

## Использование смеси газов ( $C_2H_2+N_2$ ) для получения высокотвердых карбонитридных покрытий на основе молибдена

В.М. Береснев<sup>1</sup>, О.В. Соболев<sup>2</sup>, А.Д. Погребняк<sup>3</sup>, С.В. Литовченко<sup>1</sup>, А.А. Мейлехов<sup>2</sup>, У.С. Немченко<sup>1</sup>,  
В.А. Столбовой<sup>4</sup>, Н.С. Евтушенко<sup>1</sup>, Д.А. Колесников<sup>5</sup>, М.Г. Ковалева<sup>5</sup>,  
Б. А. Мазилин<sup>1</sup>, Л.В. Маликов<sup>6</sup>, З.Н. Проценко<sup>7</sup>, И.В. Дощечкина<sup>8</sup>

<sup>1</sup> Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы 4, 61000 Харьков, Украина

<sup>2</sup> Национальный технический университет «Харьковский Политехнический Институт», ул. Кирпичова 21, 61000 Харьков, Украина

<sup>3</sup> Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

<sup>4</sup> Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», ул. Академическая, 1, 61108 Харьков, Украина

<sup>5</sup> Белгородский национальный исследовательский университет, ул. Победы, 85, 308015, Белгород, Россия

<sup>6</sup> Научный центр физики и технологий МОН и НАН Украины, пл. Свободы, 6, 61022 Харьков, Украина

<sup>7</sup> Сумский государственный педагогический университет им. А.С.Макаренко, ул. Роменская, 87, 40001 Сумы, Украина

<sup>8</sup> Харьковский национальный автомобильный университет, ул. Я. Мудрого, 25, 61200 Харьков, Украина

(Получено 12.07.2017; в отредактированной форме – 13.09.2017; опубликовано online 16.10.2017)

Изучено влияние рабочего давления и соотношение компонент смеси газов ( $C_2H_2+N_2$ ) на элементный и фазовый составы, структуру и физико-механические характеристики формируемых вакуумно-дуговых покрытий на основе вольфрама. Показано, что для высокотемпературного применения, нитриды менее предпочтительны по сравнению с карбидами. В температурном интервале осаждения 400-550 °С в результате плазменно-химических реакций при составе газовой атмосферы 80%  $C_2H_2+20\% N_2$  максимальное содержание атомов азота в покрытии не превышает 1,5 ат.%. Для состава 40%  $C_2H_2+60\% N_2$  максимальное соотношение N/C (в ат.%) повышается до 10,5 % при максимальном давлении  $3 \times 10^{-3}$  Торр. Относительное содержание атомов азота увеличивается с повышением давления смеси. Плазменно-химические реакции при осаждении в смеси газов приводят к формированию фаз с нанометровым размером кристаллитов и фазовым составом на основе  $\gamma$ -MoC (80%  $C_2H_2+20\% N_2$ ) и фаз  $\gamma$ -MoC и  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N (при меньшем содержании  $C_2H_2$  (40%  $C_2H_2+60\% N_2$ ) в газовой смеси. Установлено, что определяющим фактором повышения твердости является рабочее давление смеси газов при осаждении. При наибольшем давлении  $3 \times 10^{-3}$  Торр, когда формируется текстура [100] нанокристаллитов карбида молибдена ( $\gamma$ -MoC) достигается сверхтвердое состояние с твердостью 50,5 ГПа.

**Ключевые слова:** Газовая смесь, Вакуумно-дуговое испарение, Элементный состав, Давление, Фазовый состав, Структура, Нанокристаллиты, Сверхтвердое состояние, Скретч-тестирование.

DOI: 10.21272/jnep.9(5).05043

PACS numbers: 52.77.Dq, 81.07.Bc, 61.82.Rx

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие наблюдается повышенный интерес к наноструктурным материалам, полученным вакуумно-плазменными методами [1, 2]. Этот интерес определяется тем, что при уменьшении размера кристаллитов до нанометрового диапазона может происходить качественное изменение структурных состояний [3]. К наибольшему эффекту повышению функциональных свойств материалов в таком случае приводит выделение «полезной примеси» на границы с образованием при этом высокопрочного композита [4], а также формированием нового типа фаз [5]. В вакуумно-дуговых нитридных покрытиях такой эффект наиболее детально был изучен для покрытий на основе нитрида титана [6]. Так получение на базе нитрида титана многоэлементного TiAlN покрытия позволило значительно упростить достижения наноструктурного состояния [7] и одновременно повысить коррозионную стойкость и износостойкость [8]. К созданию высокотвердых вакуумно-дуговых нитридных композитов на основе спинодального расслоения приводит добавление кремния в с концентрацией 5-7 ат.% [9, 10]. Дальнейшее увеличение числа элемен-

тов привело к созданию многоэлементных упорядочивающихся (высокоэнтропийных) сплавов. Хотя в таких покрытиях на основе многокомпонентных нитридов за счет легирования удается повысить твердость и износостойкость [11], однако коэффициент трения обычно остается достаточно высоким.

