

УДК 539.23]-022.532(047.31)
№ держреєстрації 0116U006816
Інв. №

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет
(СумДУ)
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, тел. (0542) 334108

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи
д-р.фіз.-мат. наук, проф.
_____ А.М. Черноус

ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

Розробка перспективних наноструктурних багат шарових покриттів з покращеними фізико-механічними та трибологічними властивостями

ВИЯВЛЕННЯ ЗАГАЛЬНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ФОРМУВАННЯ,
СТРУКТУРИ, СКЛАДУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ БАГАТОШАРОВИХ
ПОКРИТТІВ
(проміжний)

Начальник НДЧ
канд. фіз.-мат. наук, с.н.с.

Д.І. Курбатов

Керівник НДР
канд. тех. наук, доцент

О.В. Бондар

2017

Рукопис закінчено 20 грудня 2017 р.

Результати даної роботи розглянуті науковою радою СумДУ протокол від 29 листопада 2017 № 2

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР

канд. тех. наук, доцент,
старш. наук. співроб

20.12.2017

О.В. Бондар
(реферат, вступ, висновки)

Відповідальний виконавець

Мол. наук. співроб.

20.12.2017

А.П. Шипиленко
(розділ 1)

Мол. наук. співроб.

20.12.2017

В.М. Рогоз
(підрозділи 2.1 – 2.4)

Інженер

20.12.2017

М.О. Лісовенко
(підрозділ 2.5)

Інженер

20.12.2017

К.О. Біловол
(підрозділ 2.6)

Лаборант

20.12.2017

Д.Ю. Юрченко
(підрозділ 3.1)

Лаборант

20.12.2017

І.М. Шахова
(підрозділ 3.2)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР 49 с., 9 табл., 24 рис., 55 джерел.

АДГЕЗІЙНА МІЦНІСТЬ, БАГАТОШАРОВІ ПОКРИТТЯ, МОДУЛЬ ПРУЖНОСТІ, НАНОСТРУКТУРНІ ПОКРИТТЯ, ТВЕРДІСТЬ.

Основним завданням наукової роботи є розробка методів структурної інженерії багат шарових наноструктурних покриттів на основі нітридів та карбідів перехідних металів із заданими фізико-механічними властивостями.

Об'єкт дослідження: керована технологія отримання багат шарових наноструктурних покриттів з комплексом прогнозованих властивостей на основі нітридів та карбідів перехідних металів, а також фізико-хімічні процеси, що обумовлюють формування та зміни фазового стану, структури, субструктури та функціональних властивостей покриттів. Предмет дослідження: механізми та моделі формування наноструктурних багат шарових покриттів на основі нітридів та карбідів перехідних металів із заданим комплексом фізико-механічних властивостей.

Мета дослідження полягає в розробці технологій отримання перспективних наноструктурних багат шарових покриттів з покращеними трибологічними та фізико-механічними властивостями, а також встановлення основних закономірностей, створення моделей та розвиток фізичних уявлень про процеси, що обумовлюють формування складу, структури, функціональних властивостей багат шарових наноструктурних покриттів. Завданням проекту є дослідження впливу параметрів осадження, товщини та складу бішарів на властивості покриттів, а також розробка технологічних рекомендацій до практичного застосування даних покриттів. Складність полягає в тому, що одержання матеріалів методами вакуумно-дугового випаровування є багатофакторним процесом, до якого слід також віднести вплив умов осадження покриттів та домішкових атомів робочої атмосфери в камері на структуру, напружений стан, елементний та фазовий аналіз зростаючого покриття.

В даній роботі представлені результати дослідження багат шарових покриттів MoN/CrN та TiN/ZrN, методами растрової електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу, просвічуючої електронної мікроскопії та спектрометрії вторинних іонів встановлено. Показано що у багат шарових покриттях систем MoN/CrN та TiN/ZrN утворюється типова стовпчаста структура з переважною орієнтацією кристалітів з текстурами (111), (200) та (311) кубічних γ -Mo₂N та CrN фаз (покриття MoN/CrN) та кубічні TiN та ZrN фази (структури типу NaCl) з переважною орієнтацією кристалітів з віссю [111], перпендикулярною площині росту (покриття TiN/ZrN);

2. Методами мікро- та наноіндентації виявлено, що осаджені покриття мають високу твердість, яка сягає максимальної позначки 42 GPa, що переводить отримані покриття в ранг надтвердих;

3. Термічний відпал багат шарових покриттів TiN/ZrN до температури 700°C у повітрі не впливає на внутрішню структуру покриттів, переважна орієнтація кристалітів залишається в напрямку вісі [111]. В той же час виявлено, що відпал зразків TiN/ZrN при температурі 700°C призводить до суттєвого зменшення твердості до 15 GPa. Завдяки наявності структури [111] у приповерхневих шарах утворюється оксидна плівка, що запобігає подальшому окисленню внутрішніх шарів покриттів. Таким чином можна стверджувати про високу стійкість до окислення осаджених покриттів під дією високих температур. Коефіцієнт тертя відпалених покриттів зменшується: TiN/ZrN(700°C) - 0.435, TiN/ZrN - 1.0

Отримано патент України на корисну модель № 114384

ЗМІСТ

.....	C.
СПИСОК АВТОРІВ.....	2
РЕФЕРАТ.....	3
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СИМВОЛІВ ОДИНИЦЬ СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	6
ВСТУП.....	7
1 ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКА ВИВЧЕННЯ ЗРАЗКІВ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.....	8
2 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПОКРИТТІВ CrN/MoN.....	12
2.1 Отримання багатошарових покриттів CrN/MoN.....	12
2.2 Багатошарові структури CrN/MoN.....	14
2.3 Дослідження елементного складу покриттів CrN/MoN.....	16
2.4 Дослідження морфології та мікроструктури покриттів CrN/MoN.....	19
2.5 Залишкові напруження в покриттях CrN/MoN.....	26
2.6 Механічні та трибологічні властивості багатошарових покриттів MoN/CrN.....	30
3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПОКРИТТІВ TiN/ZrN ПІСЛЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ВІДПАЛУ.....	34
3.1 Структурний аналіз покриттів TiN/ZrN.....	38
3.2 Механічні та трибологічні властивості багатошарових покриттів TiN/ZrN.....	41
ВИСНОВКИ.....	44
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	46

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СИМВОЛІВ ОДИНИЦЬ СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

R_f - радіус кривизни покриття підкладки;

R_s - радіус кривизни підкладки;

$t_{\text{шару}}$ - час осадження шару, (с);

$I_{\text{ос.}}$ – сила струму осадження, (А);

$I_{\text{п.}}$ – сила струму на підкладці, (А);

$U_{b.}$ - напруга на підкладці, (В);

Arc-PVD – Метод вакуумно-дугового нанесення покриттів;

P_N - робочий тиск (азотовмісної) атмосфери під час осадження, (Па);

SIMS – Вторинна іонна мас-спектрометрія;

BSED – методу зворотного електронного розсіювання;

RBS – Резерфордівське обернене розсіювання;

SEM – Растрова електронна мікроскопія;

EDX – Енергодисперсійний аналіз;

TEM – Просвічуюча електронна мікроскопія;

XRD – Дифракція рентгенівських променів;

GIXRD – Дифракційний аналіз в геометрії ковзного падіння
дифракційного пучка;

E – модуль пружності твердого тіла;

H – твердість речовини;

AE – акустична емісія;

Λ – товщина бішару;

2θ – кут Вульфа-Брегга;

μ – коефіцієнт тертя;

h – товщина покриття;

$\langle \varepsilon \rangle$ – мікродеформація;

L – розміру кристалітів;

ВСТУП

Вакуумно-дугові покриття на основі нітридів перехідних металів мають високу твердість і гарну адгезію до підкладки [1]–[4]. При переході нітридних покриттів до наноструктурного стану [5] відзначається істотне поліпшення їх фізико-механічних і трибологічних властивостей, підвищення стійкості до температурних впливів [6]–[9], поліпшення корозійної стійкості [10]–[14] і т.д. Одним із способів реалізації переходу покриттів до наноструктурного стану є осадження багат шарових композиційних матеріалів [15]–[17], в яких чергування шарів з різних складових [14], [18] служить хорошим дифузійним бар'єром [19] і забезпечує підвищення стабільності властивостей при зовнішніх впливах [20]. В цьому випадку надтвердий стан багат шарових наноконкомпозитів передбачає зниження процесів росту зародкових тріщин, генерування і поширення дислокацій, що забезпечують пластичний механізм скидання деформації при зменшенні розмірів нанокристалітів до 10 нм [21], і відсутність характерної для наноструктурних матеріалів аномальної залежності Холла-Петча [22].

В якості однієї з найбільш перспективних багат шарових систем останнім часом розглядаються системи на основі нітридів або карбідів тугоплавких металів, таких як MoN/CrN, TiN/ZrN [22], оскільки такі композиції дозволяють досягти високої твердості і зносостійкості покриття в поєднанні з хорошою стійкістю до окислення і іншим впливам в агресивному середовищі [23].

