

УДК 621.793:539.61:620.1

**А. Д. Погребняк\*, Б. А. Постольный, Ю. А. Кравченко,**

**А. П. Шипиленко** (г. Сумы)

**О. В. Соболев, В. М. Береснев** (г. Харьков)

**А. П. Кузьменко** (г. Курск, РФ)

\*alex@i.ua

## **Структура и свойства многоэлементных сверхтвердых покрытий (Zr–Ti–Cr–Nb)N**

*Исследованы структура и свойства многокомпонентных наноструктурных покрытий (Zr–Ti–Cr–Nb)N, полученных вакуумно-дуговым осаждением. Толщина покрытий достигла 6,2 мкм, а значения твердости и нагрузки на индентор, обуславливающей напряжения, превышающие когезионную прочность покрытия, –  $H = 43,7$  ГПа и  $L_c = 62,06$  Н соответственно. В покрытиях идентифицированы структуры, состоящие из трех фаз внедрения с кубической, гексагональной и тетрагональной решетками. Размеры нанокристаллитов составляют от 4 до 7,3 нм. Приведены результаты растровой и просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.*

**Ключевые слова:** многоэлементные покрытия, нитриды, вакуумно-дуговое испарение, фазовый и элементный состав, микротвердость, когезия, прочность.

### **АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ**

Увеличение сроков эксплуатации промышленного оборудования, деталей установок, машин, режущего, сверлящего и других обрабатывающих инструментов всегда было актуальной задачей науки и техники. Во время усиленной экономии ресурсов и перехода на энергосберегающие технологии данный вопрос становится еще более острым. В процессе работы вышеупомянутых изделий наиболее сильной нагрузке, физико-механическому, химическому и термическому воздействию подвергается поверхностный слой. Одним из способов защиты и улучшения различных свойств поверхности является ее модификация с помощью формирования покрытий из наноструктурированных материалов. Малый (до 10 нм) размер зерен таких материалов и значительное увеличение объемного содержания межфазных границ позволяет достичь уникальных свойств (твердость, пластичность, стойкость к износу, высоким температурам и коррозии) [1–6]. Актуальным является нанесение покрытий при помощи вакуумно-дугового разряда, так как широкое распространение данного метода в производстве позволяет внедрять результаты исследований в изготовление продукции различного функционального назначения [7–10].

Значительный интерес вызывают в последнее время наноструктурные покрытия сложного элементного и фазового состава, поскольку комбинации различных элементов позволяют использовать лучшие свойства двух или нескольких металлов и их нитридов [11, 12]. Так, например, цирконий – ос-

© А. Д. ПОГРЕБНЯК, Б. А. ПОСТОЛЬНЫЙ, Ю. А. КРАВЧЕНКО, А. П. ШИПИЛЕНКО, О. В. СОБОЛЕВ,

В. М. БЕРЕСНЕВ, А. П. КУЗЬМЕНКО, 2015

новой компонент конструкционных сплавов для атомной техники. Он имеет малое сечение захвата тепловых нейтронов и высокую температуру плавления ( $T_{пл} = 1852$  °С). Цирконий является тугоплавким и высокопластичным, однако имеет низкую прочность как при динамических, так и при статических нагрузках [6, 13]. Легирование циркония ниобием, железом и алюминием способствует повышению пластичности материала [14]. Введение в состав циркония атомов ниобия, кремния и титана приводит к повышению химической стабильности системы [15, 16] и т. д. Поэтому вопрос улучшения механических характеристик поверхности путем формирования наноструктурных покрытий на основе многослойных [17–20] и многокомпонентных [9, 13, 16, 21] элементов (карбидов, нитридов, боридов и силицидов переходных металлов) является целесообразным с практической точки зрения.

### СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Одними из наиболее изученных и широко используемых являются покрытия из нитридов, карбидов и карбонитридов титана толщиной 5–10 мкм. Однако возможности повышения твердости и пластичности поверхностного слоя при нанесении простых нитридов практически исчерпаны, поскольку уже при температурах в 400–500 °С карбиды и нитриды титана термически нестабильны.

В последние годы особое внимание обращено на создание сверхтвердых наноструктурных покрытий, полученных при помощи трех- (Ti–Nb–N, Ti–Cr–N, Zr–Ti–N [4, 11, 12, 17]), четырех- (Zr–Ti–Si–N) [16, 18] или пяти- (Zr–Nb–Ti–Cr–N) компонентных систем [19, 22]. Структура и свойства, а также возможности термической стабилизации фазового состава таких легированных конденсатов пока изучены мало. Но, в целом, упомянутые материалы обладают более высокой твердостью (до 36–50 ГПа) [5, 6, 8, 17], упругостью (300–425 ГПа) [3, 8] и термической стабильностью [5]. Из этого ряда работ выделяется исследование тайваньских ученых [19], в котором пятикомпонентное покрытие (Zr–Ti–Cr–Nb)N имеет невысокую твердость (2,5 ГПа) и модуль Юнга (93 ГПа), что даже ниже значений для мишени ZrTiCrNb ( $H = 4,7$  ГПа), полученной дуговым плавлением по версии авторов. Одной из причин такой мягкости материала, вероятно, является высокое содержание азота (около 47 % (ат.) при потоке  $8 \text{ см}^3/\text{мин}$ ). Однако такая трактовка результатов оставляет желать лучшего, так как концентрации азота достаточно для формирования более твердого материала [8, 22–27]. Комплекс физических и механических свойств чистых металлов, таких как цирконий, ниобий, титан, молибден, хром, позволяет предположить целесообразность исследования вакуумно-плазменных конденсатов на основе системы Zr–Ti–Cr–Nb. Это в свою очередь позволяет создать защитный слой (или покрытие) на основе пяти элементов (четыре переходных металлов и азота, как связующего элемента).

Цель исследования заключалась в изучении влияния параметров осаждения наноструктурных покрытий (Zr–Ti–Cr–Nb)N на элементный и фазовый состав защитного слоя, а также его механические характеристики.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В вакуумно-дуговой установке Булат-6 в среде молекулярного азота на полированную поверхность подложек (материал: сталь 45, кремний) осаждали защитные покрытия толщиной ~ 6,2 мкм. Испаряемый материал представлял собой цельнолитой катод Zr + Ti + Cr + Nb (состав, % (ат.): Cr – 37,39, Zr

– 27,99, Nb – 22,30, Ti – 12,32), изготовленный методом электронно-лучевого плавления. В табл. 1 приведены физико-технологические параметры осаждения покрытий (Zr–Ti–Cr–Nb)N. Применение импульсной стимуляции в процессе формирования покрытий серии 5 позволяет усилить энергию ионно-плазменного потока, что приводит к улучшению адгезии пленки к подложке и дает возможность получить более дисперсную структуру покрытия.