Для понижения коэффициента трения и получения композиционных покрытий с высокими функциональными свойствами в последние годы предельно новое перспективное направление – формирование вакуумно-дуговых покрытий в смеси газов [12]. Сравнительный анализ экспериментальных результатов показал, что для создания защитных покрытий с улучшенными физико-механическими свойствами необходимо использование смеси газов  $C_2H_2$  и  $N_2$  [13]. Полученные в смеси газов  $C_2H_2+N_2$  покрытия показывают высокие трибологические свойства [14], низкий коэффициент трения [15], высокие механические свойства [16, 17], а также для ряда систем позволяют получить перспективную композицию «нитрид – DLC» [18, 19]. Для карбонитридных покрытий, полученных в смеси  $C_2H_2+N_2$  наиболее изученными являются системы на основе хрома [20] и титана [21, 22]. Основной эффект повышения свойств

в этих системах связан с уменьшением коэффициента трения. В наибольшей мере это достигается в карбонитриде хрома [23]. В этой связи можно ожидать значительного расширения функциональных свойств, полученных в смешанной среде покрытий на основе молибдена т.к. нитриды молибдена являются нестабильными в углеродсодержащей среде уже при температурах выше 800 °С (при этом осуществляется реакция по типу  $2\text{Mo}_2\text{N} + 2\text{C} = 2\text{Mo}_2\text{C} + \text{N}_2$ ) [24]. В углеродо- и азотосодержащей плазме с высокой степенью ионизации, что достигается при использовании вакуумно дугового метода, – процесс образования карбидов может быть еще более активирован. В этом случае температура преимущественного формирования может быть значительно снижена.

В представленной работе рассмотрено влияние рабочего давления состоящего из двух разных типов газовых смесей на фазовый состав, структуру и твердость покрытий, полученных методом вакуумно-дугового осаждения. Первый тип – с преимущественно  $\text{C}_2\text{H}_2$  (состав 80% $\text{C}_2\text{H}_2$ +20% $\text{N}_2$ ), а второй – с преимущественно  $\text{N}_2$  (состав 40% $\text{C}_2\text{H}_2$ +60% $\text{N}_2$ ).

## 2. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ

Покрытия были получены вакуумно-дуговым методом на модернизированной установке «Булат – 6» [25]. Давление рабочей ( $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{N}_2$ ) атмосферы при осаждении составляло  $P = (0,3-3) \times 10^{-3}$  Торр, скорость осаждения при этом была около 2 нм/с. Осаждение осуществлялось на поверхность образцов 20x20x2 мм из стали 12Cr18Ni10Ti (analog of stainless steel SS 321) austenitic steel ( $R_a = 0,09$  мкм). В качестве материала катода использовался молибден марки МЧВП. Параметры осаждения: ток дуги  $I_d = 105$  и 160 А. В процессе осаждения на подложки подавался постоянный отрицательный потенциал смещения ( $U_b$ ) величиной – 200 В.

В ряде случаев для стимуляции ускоренной диффузии без значительного разогрева поверхности использовался импульсный (с длительностью 7 мкс) режим подачи на подложку высоковольтного потенциала величиной – 2000 В. Фазово-структурный анализ проводился методом рентгеновской дифрактометрии в излучении  $\text{Cu-}k_\alpha$  на установке ДРОН-4. Для монохроматизации регистрируемого излучения применялись графитовый монохроматор, который устанавливался во вторичном пучке (перед детектором). Изучение фазового состава, структуры (текстуры, субструктуры) производили с помощью традиционных методик рентгеновской дифрактометрии путем анализа положения, интенсивности и формы профилей дифракционных рефлексов [28]. Для расшифровки дифрактограмм использовались таблицы международного центра дифракционных данных Powder Diffraction File.

Твердость измерялась методом микроиндентирования с алмазной пирамидкой Виккерса в качестве индентора при нагрузках 50 г. Исследование производилось на приборе для испытания на микротвердость 402MVD фирмы Instron Wolpert Wilson Instruments. Элементный состав покрытий изучался

с помощью электронно-ионно-сканирующего микроскопа Quanta 200 3D, топография поверхности исследовалась на Nowa NanoSEM 450.