Дана робота присвячена вивченню впливу товщини бішару і параметрів осадження на фазовий склад, мікроструктуру і твердість покриттів, осаджених при різних від'ємних потенціалах зміщення (U_b), що подавалися на підкладку для забезпечення збільшення енергії осаджуваних частинок.

1 ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКА ВИВЧЕННЯ ЗРАЗКІВ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Аналіз морфології поверхні та дослідження поперечних перерізів покриттів проводили за допомогою растрової електронної мікроскопії (SEM), використовуючи мікроскоп JEOL JSM-7001F, Schottky Емісійний Растровий Електронний Мікроскоп та FEI Quanta 400 FEG Environmental SEM (ESEM). Поперечні перетини зразків були підготовлені шляхом різання покриттів і підкладки з подальшим монтуванням в епоксидну смолу, шліфуванням та поліруванням.

Елементний аналіз було проведено методом рентгенівської спектроскопії (WDS) з використанням спектрометра Oxford Instruments INCA WAVE WDS, у комплекті з растровим електронним мікроскопом JEOL JSM-7001F і програмним модулем INCA Energy +. Сканування WDS виконувалося послідовно лініями $K\alpha_1$ для елементів Cr, N, O та лінією L_{α_1} для Mo, використовуючи високу прискорюючу напругу 10 кВ, тік зонда складав 20 нА. Ця техніка доповнює енергетично-дисперсійну спектроскопію (EDS), або може працювати незалежно. Спектрометри WDS мають значно вищу роздільну здатність у спектрах та посиленій кількісний потенціал.

Розрахунок глибини проникнення електронного проміння в досліджувані покриття проводився за допомогою рівняння (1) [24]:

$$x = \frac{0,1E_0^{1.5}}{\rho} \quad (1)$$

де E_0 - енергія падаючих електронів в KeV; ρ - щільність матеріалу в г/см³.

Аналіз спектрів рентгенівської дифракції (XRD) проводився в геометрії Брегга-Брентано ($\theta/2\theta$) за допомогою багатофункціонального дифрактометра Panalytical X'Pert Pro. Спектри були отримані шляхом опромінення зразків рентгенівським випромінюванням $Cu_{K\alpha}$, що має характерну довжину хвилі $\lambda_{K\alpha_1} =$

1,5405980 Å (переважно) і $\lambda_{K\alpha 2} = 1,5444260$ Å, при цьому співвідношення інтенсивностей складало $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2} = 0,5$. Використовувалася рентгенівська трубка PW3373/00 (Cu LFF DK292308), що працювала при $U_{acc} = 40$ кВ та $I_{emis} = 30$ мА в режимі фокусування лінії з довжиною 12,0 мм та шириною 0,4 мм. Дані були зібрані в діапазоні $2\theta = 10 \div 95^\circ$ з кроком $\Delta = 0,017^\circ$ та швидкістю сканування $2^\circ/\text{хв}$, при цьому використовувався скануючий детектор X'Celerator. Всі сканування проводилися в безперервному режимі.

Використання додаткового ($\theta/2\theta$) сканування та додаткового аналізу XRD в низькоканалному діапазоні (GIXRD та дифракція в площині), а також вимірювання залишкових напружень здійснювалися за допомогою рентгенівського дифрактометра високої роздільної здатності Rigaku SmartLab. Спектри отримували з використанням різної оптики та швидкості сканування, застосовуючи паралельний промінь рентгенівського випромінювання $\text{Cu } K\alpha$ з $\lambda_{K\alpha 1} = 1,540593$ Å та $\lambda_{K\alpha 2} = 1,544414$ Å, породжений обертальним мідним анодом при $U_{ac} = 45$ кВ та $I_{emis} = 200$ мА в режимі фокусування з довжиною 8,0 мм та шириною 0,4 мм. Слід зазначити, що на відміну від звичайного сканування $\theta/2\theta$, де вектор розсіювання перпендикулярний до поверхні, в рентгенівському аналізі, такому як XRD, вектор розсіювання спрямований паралельно до поверхні плівки та дифракційні піки спостерігаються з плоских поверхонь, нормальних до поверхні зразків. У асиметричному GIXRD вектор розсіювання нахилений до поверхні плівки під певним кутом і безперервно змінює своє положення разом із зміною значення 2θ . Тому, залежно від положення детектора, різні площини, нормовані до поточного вектора розсіювання в кожній точці часу, сприятимуть отриманню загальної дифракційної структури зразка.

Оцінка розмірів кристалітів проводилась за допомогою рівняння Шеррера (2) [25]

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

де d – середній розмір упорядкованих (кристалічних) доменів, який може бути меншим або рівним розміру зерна в \AA ; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, у \AA ; β – лінія, що розширюється на половину максимальної інтенсивності (FWHM) в радіанах; θ – кут Брегга в радіанах; $K \approx 0,89$ – безрозмірний коефіцієнт форми залежно від індексів Міллера (hkl).

Аналіз EBSD виконувався за допомогою модуля EDAX EBSD для прямого детектування розсіювання та камери DigiView III з високою роздільною здатністю, прикріпленої до приладу FEI Quanta 400 FEG ESEM. Для визначення зерен використовувався кут допуску зерна 5° . Зерна на краях сканування не були включені до остаточних результатів.

Розрахунок залишкових напружень здійснювався методом $\sin^2\psi$ з використанням асиметричних сканів XRD 2θ для різних фіксованих кутів ω , виходячи з нульових значень кутів ϕ і χ [26]–[28]. Кут ψ був знайдений шляхом віднімання ω від θ . Схема експерименту представлена на рис. 1.

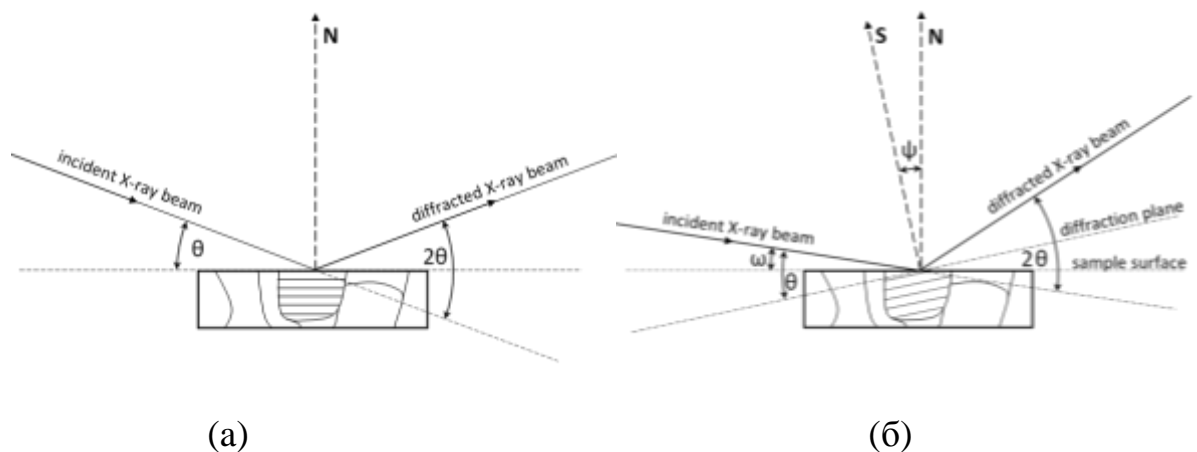


Рисунок 1 – Рентгеноструктурний аналіз: (а) звичайне симетричне сканування $\theta/2\theta$, (б) асиметричне сканування 2θ з фіксованим положенням рентгенівського джерела

Для оцінки впливу міжфазних границь на фізико-механічні властивості багат шарових покриттів TiN/ZrN проводилися першопринципні дослідження структур TiN(111), ZrN(111) and TiN(111)/ZrN(111). Було розглянуто первинну

гексагональну структуру з 96 атомів типу B1 (space group Fm-3m, No. 225) для розрахунку повної енергії та розтягуючих деформацій в цих структурах. Всі суперкомірки склалися з 12 шарів перпендикулярних до напрямку (111) в решітці B1. У випадку багат шарової системи TiN(111)/ZrN(111) суперкомірка представлена з 6 шарів TiN(111) та 6 шарів ZrN(111). Причиною такого вибору суперкомірки є переважна кристалічна орієнтація (111) нанесених шарів TiN/ZrN. Першопринципні розрахунки проводилися за допомогою програмного забезпечення Quantum-ESPRESSO [41]. Для опису електронно-іонної взаємодії використовували так званий ультратрам'який псевдопотенціал Вендербільта. Напів'ядерні стани розглядалися як валентні стани. Для опису енергії кореляції-обміну використовували узагальнене градієнтне приближення [34] з відповідним критерієм апроксимації. Для прискорення процесу наближення до повної енергії, кожне власне значення було згорнуте по Гаусу з шириною 0,02 Ry (0,272 eV). Енергія відсічення для пласкої хвилі була встановлена рівною 30 Ry (408 eV). Інтеграція в зону Бріллюена відбувалася по спеціальним k-точкам визначених за спеціальною схемою Monkhorst-Pack з використанням сітки (221). Всі початкові структури були оптимізовані шляхом одночасного послаблення базисних векторів супергратки та атомних позицій в середині супергратки з використанням алгоритму Бройдена-Флетчера-Голдфарба-Шанно [35]. Релаксація атомних координат та супергратки вважалася повною коли атомні сили були менший 1.0 mRy/Bohr (25.7 meV/Å), тиск менший 0,05 ГПа, а повна енергія в процесі ітерації структурної оптимізації змінювалася менший ніж на 0.1 mRy (1.36 meV). Для розрахунків великих суперграток було вибрано скорочення енергії та сітки k-точок, щоб скоротити час розрахунків без збитку для точності розрахунків. [36]. Такі розрахункові умови виявилися цілком обґрунтованими. [37]. Зокрема, розраховані параметри решітки для TiN і ZrN склали 4,238 Å та 4,579 Å відповідно. Дані значення дуже близькі до експериментальних даних решітки 4,240 Å [PDF 065-0715] та 4,575 Å [PDF 065-0972] відповідно.