**Таблица 1. Параметры получения покрытий (Zr–Ti–Cr–Nb)N**

Серия	Испаряемый материал	$I_a$ , А	$p$ , Па	$U_{cm}$ , В
1	Zr, Ti, Cr, Nb	110	0,3	–100
2			0,7	–100
3			0,3	–200
4			0,7	–200
5*			0,7	–200

\*Применяли импульсную стимуляцию.

Морфологию поверхности покрытий изучали с помощью сканирующих электронных микроскопов JEOL JSM-6610 LV и FEI Quanta 600 FEG, атомно-силового микроскопа на платформе фирмы “AIST-NT SmartSPM”. Элементный анализ поверхности покрытия проводили с помощью энергодисперсионного анализатора X-Max Silicon Drift Detector, встроенного в растровый электронный микроскоп (РЭМ) JEOL JSM-6610 LV. Конструкция сенсора обеспечивает хорошую эффективность и при весьма низких уровнях энергии (разрешающая способность 125 эВ). Структура и фазовый состав материала покрытий исследовали методом рентгеноструктурного анализа (D8 ADVANCE и ДРОН-4) в  $CuK\alpha$ -излучении. Прямые исследования структуры полученных покрытий (Zr–Ti–Cr–Nb)N были проведены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100.

Микротвердость покрытий измеряли автоматизированным твердомером AFFRI DM-8 по методу Виккерса. Отпечатки были сделаны на расстоянии 1,0 мм друг от друга. Для каждого образца было проведено по 10 измерений. Для исключения влияния капельной составляющей и шероховатости поверхности на точность измерений перед проведением исследований покрытия были отполированы.

Для оценки когезионной прочности использовали скретч-тестер REVETEST (CSM Instruments). Царапины были сделаны на покрытиях при непрерывном увеличении значений нагрузки сферического алмазного индентора Rockwell C с радиусом кривизны 200 мкм и регистрацией таких параметров, как акустическая эмиссия, коэффициент трения и глубина проникновения индентора. Фиксировали следующие основные критические нагрузки по изменению кривых зависимости коэффициента трения и акустической эмиссии от нагрузки скрайбирования:  $L_{c1}$  – характеризует момент появления первой шевронной трещины;  $L_{c2}$  – момент появления шевронных трещин;  $L_{c3}$  – разрушение носит когезионно-адгезионный характер;  $L_{c4}$  – локальное отслаивание участков покрытия;  $L_{c5}$  – пластичное истирание покрытия до подложки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам растровой электронной микроскопии, вакуумно-дуговая конденсация многокомпонентной системы имеет ряд особенностей в

формировании морфологии поверхности. На рис. 1, *а* представлено РЭМ-изображение одного из полученных покрытий (серия 1). Основу его матрицы составляют ячейки, подобные ячейкам на поверхности вакуумно-дуговых покрытий, полученных на основе нитридов тугоплавких элементов. Кроме этого, покрытие состоит также из округлых включений капельной фракции до 6 мкм в диаметре. Повышение давления азота до 0,7 Па в процессе осаждения не вносит особых изменений в морфологию поверхности. А вот повышение температуры осаждаемого потока при помощи потенциала смещения ( $U_{см} = -200$  В) значительно снижает концентрацию капельной фракции на поверхности (см. рис. 1, *б*). Вероятно, фокусировка пучка заряженных частиц активирует процесс очистки поверхности от более мелких фракций, а его нагревание позволяет формировать однородный защитный слой.

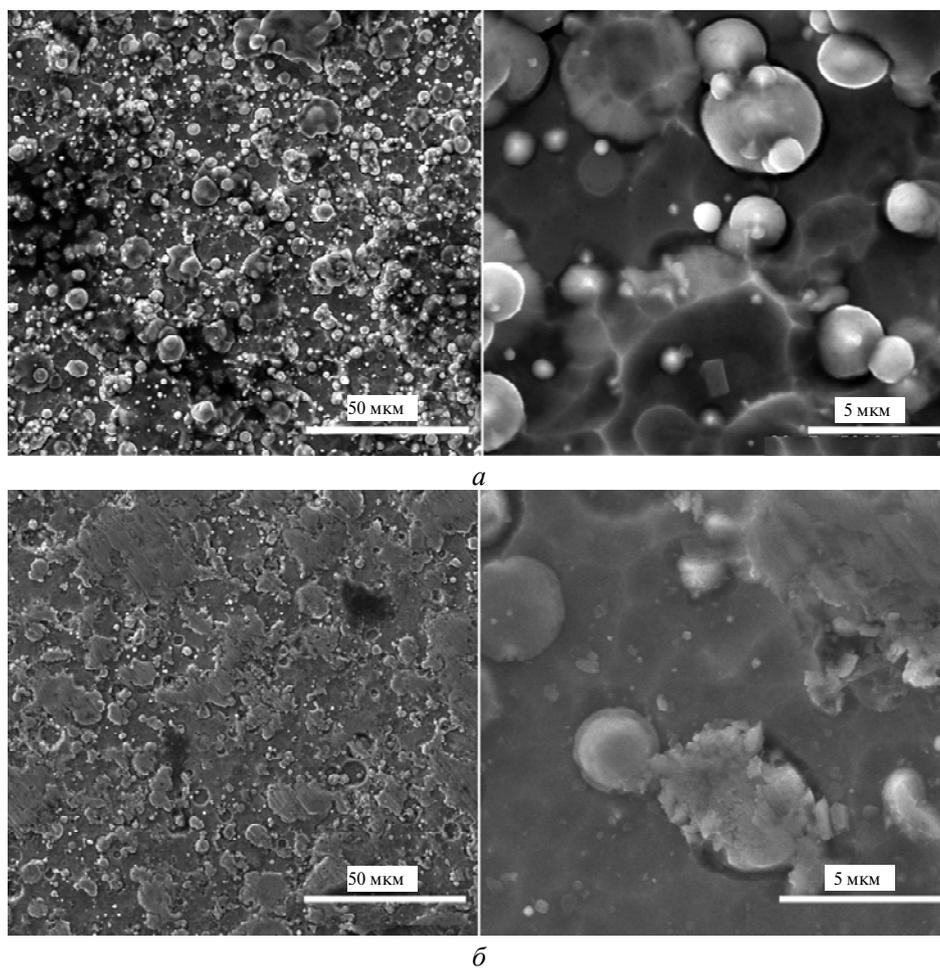


Рис. 1. РЭМ-изображение покрытий (Zr-Ti-Cr-Nb)N: серии 1 (*а*) и 4 (*б*).

