

**С. А. Клименко^{1,*}, С. В. Литовченко², С. Ан. Клименко¹,
А. С. Манохін¹, М. Ю. Копейкіна¹, А. О. Чумак¹,
Ю. О. Мельнійчук¹**

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакула
НАН України, м. Київ, Україна

²Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна,
м. Харків, Україна

*atmu@meta.ua

Властивості карбонітридних покриттів системи TiCN, отриманих методом вакуумно-дугового осадження

Розглянуто результати досліджень щодо впливу умов формування вакуумно-дугових покриттів системи TiCN (потенціалу зсуву, який подається на основу, парціального тиску азоту, складу суміші газів C₂H₂, N) на їхній хімічний склад, структуру та її показники (параметр гратки, показник текстури та її орієнтація, розмір ОКР, рівень мікродеформацій), механічні властивості (мікротвердість, показники адгезійної міцності, коефіцієнт тертя). Отримані результати досліджень свідчать, що покриття в основному полікристалічні і мають кубічну структуру V1-NaCl з характерною видимою дифракцією, піки в області 2θ від 30° до 80°, відповідні відображенням (111), (200), (220) та (222); в залежності від концентрації C₂H₂ параметр гратки TiN збільшується від 0,4291 до 0,4301 нм, водночас коефіцієнт текстури також збільшується від 5,91 до 5,97; залежно від співвідношення C/N твердість покриттів за потенціалу зсуву U_{zc} = -200 В змінюється від 31,7 до 33,9 ГПа; в залежності від елементного складу покриттів адгезійна міцність змінюється, а руйнування відповідає навантаженню F = 62,1 Н, коефіцієнт тертя μ = 0,45.

Ключові слова: вакуумно-дугове покриття TiCN, умови формування, структура, мікротвердість, адгезійна міцність, коефіцієнт тертя.

ВСТУП

Покриття є ефективним методом підвищення продуктивності та довговічності виробів з різних матеріалів [1]. Завдяки високим механічним властивостям та термічній стабільності захисний шар може підтримувати функціональність виробів у важких умовах та протягом тривалого часу. Функціональне призначення таких покриттів різноманітне: зниження швидкості хімічної взаємодії матеріалу виробу з навколишнім агресивним середовищем, збереження механічних властивостей, надання поверхні виробу нових теплофізичних та електрофізичних властивостей тощо.

Покриття на основі нітридів перехідних металів знайшли широке застосування для захисту різального інструменту від зносу [2–4]. Однак поширення високошвидкісної обробки матеріалів, зміна областей застосування інструменту з одними і тими ж покриттями як на операції точіння, так і фрезерування вимагають від зміцнювальних покриттів нового рівня фізико-механічних

властивостей – перш за все твердості, що поєднується з в'язкістю, міцною адгезією покриття до основи, теплостійкістю, жаростійкістю та ін.

Серед бінарних систем нітридів нітрид титану (TiN) є одним з матеріалів, що найбільш широко використовують у техніці покриттів [5–8]. Але покриття на основі нітриду титану, що застосовують в даний час, за своїми можливостями багато в чому вичерпали себе і, безсумнівно, не зможуть забезпечити більш радикального підвищення надійності і поліпшення експлуатаційних характеристик не тільки знову створюваних технологічних інструментів та виробів машинобудування, але і тих, що використовують в даний час. Через високу крихкість покриттів з нітриду вуглецю (TiC) і обмежену твердість покриттів TiN їхній подальший розвиток обмежений [9–11]. Водночас, розроблено покриття з карбонітриду титану (TiCN), яке поєднує в собі високу твердість і низький коефіцієнт тертя TiC, а також високу ударну в'язкість TiN [6, 8, 12].

В останні роки у процесі дослідження покриттів TiCN було виявлено, що методи отримання впливають на характеристики покриттів TiCN, зокрема на склад та структуру [13–16]. Вивчено вплив вмісту вуглецю та складу покриття TiC_xN_{1-x} на міцність зчеплення з основою та, як наслідок, на експлуатаційні характеристики різального інструменту під час точіння нержавіючої сталі без охолодження. Покриття TiCN продемонструвало найбільш високу адгезію до основи, наступним є покриття TiC, а далі – покриття TiN. Виявлено, що адгезійна міцність покриття TiCN збільшується зі збільшенням вмісту вуглецю. Покриття на основі TiCN можуть бути використані як захисні також завдяки більшій хімічній стабільності (тобто хорошій змішваності та хімічній спорідненості атомів C і N), значній зносостійкості та високій твердості по відношенню до покриттів TiN або TiC (28 та 36 ГПа відповідно [17]).