Для определения адгезионной прочности, стойкости к царапанию использовался скретч-тестер Revetest (CSM Instruments). На поверхность покрытия алмазным сферическим индентором типа «Роквелл С» с радиусом закругления 200 мкм наносились царапины при непрерывно нарастающей нагрузке. Одновременно регистрировались мощность сигнала акустической эмиссии (АЭ), коэффициент трения и глубина проникновения индентора, а также величина нормальной нагрузки. Для получения достоверных результатов на поверхность каждого образца с покрытием наносилось по три царапины. Испытания производились при таких условиях: нагрузка на индентор нарастала от 0,9 до 70 Н, скорость перемещения индентора составляла 1 мм/мин, длина царапины – 10 мм, скорость приложения нагрузки – 6,91 Н/мин, частота дискретности сигнала – 60 Гц, мощность сигнала акустической эмиссии – 9 дБ.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Энергодисперсионный анализ элементного состава покрытий, полученных в плазме смеси газов 40% $\text{C}_2\text{H}_2$ +60% $\text{N}_2$  показал (рис. 1,а), что при наиболее оптимальных для достижения наивысших механических свойств рабочих давлениях  $1 \times 10^{-3}$  Торр и  $3 \times 10^{-3}$  Торр при температуре около 450°С процессы карбидизации являются определяющими. При давлении  $1 \times 10^{-3}$  Торр относительное содержание атомов азота в сопоставлении с атомами углерода составляет только 5% (при 60% в рабочей атмосфере). При большем давлении

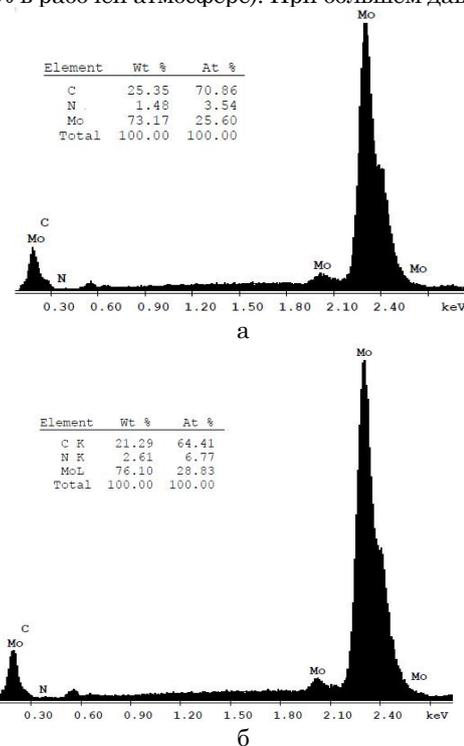
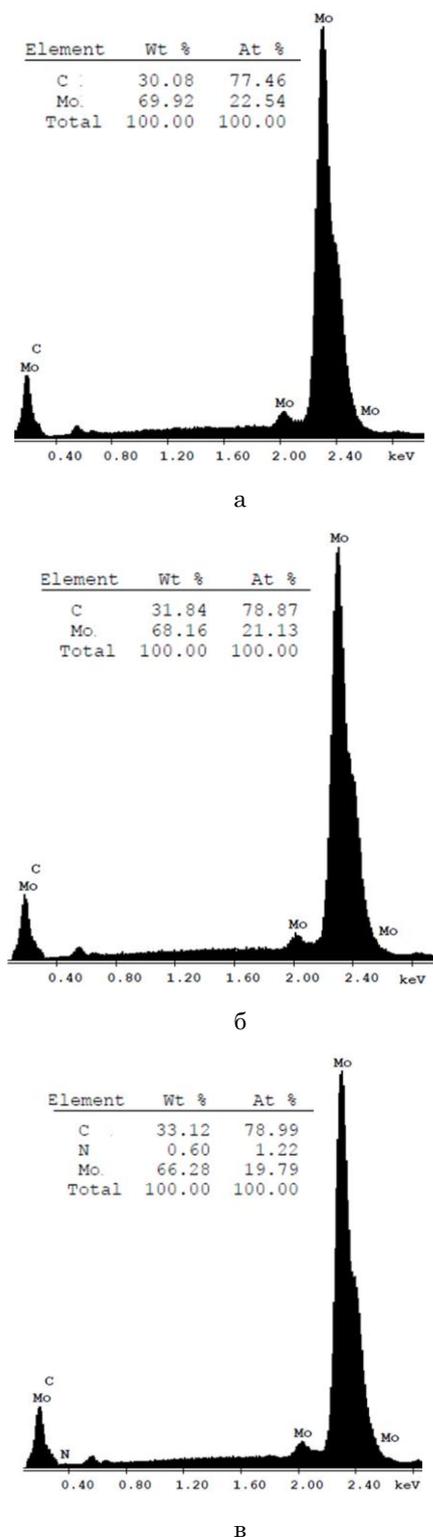


Рис. 1 – Энергодисперсионные спектры и определенный по ним состав покрытий, полученных в атмосфере из смеси 40% $\text{C}_2\text{H}_2$ +60% $\text{N}_2$  при давлениях  $P$ : а -  $1 \times 10^{-3}$  Торр, б -  $3 \times 10^{-3}$  Торр

3×10<sup>-3</sup>Торр это соотношение увеличивается до 10,5% (рис. 1,б).

