

## НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

**А.А. Дробышевская, Г.А. Сердюк, Е.В. Фурсова, В.М. Береснев**  
*Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины (Харьков)*  
Украина

Поступила в редакцию 14.06.2008

Представлен краткий обзор основных наиболее перспективных и широко применяемых в различных отраслях науки и техники нанокompозитных покрытий, полученных на основе нитридов переходных металлов. Проведен сравнительный анализ их физико-механических свойств в зависимости от соотношений компонентов покрытий, условий и методов нанесения.

### ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что в последние несколько десятилетий тонкие пленки на основе тугоплавких нитридов переходных металлов достаточно хорошо изучены и широко применяются в качестве различного рода покрытий во многих областях человеческой деятельности, научно-практический интерес к ним не угасает, поскольку эти соединения, благодаря своим специфическим физико-механическим свойствам (большая твердость, абразивная способность, тугоплавкость, пластичность при высоких температурах и др.), являются особо привлекательными для создания нанокompозитных материалов на их основе.

На данный момент существует множество опубликованных работ о тугоплавких соединениях, в том числе и о нитридах, например [1–2]. Эти соединения характеризуются многообразием различных типов химических связей, чем и объясняется варьирование в широком диапазоне их химических и физико-механических свойств. Например, нитриды неметаллов представляют собой ковалентные соединения класса диэлектриков, а нитриды переходных металлов с дефицитом азота в большинстве случаев обладают полупроводниковыми свойствами и представляют собой соединения со смешанным ионно-ковалентно-металлическим типом связи. Нитриды переходных металлов с избытком азота в большинстве случаев обладают металлическими свойствами [3].

Общим свойством для всех нитридов переходных металлов является образование фаз внедрения. При этом фазы внедрения стехиометрического состава имеют относительно

простые кристаллические решетки на базе типичных металлических упаковок, в межатомных промежутках которых расположены атомы внедрения [4]. Характерной чертой тугоплавких соединений, построенных по типу фаз внедрения, является способность образовывать дефектные структуры с недостатком атомов неметалла в решетке, что в значительной степени влияет на их свойства.

В настоящее время наиболее изученными среди нитридов металлов IV группы являются нитриды титана и пленки TiN, полученные, как с помощью физических, так и с помощью химических методов осаждения. Свойства TiN сильно зависят от количества азота в нитриде и от скорости осаждения покрытия. Так, при высокой скорости осаждения может быть получена очень мелкозернистая и, следовательно, очень искаженная структура, содержащая метастабильные фазы, в то время как при низких скоростях осаждения формируется чешуйчатая структура. Микротвердость пленок TiN в зависимости от содержания азота и структурных особенностей варьируется в пределах 20 – 40 ГПа. Большая твердость конденсированного TiN является следствием высокого уровня внутренних напряжений, которые составляют  $10^9$  –  $10^{10}$  Па для покрытий, полученных физическими методами. Наличие таких напряжений подтверждается увеличением параметра решетки, который составляет 0,425 нм для стехиометрических пленок. При этом величина параметра решетки прямо пропорциональна содержанию азота и обратно пропорциональна толщине пленки.

Одним из недостатков, ограничивающих перспективу использования таких покрытий

в промышленности, является их низкая окислительная стойкость. При нагреве выше 550 °С на поверхности покрытия TiN начинает расти хрупкий с низкой адгезией слой оксида титана в фазе рутила, который быстро разрушает защитную стойкость покрытия [5].

В покрытиях из пленок нитрида циркония, получаемых, как с помощью дугового испарения, так и путем реактивного распыления, и, используемых в основном для упрочнения режущего инструмента и для формирования диффузионных барьеров в интегральных схемах, значение микротвердости конденсатов ZrN превышает микротвердость массивного ZrN стехиометрического состава, которые составляют 26 ГПа и 15 ГПа соответственно.

Таким образом, износостойкость, термостабильность и устойчивость к окислению рассматриваемых покрытий не высоки и существенно зависят от способа получения покрытия и концентрации реагентов в нем.

Причем, при переходе нитридов металлов IV группы (TiN, ZrN, HfN) к нитридам металлов V (VN, NbN, TaN) и особенно VI группы (CrN, MoN, WN) сопротивляемость к высокотемпературному окислению снижается [6].