Трибологічні властивості покриттів TiCN вивчали в [7, 18–20]. Дослідження показують, що у порівнянні зі сталевими зразками швидкість зношування зразків з покриттям суттєво знижується у разі тертя за схемами штифт–диск, кулька–диск, а коефіцієнт тертя нижчий у порівнянні з покриттями TiC, TiN. Водночас коефіцієнт тертя і швидкість зношування покриттів залежать від температури, і в діапазоні 300–500 °C домінуючими механізмами втрати покриттям працездатності є мікроруйнування і розшарування у контактній зоні.

Існує широка гама методів отримання покриттів TiCN – осадження з газової фази CVD [18], PVD [21], магнетронне розпилення (незбалансоване магнетронне розпилювання [19], HiPIMS, DCMS [8]), реактивне імпульсне розпилення високої потужності розрядами Пеннінга (HPPS) [22] та ін. Умови формування покриттів обумовлюють їхні структурні особливості, пов'язані зі зміною вмісту вуглецю та азоту, формуванням стовпчастої структури та ін. Раніше було визначено механічні характеристики покриттів TiCN: твердість – 1000 HV [6], 29 ГПа [8], 30–45 ГПа [14, 23], 3552 HV [21], 30 ГПа [22]; модуль Юнга – 253 ГПа [8], 250–360 ГПа [14, 23], 200–240 ГПа [22].

Дотепер серед методів формування покриттів TiCN найбільшого поширення мають іонно-плазмові технології (PVD), зокрема метод вакуумно-дугового осадження.

Дана роботи присвячена вивченню впливу фізико-технологічних параметрів формування карбонітридних захисних покриттів TiCN методом вакуумно-дугового осадження, таких як парціальний тиск реакційного газу та потенціал зсуву, на зв'язок між структурою і властивостями отриманих покриттів.

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Покриття, властивості яких досліджували, було отримано за допомогою експериментальних установок ВУ2 і Булат-6 методом вакуумно-дугового осадження. У якості катода-мішені використано титан марки ВТ-1-00, реакційний газ – суміш газів (C_2H_2 , N).

Проведено дослідження впливу парціального тиску азоту і потенціалу зсуву на формування карбонітридних покриттів. Технологічні параметри осадження, а саме: струм дуги I_d , струм фокусувальної котушки I_ϕ , потенціал зсуву U_{zc} , який подається на основу покриття, парціальний тиск азоту p_N і склад суміші газів, наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Фізико-технологічні параметри осадження покриттів TiCN (матеріал катода – Ti)

Серія	I_d , А	I_ϕ , А	U_{zc} , В	Суміш газів ¹	p_N , Па
1	100	0,5	-200	20C ₂ H ₂ + 80N	0,530
2			-100		0,013
3			-200		0,053
4			-100		0,530
5			-200	40C ₂ H ₂ + 60N	

Зображення поверхні і склад покриттів отримано за допомогою растрового іонно-електронного мікроскопа JEM-2100F (JEOL Ltd.) в поєднанні з мікроаналізаторами INCA (фірми “Oxford”) (діаметр електронного пучка – 0,7 нм).

Дифрактометричні дослідження зразків проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4-07 у мідному $CuK\alpha$ випромінюванні із застосуванням Ni-фільтру, що селективно поглинає. Дифраговане випромінювання реєстрували сцинтиляційним детектором.

Дослідження текстури проводили за допомогою аналізу співвідношення інтегральної інтенсивності дифракційних ліній за методикою, запропонованою Харрісом [24]. Для кількісної оцінки текстури використовували текстурний коефіцієнт

$$T_{C(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\frac{1}{N} \left[\sum_N \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \right]}, \quad (1)$$

де $I_{(hkl)}$ – виміряна інтенсивність лінії (hkl) ; $I_{0(hkl)}$ – інтенсивність лінії (hkl) для нетекстурованого стану (взято з картотеки ICDD PDF-2); N – кількість аналізованих дифракційних ліній (у разі нітриду титану $N = 6$). Отже, для текстурованого зразка для однієї з ліній $T_{C(hkl)} = 6$ і навпаки, для безтекстурованого зразка $T_{C(hkl)} = 1$ для всіх дифракційних ліній.