Відношення розтягуючого напруження та деформації розраховувалися за наступною послідовністю: 1) видовження супергратки вздовж вісі в напрямку

(001) в гексагональних супергратках або в напрямку (111) в решітці типу B1, 2) фіксація вектора базису та 3) одночасне послаблення векторів комірки а- та b- базисів та положення атомів в середині супергратки [37, 38]

2 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПОКРИТТІВ CrN/MoN

2.1 Отримання багат шарових покриттів CrN/MoN

Багат шарові покриття CrN/MoN були осаджені методом катодно-дугового осадження (Arc-PVD) на сталеві підкладки з використанням вакуумно-дугового блоку «Булат-6М», призначеного для нанесення захисних і декоративних покриттів (рис. 2). Плівки наносились на поліровані підкладки з нержавіючої сталі 12X18H9T з розмірами 20×20 мм і товщиною 2 мм. Перед процесом осадження поверхню підкладки очищали та активували іонним бомбардуванням, застосовуючи негативний потенціал -1,3 кВ до підкладок протягом 15 хвилин.

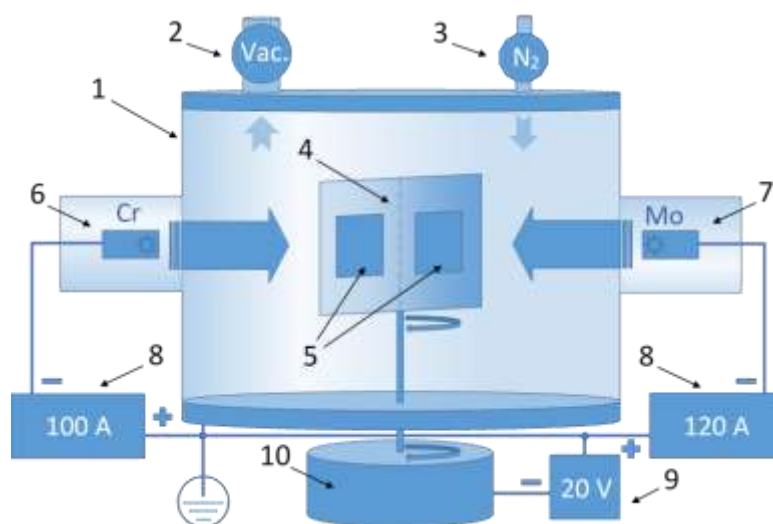


Рисунок 2 – Вакуумно-дугова система осадження для багат шарових плівок.

- 1 – вакуумна камера, 2 – система вакуумного насоса, 3 – подача азоту,
4 – тримач підкладки, 5 – підкладки, 6 – хромовий випарник, 7 – молибденовий
випарник, 8 – електроживлення дуги, 9 – електроживлення підкладки,
10 – автоматичне система обертання тримача підкладок

Процес очищення виконувався при безперервному обертанні тримача підкладок, при цьому струм дуги дорівнював I_{arc} 120 А і 100 А для Cr (чистота катоду 99%) і Mo (чистота катоду 99,99%) відповідно. Спочатку на підкладки наносився тонкий прошарок із чистих металів протягом 1 хвилини, а основний процес осадження багат шарових плівок CrN/MoN проводили в атмосфері азоту тривалістю до 1 години. Автоматична система управління поворотом тримача підкладок забезпечує статичне положення підкладок, коли вони орієнтовані до відповідних мішеней і безпосередньо відбувається процес осадження матеріалу катоду, після чого тримач підкладок повертається (катоди в цей час перебувають у вимкненому стані) і після фіксації позиції тримача знов починається процес вакуумно-дугового осадження покриттів.

Таблиця 1 – Умови осадження покриттів CrN/MoN

Номер зразка	I_{arc} , А		U_b , В	p , Па	Глибина час/шар, s	Кількість шарів
	MoN	CrN				
1	120	100	-20	0,4	300	12
2					150	25
3					80	45
4					40	88
5					20	180
6					10	354

Час осадження кожного шару варіювався від 300 до 10 секунд від зразка 1 до зразка 6, в той час як інші умови осадження підтримувалися незмінними (Таблиця 1). Покриття мають в своєму складі від 12 до 354 шарів в залежності від умов осадження, а товщина одиночного шару варіюється від десятків нанометрів до 1,1 мкм, при цьому загальна товщина плівок становить від 7,8 до 14,7 мкм.

2.2 Багатошарові структури CrN/MoN

Дослідження багатошарових покриттів CrN/MoN проводилося методом растрової електронної мікроскопії з полірованих поперечних перерізів зразків. На рисунку 3 представлені зображення зразків 1 та 3 (Рис. 3 (а) та (б) відповідно) які були зняті в режимі вторинних електронів (SEI) при збільшенні $\times 5000$ та $\times 15000$ відповідно. Зображення зразка 6 (рис.3 (в)) було отримано за допомогою методу зворотного електронного розсіювання з детектором (BSED) в режимі Z (атомний номер), при збільшенні $\times 400000$. Підсумкові товщини бішарів та загальні товщини покриттів представлені в таблиці 2.

Оскільки важкі атоми з вищим атомним числом Z дають більш яскраві відтінки сірого на чорно-білих зображеннях SEM, шари MoN з більшим середнім Z призведуть до появи більш світлих шарів. З іншого боку, шари CrN мають нижчий середній атомний номер, що відповідає більш темним шарах. Поперечні зображення SEM підтверджують періодичне розташування шарів MoN/CrN, їх гарну планарність та наявність чітких інтерфейсів між сусідніми шарами, що підтверджує високу якість плівок, нанесених за допомогою метода Arc PVD. Зазначимо також, що дефекти, обумовлені шорсткістю поверхні підкладки або краплями у плівках, легко поглинаються та згладжуються багатошаровою структурою.

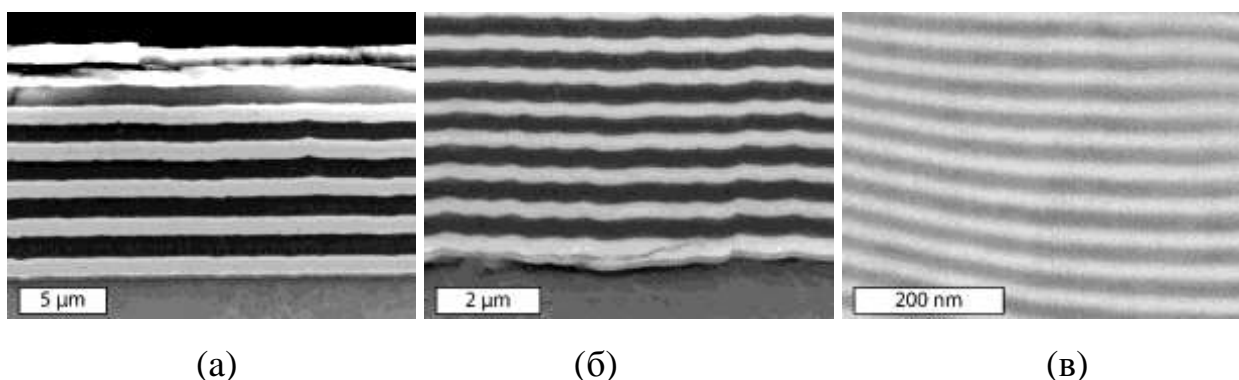
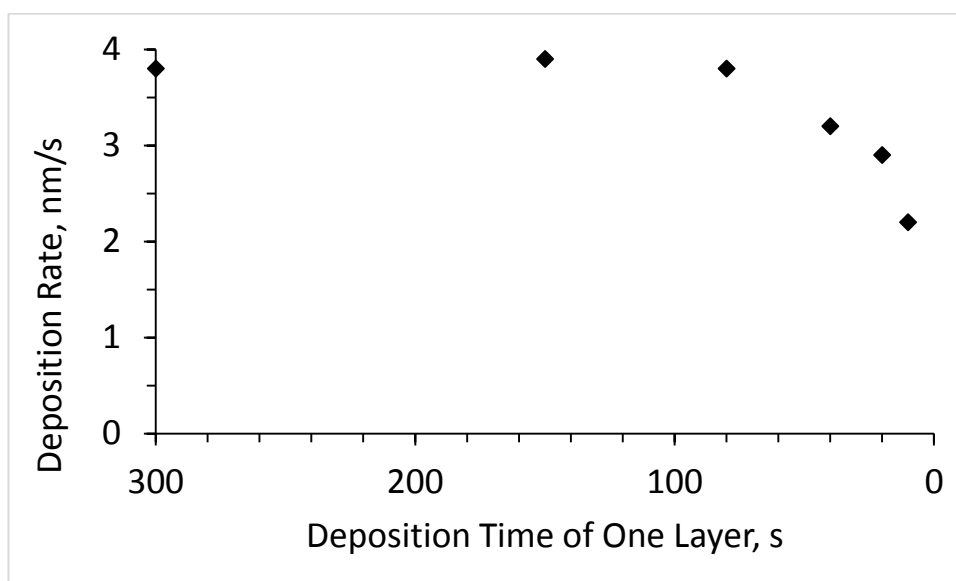