Интегральный элементный анализ показал, что матрицу приповерхностной области покрытия составляют Zr, Ti, Cr и Nb (рис. 2, табл. 2). Наличие на спектрах пиков азота связано с составом газовой атмосферы вакуумно-дугового источника.

Большое содержание углерода на поверхности образца можно объяснить сложностью в распознавании таких элементов, как C, N, O, методом энерго-

дисперсионной рентгеновской спектроскопии из-за схожести их электронной структуры. Посчитав энергию  $E$  излучения  $K\alpha$  для некоторых элементов, определив разницу между ними и сопоставив с разрешающей способностью анализатора, можно сделать выводы относительно верности полученных результатов. Из закона Мозли следует

$$E = 10,2(Z-1)^2 ; \quad (1)$$

$$\Delta E = 10,2((Z_A - 1)^2 - (Z_B - 1)^2) = 10,2eV(Z_A + Z_B - 2)(Z_A - Z_B), \quad (2)$$

где  $Z$  является порядковым номером атома в периодической системе химических элементов Менделеева.

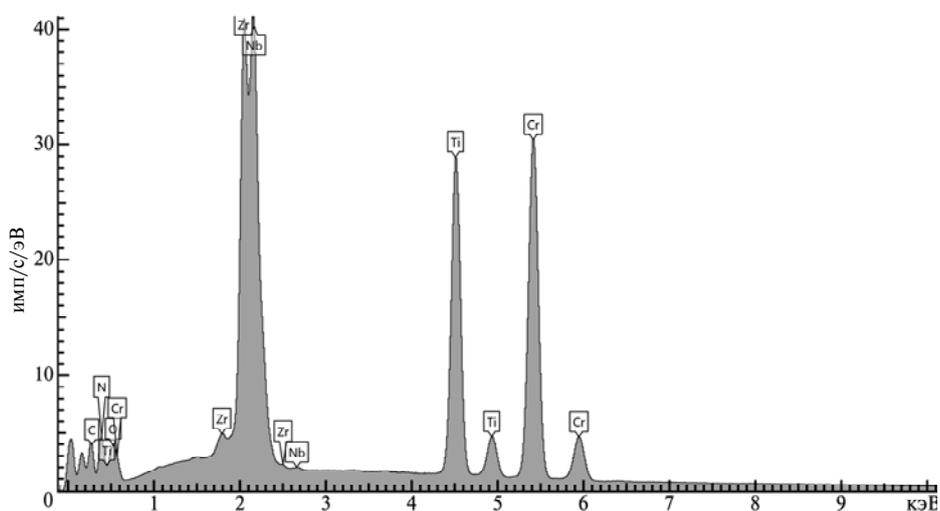


Рис. 2. Интегральный элементный состав покрытий (Zr–Ti–Cr–Nb)N.

**Таблица 2. Элементный анализ покрытий (Zr–Ti–Cr–Nb)N**

Серия	Концентрация, % (ат.)							Примеси
	Ti	Zr	Cr	Nb	N	C	O	
1	10,21	6,63	15,22	4,96	18,70	38,29	5,42	0,57
2	12,30	8,48	16,92	6,17	22,32	27,35	6,46	–
3	11,27	8,03	18,23	7,48	23,20	31,79	–	–
4	10,40	7,81	11,00	6,73	22,66	35,63	5,37	0,39

Согласно расчетам разница между энергиями излучения  $\Delta E$  при определении элемента с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии составляет 112,2 эВ для C и N, 132,6 эВ для N и O, 805,8 эВ для Zr и Nb. Так как разница между энергиями излучения от элементов C, N и N, O меньше разрешающей способности анализатора, то точно определить соотношение между этими элементами в покрытии невозможно. Вполне вероятно, что кислород в покрытии практически отсутствует, а считать причиной его появления на спектре можно процессы диффузии атомов кислорода в состав поверхности из воздушной атмосферы. Концентрация азота должна быть несколько выше за счет уменьшения концентрации углерода.

Исходя из неоднородного контраста включений на РЭМ-изображениях (см. рис. 1), капельные фракции имеют разный по стехиометрии элементный состав. Согласно полученным картам распределения элементов (рис. 3), основой этих включений являются цирконий, ниобий и азот. Отметим также, что Nb и Zr практически дублируют свое расположение на карте элементов и, в основном, составляют матрицу включений капельных фракций. Причиной такого распределения является высокая температура плавления обоих элементов и практически одинаковая работа выхода электронов с поверхности металла ( $A_{\text{вых}}(\text{Nb}) = 3,99$  эВ,  $A_{\text{вых}}(\text{Zr}) = 3,96-4,16$  эВ). Согласно расчетам, разница в энергиях излучения циркония и ниобия в несколько раз больше порога разрешающей способности анализатора энергодисперсионных рентгеновских спектров, что позволяет точно распознать упомянутые элементы. Поэтому наличие капельных фракций из Nb и Zr вполне возможно (светлые шарики на рис. 1, а).