Нитриды металлов V группы (TaN и NbN) изучались достаточно подробно [7], но для целей повышения износостойкости практически не применялись.

Среди нитридов металлов VI группы наиболее исследованным с точки зрения износостойкости является CrN.

По сравнению с металлами IV и V групп металлы VI группы имеют меньшее химическое сродство к азоту, что затрудняет рост монослойных пленок. Данные покрытия имеют твердость порядка 25 ГПа и характеризуются высокой износостойкостью.

Результаты современных исследований, приведенные в научно-технических публикациях разных авторов, свидетельствуют о том, что дальнейшее повышение эффективности защитно-упрочняющих, износостойких покрытий на основе твердых соединений переходных металлов, в частности нитридов, возможно путем создания нанокристаллических и наноккомпозитных материалов [8 – 10].

Вследствие значительного увеличения объемной доли границ раздела такие покрытия проявляют в ряде случаев уникальное

сочетание свойств: высокую твердость, износостойкость, окислительную стойкость и, одновременно, высокий коэффициент упругого восстановления, и низкий коэффициент трения.

В большинстве случаев наноструктурные покрытия формируются путем химического или физического осаждения газометаллических плазменных потоков при оптимально подобранных условиях и определенных концентрациях реагентов. Механизм образования наноккомпозитных структур связывают с сегрегацией одной фазы по границам зерен другой фазы, в результате которой прекращается рост кристаллитов. Этот процесс реализуется путем введения в состав растущего конденсата легирующих элементов или с помощью бомбардировки растущего конденсата потоком ионов, а также различными комбинациями этих методов. Управление структурой и фазовым составом покрытия осуществляется обычно подбором режимов осаждения, изменением концентрации легирующих элементов, парциальных давлений рабочей газовой смеси и температуры подложки, приложением к подложке отрицательного напряжения смещения или бомбардировкой ее пучками газовых ионов с высокой энергией.

Кроме этого, исследования показали, что в нанокристаллических материалах процессы разрушения осуществляются путем разрыва межатомных связей с высокими энергетическими барьерами, которые характерны для тугоплавких соединений типа нитридов. Поэтому, нанокристаллические и наноккомпозитные материалы в большинстве случаев характеризуются повышенной твердостью и достаточно высокой термоустойчивостью к окислению, что делает их особо привлекательными для использования в качестве износостойких, упрочняющих и термостойких покрытий при температурах не превышающих 1300 °С.

В данной работе проведен краткий обзор свойств наиболее перспективных, на наш взгляд, наноккомпозитных покрытий, сформированных различными методами осаждения на основе тугоплавких нитридов переходных металлов. Указаны факторы, влияющие на синтез рассматриваемых покрытий.

## НАНОКОМПЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ТИТАНА (TiN)

Основное внимание в данной работе уделяется покрытиям на основе нитрида титана TiN, которые обладают высокими твердостью и модулем упругости, химической стабильностью, низким коэффициентом трения, высокими устойчивостью к окислению и износостойкостью.

Функциональные свойства покрытий зависят от их реальной структуры (размера зерна, фазового состава, уровня внутренних напряжений и т.д.), поэтому основное внимание исследователей направлено на выявление и исследование взаимосвязи структурно-фазового состояния и эксплуатационных свойств покрытий в зависимости от методов и условий их получения. Результаты исследований показали, что существенного изменения структуры и свойств рассматриваемых покрытий можно достичь путем легирования Si, B, Al, Y, Ni и др. Высокая эффективность легирования этими элементами, обусловлена их нерастворимостью в равновесных условиях и термодинамически контролируемой сегрегацией по границам нанозерен TiN с формированием зернограничной фазы, ограничивающей рост зерна на уровне  $d \leq 10 \div 15$  нм.

Наиболее изученными на данный момент являются нанокompозитные покрытия типа  $nc$ -TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, состоящие из нанокристаллов нитрида титана с размерами порядка 5 нм, которые окружены тонким слоем аморфной фазы толщиной порядка 2 нм, образованной соединениями Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Работа [11] посвящена изучению структуры перехода между нанокристаллической и аморфной составляющей нанокompозитов рассматриваемого типа. Исследована зависимость глубины проникновения аморфной фазы в нанокристаллическую от процентного содержания в покрытии Si и возможных примесей кислорода. Показано, что наилучшие физико-механические характеристики данных покрытий достигаются при концентрации Si порядка 7 – 9 ат.%, при этом глубина проникновения аморфной фазы составляет 1 – 1,5 граничных монослоев.