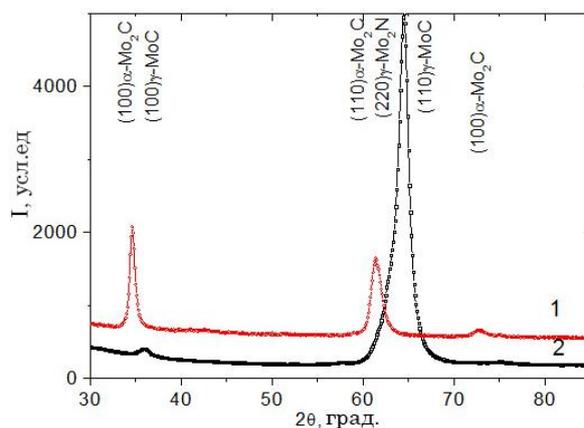
При большем содержании углеродосодержащих составляющих в рабочей атмосфере (80%С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub>+20%N<sub>2</sub>) наличие азота в покрытии проявляется только при



**Рис. 2** – Энергодисперсионные спектры и определенный по ним состав покрытий, полученных в атмосфере из смеси 80%С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub>+20%N<sub>2</sub> при давлениях *P*: а - 3×10<sup>-4</sup>Торр, б - 7×10<sup>-4</sup>Торр, в - 3×10<sup>-3</sup>Торр

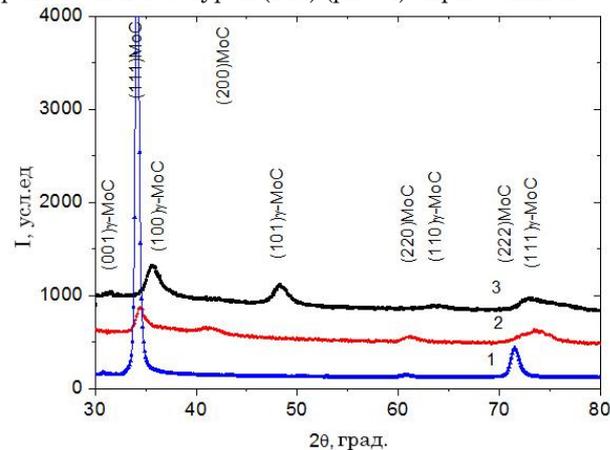
наибольшем давлении 3×10<sup>-3</sup> Торр (рис. 2) и составляет около 1,5%.

Анализ фазового состава и структурного состояния покрытий, проведенный рентгendifракционным методом, показал, что для соотношения смеси газов рабочей атмосферы 40%С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub>+60%N<sub>2</sub> при малом давлении 1×10<sup>-3</sup>Торр формируется α-Mo<sub>2</sub>C фаза (с гексагональной решеткой PDF 350787). При большем давлении 3×10<sup>-3</sup>Торр формируется двухфазное состояние из γ-MoC и γ-Mo<sub>2</sub>N фаз с осью текстуры [110] (рис. 3).



**Рис. 3** – Участки рентгendifракционных спектров покрытий, полученных в смешенной атмосфере 40%С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub>+60%N<sub>2</sub> при постоянном потенциале - 200 В и импульсном воздействии - 2000 В при давлениях: 1 - 1×10<sup>-3</sup>Торр, 2 - 3×10<sup>-3</sup>Торр

При осаждении в смеси 80%С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub>+20%N<sub>2</sub> и малом давлении, и соответственно большей энергией из-за низкого процента столкновений в разряженной атмосфере ускоренных в поле - 200 В заряженных частиц [5], происходит формирование MoC фазы с кубической (структурный тип NaCl) кристаллической решеткой и текстурой (111) (рис. 4). При большем



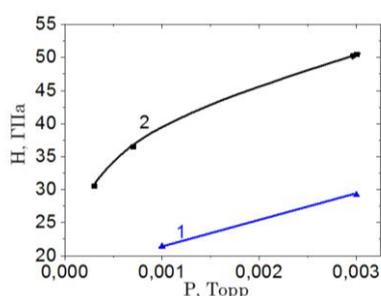
**Рис. 4** – Участки рентгendifракционных спектров покрытий, полученных в смешенной атмосфере 80%С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub>+20%N<sub>2</sub> при постоянном потенциале - 200 В при давлениях: 1 - 3×10<sup>-4</sup>Торр, 2 - 7×10<sup>-4</sup>Торр, 3 - 3×10<sup>-3</sup>Торр

давлении и малой энергии из-за столкновений формируется γ-MoC фаза с гексагональной решеткой (рис. 4, спектр 3).

В качестве функциональных характеристик в ра-

боте исследовались физико-механические: твердость, адгезионная стойкость, коэффициент трения, акустическую эмиссию.