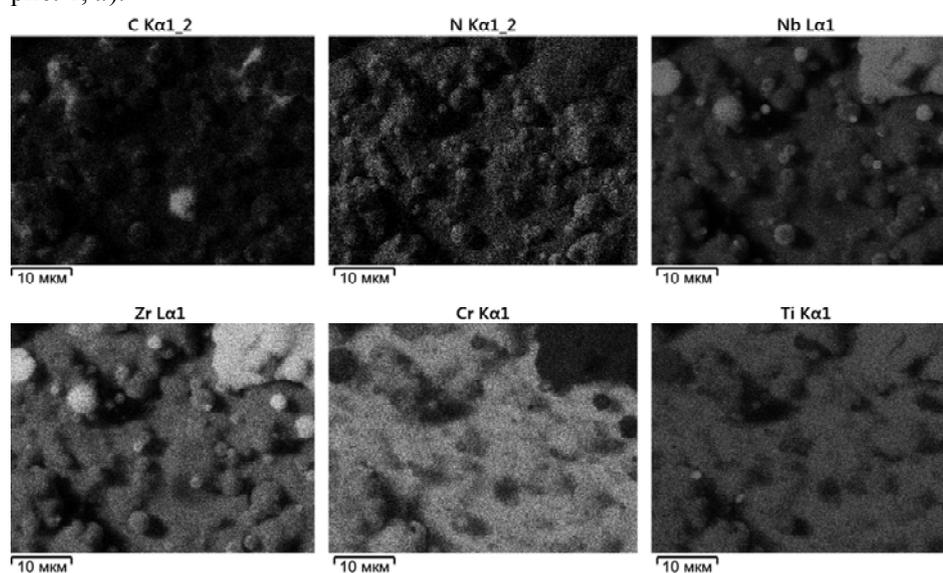


Рис. 3. Карты распределения элементов на поверхности образца серии 1.

Титан и азот имеют одинаково равномерный характер распределения по всей поверхности покрытия (см. рис. 3), а концентрация хрома значительно ниже в областях, где преобладает ниобий. Также видно, что распределение углерода не по всей поверхности повторяет распределение азота, следовательно, это не ошибка измерений.

Во всех полученных покрытиях характер распределения элементов по концентрациям в составе поверхности имеет сходную закономерность  $C_C > C_N > C_{Cr} > C_{Ti} > C_{Zr} > C_{Nb}$ . Это наглядно иллюстрируют круговые диаграммы, представленные на рис. 4. Отметим также, что повышение потенциала смещения до  $-200$  В приводит к заметному снижению концентрации атомов титана и хрома в составе поверхности. Значит, в процессе осаждения покрытия происходит распыление частиц поверхности покрытия с наименьшей атомной массой.

Из графиков, представленных на рис. 5, видно, что повышение давления азота в камере от  $0,3$  до  $0,7$  Па приводит к понижению концентрации углерода в составе поверхности и увеличению концентрации атомов азота, ниобия и

циркония. То же самое наблюдали и при увеличении отрицательного потенциала подложки от  $-100$  до  $-200$  В.

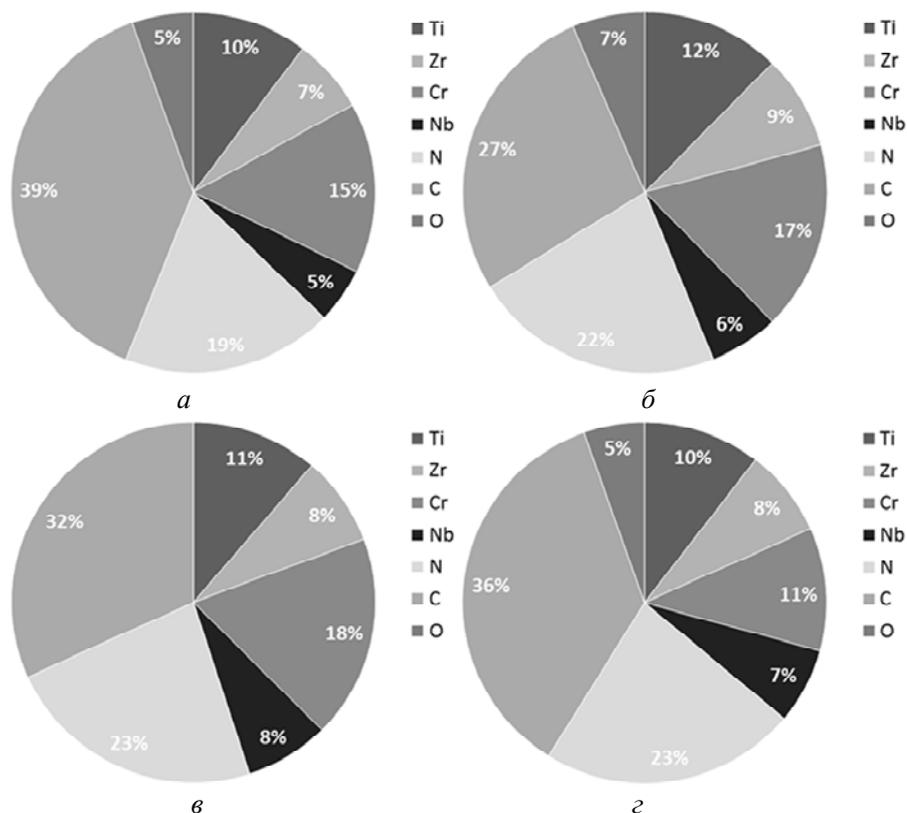


Рис. 4. Элементный состав покрытий (Zr-Ti-Cr-Nb)N: серии 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г).

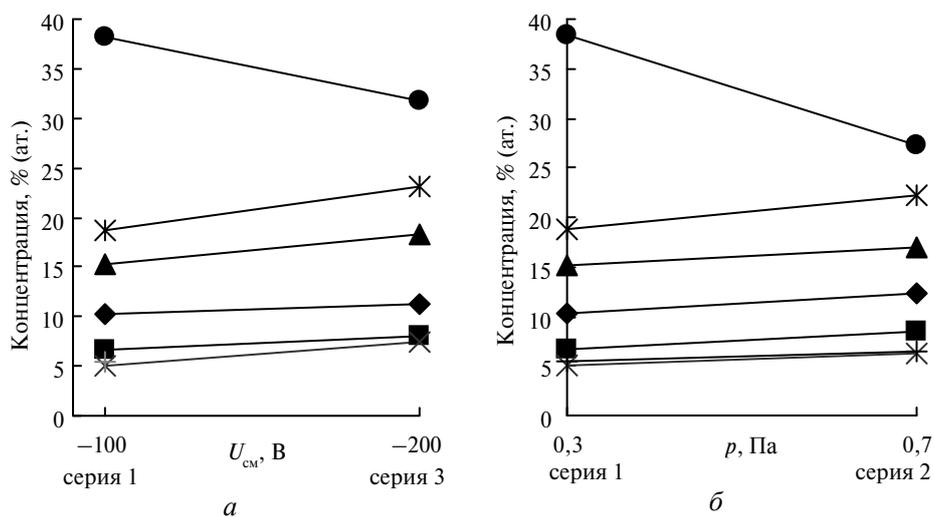


Рис. 5. Изменение концентрации элементов в покрытиях (Zr-Ti-Vr-Nb)N в зависимости от напряжения подложки при  $p = 0,3$  Па (а) и давления азота в камере при  $U_{см} = -100$  В (б): Ti (●), Zr (■), Cr (▲), Nb (×), N (\*), C (○), O (+).