Авторы [12] на основе изучения свойств пластической деформации, дают теорети-

ческое объяснение причине возникновения сверхтвердости (более 50 ГПа) и ультратвердости (более 105 ГПа) для квазибинарного  $nc$ -TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и квазитернарного  $nc$ -TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiSi<sub>2</sub> типов нанокompозитных покрытий соответственно.

В работе [13] проведено исследование процессов, отвечающих за релаксацию наноструктуры и самоукрепление супертвердых квазибинарных нанокompозитных покрытий типа  $nc$ -TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Показано, что рассматриваемые нанокompозиты, осаждаемые в плазме тлеющего разряда при условии достаточно большого давления и температуры азота, имеют постоянное значение твердости (равное значению, измеренному при комнатной температуре) при нагревании до 1100 °С и не имеют пика внутреннего трения, который отмечался в неустойчивых покрытиях, формируемых при низкой температуре, малом давлении азота и слабой плотности плазмы. Этот пик обусловлен термически активированными процессами в пределах границ зерна наноструктуры, формирование которой из-за фазовой сегрегации не было закончено во время осаждения. Отжиг в азоте при температуре порядка 750 °С завершает процесс сегрегации TiN и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> фаз и приводит к формированию устойчивой наноструктуры, при этом пик внутреннего трения исчезает (рис. 1).

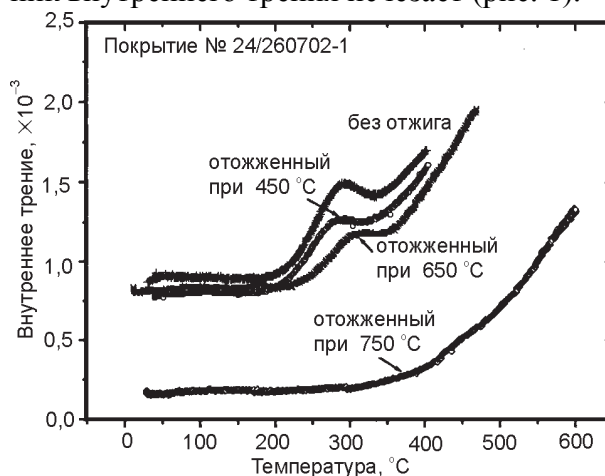


Рис. 1. Зависимость внутреннего трения от температуры отжига для покрытия типа  $nc$ -TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, полученного магнетронным распылением [13].

Потенциальным недостатком системы  $nc$ -MeN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (где Me – металл переходной группы) является растворимость Si в некоторых металлах, что значительно ограничивает

возможность получения нанокompозитных покрытий данного типа.

Альтернативным выбором аморфной фазы для комбинации с нанокристаллических нитридом переходных металлов в ряде случаев выступает нитрид бора, потому что у бора связь с азотом более сильная, чем у кремния. Исследования показали [14], что покрытия типа Ti-B-N совместимы с большинством технических материалов, обладают достаточно высокой твердостью (40 – 50 ГПа), износостойкостью и термоустойчивостью. Однако при нагревании до температуры порядка 750 °C отмечалось начало быстрого окисления с образованием оксида титана. Стойкость к окислению для покрытий данного типа может быть улучшена добавлением Al.

Для сравнения нанокompозиты типа *nc*-TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с низким ( $d \leq 10$  ат.%) содержанием Si показывают стойкость к окислению в воздухе до температуры превышающей 800 °C. Устойчивость к окислению квазитернарного покрытия типа *nc*-TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiSi<sub>2</sub> уменьшается с уменьшением количества аморфной фазы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и увеличением нанокристаллической фазы TiSi<sub>2</sub>.

Исследованию и сравнительному анализу свойств нанокompозитных покрытий на основе TiN/Cu, Ti-Si-B-N посвящена работа [15]. Показано, что в этих покрытиях обнаруживается двухуровневая зеренная структура с фрагментацией зерен размером порядка 0,3 мкм на субзерна размером порядка 0,2 нм. В нанокompозитных покрытиях TiN/Cu наблюдается значительное снижение твердости от 40 ГПа до 22 ГПа при длительном нагреве до 300 К. В покрытиях Ti-Si-B-N с примесями кислорода и углерода микротвердость составляет порядка 50 ГПа в структурных состояниях, отвечающих двухуровневой зеренной структуре с размерами зерен порядка 0,3 мкм легированного кремнием нитрида титана и аморфных зернограничных фаз.