Рисунок 3 – SEM-зображення відшліфованих поперечних перерізів зразків 1 (а), 3 (б) та 6 (в) багатошарових покриттів CrN/MoN

Таблиця 2 – Загальні товщини покриттів і товщини бішарів, отримані за допомогою растрової електронної мікроскопії

Зразок	Час осадження одного шару, с	Товщина бішару Λ , мкм	Загальна товщина, мкм	Швидкість осадження, нм/с
1	300	2,26	13,5	3,8
2	150	1,18	14,7	3,9
3	80	0,60	13,6	3,8
4	40	0,25	11,1	3,2
5	20	0,12	10,8	2,9
6	10	0,044	7,8	2,2

Швидкості осадження, розраховувалися шляхом ділення величини товщини бішару на відповідний час осадження (таблиця 2), представлені на рисунку 4.



Рисунк 4 – Залежність швидкості осадження покриттів від часу осадження шарів

Видно, що для покриттів з меншим часом нанесення шару, реальна товщина бішару є нижчою, ніж передбачалося згідно з часом осадження. Це можна пояснити специфічними особливостями системи осадження з

автоматичним регулятором обертання підкладки та джерелами живлення випарників. Чим менший час осадження, що приходить на один шар, тим частіше тримач підкладки обертається, а випарники відключаються контролером. Тим часом азот постійно постачається в камеру, надлишок реактивного газу викликає збільшення тиску і забруднення катодів, що призводить до зменшення швидкості випаровування. У свою чергу, це також впливає на збільшення тиску реактивного газу на початку процесу нанесення нового шару.

2.3 Дослідження елементного складу покриттів CrN/MoN

Аналіз елементного складу (таблиця 3) проводився методом WDS. Процес збору та аналізу даних для елементарного складу та структур розглянутих плівок описаний нижче.

Таблиця 3 – Концентрації елементів у багат шарових покриттях CrN/MoN, отримані за допомогою WDS аналізу

Зразок	Елементи (WDS) з поверхні			
	Cr, at. %	Mo, at. %	N, at. %	O, at. %
1	48,1	0,1	50,1	1,8
2	1,1	53,0	41,0	5,0
3	1,8	50,3	43,1	4,8
4	10,2	41,6	43,5	4,7
5	25,5	16,0	56,7	1,8
6	27,6	25,1	44,8	2,5

Лінія кисню $K_{\alpha 1}$, яку використовували для аналізу ($E_{K_{\alpha 1}}(O) = 0,525$ кеВ), розташована дуже близько до лінії $L_{\alpha 1}$ хрому ($E_{L_{\alpha 1}}(Cr) = 0,572$ кеВ). Через це значення вмісту кисню у складі плівок можуть бути не зовсім коректними. Щоб

уникнути цього, визначення піку кисню здійснювалось на стороні, протилежної лінії хрому $L_{\alpha 1}$.

Зразок 1 демонструє наявність лише Cr і N, що вказує на те, що тільки перший поверхневий шар CrN потрапив під вплив аналізуючого електронного променя. Це означає, що товщина шарів у зразку 1 набагато більша, ніж глибина проникнення електронного пучка. Виходячи з рівняння (1), можна оцінити, наскільки глибоко в плівку проникає електронний промінь. Електронний промінь, використаний у даному експерименті, може досягати глибини до 0,34 або 0,54 мкм для плівок MoN та CrN відповідно. Для покриттів з досить тонкими шарами використовується середнє значення глибин проникнення, схематичні зображення яких наведені на рис. 5.

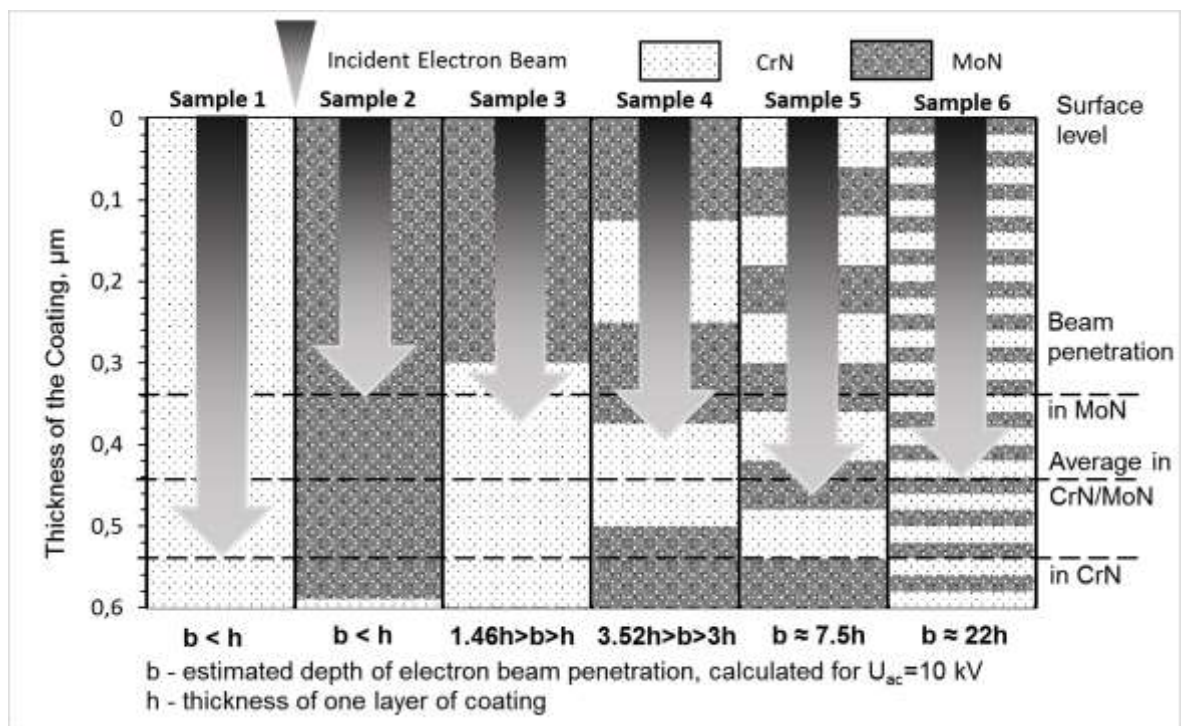


Рисунок 5 – Оцінка глибини проникнення електронного пучка (потенціал $U_{ac} = 10 \text{ кВ}$) у багат шарові покриття CrN/MoN з різною товщиною бішарів

Як вже було вказано вище, було виявлено, що у зразка 1 з товщиною бішару $\Lambda = 2,26 \text{ мкм}$ було оцінено лише поверхневий шар CrN. Елементний склад

показав майже по 50% хрому і азоту, тобто відношення цих елементів складало $\text{Cr/N} = 1$, що свідчить про отримання стехіометричного шару CrN . Елементний склад MoN у досліджуваних покриттях оцінювали на верхньому шарі зразка 2: співвідношення Mo/N дорівнювало 1,33.

Також, при застосуванні тих же елементних співвідношень, що і для MoN у зразку 2 та CrN у зразку 1, було визначено, що інтегральний елементний склад зразка 6 має наступний вигляд: $\text{Cr} - 24,3$ ат.%, $\text{Mo} - 26,8$ ат.%, $\text{N} - 45,5$ ат.% та $\text{O} - 3,4$ ат.%, що відповідає співвідношенню $\text{Mo/Cr} = 1,1$. У порівнянні з результатами, наведеними в таблиці 3 для зразка 6 (з найменшою товщиною шарів, коли електронний промінь проникав на глибину приблизно 22 шарів), елементний склад виявився подібним до решти зразків, але з було зафіксовано незначне зменшення вмісту Mo та збільшення вмісту Cr (співвідношення $\text{Mo/Cr} = 0,9$). Через незбалансованість об'ємів взаємодії шарів CrN та MoN - у зразках 3, 4 та 5 (див. Рис. 5), результати проведеного елементного аналізу (WDS) для згаданих плівок не можна вважати повністю надійними. З профілів розподілу елементів видно, що шари нітриду хрому мають більш високу концентрацію азоту, ніж шари нітриду молібдену, про що свідчить збільшення інтенсивності піків азоту, які збігаються з положеннями піків хрому. Причому ці результати добре корелюють з результатами рентгено-фазового аналізу.