Наиболее универсальной механической характеристикой покрытий является твердость [4]. На рисунке 5 приведена обобщенная зависимость твердости от рабочего давления осаждения для двух составов смеси газов  $40\%C_2H_2+60\%N_2$  и  $80\%C_2H_2+20\%N_2$ . Как видно, наиболее высокие значения твердости достигаются при наибольшем давлении  $3 \times 10^{-3}$  Торр при осаждении в атмосфере с наибольшим содержанием углеродосодержащей составляющей (рис. 5, зависимость 2). По данным фазового состава это соответствует формированию однофазного ( $\gamma$ -MoC фаза с гексагональной решеткой) состоянию. При этом обеспечивается формирование кристаллитов нанометрового размера со средним значением 7 нм.



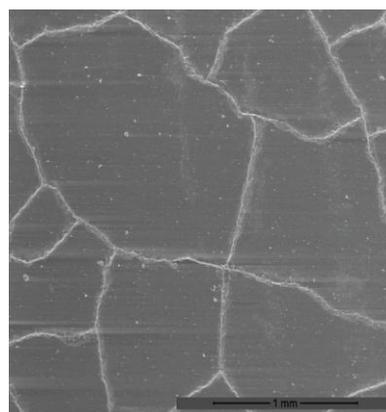
**Рис. 5** – Зависимость микротвердости покрытий от давления рабочей атмосферы смеси газов для составов 1 -  $40\%C_2H_2+60\%N_2$  и 2 -  $80\%C_2H_2+20\%N_2$  при постоянном потенциале на подложке во время осаждения - 200 В

Полученная сверхвысокая твердость в покрытиях на основе молибдена, однако сопутствует с достаточно высокой их хрупкостью. Это косвенно проявляется в виде образования поверхностных трещин под действием структурных напряжений в покрытиях (рис. 6,а) и невысокой при этом адгезионной прочности (рис. 7). При содержании атомов азота 10,5% (серия, полученная в смеси  $40\%C_2H_2+60\%N_2$ ) при сравнительно меньшей твердости повышается пластичность и уменьшаются хрупкие изломы (рис. 6,б).

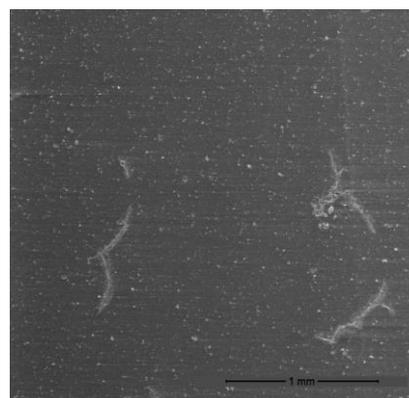
Как видно из рис. 7 хрупкость высокотвердых покрытий порождает развитие трещин диаметральным следу скретч-тестора. При этом, как образование трещин, так и разрушение покрытия происходит при сравнительно низких нагрузках (рис. 7 и 8).

В покрытиях, полученных в смеси  $40\%C_2H_2+60\%N_2$  и содержащих атомы азота в качестве значительной составляющей, разрушение осуществляется только по основной дорожке при тестировании (рис. 8). При этом величина нагрузок в критических точках появления трещины и разрушения покрытия возрастает (для  $L_{c1}$  от 6,7 до 7,9 Н и для  $L_{c5}$  от 42,1 до 47,2 Н), а коэффициент трения на участке до  $L_{c2}$  не превышает 0,1.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о значительной интенсификации процессов карбидообразования в высокоионизированной плазме вакуумно-дугового разряда. Это позволяет при ионной бомбардировке растущего покрытия легкими ионами составляющими  $C_2H_2$  и  $N_2$  преимущественно



а



б

**Рис. 6** – Микроскопические снимки поверхности покрытий полученных при давлении  $3 \times 10^{-3}$  Торр в атмосфере с разным соотношением газов в смеси: а -  $80\%C_2H_2+20\%N_2$ , б -  $40\%C_2H_2+60\%N_2$

формироваться высокотвердой карбидной фазе  $\gamma$ -MoC ( $80\%C_2H_2+20\%N_2$ ) с нанометровым размером кристаллитов, а в случае низкого содержания  $C_2H_2$  в газовой смеси – композиции из фаз  $\gamma$ -MoC и  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N.

#### 4. ВЫВОДЫ

Так как при высоких температурах нитриды характеризуются более низкой термодинамической стабильностью, чем соответствующие карбиды, то они взаимодействуют с газообразными соединениями углерода с образованием соответствующих карбидов (карбонитридов).

Установлено, что в температурном интервале осаждения  $400-550$  °С в результате плазмо-химических реакций при составе газовой атмосферы  $80\%C_2H_2+20\%N_2$  максимальное содержание атомов азота в покрытии не превышает 1,5 ат.%. Для состава  $40\%C_2H_2+60\%N_2$  максимальное соотношение N/C (в ат.%) достигает около 10% атомов азота (при 60% в рабочей атмосфере). Относительное содержание атомов азота увеличивается с повышением давления смеси.