Нанокompозиты рассматриваемых типов чаще получают путем химического (CVD), физического (PVD) и плазмохимического (PCVD) осаждения газометаллических плазменных потоков, реже вакуумно-дуговым методом.

При этом наиболее распространенным методом получения покрытий является метод

химического осаждения, который позволяет обеспечить большую точность концентрации компонентов покрытия, открывая возможность к серийному получению покрытий, обладающих определенными свойствами. Однако этот метод не лишен недостатков. Наиболее негативным фактором, ограничивающим применимость этого метода, является то, что в качестве реагентов используются ядовитые газы, которые представляют собой экологически опасные вещества, представляющие опасность для здоровья человека.

Использование магнетронного распыления для формирования данного типа покрытий в большинстве случаев сопровождается рядом трудностей, обусловленных необходимостью создания оптимальных условий осаждения и обеспечения требуемого процентного соотношения составляющих формируемого покрытия.

В работе [16] описана возможность получения наноструктурных сверхтвердых (50 – 60 ГПа) покрытий рассматриваемого типа с 2 – 10 ат.% Si методом вакуумно-дугового осаждения.

Результаты сравнения величин микротвердости от состава рассматриваемых покрытий и парциального давления азота приведены на рис. 2.

Показано также, что в отличие от покрытий, получаемых стандартными методами химического и физического осаждения, рассматриваемые покрытия, полученные вакуумно-дуговым методом осаждения, обладают микро- и нанослойной структурой. Кроме этого износостойкость данных покрытий превышает износостойкость стандартных покрытий на основе нитрида титана в 2 – 3 раза, что делает эти покрытия хорошей альтернативой нанокompозитных покрытий, полученных экологически безопасными химическими методами осаждения.

В работе [17] сообщается о возможности формирования нанослойных покрытий типа T-Cr-N методом вакуумно-дугового осаждения. Изучены физико-механические свойства полученных покрытий. Показано, что микротвердость этих покрытий варьируется в пределах 22 – 27 ГПа в зависимости от процентного содержания хрома и условий формиро-

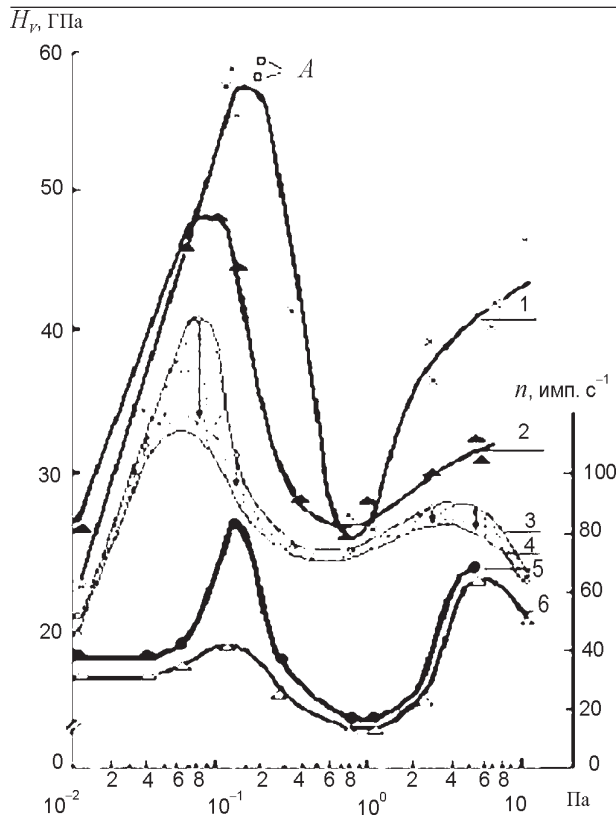


Рис. 2. Зависимости микротвердости покрытий на основе сплавов нитрида титана с кремнием: А – 10 ат.%, кр. 1. – 6 ат.%, кр. 2 – 4 ат.% и сплава ВТ1-0, кр. 3 – исходное состояние, кр. 4 – после длительной выдержки, кр. 5 и 6 – при относительном изменении содержания кремния, в покрытиях на основе сплавов с 4 и 6 ат.% кремния [16].