Результаты электронной микроскопии и дифракционных исследований (рис. 6) указывают на то, что в процессе конденсации системы переходных металлов Zr–Ti–Cr–Nb формируется покрытие на основе мелкодисперсной структуры. На электронограммах наблюдаются кольца, которые принадлежат ГЦК-фазе. Учитывая элементный состав, можно утверждать, что обнаруженная ГЦК-фаза имеет структурный тип NaCl. В ее узлах располагаются металлические атомы циркония, хрома, титана и ниобия. Такая смесь элементов образует твердый раствор, в октаэдрических междуузлиях решетки которого располагаются элементы внедрения – N, O, C.

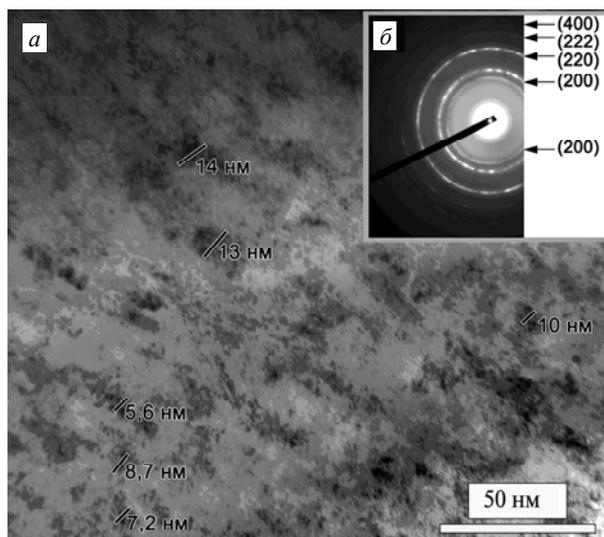


Рис. 6. Изображение покрытия (Zr–Ti–Cr–Nb)N, полученного с помощью электронной микроскопии: светопольное изображение (а), микродифракционная картина (б).

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа (рис. 7), к основным фазам в составе покрытия можно отнести интерметаллидное соединение системы Zr–Cr. На рентгенограммах четко проявляются все дифракционные максимумы, соответствующие низкотемпературной фазе  $\beta$ -ZrCr<sub>2</sub> ( $P6_3/mmc$ ) с параметрами решетки  $a = 0,506$  нм,  $c = 0,828$  нм ( $a_{\text{табл}} = 0,5089$  нм,  $c_{\text{табл}} = 0,8279$  нм, 06-0613, БД PCDFWIN). Подобно результатам электронной микроскопии, на спектрах рентгеновского излучения также выделяются линии, которые соответствуют кубической гранецентрированной решетке типа NaCl.

Исходя из анализа диаграм фазовых состояний для системы Ti–Zr–Cr–Nb–N, можно предположить, что в составе покрытия могут присутствовать твердые растворы Ti–Zr, Cr–Ti и Cr–Nb [11]. Осаждение пленок в среде молекулярного азота и элементный анализ поверхности покрытий предполагает образование нитридных соединений (Ti, Cr, Nb, Zr)N.

Фазовый анализ указывает на наличие ГЦК-фазы TiN ( $a = 0,243$  нм,  $a_{\text{табл}} = 0,244$  нм [4, 20]) и тетрагональной модификации Cr<sub>2</sub>N. При увеличении в покрытии содержания хрома на дифракционных спектрах возрастают дифракционные максимумы от тетрагональной фазы типа Cr<sub>2</sub>N (тригональная решетка (пространственная группа  $P31m$ ), с параметрами  $a = 0,4800$  нм и  $c = 0,4472$  нм [26]) с большим периодом из-за повышенного содержания азота (сравним спектры 1–2 и 3–4).

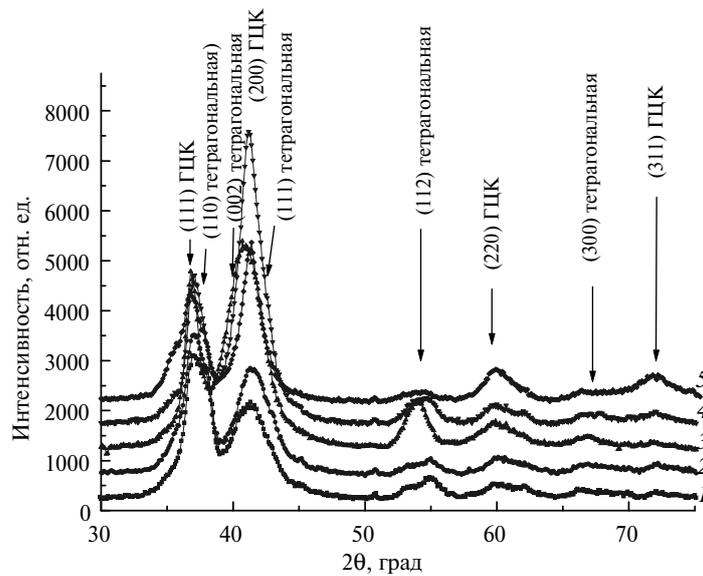


Рис. 7. Спектры рентгеновского излучения, полученных на образцах серий 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5).

Вычисление размера кристаллов  $L_{hkl}$  проводили по методике учета уширения дифракционных максимумов [19], согласно которой

$$L_{hkl} = \frac{\beta \cos \theta}{\xi \lambda}, \quad (3)$$

где  $L_{hkl}$  – средний размер кристаллов в направлении нормали к отражающей поверхности;  $\beta$  – физическое уширение пика;  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  – длина волны рентгеновского излучения;  $\theta$  – угол Брегга, соответствующий выбранному для расчетов дифракционному максимуму;  $\xi$  – множитель, учитывающий индексы отражающей плоскости.

Определенные для кристаллитов с ГЦК-решеткой период и размер областей упорядочения (кристаллитов) приведены в табл. 3.