Для випробування покриттів з метою визначення адгезійної/когезійної міцності, стійкості до подряпин і визначення механізму руйнування, використовували скретч-тестер Revetest (CSM Instruments). Момент адгезійного або когезійного руйнування покриття фіксували після випробувань візуально за допомогою оптичного мікроскопа, обладнаного цифровою камерою, а також за зміною інтенсивності акустичної емісії, коефіцієнта тертя і

¹ Тут і далі склад суміші газів приведено в % (за об'ємом).

глибини проникнення індентора. В результаті випробувань визначали мінімальне (критичне) навантаження, яке призводило до руйнування покриття. Фіксували наступні основні критичні навантаження за зміною кривих залежності коефіцієнта тертя і акустичної емісії від навантаження скрайбування: L_{C1} – момент появи першої шевронної тріщини на дні подряпини; L_{C2} – момент появи шевронних тріщин на дні подряпини; L_{C3} – руйнування носить когезійно-адгезійний характер; L_{C4} – локальне відшарування ділянок покриття; L_{C5} – пластичне стирання покриття до підкладинки, втрата адгезійної міцності.

Вимірювання мікротвердості покриттів було проведено за допомогою автоматизованого твердоміра AFFRI DM-8 за методом мікро-Віккерса. Відбитки наносили серіями по 10 разів для кожного навантаження на відстані не менше трьох довжин діагоналі відбитка один від одного. Зразки закріплювали на спеціальному утримувачі і розміщували під індентором. Місце нанесення відбитку обирали за допомогою вбудованого оптичного мікроскопа. Тривалість витримки становила 10 с. Визначення значення твердості за Віккерсом (H_V) відбувалося в автоматичному режимі. Переміщення зразків під мікроскопом, а також під індентором, відбувалося за допомогою моторизованого столика з комп'ютерним управлінням.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Мікроскопічний аналіз поперечних перетинів покриттів, отриманих у всьому досліджуваному інтервалі p_N і $U_{зс}$ показав досить високу однорідність і низьку дефектність отриманих покриттів за товщиною (рис. 1). З наведених на рис. 1 *а, б* зображень поперечних перетинів покриттів видно, що зі збільшенням потенціалу зсуву відбувається більш інтенсивне напilenня покриття, водночас також зменшується товщина покриттів.

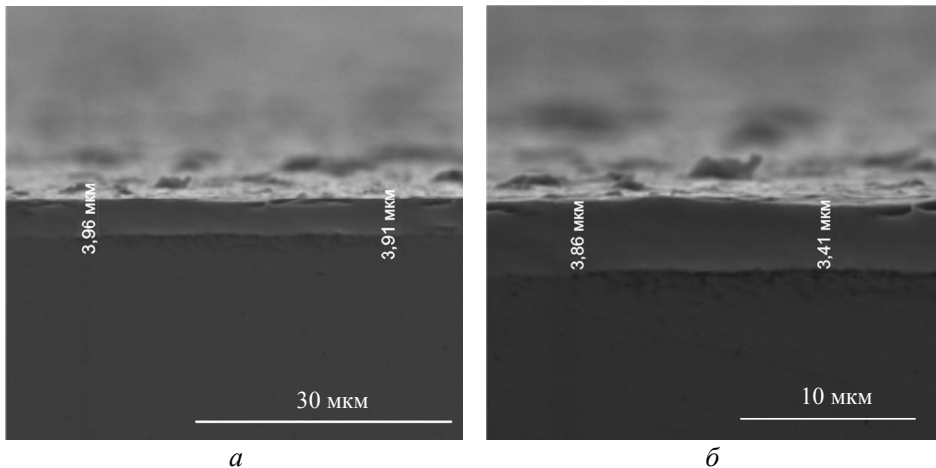


Рис. 1. Бокові перетини покриттів TiCN: серії 4 (*а*) і 1 (*б*).

Результати хімічного аналізу, які наведено в табл. 2, свідчать про зміну концентрації елементів в складі покриття в залежності від потенціалу зсуву. Розподіл елементів свідчить про наявність у покриттях Ti, C, N (рис. 2).

Результати рентгенівських досліджень (рис. 3) підтверджують, що покриття в основному полікристалічні і мають кубічну структуру B1-NaCl з характерною видимою дифракцією піків в області 2θ від 30° до 80° відповідно орієнтаціям (111), (200), (220) і (222).