SIMS дослідження демонструють чітку модуляцію в складі багат шарових покриттів. На рисунку 6 помітно збільшення і зменшення вмісту азоту в потоці газу, що вказує на часткову конверсію металевого сигналу Cr в з'єднання CrN , викликану потоком азоту, утворюючи, таким чином, багат шарові покриття [29][30].

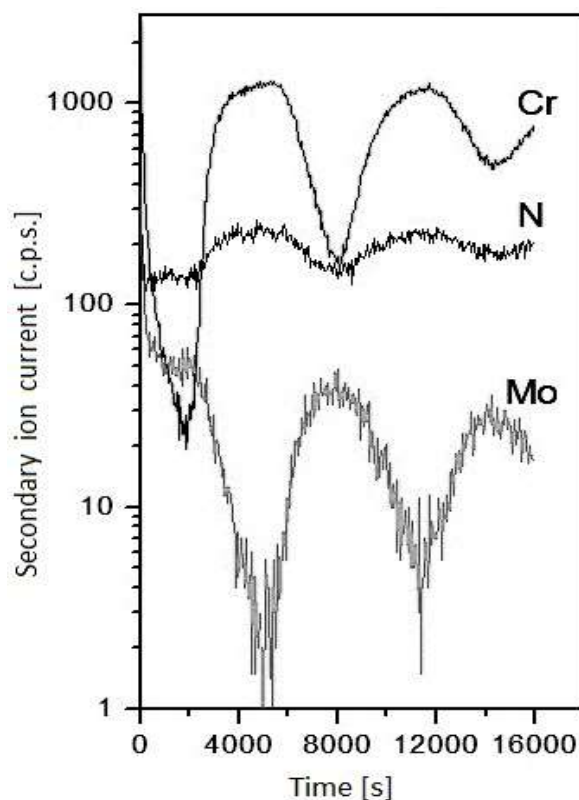


Рисунок 6 – Результати досліджень SIMS для покриття MoN / CrN (серія 3 № 5): перші чотири шари у збільшеному масштабі.

2.4 Дослідження морфології та мікроструктури покриттів CrN/MoN

Результати досліджень морфології поверхні покриттів CrN/MoN з різними товщинами бішарів представлені на рисунку 7. Морфологія поверхні зразку 1 (рис. 7 (а)) є характерною для нітридів хрому, характеризується високим ступенем структурування і шорсткістю поверхні. Поверхня зразка 3 (рис. 7(б)) являє собою шар MoN, який є більш гладким у порівнянні з шаром нітриду хрому. Зразок 6 з тонкими шарами демонструє комбіновану морфологію плівок CrN та MoN, нанесених методом Arc PVD (рис. 7 (в)).

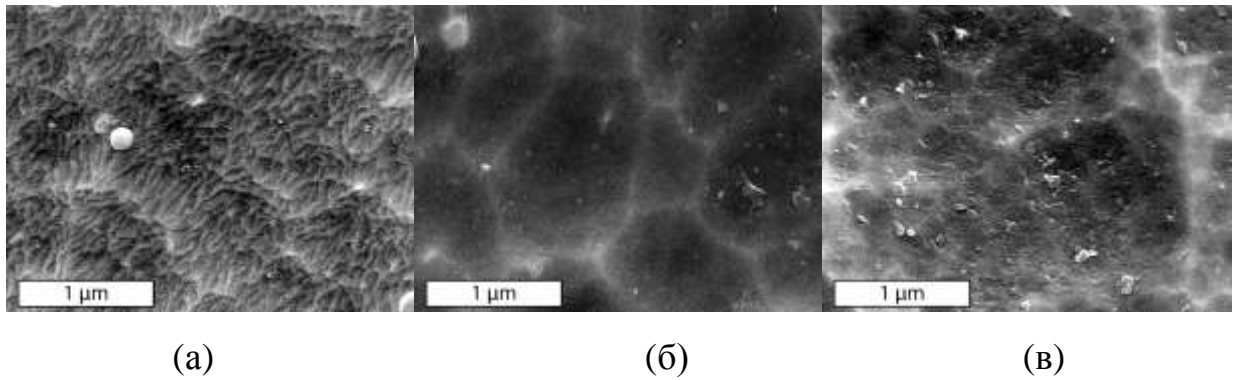


Рисунок 7 – SEM-зображення поверхні багатшарових покриттів CrN/MoN для зразків 1 (а), 3 (б) та 6 (в).

На рисунку 8 наведено узагальнені спектри рентгеноструктурного аналізу (XRD), знятих для всіх зразків в геометрії $\theta/2\theta$. Отримано чотири основних піка в діапазоні від 35 до 82°.

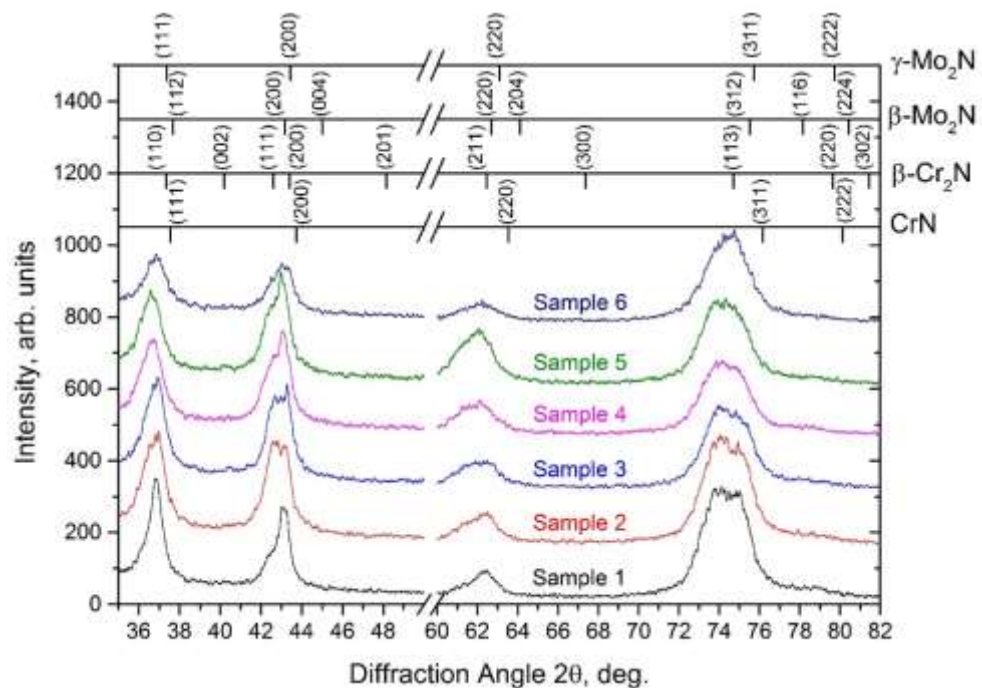


Рисунок 8 – XRD-спектри для багатшарових покриттів CrN/MoN в діапазоні 2θ від 35 до 82 градусів з вказаними можливими фазами та орієнтаціями площин. Діапазон 50-60 градусів було скорочено через відсутність дифракційних піків

Позиції рентгенівських піків відповідають еталонним порошкам, включаючи в собі кубічні фази γ - Mo_2N і CrN , тетрагональні β - Mo_2N і гексагональні β - Cr_2N . Деякі з спектрів характеризуються подібною структурою кристалів і (або) близькими положеннями піків, що призводить до перекривання та розширення отриманих експериментальних піків, ускладнюючи ідентифікацію отриманих піків. Всі XRD-спектри показують, що покриття CrN/MoN є полікристалічними.

Для відокремлення різних фаз було додатково проведено дифракційний аналіз (GIXRD) в геометрії ковзного падіння дифракційного пучка на товстих зразках – зразок 1 (поверхневий шар – CrN) та зразок 2 (поверхневий шар – MoN). Використання даного методу досліджень дозволяє отримати сигнали лише від поверхневого шару покриття. На рисунку 9 (а) представлено порівняння спектрів GIXRD в геометрії ковзного падіння та звичайному режимі $\theta/2\theta$ для зразка 1. Відмічені добре помітні піки походять від кубічної фази CrN . Порівнюючи спектри в геометрії ковзного падіння та у звичайному режимі XRD $\theta/2\theta$, можна зробити висновок, що зміна положення піка Брегга, який відповідає поверхневому шару CrN свідчить про те, що цей шар знаходиться під впливом стискуючих напружень. На рисунку 9 (б) показано порівняння дифракції в площині ($\omega = 0,6^\circ$) для зразків 1 (верхній шар CrN) та 2 (верхній шар MoN). Вони чітко демонструють схожі положення піків, що пояснює перекриття XRD ліній на рисунку 8 і підтверджує наявність кубічної (типу NaCl) високотемпературної фази γ - Mo_2N і CrN . Дифракційні піки, властиві β - Mo_2N або β - Cr_2N , не були виявлені.