вания покрытия. Так, фазово-структурные изменения на стадии отжига при температуре 400 ÷ 500 °С приводят к повышению микротвердости до 27 ГПа, что является следствием увеличения уровня микроискажений решеток фаз, составляющих покрытие. Отжиг при температуре 500 ÷ 600 °С приводит к снижению микротвердости до 23 ГПа, которое остается на этом уровне и после отжига при 800 °С. Размер кристаллической решетки колеблется от 0,4236 нм до 0,4220 нм в зависимости от концентрации хрома и давления азота.

Исследование триботехнических и механических свойств, структурных характеристик магнетронных нанокompозитных покрытий на основе нитридов титана и алюминия ( $Ti_{1-x}Al_xN$ ), а также проведение их сравнительного анализа при осаждении в условиях ионной бомбардировки и без нее, проведено авторами [18]. Так, при осаждении данных покрытий без ионной бомбардировки, уро-

вень внутренних упругих напряжений был ~3,1 ГПа. Применение ионной бомбардировки приводит к понижению величины в данных покрытиях до ~2,4 ГПа. В первом случае (без ионной бомбардировки) параметр решетки основной фазы (TiN) имеет величину 0,4195 нм, при ионной бомбардировке происходит увеличение этого параметра до 0,4214 нм.

Полученные, с помощью атомного силового микроскопа, изображения поверхности сформированных покрытий показали, что покрытия, синтезированные без воздействия ионной бомбардировки, имеют столбчатую структуру, покрытия, полученные в условиях ионной бомбардировки – глобулярную. Поперечный размер столбцов в покрытиях первого типа находится в пределах (100 ÷ 500 нм), высота вершин колеблется от 50 до 100 нм. Вершины имеют сглаженную куполообразную форму. Для этих покрытий характерно расположение столбцов на подложке параллельными рядами шириной в один и длиной в несколько тысяч столбцов. Столбцы имеют близкие поперечные размеры, располагаются плотно друг к другу, поры в них отсутствуют.

Применение ионной бомбардировки в процессе осаждения приводит к исчезновению рядности в морфологии покрытий и появлению остrokонечных выступов на поверхности, разделяющихся на две характерные группы. Первая, наиболее многочисленная, состоит из выступов с примерно одинаковой высотой, поперечным размером и расстоянием между ними 50 ÷ 200 нм. Вторая включает редко встречающиеся выступы с высотой и поперечным размером в 5 ÷ 10 раз больше, чем первых. Таким образом, покрытие, полученное в условиях ионной бомбардировки, обладает более плотной структурой.

В работе показано также, что бомбардировка покрытий ионами в процессе роста приводит к уменьшению атомной концентрации алюминия, смене текстуры с (200) на (111) и уменьшению уровня внутренних упругих напряжений. В результате твердость покрытий возрастает, износостойкость – понижается.

Таким образом, приведенные данные говорят о том, что прочностные свойства нано-

кристаллических покрытий на основе нитрида титана, легированного другими элементами, при близких значениях размеров ( $d \approx 25$  нм) нанокристаллитов оказываются существенно различными. Однако все они характеризуются высокой твердостью и хорошей термоустойчивостью.

### НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ЦИРКОНИЯ И МОЛИБДЕНА ( $ZrN, Si_3N_4/MON_x$ )

Известно, что наноккомпозитные покрытия на основе нитридов других металлов переходной группы по своим физико-механическим показателям существенно уступают наноккомпозитам, сформированным на основе нитридов титана.

Однако, результаты исследования, приведенные в работе [19] показывают, что наноккомпозиты на основе нитрида циркония, легированного кремнием, обладают более высокой термоустойчивостью к окислению, чем наноккомпозиты на основе нитрида титана, хотя и уступают им по твердости.

Авторы показали, что свойства покрытий типа Zr-Si-N с высоким ( $\geq 25$  ат.%) содержанием кремния, нанесенные магнетронным распылением существенно зависят от парциального давления азота, которое варьировалось от 0 до 0,5 Па. Так, при давлениях от 0 до 0,03 Па пленки Zr-Si-N имели кристаллическую структуру, были оптически непрозрачными, обладали электрической проводимостью, и их микротвердость составляла порядка 20 ГПа. Пленки, полученные при давлении, превышающем 0,1 Па, были аморфными, оптически прозрачными, обладали электроизоляционными свойствами и имели высокую микротвердость ( $\approx 30$  ГПа).