У покритті серії 1 присутній тільки кубічний TiN з параметром ґратки $a = 0,4291$ нм. У цій фазі виявлено сильну текстуру з орієнтацією (111), $T_c(111) = 5,91$. Розрахунок субструктурних характеристик показав, що розмір ОКР нітриду титану становить $D = 29,1$ нм за рівня мікрореформацій $\epsilon = 3,64 \cdot 10^{-3}$.

Таблиця 2. Елементний склад покриттів TiCN, % (ат.)

Елемент	Параметри осадження суміші газів				
	20C ₂ H ₂ + 80N			40C ₂ H ₂ + 60N	
	U _{зс} = - 100 В			U _{зс} = - 200 В	
	p _N , Па				
	0,13	0,53	0,053	0,53	0,53
C	9,34	14,10	7,83	14,19	15,29
N	33,62	36,18	43,5	38,59	32,40
Ti	57,04	49,72	48,68	47,22	53,31

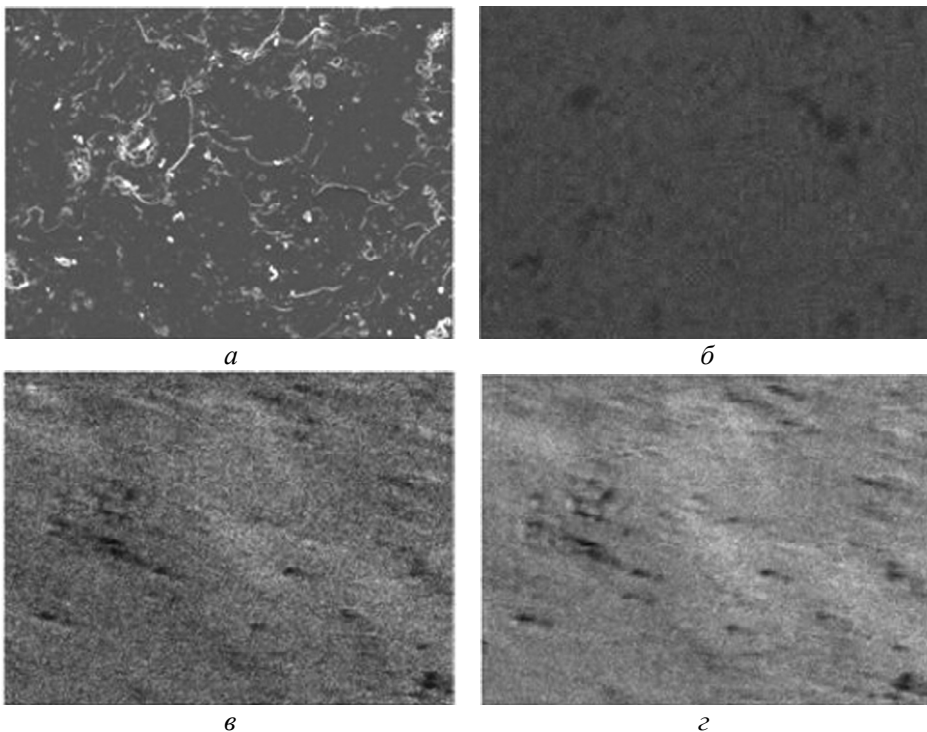


Рис. 2. Зображення розподілу елементів у зразку покриття на основі системи TiCN: зовнішній вигляд інтерфейсу (а), розподіл титану (б), вуглецю (в), азоту (г).

У покритті серії 4 є також TiN з параметром ґратки $a = 0,4296$ нм. У цій фазі виявлено сильну текстуру (111), $T_c(111) = 5,78$. Розмір ДКР нітриду титану становить $D = 20,6$ нм за рівня мікрореформацій $\epsilon = 4,43 \cdot 10^{-3}$.

Зі збільшенням кількості суміші C₂H₂ у два рази в покритті (серія 5) присутній тільки TiN з параметром ґратки $a = 0,4301$ нм. У цій фазі також є сильна текстура (111), $T_c(111) = 5,97$. Розмір ОКР нітриду становить $D = 31,1$ нм за рівня мікрореформацій $\epsilon = 3,59 \cdot 10^{-3}$.

Кристалічна ґратка покриття TiCN має ґранецентровану кубічну структуру [25] типу NaCl і її можна розглядати насамперед як ґратку TiN, в якій С

заміщає N вузлів, з врахуванням невеликої різниці в їхньому атомному радіусі – N більш електронегативний і вимагає менше вільної енергії Гіббса для реакції з Ti в порівнянні з C, тому з більшою ймовірністю утворюються частинки TiN, а C включається в структуру механізму заміщення [8].