**Таблица 3. Размер кристаллитов  $L$  и период решетки для фазы с ГЦК-решеткой**

Параметр	Серия				
	1	2	3	4	5
$L$ , нм	5,2	4,5	5,1	6,9	7,3
Период решетки, нм	0,4365	0,4359	0,441	0,4381	0,4371

Таким образом, в процессе осаждения формируется трехфазная структура фаз внедрения с кубической, гексагональной и тетрагональной кристаллическими решетками. Размер кристаллитов в более сложной тетрагональной решетке, определенный для серий 3 и 4 составил  $\sim 5$  нм.

Согласно табличным данным, микротвердость нитридов материалов, которые применяли для формирования покрытий составляет соответственно  $H_{\mu}(\text{TiN}) = 20$  ГПа,  $H_{\mu}(\text{ZrN}) = 16$  ГПа,  $H_{\mu}(\text{NbN}) = 14$  ГПа,  $H_{\mu}(\text{Cr}_2\text{N}) = 15.7$  ГПа [25]. Комбинированное применение нитридов переходных металлов позво-

ляет создать защитный слой, микротвердость которого в 2,2–2,5 раза выше. Результаты проведенных измерений для покрытий (Zr–Ti–Cr–Nb)N представлены на рис. 8. Рост микротвердости наблюдается у покрытий с большими размерами кристаллитов, но полученных при повышении (до 0,7 Па) давления азота, увеличении (до –200 В) потенциала смещения и применении импульсной стимуляции.

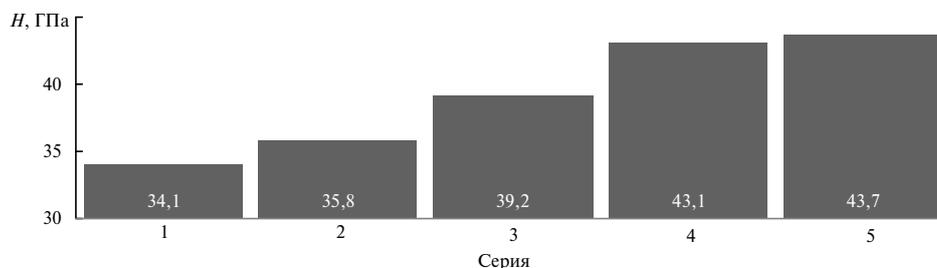


Рис. 8. Результаты измерения микротвердости покрытий (Zr–Ti–Cr–Nb)N.

Данные, полученные в результате адгезионных испытаний покрытий, отображены в виде гистограммы на рис. 9. Для получения достоверных результатов наносили две царапины на поверхность образцов с покрытиями. Для сравнения использовали образцы с покрытием на основе TiN, полученные методом вакуумно-дугового осаждения, с твердостью  $H = 28,0$  ГПа.

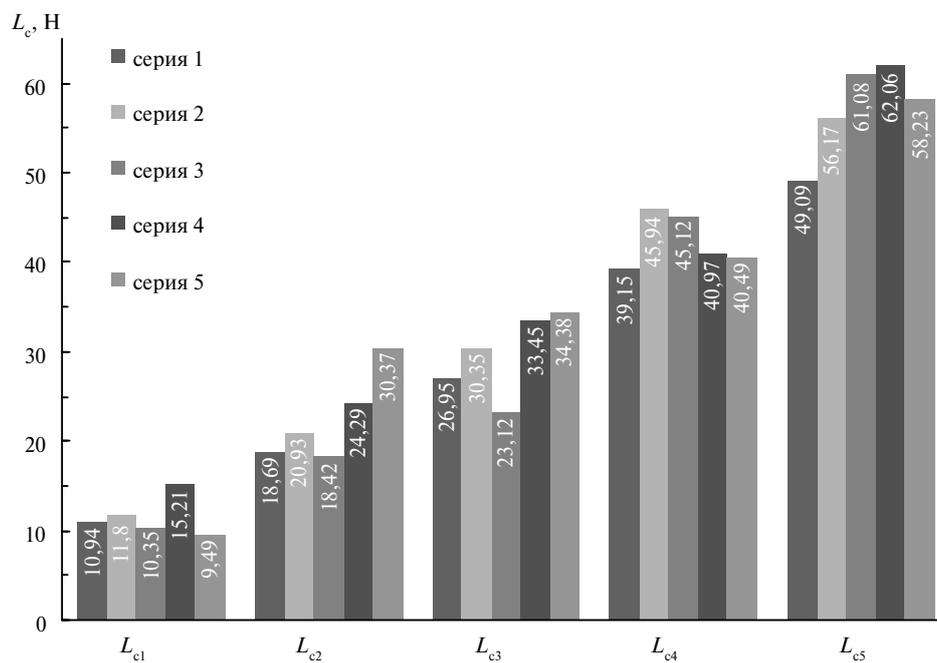


Рис. 9. Результаты адгезионных испытаний покрытий (Zr–Ti–Cr–Nb)N.

На рис. 10 приведены кривая изменения коэффициента трения  $\mu$  при перемещении алмазного индентора по поверхности покрытия (Zr–Ti–Cr–Nb)N (образец 4), а также кривая изменения сигнала акустической эмиссии (АЕ). Как видно из полученных данных, условно процесс разрушения покрытия при царапании алмазным индентором можно разделить на несколько стадий.

Вначале происходит монотонное проникновение индентора в покрытие и появляются первые трещины (нагрузка – до 15,21 Н), коэффициент трения  $\mu$  повышается, однако уровень сигнала акустической эмиссии повышается незначительно. В дальнейшем, с увеличением нагрузки, происходит появление шевронных и диагональных трещин [1, 10], что приводит к повышению коэффициента трения до значения 0,3. При нагрузке выше 14 Н резко возрастает уровень амплитуды сигнала акустической эмиссии, значение которой остается примерно на одном уровне до окончания испытаний. В дальнейшем, с повышением нагрузки, достигающей 62 Н, происходит локальное истирание покрытия, вплоть до материала подложки (рис. 11).