На рис. 3 приведенная типовая зависимость микротвердости пленки Zr-Si-N толщиной 6,8 мкм от нагрузки алмазного интандера Викакса. Условия осаждения были следующими:  $I_d = 1$  А,  $U_a = -100$  В,  $i_s = 0,5$  мА/см<sup>2</sup>,  $T_s = 500$  °С,  $d_{s-t} = 50$  мм,  $p_{N_2} = 0,05$  Па,  $p_r = 0,7$  Па. На этом рис. также приведено соотношение  $d/h = f(L)$ .

По мнению авторов исследования, одним из важных преимуществ рассматриваемых покрытий по отношению к покрытиям, сформированным на основе нитрида титана, яв-

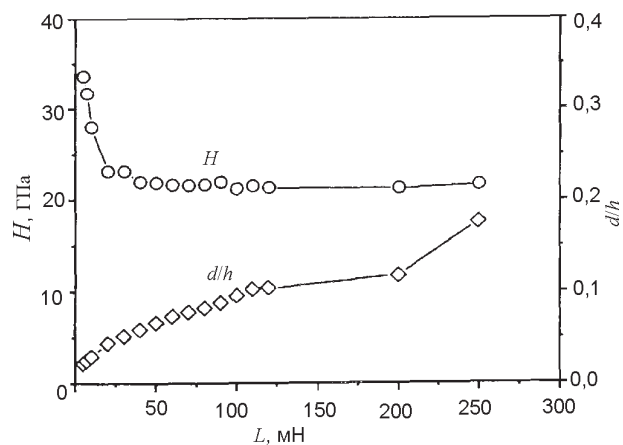


Рис. 3. Зависимость микротвердости пленки Zr-Si-N от нагрузки алмазного интандера Викакса [19].

ляется возможность напыления этих пленок в металлическом режиме распыления, т.е. могут быть произведены в несколько раз быстрее покрытий на основе титановых нитридов.

Кроме этого, наноккомпозитные покрытия рассматриваемого типа с высоким (более 55 об.%) содержанием аморфной фазы  $Si_3N_4$ , образованные из смеси фаз  $\alpha-Si_3N_4$  и  $nc-ZrN_{x>1}$  показали высокую устойчивость к окислению в воздушном потоке при температуре, превышающей 1300 °С.

Известно, что многослойные тонкопленочные системы, формируемые путем контролируемого чередующегося осаждения двух материалов, позволяют получать наноструктурированные объекты, обладающие рядом важных свойств для их практического использования, которые зависят от состава и толщины этих слоев. Так, методом вакуумно-дугового осаждения на стальной подложке путем попеременного напыления TiN и ZrN, были получены многослойные тонкопленочные системы на основе TiN/ZrN (от 60 до 300 слоев) [20]. Авторы провели исследование влияния толщины одного слоя на структурные свойства данных многослойных покрытий, изучили их физические и механические свойства.

Было показано, что сформированные многослойные покрытия представляют собой системы, состоящие из чередующихся слоев стехиометрических нитридов титана и циркония с постоянной толщиной слоя от 10 до 50 нм с преимущественной ориентацией (111). Покрытия имеют столбчатый характер роста с поперечным размером  $\sim 55$  нм.

Так, с уменьшением толщины слоя происходит дробление блоков мозаики (до 8 нм) и увеличение внутренних сжимающих напряжений (до 15 ГПа).

Кроме этого, эта система обладает повышенной твердостью (29 ГПа) и меньшим модулем упругости (291 ГПа) по сравнению с моноситридными покрытиями TiN (20 ГПа и 450 ГПа, соответственно).

Нанокристаллические покрытия, полученные на основе нитрида молибдена легированного кремнием магнетронным распылением [21], также обладают высокой микротвердостью (рис. 4) и высокой термоустойчивостью к окислению в воздушном потоке до температуры 1500 °С.