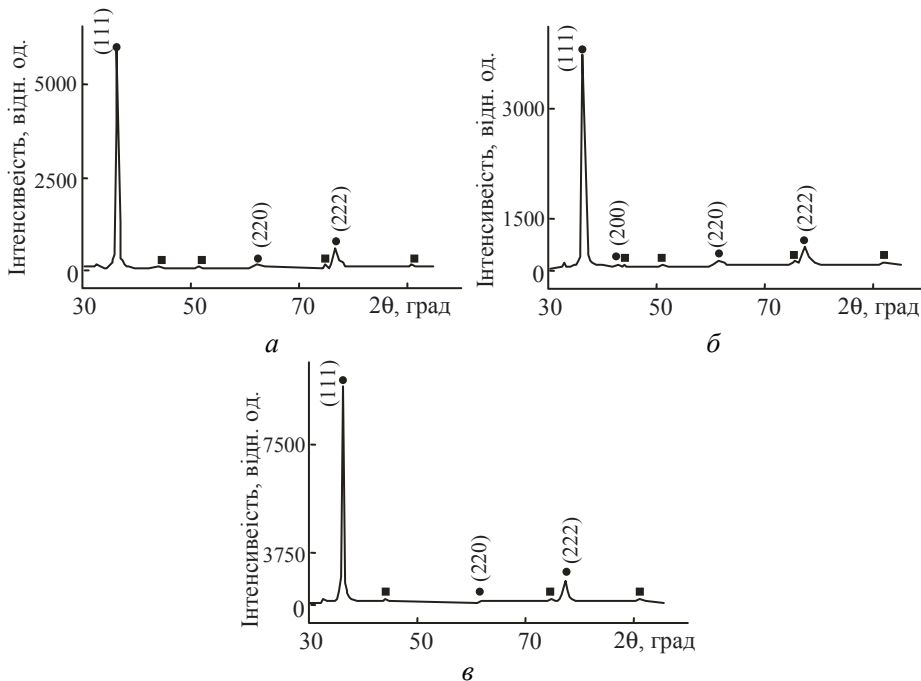


Рис. 3. Дифрактограми зразків з покриттями TiCN (● – TiN; ■ – основа покриття): серії 1 (а), 4 (б), 5 (в).

Вміст вуглецю має значний вплив на властивості та мікроструктуру TiCN, починаючи з особливостей зв'язку атомів, що безпосередньо впливає на значення параметра кристалічної ґратки – стехіометричні параметри ґратки TiN і TiC становлять відповідно 4,2417 і 4,3247 Å, а параметр ґратки TiCN завжди знаходиться між значеннями TiN і TiC [8]. Отримані в цьому дослідженні значення параметри ґратки TiN відмінні від цих значень і становлять від 4,291 до 4,301 Å, що обумовлено використаним методом формування покриття.

Параметри ґратки, виміряні для покриття TiCN, мають тенденцію бути вищими, ніж в об'ємних матеріалах, що пояснюється різницею в коефіцієнтах теплового розширення покриття і підкладки, включенням домішок (наприклад, кисню) або включенням атомів C і N, як наслідок нерівноважного процесу осадження, наявності внутрішніх напружень через високу щільність границь зерен та дефектів структури [8].

Проведено вимірювання твердості отриманих покриттів у залежності від співвідношення C/N (табл. 3).

Методом скратч-тестування досліджували процес руйнування сформованих нітридних покриттів системи TiCN. В основу методу покладено дряпання поверхні покриття за безперервного навантаження матеріалу, його деформації в пружній і пружно-пластичній областях до граничного стану і подальшого руйнування за допомогою горизонтального переміщення індентора, попередньо впровадженого на певну глибину.

Процес руйнування покриттів у разі дряпання алмазним індентором можна розділити на декілька стадій (рис. 4).