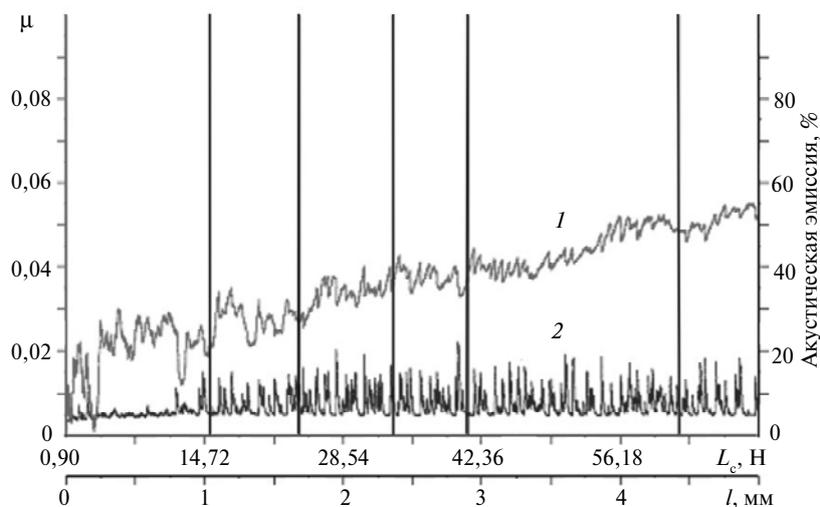


Рис. 10. Зависимость коэффициента трения (1) и акустической эмиссии (2) от нагрузки  $L_c$  и пути скрайбирования  $l$  для образца серии 4.

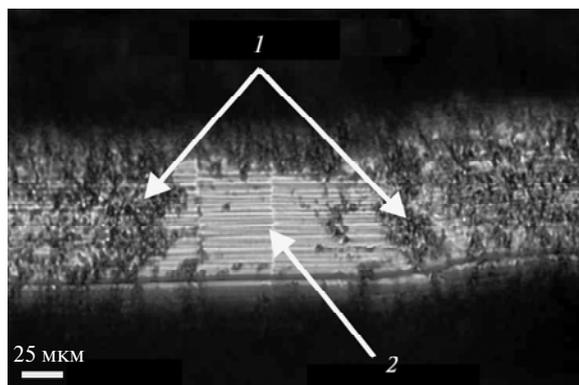


Рис. 11. Изображение царапины после воздействия индентора: 1 – покрытие; 2 – подложка.

Сравнительный анализ свидетельствует о том, что покрытия при царапании стираются, но не отслаиваются, т. е. имеет место когезионное разрушение, связанное с пластической деформацией и образованием усталостных трещин в материале покрытия.

По результатам измерений, нагрузка на индентор, обуславливающая напряжения, превышающие когезионную прочность многокомпонентного покрытия (Zr–Ti–Cr–Nb)N, составляет  $L_c = 62,06$  Н.

## ВЫВОДЫ

Результаты исследований представляют собой новый шаг в решении задачи создания защитных покрытий на основе многокомпонентных и многоэлементных систем, структурно-фазовые характеристики которых дают возможность повысить эксплуатационные качества разных изделий, работающих при высоких температурах, нагрузках и темпах износа, в частности режущего инструмента.

В процессе осаждения указанных систем формируется трехфазная структура с кубической, гексагональной и тетрагональной кристаллическими решетками.

Твердость полученных покрытий (Zr–Ti–Cr–Nb)N меняется в зависимости от условий осаждения материала и полученного вследствие структурно-фазового состава. Максимальные значения твердости были выявлены у покрытий с наибольшими размерами кристаллитов, полученных при высоких значениях давления азота в камере и потенциала подложки. При осаждении покрытия с максимальной ( $H = 43,7$  ГПа) твердостью использовали импульсную стимуляцию. Значения нагрузки на индентор, обуславливающей формирование напряжений, превышающих когезионную прочность покрытия, составили  $L_c = 62,06$  Н.

Работа выполнена в рамках двух комплексных государственных бюджетных программ «Разработка основ формирования сверхтвердых наноструктурных многокомпонентных покрытий с высокими физико-механическими свойствами» (номер 0112U001382) и «Физические принципы плазменной технологии для комплексной обработки многокомпонентных материалов и покрытий» (номер 0113U000137с).

*Досліджено структуру й властивості багатоконпонентних наноструктурних покриттів (Zr Ti Cr Nb)N, отриманих вакуумно-дуговим осадженням. Товщина покриттів досягла 6,2 мкм, а значення твердості й навантаження на індентор, що обумовлюють напруги, які перевищують когезійну міцність покриття, –  $H = 43,7$  ГПа і  $L_c = 62,06$  Н відповідно. У покриттях ідентифіковані структури, що складаються з трьох фаз впровадження з кубічною, гексагональною і тетрагональною решітками. Розміри нанокристалітів становлять від 4 до 7,3 нм. Наведено результати растрової та просвічуючої електронної мікроскопії, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії і рентгеноструктурного аналізу.*

**Ключові слова:** багатоелементні покриття, нітриди, вакуумно-дугове випаровування, фазовий і елементний склад, мікротвердість, когезія, міцність.

*Structure and properties of multicomponent nanostructured (Zr–Ti–Cr–Nb)N coatings obtained by vacuum arc deposition were investigated. Coatings thickness reached 6.2  $\mu\text{m}$ , hardness and cohesive strength were  $H = 43.7$  GPa and  $L_c = 62.06$  N respectively. Structure formation of the three interstitial phases with cubic, hexagonal and tetragonal lattices in coatings was observed. Nanocrystallites sizes ranged from 4 to 7.3 nm. Also the results of SEM, TEM, EDS and XRD are shown in the paper.*

**Keywords:** multielement coatings, nitrides, vacuum-arc evaporation, phase and elemental composition, microhardness, cohesion, strength.

1. Азаренков Н. А., Береснев В. М., Погребняк А. Д., Колесников Д. А. Наноструктурные покрытия и наноматериалы. Основы получения. Свойства. Области применения. Особенности современного наноструктурного направления в нанотехнологии. – М.: Книжный дом “Либроком”, 2012. – 368 с.
2. Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Azarenkov N. A., Beresnev V. M. Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings // Phys. Usp. – 2009. – 52, N 1. – P. 29–54.