Установлено, что определяющим фактором повышения твердости является рабочее (суммарное) давление смеси газов при осаждении. При наибольшем

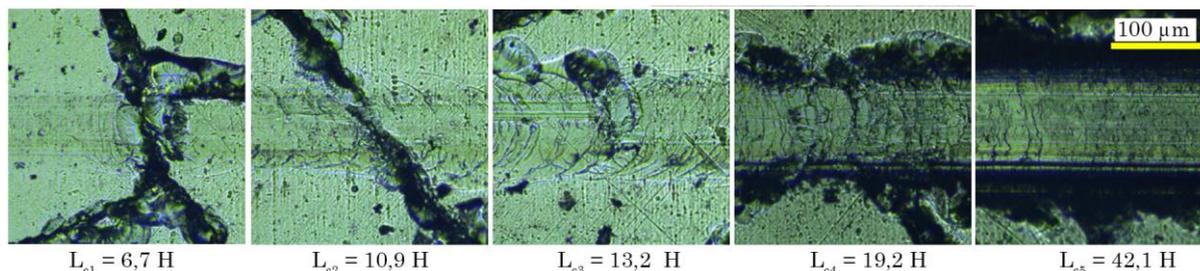


Рис. 7 – Вид дорожек износа и значения критических точек покрытия с наибольшей твердостью 50,5 ГПа, полученного при  $U_b = -200$  В,  $P = 3 \times 10^{-3}$  Торр в смеси 80% $C_2H_2$ +20% $N_2$

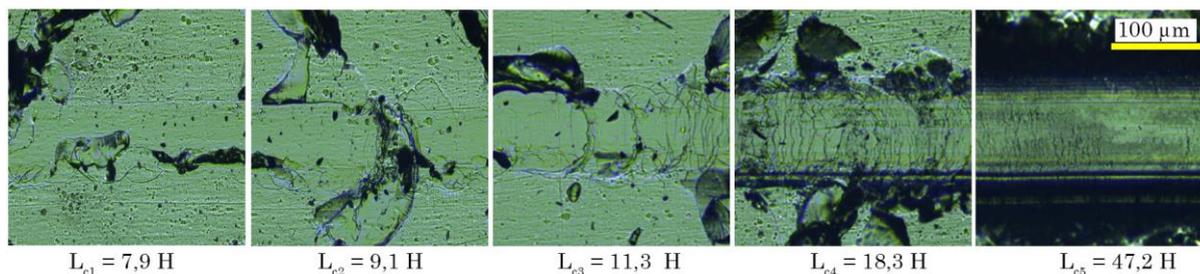


Рис. 8 – Вид дорожек износа и значения критических точек покрытия, полученного при  $U_b = -200$  В,  $P = 3 \times 10^{-3}$  Торр в смеси 40% $C_2H_2$ +60% $N_2$

давлении  $P_{C_2H_2+N_2} = 3 \times 10^{-3}$  Торр, когда формируется ( $\gamma$ -MoC – PDF 451015) достигается сверхтвердое состояние с твердостью 50,5 ГПа.

### Використання суміші газів ( $C_2H_2+N_2$ ) для отримання надтвердих карбонітридних покриттів на основі молібдену

В.М. Береснев<sup>1</sup>, О.В. Соболев<sup>2</sup>, О.Д. Погребняк<sup>3</sup>, С.В. Литовченко<sup>1</sup>, А.А. Мейлехов<sup>2</sup>, В.А. Столбовий<sup>4</sup>, У.С. Немченко<sup>1</sup>, Н.С. Євтушенко<sup>1</sup>, Д.А. Колесников<sup>5</sup>, М.Г. Ковалева<sup>5</sup>, Б.А. Мазілін<sup>1</sup>, Л.В. Маліков<sup>6</sup>, З.М. Проценко<sup>7</sup>, І.В. Дощечкіна<sup>8</sup>

<sup>1</sup> Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, пл. Свободи 4, 61000 Харків, Україна

<sup>2</sup> Національний технічний університет «Харківський Політехнічний Інститут», вул. Кирпичова 21, 61000 Харків, Україна

<sup>3</sup> Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

<sup>4</sup> Національний научний центр «Харківський фізико-технічний інститут», вул. Академічна, 1, 61108 Харків, Україна

<sup>5</sup> Белгородський національний дослідницький університет, вул. Победи, 85, 308015, Белгород, Росія

<sup>6</sup> Науковий центр фізики і технологій МОН і НАН України, пл. Свободи, 6, 61022 Харків, Україна

<sup>7</sup> Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка, вул. Роменська, 87, 40001 Суми, Україна

<sup>8</sup> Харківський національний автотранспортний університет, вул. Я. Мудрого, 25, 61200 Харків, Україна