Таблиця 3. Твердість покриттів TiCN в залежності від співвідношення C/N

Твердість H , ГПа за співвідношення C/N				
0,27	0,39	0,18	0,36	0,47
24,3	25,6	20,1	31,7	33,9

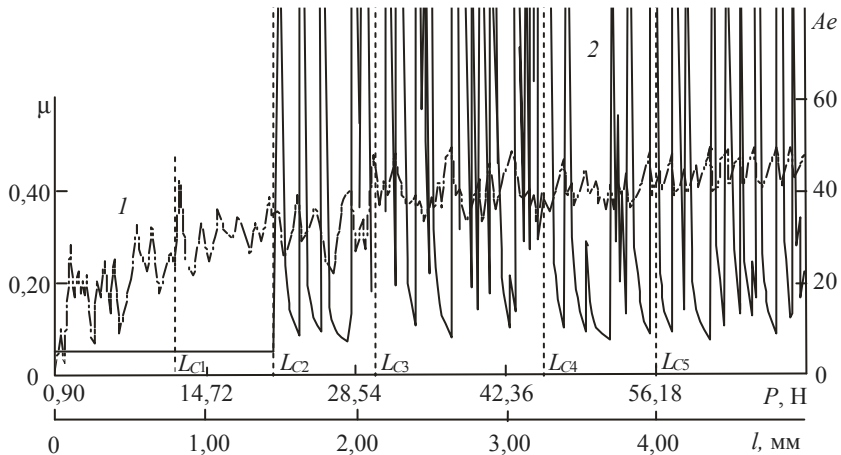


Рис. 4. Зміна середніх значень коефіцієнта тертя (I) і амплітуди акустичної емісії (2) у залежності від довжини подряпин на поверхні покриття TiCN (серія 4).

На початку процесу (область до L_{C1}) відбувається монотонне проникнення індентора у покриття. За такої умови покриття чинить істотний опір проникненню індентора, коефіцієнт тертя немонотонно збільшується (за рахунок шорсткості покриття), сигнал акустичної емісії (АЕ) залишається практично незмінним (область L_{C1} до L_{C2}). Подальше збільшення навантаження (область від L_{C2} до L_{C5}) приводить до немонотонного змінювання коефіцієнта тертя за практично незмінної глибини проникнення індентора. Це проявляється у сильних сплесках на кривій АЕ, а канавка зношування за L_{C4} – L_{C5} має однорідний характер без ламких сколів і навіть під час стирання покриття до його основи достатньо однорідна. Як видно з даних скретч-тестування, в залежності від технологічних параметрів осадження, покриття має коефіцієнт тертя до 0,45.

Порівняльний аналіз отриманих даних свідчить, що покриття під час дряпання стираються, але не відшаровуються, тобто руйнується по когезійному механізму, пов'язаному з пластичною деформацією і утворенням втомних тріщин в матеріалі покриття. У табл. 4 наведено результати адгезійних випробувань зразків покриттів на основі TiCN.

Згідно результатів, наведених у [26], під час тестування на адгезійну міцність в залежності від різних значень критичних навантажень відбувається дія одночасно діючих декількох фізико-хімічних процесів у разі стирання, однак лише L_C безпосередньо пов'язане з адгезійним руйнуванням покриттів.

Таблиця 4. Результати адгезійних випробувань покриттів TiCN

Критичне навантаження P , Н, в області	Параметри осадження суміші газів				
	20C ₂ H ₂ + 80N			40C ₂ H ₂ + 60N	
	$U_{зс} = -100$ В		$U_{зс} = -200$ В		
	p_N , Па				
	0,13	0,53	0,053	0,53	0,53
L_{C1}	9,4	10,9	2,91	12,1	10,3
L_{C2}	30,1	18,6	29,4	20,4	18,5
L_{C3}	34,7	26,9	43,3	38,5	23,1
L_{C4}	44,1	39,2	56,1	46,7	42,7
L_{C5}	46,4	51,3	–	54,6	62,1

ВИСНОВКИ

Виконаний комплекс досліджень щодо вивчення покриттів системи TiCN дозволив отримати наступні результати.

Результати рентгенівських досліджень свідчать, що покриття в основному полікристалічні і мають кубічну структуру B1-NaCl з характерною видимою дифракцією піки в області 2θ від 30° до 80° , відповідні орієнтаціям (111), (200), (220) та (222).

В залежності від концентрації C₂H₂ параметр ґратки TiN збільшується від $a = 0,4291$ нм до $a = 0,4301$ нм, водночас коефіцієнт текстури також збільшується від $Tc(111) = 5,91$ до $Tc(111) = 5,97$.

Залежно від співвідношення C/N твердість покриттів за потенціалу зсуву $U_{зс} = -200$ В – $H = 31,7-33,9$ ГПа.