3. *Aouadi S. M., Wong K. C., Mitchell K. A. R. et al.* Characterization of titanium chromium nitride nanocomposite protective coatings // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – **229**, N 1–4, – P. 387–394.
4. *Han J. G., Myung H. S., Lee H. M., Shaginyan L. R.* Microstructure and mechanical properties of Ti–Ag–N and Ti–Cr–N superhard nanostructured coatings // *Surf. Coat. Technol.* – 2003. – **174–175**. – P. 738–743.
5. *Belov D. S., Volkhonsky A. O., Blinkov I. V. et al.* Multilayer nanostructured wear-resistant coatings with increased thermal stability, adapted to varying friction conditions // *Proc. Int. Conf. Nanomaterials: Applications and Properties.* – 2013. – **2**, N 2, art. 02FNC10.
6. *Boxman R. L., Zhitomirsky V. N., Grimberg I. et al.* Structure and hardness of vacuum arc deposited multi-component nitride coatings of Ti, Zr and Nb // *Surf. Coat. Technol.* – 2000. – **125**, N 1–3. – P. 257–262.
7. *Kim G. S., Kim B. S., Lee S. Y., Hahn J. H.* Structure and mechanical properties of Cr–Zr–N films synthesized by closed field unbalanced magnetron sputtering with vertical magnetron sources // *Ibid.* – 2005. – **200**, N 5–6. – P. 1669–1675.
8. *Zhang S., Wang N., Li D. J. et al.* The synthesis of Zr–Nb–N nanocomposite coating prepared by multi-target magnetron co-sputtering // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* – 2013. – **307**. – P. 119–122.
9. *Pogrebnyak A. D., Danilionok M. M., Uglov V. V. et al.* Nanocomposite protective coatings based on Ti–N–Cr/Ni–Cr–B–Si–Fe, their structure and properties // *Vacuum.* – 2009. – **83** (SUPPL. 1). – P. S235–S239.
10. *Musil J.* Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness // *Surf. Coat. Technol.* – 2012. – **207**. – P. 50–65.
11. *Hasegawa Hiroyuki, Kimura Ayako, Suzuki Tetsuya.* Microhardness and structural analysis of (Ti,Al)N, (Ti,Cr)N, (Ti,Zr)N and (Ti,V)N films // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2000. **18**, N 3. – P. 1038–1040.
12. *Lee Jyh-Wei, Chang Shih-Tien, Chen Hsien-Wei. et al.* Microstructure, mechanical and electrochemical properties evaluation of pulsed DC reactive magnetron sputtered nanostructured Cr–Zr–N and Cr–Zr–Si–N thin films // *Surf. Coat. Technol.* – 2010. – **205**, N 5. – P. 1331–1338.
13. *Погребняк А. Д., Якущенко И. В., Abadias G. и др.* Влияние параметров осаждения нитридов высокоэнтропийных сплавов (TiZrHfVNb)N на их структуру, состав, механические и трибологические свойства // *Сверхтв. материалы.* – 2013. – № 6. – С. 4–19.
14. *Белоус В. А., Вьюгов П. Н., Куприн А. С. и др.* Механические характеристики твэльных трубок из сплава Zr1Nb после осаждения ионно-плазменных покрытий // *ВАНТ.* – 2013. – **2** (84). – С. 140–143.
15. *Соколенко В. И., Мац А. В., Мац В. А.* Механические характеристики циркония и цирконий-ниобиевых сплавов // *Физика и техника высоких давлений.* – 2013. – **23**, № 2. – С. 96–102.
16. *Соболь О. В., Погребняк А. Д., Береснев В. М.* Влияние условий получения на фазовый состав, структуру и механические характеристики выкумно-дуговых покрытий системы Zr–Ti–Si–N // *Физика металлов и металловедение.* – 2011. – **112**, № 2. – С. 199–206.
17. *Slokar L., Matković T., Matković P.* Alloy design and property evaluation of new Ti–Cr–Nb alloys // *Mater. Design.* – 2012. – **33**. – P. 26–30.
18. *Beresnev V. M., Sobol’ O. V., Pogrebnyak A. D. et al.* Thermal stability of the phase composition, structure, and stressed state of ion-plasma condensates in the Zr–Ti–Si–N system // *Techn. Phys.* – 2010. – **55**, N 6. – P. 871–873.
19. *Tsau Chun-Huei, Chang Yu-Hsin.* Microstructures and Mechanical Properties of TiCrZrNbN<sub>x</sub> Alloy Nitride Thin Films // *Entropy.* – 2013. – **15**, N 11. – P. 5012–5021.
20. *Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M., Bondar O. V. et al.* The effect of nanolayer thickness on the structure and properties of multilayer TiN/MoN coatings // *Techn. Phys. Lett.* – 2014. – **40**, N 3. – P. 215–218.
21. *Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Beresnev V. M. et al.* Effect of thermal annealing in vacuum and in air on nanograin sizes in hard and superhard coatings Zr–Ti–Si–N // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2012. – **12**, N 12. – P. 9213–9219.
22. *Krause-Rehberg R., Pogrebnyak A. D., Borisyuk V. N. et al.* Analysis of local regions near interfaces in nanostructured multicomponent (Ti–Zr–Hf–V–Nb)N coatings produced by the cathodic-arc-vapor-deposition from an arc of an evaporating cathode // *Phys. Met. Metallogr.* – 2013. – **114**, N 8. – P. 672–680.

23. Pogrebnjak A. D., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A. et al. Multicomponent (Ti–Zr–Hf–V–Nb)N nanostructure coatings fabrication, high hardness and wear resistance // Acta Physica Polonica. A. – 2013. – **123**, N 5. – P. 816–818.
24. Pogrebnjak A. D. Structure and properties of nanostructured (Ti–Hf–Zr–V–Nb)N coatings // J. Nanomater. – 2013. – **2013**, art. ID 780125.
25. Уманский Л. С., Скаков Ю. С., Иванов А. С., Расторгуев Л. Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
26. Pogrebnjak A. D., Beresnev V. M. Nanocoatings Nanosystems Nanotechnologies. – Oak Park, IL: Bentham Sci. Publ., 2012. – 147 p.
27. Ivashchenko V., Veprek S., Pogrebnjak A., Postolnyi B. First-principles quantum molecular dynamics study of  $Ti_xZr_{1-x}N(111)/SiN_y$  heterostructures and comparison with experimental results // Sci. Technol. Adv. Mater. – 2014. – **15**, art. 025007.

Сумский государственный ун-т

Поступила 03.06.14

Национальный технический ун-т

“Харьковский политехнический ин-т”

Харьковский национальный ун-т им. В. Н. Каразина

Юго-западный государственный ун-т, РФ