimental and computational studies. *Acta Materialia.* 2012. Vol. 60. P. 5601–5614.
16. Bagdasaryan A.A., Pshyk A.V., Coy L.E., Konarski P., Misnik M., Ivashchenko V.I., Kempinski M., Medukh N.R., Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M., Jurga S. A new type of $(TiZrNbTaHf)N/MoN$ nanocomposite coating: Microstructure and properties depending on energy of incident ions. *Composites Part B: Eng.* 2018. Vol. 146. P. 132–144.
17. Ivashchenko V., Veprek S., Pogrebnyak A., Postolnyi B. First-principles quantum molecular dynamics study of $Ti_xZr_{1-x}N(111)/SiNy$ heterostructures and comparison with experimental results. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2014. Vol. 15, art. 025007-11.
18. Ivashchenko V.I., Onoprienko A.A., Skrynskyy P.L., Kozak A.O., Sinelnichenko O.K., Olifan O.I., Lytvyn P.M., Marchuk O.K. Structure and mechanical properties of $Ti-Al-C$ and $Ti-Al-Si-C$ films: Experimental and first-principles investigations. *J. Superhard Mater.* 2020 (to be published).
19. Moser J.H., Tian F., Haller O., Bergstrom D.B., Petrov I., Greene J.E., Wiemer C. Single-phase polycrystalline $Ti_{1-x}W_xN$ alloys ($0 \leq x \leq 0.7$) grown by UHV reactive magnetron sputtering: microstructure and physical properties. *Thin Solid Films.* 1994. Vol. 253. P. 445–450.

20. Yau Bao-Shun, Chu Cheng-Wei, Lin Doris, Lee William, Duh Jenq-Gong, Lin Chih-Hsiung. Tungsten doped chromium nitride coatings. *Thin Solid Films*. 2008. Vol. 516. P. 1877–1882.
21. Djemia P., Benhamida M., Bouamama Kh., Belliard L., Faurie D., Abadias G. Structural and elastic properties of ternary metal nitrides $Ti_xTa_{1-x}N$ alloys: First-principles calculations versus experiments. *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 215. P. 199–208.
22. Yang J.F., Jiang Y., Yuan Z.G., Wang X.P., Fang Q.F.. Manufacture, microstructure and mechanical properties of W–Ta–N nano-structured hard films. *Appl. Surf. Sci.* 2012. Vol. 258. P. 7849–7854.
23. Wu Z.T., Qi Z.B., Jiang W.F., Wang Z.C., Liu B.. Influence of niobium addition on microstructure, mechanical properties and oxidation resistance of ZrN coatings. *Thin Solid Films*. 2014. Vol. 570. P. 256–261.
24. Li-Chun Chang, Ching-Yen Chang, Yung-I Chen. Mechanical properties and oxidation resistance of reactively sputtered $Ta_{1-x}Zr_xN_y$ thin films. *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 280. P. 27–36.
25. Wu Z.T., Qi Z.B., Zhang D.F., Wang Z.C. Microstructure, mechanical properties and oxidation resistance of (Zr, Hf) N_x coatings by magnetron co-sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 276. P. 219–227.
26. Chen Kuan-Ta, Kao Jin-Yih, Hsu Chun-Yao, Hong Po-Da. Multi-response optimization of mechanical properties for ZrWN films grown using grey Taguchi approach. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 327–333.
27. Xinlei Gu, Lina Yang, Xiaorong Ma, Xuan Dai, Jia Wang, Mao Wen, Kan Zhang, Ta addition effects on the structure, mechanical and thermal properties of sputtered Hf–Ta–C film. *Ceramics International*. 2019. Vol. 45. P. 15596–15602.
28. Martinez-Martinez D., Kubova O., Delplancke-Ogletree M.-P. Structural and mechanical study of nanocomposite Ti–Zr–C–H coatings prepared by reactive magnetron sputtering. *Plasma Process. Polym.* 2009. Vol. 6. P. s554–s559.
29. Koutzaki S.H., Krzanowski J.E., Najnaparampil J. Phase formation and microstructure in sputter-deposited Ti–Mo–C and Ti–W–C thin films. *Metall. Mater. Transact. A*. 2002. Vol. 33. P. 1579–1588.
30. Palmquist J.-P., Birch J., Jansson U., Deposition of epitaxial ternary transition metal carbide films. *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 405. P. 122–128.
31. Donohue A., Cawley J., Brooks J.S. Deposition and characterization of arc-bond sputter Ti_xZr_yN coatings from pure metallic and segmented targets. *Surf. Coat. Technol.* 1995. Vol. 72. P. 128–138.
32. Boxman R.L., Zhitomirsky V.N., Grimberg I., Rapoport L., Goldsmith S., Weiss B.Z. Structure and hardness of vacuum arc deposited multi-component nitride coatings of Ti, Zr and Nb. *Surf. Coat. Technol.* 2000. Vol. 125. P. 257–262.
33. Hasegawa H., Suzuki T. Effects of second metal contents on microstructure and micro-hardness of ternary nitride films synthesized by cathodic arc method. *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 188–189. P. 234–240.
34. Uglov V.V., Anishchik V.M., Khodasevich V.V., Prikhodko Zh.L., Zlotski S.V., Abadias G., Dub S.N. Structural characterization and mechanical properties of Ti–Zr–N coatings, deposited by vacuum arc. *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 180–181. P. 519–525.
35. Hoerling A., Sjöln J., Willmann H., Larsson T., Odén M., Hultman L. Thermal stability, microstructure and mechanical properties of $Ti_{1-x}Zr_xN$ thin films. *Thin Solid Films*. 2008. Vol. 516. P. 6421–6431.
36. Xu B., Guo P., Wang Z., Chen R., Ye Y., Shuai J., Wang A., Ke P. Anti-wear Cr–V–N coating via V solid solution: Microstructure, mechanical and tribological properties. *Surf. Coat. Technol.* 2020. Vol. 397, art. 126048.
37. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. *Mater. Sci. Eng.* 2012. Vol. R37. P. 129–281.
38. Goldfarb I., Pelleg J., Zevin L., Croitoru N. Lattice distortion in thin films of IVB metal (Ti, Zr, Hf) nitrides. *Thin Solid Films*. 1991. Vol. 200. P. 117–127.
39. Yang J.F., Yuan Z.G., Zhang G.G., Wang X.P., Fang Q.F. Manufacture, microstructure and mechanical properties of Mo–W–N nanostructured hard films. *Mater. Res. Bulletin*. 2009. Vol. 44. P. 1948–1953.
40. Denton A.R., Ashcroft N.W. Vegard's law. *Phys. Rev. A*. 1991. Vol. 43. P. 3161–3164.
41. Hones P., Consiglio R., Randall N., Lévy F. Mechanical properties of hard chromium tungsten nitride coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2000. Vol. 125. P. 179–184.
42. Smith D.L. *Thin Film Deposition: Principles and Practice*. McGraw-Hill, 1995. 477 p.