Узагальнюючи всі отримані результати досліджень дифракційних спектрів, можна стверджувати, що досліджувані багатошарові покриття складаються з двох основних фаз: γ - Mo_2N та кубічної CrN (структурного типу NaCl). Дифракційні картини показують переважну орієнтацію кристалітів з напрямком росту $[111]$, $[100]$ та $[311]$ і незначну кількість кристалітів з напрямком росту $[220]$. Зі зменшенням періоду бішарів дифракційні піки розширюються, що може бути пов'язане зі зменшенням розміру кристалітів в представлених полікристалічних зразках. Результати розрахунків середніх розмірів зерен, розміри кристалітів та їх

орієнтації, представлені в таблиці 4. Зазначимо, що середній розмір кристалітів розраховувався за допомогою рівняння Шеррера (2). Щоб отримати інформацію про окремі піки та знайти повну ширину на половині висоти піку (FWHM), була виконана деконволюція рентгенівських піків за допомогою програми ідентифікації фази Crystal Impact "Match!". Інші фактори, які можуть впливати на ширини дифракційного піку, окрім безпосередньо розміру кристалітів, такі як інструментальні ефекти, мікронапруження, неоднорідність твердого розчину тощо, не враховувались. Зі зменшенням товщини шару в досліджених багат шарових покриттях CrN/MoN зменшується і розмір кристалітів.

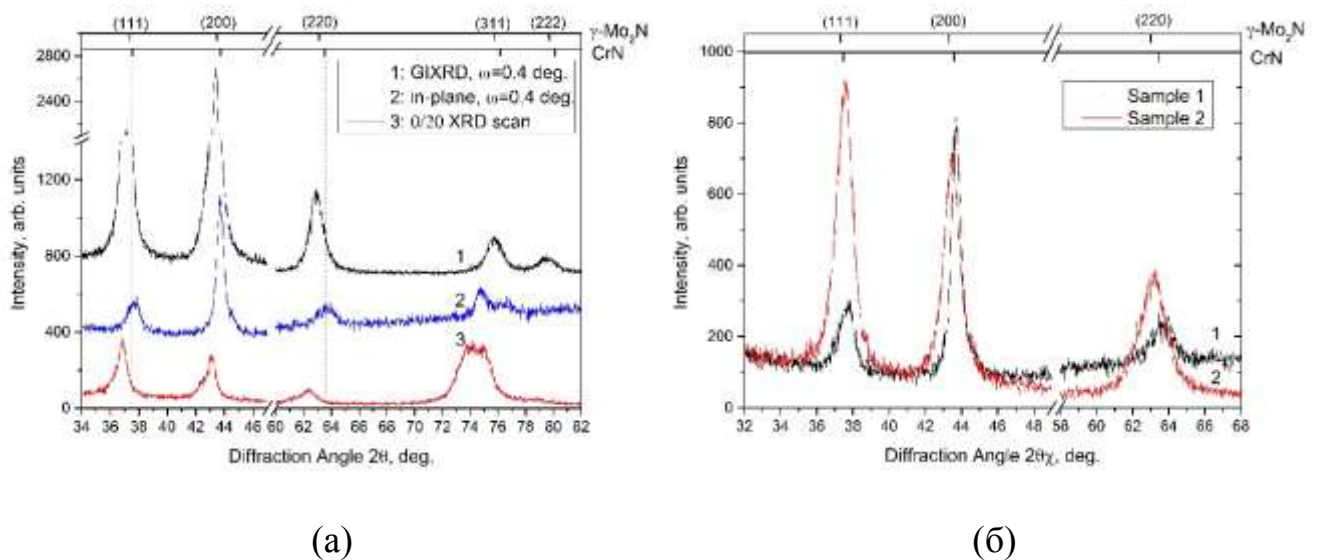


Рисунок 9 – Експериментальні дифракційні спектри: (а) - зразок 1, отриманий в асиметричному режимі падіння рентгенівського пучка (1), в площині (2) та симетричному режимі $\theta/2\theta$ (3); (б) – зразки 1 і 2, в площині, $\omega = 0,6^\circ$. Видалені частини діапазону дифракційних кутів не містять дифракційних піків

Таблиця 4 – Розрахунки кристалітів та розміру зерен для багат шарових покриттів CrN/MoN

Номер зразка	Розміри кристалітів для вибраної фази та орієнтація площин, нм								Середній розмір зерна EBSD, мкм
	CrN				γ -Mo ₂ N				
	(111)	(200)	(311)	(220)	(111)	(200)	(311)	(220)	
1	17,2	14,3	8,9	-	6,4	11,5	8,1	-	0,16
2	14,0	13,9	8,7	-	5,6	10,4	8,0	-	0,15
3	14,5	13,5	8,4	-	5,6	9,9	8,0	-	0,14
4	14,2	12,1	8,2	-	7,4	9,3	7,4	-	0,11
5	13,7	9,9	7,7	-	9,4	9,0	7,2	-	-
6	9,3	8,3	7,6	-	5,8	8,0	7,0	-	-
1 (в площині)	7,7	14,7	9,7	5,5	-	-	-	-	-
2 (в площині)	-	-	-	-	10,4	9,0	6,5	6,3	-

Додаткова інформація про орієнтації кристалів, розмір зерен та їх залежність від товщини шару отримана за допомогою EBSD-аналізу, результати якого приведені на рисунку 10. На рисунку 10 (а) наведено приклад унікальної картки розподілу зерен для частини CrN-шару для зразка 1. Кольори, використані на рис. 10 (а) не відповідають кристалічним орієнтаціям, окремі зерна просто позначені кольором для того, щоб відрізнити їх від сусідніх зерен. Реконструйовані зерна у формі еліпса демонструють стовпчасту структуру зростання плівок.

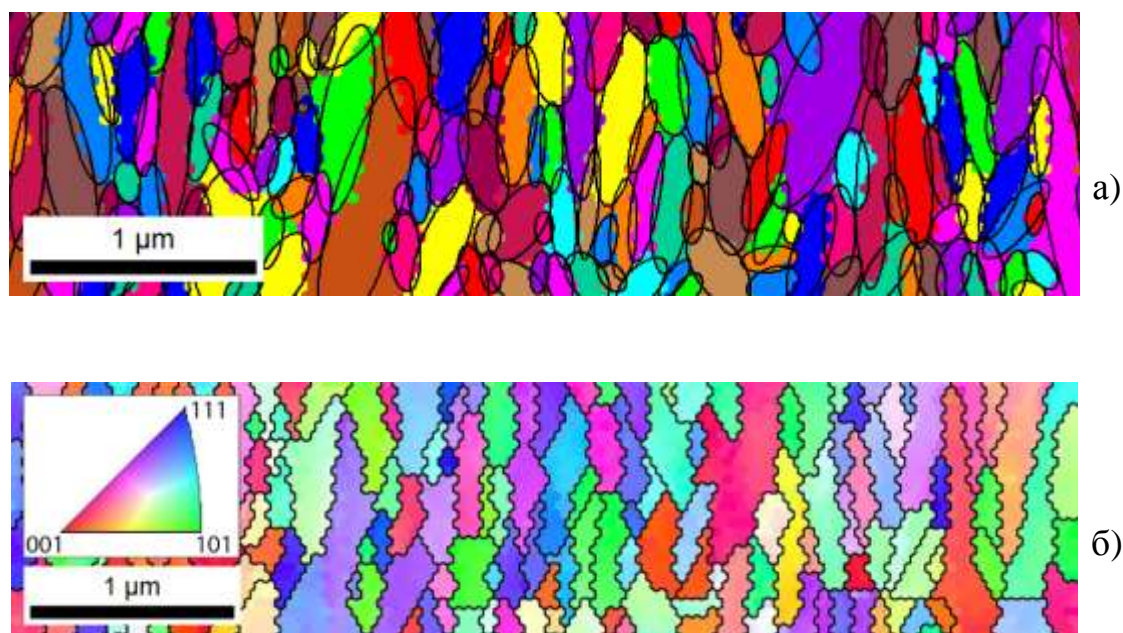


Рисунок 10 – EBSD зображення для шару CrN (серія 1, №1): (а) – кольорова карта зерен еліпсоїдної форми; (б) – обернене відображення полюсних фігур [311]

Для доповнення інформації про структуру плівок, була побудована карта в обернених кольорах, на якій окремий колір відповідає напрямку росту кристала. Рисунок 10 (б) побудований для тієї ж частини покриття, що і рисунок 10 (а), і з нього видно, що зерна мають частково неправильну просторову орієнтацію. Сусідні зерна можуть мати як подібні орієнтації кристалів, так і відмінні.

Аналіз EBSD показує стовпчате зростання осаджених багат шарових покриттів CrN/MoN, а також переважне формування текстури. На рисунку 11 представлено один з польових зображень для зразка 1 з найбільш яскраво вираженою текстурою з орієнтацією (311). Ці результати добре узгоджуються з результатами досліджень спектрів XRD, де висока інтенсивність текстури (311) була виявлена для зразка 1 (рис. 8 та 9).