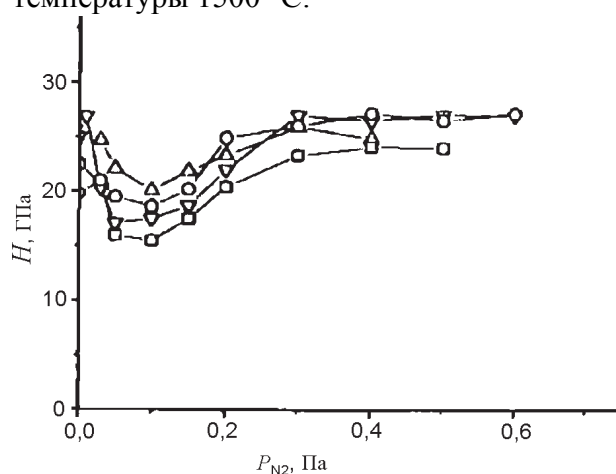


Рис. 4. Зависимость микротвердости покрытия типа Mo-Si-N от парциального давления азота при различных значениях параметров осаждения [21].

Систематическое исследование свойств нанокompозитного покрытия типа Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoN<sub>x</sub>, проведенное в работе [21], показало, что пленки с большим (более 60%) объемным содержанием Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> обладают высокой термоустойчивостью к окислению при температурах, существенно превышающих 1000 °С, достаточно большой микротвердостью (более 25 ГПа). Это делает их особо перспективными для использования в качестве высоко-термоустойчивых барьерных покрытий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен краткий обзор основных физико-механических свойств кристаллических и нанокompозитных покрытий на основе тугоплавких нитридов переходных металлов. Показано, что характеристики нанокompозитных покрытий, состоящих из нескольких фаз,

существенно отличаются от свойств кристаллических покрытий. Наноструктурные пленки и покрытия обладают высокой твердостью, термоустойчивостью и стойкостью к окислению. Значения этих параметров зависят от процентного соотношения состава реагентов, выбора легирующего элемента и условий синтеза покрытия. Вопрос об оптимальном выборе соотношения концентраций компонентов в покрытии и условий их формирования остается открытым и обуславливает проведение дальнейших исследований, поскольку возрастает необходимость серийного воспроизведения нанокompозитных покрытий с заданными свойствами.

Таким образом, синтез нанокompозитных пленок на основе соединений переходных металлов, изучение закономерностей формирования фазово-структурных состояний и объяснение природы полученных физико-механических характеристик, являются одними из наиболее важных и перспективных направлений развития нанотехнологии и получения новых материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник/Под ред. Т.Я. Косолаповой. — М.: «Металлургия», 1986. — 928 С.
2. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник. — Ч.: «Металлургия», 1989. — 368 с.
3. Самсонов Г.В. Нитриды. — К.: «Наукова думка», 1969. — 380 с.
4. Андриевский Р.А., Уманский Я.С. Фазы внедрения. — М.: «Наука», 1977. — 239 с.
5. Wahlstrom U., Hultman L., Sundgren J.E., Adibi F., Petrov I., Green J.E. Temperature dependency of oxidation resistance of TiN coatings// Thin Solid Films. — 1993. — Vol. 235. — P. 62-69.
6. Третьяков И.П., Верещака А.С. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. — М.: «Машиностроение», 1986.
7. Sundgren J.-E., Hentzell T.G. A review of the present state of art in hard coatings grown from the vapor phase//J. Vac. Sci. and Technol A. — 1968. — Vol. 4, № 5. — P.2 259-2279.
8. Veprek S., Nesladek P., Niederhofer A., Maneling H., Silek M.. Superhard nfnocrystalline composites: present status of the research and possible industrial applications//Surface Engineering:

- Science and Technology I: The Minerals, Metals and Materials society. – 1999. – P. 219-231.
9. Veprek S. The search for novel, superhard materials//J. Vac. Sci. Technol. A. – 1999. – Vol. 17, № 5. – P. 2401-2420.
  10. Karimi A., Wang Y., Cselle T., Morstein M. Fracture mechanisms in nano scale layered hard thin films//Thin solid films. – 2002. – Vol. 420-421. – P. 275-280.
  11. Zhang R.F., Veprek S. Crystalline-to-amorphous transition in  $Ti_{1-x}Si_xN$  solid solution and the stability of fcc SiN studied by combined ab initio density functional theory and thermodynamic calculations// Physical review. – 2007. – Vol. 76. – P. 174105.
  12. Veprek S, Argon A.S., Zhang R.F. Origin of the hardness enhancement in superhard  $nc$ -TiN/ $\alpha$ - $Si_3N_4$  and ultrahard  $nc$ -TiN/ $\alpha$ - $Si_3N_4$ /TiSi<sub>2</sub> nanocomposites//Philosophical Magazine Letters. – 2007. – Vol. 87, № 12. – P. 955-966.
  13. Li S.Z., Fang Q.F., Liu Q., Li Z.S., Gao J., Nesladek P., Prochazka J., Veprek-Heijman M.G.J., Veprek S. Thermally activated relaxation processes in superhard  $nc$ -TiN/ $\alpha$ - $Si_3N_4$  and  $nc$ -( $Ti_{1-x}Al_x$ )N/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites studied by means of internal friction measurements// Composites Science and Technology. – 2005. – Vol. 65. – P. 735-740.
  14. Karvankova P., Veprek-Heijman M.G.J., Azinovic D., Veprek S. Properties of superhard  $nc$ -TiN/ $\alpha$ -BN and  $nc$ -TiN/ $\alpha$ -BN/ $\alpha$ -TiB<sub>2</sub> nanocomposite coatings prepared by plasma induced chemical vapor deposition//Surface and Coating Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 2978-2989.
  15. Коротчаев А.Д., Мошков В.Ю., Овчинников С.В., Пинжин Ю.П., Савостиков В.М., Тюменцев А.Н.. Наноструктурные и нанокompозитные сверхтвердые покрытия//Физическая мезомеханика.–2005.– Т. 8, № 5. – С. 103-116.
  16. Кунченко В.В., Кунченко Ю.В., Картазов Г.Н., Неклюдов И.М., Мигаль А.А., Романов А.А., Гладких Н.Т., Крышталь А.П., Казаринов Ю.Г. Наноструктурные сверхтвердые покрытия  $nc$ -TiN/ $\alpha$ - $Si_3N_4$ , полученные методом вакуумно-дугового осаждения//Вопросы атомной науки и техники. – 2006, № 4. – С. 185-190.
  17. Кунченко Ю.В., Кунченко В.В., Неклюдов И.М., Картазов Г.Н., Андреев А.А. Слоистые Ti-Cr-N-покрытия, получаемые методом вакуумно-дугового осаждения//Вопросы атомной науки и техники. – 2007, № 2. – С. 203-214.
  18. Сергеев В.П., Федорищева М.В., Воронцов А.В. и др. Трибомеханические свойства и структура нанокompозитных покрытий  $Ti_{1-x}Al_xN$ //Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309, № 2. – С. 149-153.
  19. Musil J., Daniel R., Zeman P., Takai O. Structure and properties of magnetron sputtered Zr-Si-N films with a high ( $\geq 25$  at.%) Si content// Thin Solid Films.–2005.– Vol. 478. – P. 238-247.
  20. Анищик В.М., Углов В.В., Злоцкий С.В., Емельянов В.А., Пономарь В.Н., Ухов В.А. Многослойные наноструктурированные покрытия TiN/ZrN: структура и механические свойства//Перспективные материалы.–2003.– № 4. – С. 75-78.
  21. Musil J., Dohnal P., Zeman P. Physical properties and high-temperature oxidation resistance of sputtered  $Si_3N_4/MoN_x$  nanocomposite coatings//J. Vac. Sci. Technology. – 2005. – Vol. 23, № 4. – P. 1568-1574.

## НАНОКОМПОЗИТНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ НІТРИДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

А.О. Дробішевська, Г.А. Сердюк,  
О.В. Фурсова, В.М. Береснєв

Представлено короткий огляд основних найбільш перспективних нанокompозитних покриттів, отриманих на основі нітридів перехідних металів, що широко застосовуються в різних галузях науки і техніки. Проведено порівняльний аналіз їх фізико-механічних властивостей в залежності від співвідношень компонентів покриттів, умов і методів нанесення.

## NANOCOMPOSITE COATINGS ON THE BASIS OF TRANSITION METAL NITRIDES

A.A. Drobyshevskaya, G.A. Serdyuk,  
E.V. Fursova, V.M. Beresnev

The review of the most perspective nanocomposite coatings obtained on the basis of transition metals nitrides which widely applicable in different branches of science and engineering is presented. The comparative analysis of their physical and mechanical properties depending on components of coatings ratio, conditions and methods of deposition is carried out.