43. Fenske G.R., Kaufherr N., Sproul W.D.. Solid solution hardening in high rate reactively sputtered (Hf, Ti)N coatings. *Thin Solid Films*. 1987. Vol. 153. P. 159–168.
44. Hones P., Sanjinés R., Lévy F. Sputter deposited chromium nitride based ternary compounds for hard coatings. *Thin Solid Films*. 1998. Vol. 332. P. 240–246.
45. Burnett P.J., Rickerby D.S. The relationship between hardness and scratch adhesion. *Thin Solid Films*. 1987. Vol. 154. P. 403–416.
46. Pint B.A., Wright I.G., Lee W.Y., Zhang Y., Prüßner K., Alexander K.B. Substrate and bond coat compositions: factors affecting alumina scale adhesion. *Mater. Sci. Eng. A*. 1998. Vol. 245. P. 201–211.
47. Hou P.Y., Stringer J. The effect of reactive element additions on the selective oxidation, growth and adhesion of chromia scales. *Mater. Sci. Eng. A*. 1995. Vol. 202. P. 1–10.
48. Chiba Y., Omura T., Ichimura H. Wear resistance of arc ion-plated chromium nitride coatings. *J. Mater. Res*. 1993. Vol. 8. P. 1109–1115.
49. Chen Yung-I, Lin Kun-Yi, Wang Hsiu-Hui, Lin Kuo-Cheng. Thermal stability of TaN, CrTaN, TaSiN, and CrTaSiN hard coatings in oxygen-containing atmospheres. *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 259. P. 159–166.
50. Vancoille E., Celis J.P., Roos J.R. Mechanical properties of heat treated and worn PVD TiN, (Ti, Al)N, (Ti, Nb)N and Ti(C, N) coatings as measured by nanoindentation. *Thin Solid Films*. 199. Vol. 224. P. 168–176.
51. Guzmán P., Aperador W., Yate L. Enhancement of the pitting corrosion resistance of AISI 316LVM steel with Ta–Hf–C/Au bilayers for biomedical applications. *Hindawi J. Nanomater.* 2017. Art. ID 6825250.
52. Yate L., Coy L.E., Aperador W. Robust tribo-mechanical and hot corrosion resistance of ultrarefractory Ta–Hf–C ternary alloy films. *Sci. Reports*. 2017. Vol. 7, art. 3080.
53. Musil J. Hard nanocomposite coatings: thermal stability, oxidation resistance and toughness. *Surf. Coating. Technol.* 2012. Vol. 207. P. 50–65.
54. Carlton C.E., Ferreira P.J. What is behind the inverse Hall–Petch effect in nanocrystalline materials? *Acta Materialia*. 2007. Vol. 55. P. 3749–3756.
55. Gao J., Zhao Y., Gu Z., Zhang S., Wen M., Wu L., Zheng W., Hu C. Improving electrical conductivity and wear resistance of hafnium nitride films via tantalum incorporation. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. P. 8517–8524.

Надійшла до редакції 01.09.20

Після доопрацювання 09.11.20

Прийнята до опублікування 11.11.20