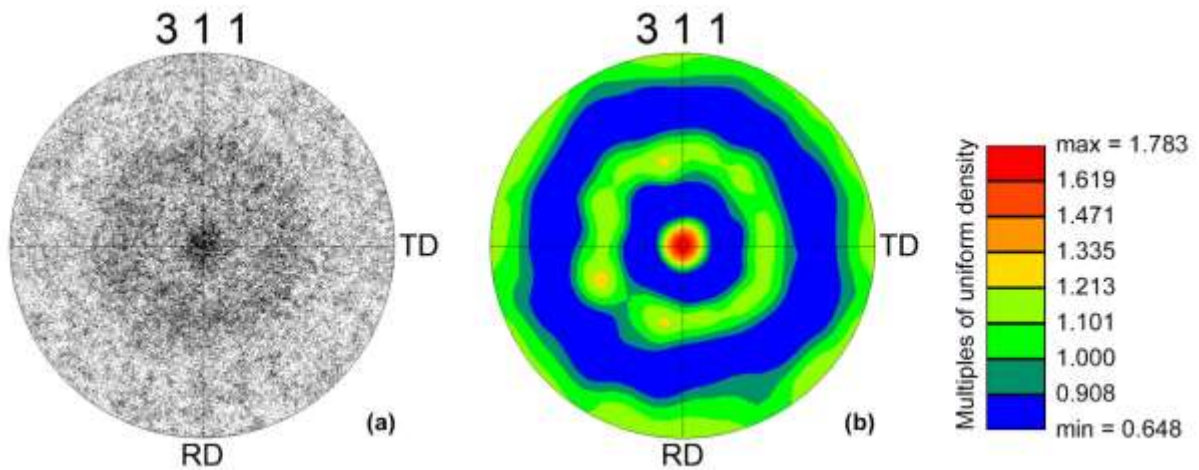


Рисунок 11 – Обернене польове зображення та розрахунки текстури для зразка 1.

Використаний нами для досліджень метод EBSD також дозволяє оцінити розмір зерен в покриттях та побудувати графіки їх розподілу. З рисунка 12 видно, що покриття з меншою товщиною шарів мають менший розмір зерна. Видно, що зразок 4 (з найтоншими шарами з усіх чотирьох проаналізованих) має найменшу кількість самих великих зерен, і найбільшу кількість самих малих зерен.

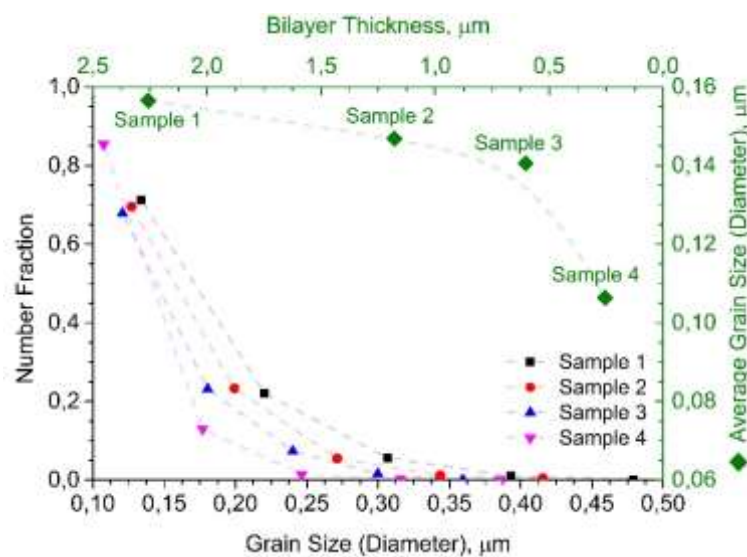


Рисунок 12 – Розподіл розмірів зерен та середні значення розмірів зерен у багатшарових покриттях CrN/MoN з різною товщиною бішарів.

Обернена картина спостерігається для зразка 1 з найтовстішими шарами. Зразки 2 і 3 демонструють градієнтний перехід між двома описаними станами. Детальна інформація про розмір зерен досліджених зразків представлена в останньому стовпчику таблиці 4. Слід також зазначити, що вісь ординат на рисунку 12 подана у відносних одиницях, а не в абсолютних, з метою уникнення відхилень через можливі невеликі відмінності у розмірах або діапазоні досліджуваної зони поперечних перерізів зразків.

2.5 Залишкові напруження в покриттях CrN/MoN

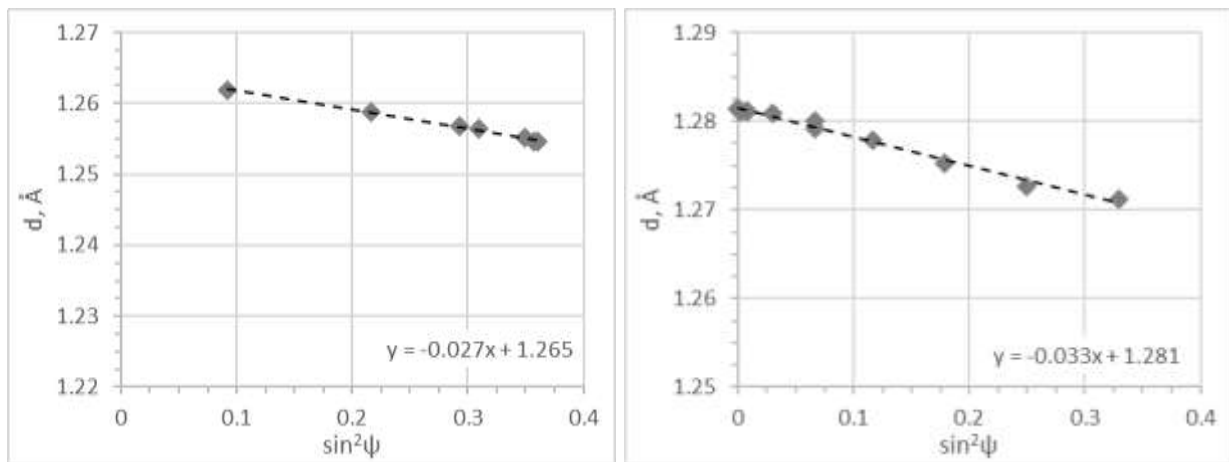
Залишкові напруження визначались на зразках 1 та 2 надавши доступ до напруженого стану верхніх шарів MoN та CrN відповідно. Для кожного зразка було записано кілька відображень hkl з використанням асиметричного сканування XRD 2θ , значення стресу було визначено за допомогою метода $\sin^2\psi$. Як видно з рисунка 13 обидва шари знаходяться під стискаючою напругою, що проявляється у від'ємних нахилах графіків $\sin^2\psi$. Детально результати оцінки приведені в таблиці 5.

Для обох фаз CrN и γ -Mo₂N параметри решітки в площині a_{\parallel} (відповідно поза площиною a_{\perp}) нижче (відповідно більше), від еталонних значень з літератури, що узгоджується з існуванням двовісного стискаючого напруження. Наприклад параметр a_0 був розрахований по формулі (3) [26]

$$a_0 = a_{\perp} \left(\frac{1-\nu}{1+\nu} \right) + a_{\parallel} \left(\frac{2\nu}{1+\nu} \right), \quad (3)$$

де ν - коефіцієнт Пуассона, взятий 0,29 як для CrN, так і для MoN [31]–[33]. Було виявлено більшу стискуючу напруженість для шару MoN по відношенню CrN (див. табл. 5), що може бути пов'язано з більшим включенням атомів азоту в кристалічну решітку та корелює з результатами аналізу елементного складу. З тієї

причини спостерігається збільшення параметрів решітки без напружень a_0 по відношенню з літературними a_{ref} даними.



(a)

(б)

Рисунок 13 – Залежність $\text{Sin}^2\psi$ для 311 відображення для CrN (а) та γ -Mo₂N (б) бішарів.

Таблиця 5 – Результати розрахунку залишкових напружень для багат шарових тонких покриттів CrN/MoN.

Фази	Залишкове напруження σ , ГПа							Параметри решітки, Å				ϵ , %
	Орієнтація площин						Середні значення	a_{\perp}	a_{\parallel}	a_0	a_{ref} [34]	
	111	200	220	311	222	400						
CrN	7,1	4,6	5,7	5,0	6,3	3,1	5,3	4,196	4,134	4,168	4,149	1,5
γ -Mo ₂ N	8,8	4,6	8,2	5,8	-	-	6,9	4,248	4,153	4,205	4,163	2,3

Напруженість та деформація розраховані для шару MoN мають відносно більші значення в порівнянні CrN, крім того, розрахований параметр решітки a_0 значно вище, від еталонного γ -Mo₂N, що також можна пояснити наявністю кубічної, нестехіометричної метастабільної фази MoN_x. Ця метастабільна кубічна фаза MoN_x має більш стабільну решітку ніж Mo₂N в результаті заповнення незайнятих ділянок азоту [35].