Дослідження процесу руйнування покриттів свідчать, що в залежності від елементного складу покриттів адгезійна міцність змінюється. Для покриттів системи TiCN, сформованих із суміші газів за співвідношення C/N = 0,47, адгезійне руйнування відбувається за навантаження $F = 62,1$ Н і коефіцієнта тертя $\mu = 0,45$, а для покриттів, сформованих із суміші газів за співвідношення C/N = 0,36 – за навантаження $F = 54,6$ Н і $\mu = 0,56$.

ДЖЕРЕЛО ФІНАНСУВАННЯ

Роботу виконано за фінансової підтримки Національного фонду досліджень України в рамках виконання проекту “Створення композитів на основі кубічного нітриду бору із захисними наноструктурними покриттями, вивчення їх фізико-механічних та експлуатаційних властивостей в умовах формування виробів авіаційної техніки” (реєстраційний номер проекту 2022.01/0046) (проект-переможець конкурсу “Наука для відбудови України у воєнний та повоєнний періоди”).

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори цієї роботи заявляють, що не мають конфлікту інтересів.

S. A. Klymenko¹, S. V. Lytovchenko², S. An. Klymenko¹,
A. S. Manokhin¹, M. Y. Kopeykina¹, A. O. Chumak¹,
Y. O. Melnychuk¹

¹Bakul Institute of Superhard Materials,

National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

Properties of carbonitride coatings of the TiCN system,
processed by vacuum ARC deposition

The results of studies on the influence of the conditions for the formation of vacuum-arc coatings of the TiCN system (shear potential applied to the substrate, partial pressure of nitrogen, composition of the mixture of C_2H_2 , N gases) on their chemical composition, structure and its parameters (lattice parameter, texture index and its orientation, size of the CAC, level of microdeformations), mechanical properties (microhardness, adhesive strength, friction coefficient) are considered. The research results show that: – the coatings are mainly polycrystalline and have a cubic structure of B1-NaCl with a characteristic visible diffraction peak in the 2θ region from 30° to 80° , corresponding to reflections (111), (200), (220), and (222); – depending on the C_2H_2 concentration, the TiN lattice parameter increases from 0,4291 to 0,4301 nm, while the texture coefficient also increases from 5,91 to 5,97; – depending on the C/N ratio, the hardness of the coatings at a shear potential of $U_{\text{эс}} = -200$ V – from 31,7 GPa to 33,9 GPa; – depending on the elemental composition of the coatings, the adhesive strength changes, and the fracture corresponds to a load of $F = 62,1$ N, the friction coefficient is $\mu = 0,45$.

Keywords: vacuum-arc coating of TiCN, formation conditions, structure, microhardness, adhesion strength, friction coefficient.

1. Манохін А.С., Клименко С.А., Береснев В.М., Клименко С.Ан., Копейкіна М.Ю., Столбовий В.О., Литовченко С.В. Різальні інструменти з композиту на основі кубічного нітриду бору з покриття. Київ: Наук. думка, 2023. 175 с.
2. Аксьонов І.І., Андреев А.О., Білоус В.А., Стрельницький В.Є., Хороших В.М. Вакуумна дуга: джерела плазми, осадження покриттів, приповерхнєве модифікування. Київ: Наук. думка, 2012. 727 с.
3. Cavaleiro A., Hosson J.Th.M. Nanostructured Coatings. New York: Springer, 2006. 646 p.
4. Agrawal S., Chakrabarti A.K., Chattopadhyay A.B. A study of the machining of cast austenitic stainless-steels with carbide tools. *J. Mater. Process. Technol.* 1995. Vol. 52. P. 610–620.
5. Knotek O., Löffler F., Krämer G. Arc deposition of Ti–C and Ti–C–N using acetylene as a reactive gas. *Vacuum.* 1992. Vol. 43, is. 5–7. P. 645–648.
6. Qi W., Fu S., Li T., Ye F., Guan S., Chen Sh. Investigation of preparation and properties of TiCN coatings by reactive plasma spraying. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. Vol. 1983. art. 012103.
7. Chuan S.P., Ghani J.A., Ghazali M.J., Jaafar T.R., Selamat M.A., Har Ch.H.Ch. Characterization of TiCN and TiCN/ZrN coatings for cutting tool application. *Ceram. Int.* 2013. Vol. 39, is. 2. P. 1293–1298.
8. Grigoletto S. Synthesis and characterization of titanium carbon nitride films by high power impulse magnetron sputtering relatore. Di Laurea Magistrale in Fisica. 2013/2014. 126 p.
9. Дробышевская А.А., Давыдов И.В., Фурсова Е.В., Береснев В.М. Нанокompозитные покрытия на основе нитридов переходных металлов. *Физическая инженерия поверхности.* 2008. Т. 6, № 1–2. С. 93–98.
10. Bull S., Bhat D., Staia M. Properties and performance of commercial TiCN coatings. Part 1: coating architecture and hardness modelling. *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 163–164. P. 499–506.
11. Balázi K., Lukács I.E., Gurbán S., Menyhárd M., Bacáková L., Vandrovcová M., Balázi C. Structural, mechanical and biological comparison of TiC and TiCN nanocomposites films. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 33. P. 2217–2221.
12. Mamaeva A.A., Kenzhegulov A.K., Panichkin A.V., Alibekov Zh.Zh., Kshibekova B.B., Wieleba W., Lesniewski T., Bakhytuly N. The study of the tribological properties under high contact pressure conditions of TiN, TiC and TiCN coatings deposited by the magnetron sputtering method on the AISI 304 stainless steel substrate. *Mater. Sci.-Poland.* 2023. Vol. 41, no. 1. P. 1–14.
13. Lackner J.M., Waldhauser W., Ebner R. Large-area high rate pulsed laser deposition of smooth TiC_xN_{1-x} coatings at room temperature – mechanical and tribological properties. *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 188. P. 519–524.
14. Restello S., Boscarino D., Rigato V. A study of Ti–C–N(H) and Ti:CN_x(H) coatings grown with a magnetron sputtering PECVD hybrid deposition process. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. P. 6230–6234.
15. Arrando F., Polo M.C., Molera P., Esteve J. Comparative study of high corrosion resistant TiC_xN_{1-x} and TiN hard coatings. *Surf. Coat. Technol.* 1994. Vol. 68–69. P. 536–540.