Вивчено вплив робочого тиску та співвідношення компонент суміші газів ( $C_2H_2+N_2$ ) на елементний і фазовий склад, структуру та фізико-механічні характеристики вакуумно-дугових покриттів на основі вольфраму. Показано, що для високотемпературного застосування нітриди гірші порівняно з карбідами. В температурному інтервалі осадження 400-550 °С в результаті плазмо-хімічних реакцій при складі газової атмосфери 80%  $C_2H_2$ +20%  $N_2$  максимальний вміст атомів азота в покритті не перевищує 1,5 ат.%. Для суміші 40%  $C_2H_2$ +60%  $N_2$  максимальне співвідношення N/C (в ат.%) зростає до 10,5 % при максимальному тиску  $3 \times 10^{-3}$  Торр. Відносний вміст атомів азоту збільшується з підвищенням тиску суміші. Плазмово-хімічні реакції при осадженні в суміші газів призводять до формування фаз з нанометровим розміром кристалітів і фазовим складом на основі  $\gamma$ -MoC (80%  $C_2H_2$ +20%  $N_2$ ) і фаз  $\gamma$ -MoC і  $\gamma$ -Mo<sub>3</sub>N (при меншому вмісті  $C_2H_2$  (40%  $C_2H_2$ +60%  $N_2$ ) в газовій суміші. Установлено, що визначальним фактором підвищенням твердості є робочий тиск суміші газів при осадженні. При найбільшому тиску  $3 \times 10^{-3}$  Торр, коли формується текстура [100] нанокристалітів карбіду молібдену ( $\gamma$ -MoC) досягається надтвердий стан з твердістю 50,5 ГПа.

**Ключові слова:** Газова суміш, Вакуумно-дугове випаровування, Елементний склад, Тиск, Фазовий склад, Структура, Нанокристаліти, Надтвердий стан, Скретч-тестирование.

## Use of a Mixture of Gases ( $C_2H_2 + N_2$ ) to Obtain High-strength Molybdenum-based Carbonyl Nitride Coatings

B.M. Beresnev<sup>1</sup>, O.V. Sobol'<sup>2</sup>, A.D. Pogrebnyak<sup>3</sup>, S.V. Litovchenko<sup>1</sup>, A.A. Meylekhov<sup>2</sup>, V.A. Stolbovoy<sup>4</sup>, U.S. Nemchenko<sup>1</sup>, N.S. Evtushenko<sup>1</sup>, D.A. Kolesnikov<sup>5</sup>, M.G. Kovaleva<sup>5</sup>, B.A. Mazilin<sup>1</sup>, L.V. Malikov<sup>6</sup>, Z.M. Protsenko<sup>7</sup>, I.V. Doshchekina<sup>8</sup>

<sup>1</sup> V.N. Karazin Kharkiv National University, 4, Svoboda Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

<sup>2</sup> National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 21, Kyrpychov Str., 61002 Kharkiv, Ukraine

<sup>3</sup> Sumy State University, 2, R.-Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine

<sup>4</sup> National Science Centre «Kharkiv Institute of Physics and Technology», 1, Akademichna Str., 61108 Kharkiv, Ukraine

<sup>5</sup> Belgorod National Research University, 85, Pobeda Str., 308015, Belgorod, Russia

<sup>6</sup> Science Centre of Physics and Technology of the Ministry of Education of Ukraine and National Academy of Sciences of Ukraine, 6, Svoboda Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

<sup>7</sup> A.S. Makarenko Sumy State Pedagogical University, 87, Romens'ka Str., 40001 Sumy, Ukraine

<sup>8</sup> Kharkiv National Automobile and Highway University, 25, Ya. Mudryi Str., 61200 Kharkiv, Ukraine

The effect of working pressure and the components correlation of the gas mixture ( $C_2H_2+N_2$ ) to the elemental and phase compositions, the structure and physical and mechanical characteristics of the vacuum-arc coatings formed based on tungsten are studied. It is shown that for high-temperature application, nitrides are less preferable in comparison with carbides. In the temperature range of deposition 400-550 °C, the maximum content of nitrogen atoms in the coating does not exceed 1.5 at.% as a result of plasma-chemical reactions with a gas atmosphere composition of 80%  $C_2H_2+20\% N_2$ . For a composition of 40%  $C_2H_2+60\% N_2$ , the maximum N/C ratio (in at.%) increases to 10.5% at a maximum pressure of  $3 \times 10^{-3}$  Torr. The relative content of nitrogen atoms increases with increasing pressure of the mixture. Plasma-chemical reactions during precipitation in a mixture of gases lead to the formation of phases with a nanometer-sized crystallite and a phase composition based on  $\gamma$ -MoC (80%  $C_2H_2+20\% N_2$ ) and  $\gamma$ -MoC and  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N phases (with a smaller content of  $C_2H_2$  (40%  $C_2H_2+60\% N_2$ ) in the gas mixture. It is established that the determining factor for increasing the hardness is the working pressure of the gas mixture during deposition. With the greatest pressure of  $3 \times 10^{-3}$  Torr, when the texture of nanocrystallites of molybdenum carbide ( $\gamma$ -MoC) is formed [100] an ultrahard state with a hardness of 50.5 GPa is achieved.