16. Guanghong Liu, Ruidi Li, Tiechui Yuan, Mei Zhang, Fanhao Zeng. Spark plasma sintering of pure TiCN: Densification mechanism, grain growth and mechanical properties. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2017. Vol. 66. P. 68–75.
17. Fang, T.-H., Jian, S.-R. & Chuu, D.-S. Nanomechanical properties of TiC, TiN and TiCN thin films using scanning probe microscopy and nanoindentation. *Appl. Surf. Sci.* 2004. Vol. 228. P. 365–372.
18. Banapurmath N.R., Tungal Monisha R., Hallad Shankar A., Kaladagi Komal Swaroop, Angadi Nandish B., Shettar A.S. Tribological studies on bearings coated with titanium carbonitride (TiCN) using chemical vapour deposition (CVD) method. *J. Appl. Res. Technol.* 2018. Vol. 16, no. 4. P. 312–319.
19. Guojun Zh., Bin L., Bailing J., Fuxue Y., Dichun Ch. Microstructure and tribological properties of TiN, TiC and Ti(C, N) thin films prepared by closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating. *Appl. Surf. Sci.* 2009. Vol. 255, is. 21. P. 8788–8793.
20. Polcar T., Novák R., Šíroky P. The tribological characteristics of TiCN coating at elevated temperatures. *Wear.* 2006. Vol. 260, is. 1–2. P. 40–49.
21. Shafyei H., Ashiri R. Electron beam assisted physical vapor deposition of very hard TiCN coating with nanoscale characters. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45, is. 12, P. 14821–14828.
22. Kimura T., Yoshida R., Azuma K., Nakao S. Preparation of titanium carbon nitride by reactive high power pulsed sputtering Penning discharges. *Vacuum.* 2018. Vol. 157. P. 192–201.
23. Zhang G., Li B., Jiang, B., Chen D., Yan F. Microstructure and mechanical properties of multilayer Ti(C,N) films by closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating. *J. Mater. Sci. Technol.* 2010. Vol. 26. P. 119–124.
24. Harris G.B. Quantitative measurement of preferred orientation in rolled uranium bars. *Phil. Mag.* 1952. Vol. 43. P. 3–11.
25. Mamaeva A., Kenzhegulov A., Panichkin A., Alibekov Zh., Wieleba W. Effect of magnetron sputtering deposition conditions on the mechanical and tribological properties of wear-resistant titanium carbonitride coatings. *Coatings.* 2022. Vol. 12, no. 2, art. 193.
26. Valli J. A review of adhesion test methods for thin hard coating. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1986. Vol. 4. P. 3007–3014.

Надійшла до редакції 30.01.20

Після доопрацювання 02.06.20

Прийнята до опублікування 10.08.20