**Keywords:** Gas mixture, Vacuum-arc evaporation, Elemental composition, Pressure, Phase composition, Structure, Nanocrystallites, Superhardness, Scratch testing.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.A. Vereshchaka, B.Y. Mokritskii, N.N. Sitnikov, G.V. Oganyan, A.Yu. Aksenenko *J. Nano Research* **45**, 110 (2017).
2. S. Wang, C. Li, B. Xiong, X. Tian, S. Yang, *Appl. Surf. Sci.* **257** No 13, 5826 (2011).
3. *Nanostructured coatings*, 648 (Ed.: Cavaleiro A., De Hosson J.T.M.: Springer-Verlag: Berlin: 2006).
4. A.E. Barmin, O.V. Sobol', A.I. Zubkov, L.A. Mal'tseva, *The Physics of metals and metallography* **116** No7, 706 (2015).
5. O.V. Sobol, *J. Nano- Electron. Phys.* **8** No 2, 02024 (2016).
6. V.V. Vasil'ev, A.A. Luchaninov, E.N. Reshetnyak, V.E. Strel'nitskij, *PAST* **108** No 2, 160 (2017).
7. X.Z. Ding, C.T. Bui, X.T. Zeng, *Surf. Coat. Technol.* **203** No 5-7, 680 (2008).
8. L. Tomaszewski, W. Gulbiński, A. Urbanowicz, T. Suszko A. Lewandowski, *Vacuum* **121**, No 12, 223 (2015).
9. A.D. Pogrebnyak, O.V. Sobol', V.M. Beresnev, P.V. Turbin, S.N. Dub, G.V. Kirik, A.E. Dmitrenko, *Tech. Phys. Lett.* **37**, 636 (2009).
10. V.M. Beresnev, O.V. Sobol', A.D. Pogrebnyak, P.V. Turbin, S.V. Litovchenko, *Tech. Phys.* **6**, 871 (2010).
11. A.O. Volkhonskii, A.A. Vereshchaka, I.V. Blinkov, A.S. Vereshchaka, A.D. Batako, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **84** No 5-8, 1647 (2016).
12. P. Pędrak, M. Góral, K. Dychtoń, T. Kubaszek, A. Nowotnik, K. Kubiak, *Mater. Sci. Forum* **844**, 187 (2016).
13. G. Strnad, D. Biro, I. Vida-Simitl, *4th International Conference on Materials and Manufacturing Technologies (MATEHN'06)* **23**, 197 (2007).
14. J.J. Guan, H.Q. Wang, L.Z. Qin, B. Liao, H. Liang, B. Li, *Nucl. Instr. Methods Phys. Research, Section B: Beam Interact. Mater. Atoms* **397**, 86 (2017).
15. B. Lin, L. Wang, Q. Wan, S. Yan, Z. Wang, B. Yang, .Fu, D Low, *Plasma Sci. Technol.* **17** No 3, 221 (2015).
16. Y.-S. Yang, T.-P. Cho, H.-W. Ye, *Surf. Coat. Technol.* **259**, 141 (2014).
17. W. Tillmann, S. Momeni, *PCSS* **90**, 45 (2016).
18. Y. Cai, R.Y. Wang, H.D. Liu, C. Luo, Q. Wan, Y. Liu, H. Chen, Y.M. Chen, Q.S. Mei, B. Yang, *Diamond Relat. Mater.* **69**, 183 (2016).
19. H.-L. Huang, Y.-Y. Chang, J.-X. Liu, M.-T. Tsai, C.-H. Lai, *Thin Solid Films* **596**, 111 (2015).
20. C.-Y. Tong, J.-W. Lee, C.-C. Kuo, S.-H. Huang, Y.-C. Chan, H.-W. Chen, J.-G. Duh, *Surf. Coat. Technol.* **231**, 482 (2013).
21. C.-L. Chang, T.-J. Hsieh, *J. Mater. Process. Technol.* **209** No 15-16, 5521 (2009).
22. C. Olteanu, A. Munteanu, D. Munteanu, B. Borcea, F. Vaz, L. Cunha, *Metalurg. Int.* **14**, 129 (2009).
23. T. Polcar, T. Vitu, L. Cvrcek, A. Vyskocil, A. Cavaleiro, *Tribology Int.* **43** No 7, 1228 (2010).
24. G.V. Samsonov, *Nitride*, 380 (Kiev: Naukova dumka: 1969).
25. I.I. Aksenov, A.A. Andreev, V.A. Belous, V.E. Strel'nitskij, V.M. Ghoroix, *Вакуумная дуга: источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование*, 727 (Kiev: Naukova dumka: 2012).
26. H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 992 (2nd edn.: John Wiley and Sons, Inc.: New York: 1974).