Як було відмічено в роботах Linker та ін. [36] та Perry та ін. [37], збільшення параметра решітки (0,419-0,427 нм) відбувається з збільшенням вмісту азоту (MoN_x , $0,9 < x < 1,3$). Атоми азоту в надлишку можуть займати 50% вакантних октаедричних ділянок фази $\gamma \text{Mo}_2\text{N}$, і додатково вони можуть також займати проміжні ділянки, що приводить до розширення решітки [38]. Цей висновок також підтверджується вмістом N (і вмістом кисню), що може разом виправдовувати наявність цієї фази [39].

Результати виміру механічних властивостей покриттів, отриманих при найменшому потенціалі -20 В (серія 1) представлені на рис. 14. Для цієї серії було виявлено, що зменшення товщини бішарів збільшує значення твердості та модуля Юнга. Слід зауважити, що значення вимірної твердості вище 40 ГПа спостерігаються в деяких моделях (№ 4-6) до 42,3 ГПа, такі покриття вже переходять у категорію надтвердих.

Можлива причина підвищення твердості покриттів пов'язана з переважним зростанням кристалів в напрямку (111), що поліпшує механічні властивості системи, забезпечуючи високу щільність границь розділу наномасштабних багат шарових структур. Внаслідок цього це перешкоджає руху дислокацій та їх переміщенню по границях розділу, завдяки різниці модуля пружного зміщення матеріалів окремих шарів [30,31]. Границі розділу функціонують за механізмом Холла-Петча [2], в якому дислокації, що виникають на границі розділу, відображають розповсюдження тріщин, у такий спосіб укріплюють покриття. Попередні роботи підтверджують поліпшення механічних властивостей з зменшенням товщини бішара [30, 35-37].

Для додаткового опису захисних властивостей покриттів вводиться співвідношення твердості та модуля пружності, а саме параметри H/E і H^3/E^2 [46-47]. На рис. 14 b) площа умовно розділена на дві зони по лінії $H/E = 0,1$.

В результаті, три зразка виявилися в області $H/E > 0,1$ (зона пластичності), що характеризує їх як покриття з підвищеною зносостійкістю. Співвідношення H^3/E^2 є ще одним важливим параметром характеристик механічних властивостей, який дозволяє визначити і розділити покриття відповідно до протидії пластичної

деформації. Поведінка співвідношення H^3/E^2 по товщині бішарів описано на рис. 14b) (права вісь Y). З представлених графіків очевидний ріст розглянутих механічних параметрів, таких як твердість, модуль пружності та співвідношення H/E , H^3/E^2 з зменшенням товщини бішарів розглянутих багат шарових покриттів CrN/MoN. Така тенденція може бути пов'язана з відповідним зменшенням розмірів зерен, що призводить до збільшення обсягу міжфазних границь та посилення ефекту Холла-Петча, що перешкоджає переміщенню дислокацій. При цьому більш сильного підвищення твердості не відбувається через виникнення когерентної напруги, описаної в [40].

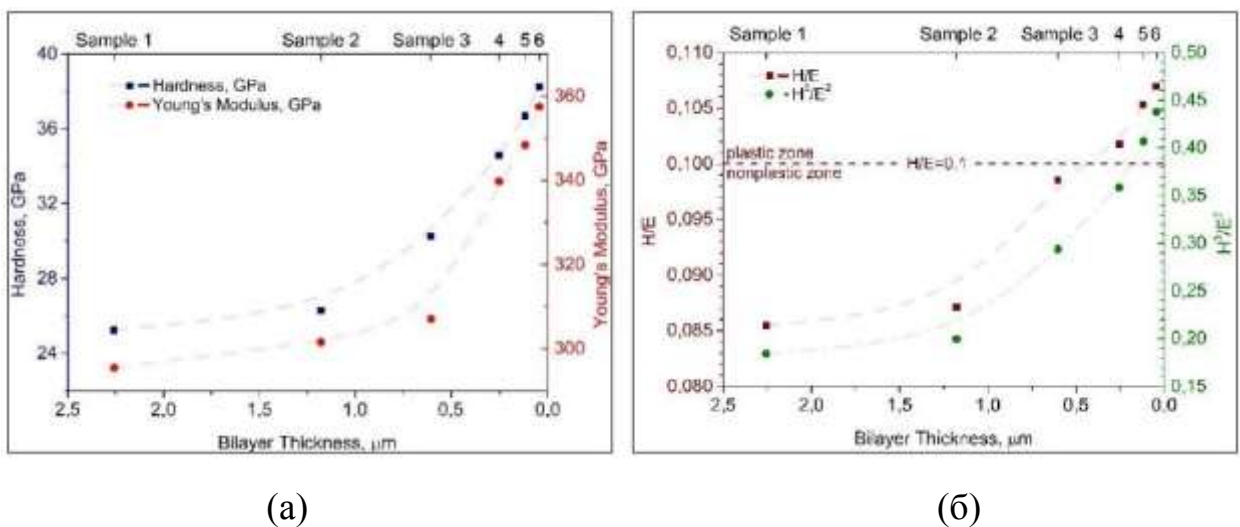


Рисунок 14 – Результати механічних випробувань: (а) - вимірювання твердості та модуля Юнга; (б) - залежності співвідношень H/E та H^3/E^2 від товщин бішарів покриттів CrN/MoN (серія 1).

Результати порівняння твердості покриттів при різній товщині бішару, показані на рис. 15. Можна відзначити, що при низькому тиску ($U_b = -20$ В) зменшення товщини бішару призводить до підвищення твердості багат шарової структури. При більшому потенціалі зміщення ($U_b = -150$ В) така тенденція зберігається до товщини шарів близько 40 нм, в той час, як при менших товщинах спостерігається падіння твердості. З огляду на проведений XRD аналіз покриттів (рис. 8) можна припустити, що причиною такого падіння є втрата бар'єрних

властивостей в результаті перемішування високоенергетичних частинок на кордонах окремих шарів через утворення твердого розчину (Mo, Cr) N. Найбільша твердість покриттів досягається при наявності в шарах фази CrN з кубічною решіткою і порівняно малою областю гомогенності за складом.

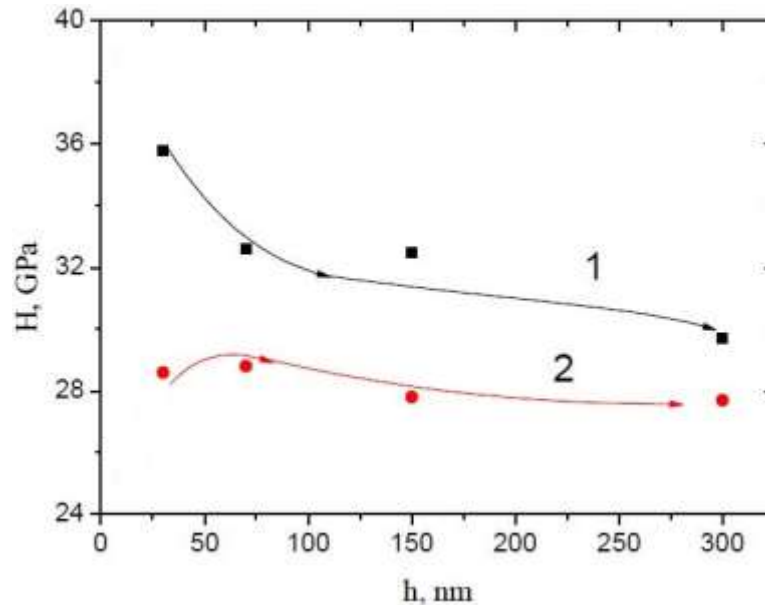


Рисунок 15 – Залежність мікротвердості (H) від товщини бішару для покриттів, отриманих при $U_b = -20$ В (крива 1) і $U_b = -150$ В (крива 2).

2.6 Механічні та трибологічні властивості багатошарових покриттів MoN/CrN

Результати трибологічних випробувань покриттів, отриманих при різних тисках, на основі MoN/CrN наведені в таблиці 6. При сухому терті покриттів сферичним контртілом з Al_2O_3 спостерігається значні відмінності величини зносу для покриттів, сформованих при різних тисках азоту.

З таблиці 6 випливає, що при низькому тиску ($P_N = 0,1$ Па), коли в шарах MoN і CrN відбувається формування різних за типом кристалічних решіток і фаз, можна відзначити підвищену крихкість покриття і більш сильний знос на відміну від контртіла. Зі збільшенням тиску ($P_N = 0,4$ Па) і появою сполучення кубічних

граток в шарах (111) CrN/(111) γ -Mo₂N зносостійкість підвищується майже в 2 рази.

Таблиця 6 – Трибологічні характеристики покриттів MoN/CrN, отриманих при різних тисках реакційного газу

Тиск при отриманні	Коефіцієнт тертя, μ		інтенсивність зносу, v , $\text{мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{м}^{-1}$		R_a , мкм
	Начальний	При випробуваннях	Контртіло (Al ₂ O ₃)	Покриття	
0,1 Па	0,381	0,586	$0,25 \times 10^{-7}$	$13,45 \times 10^{-7}$	0,47
0,4 Па	0,535	0,579	$0,86 \times 10^{-7}$	$6,36 \times 10^{-7}$	0,28

Швидкість зносу оцінювали на основі досліджень, проведених з випробуванням куля на диску, в умовах сухого тертя на відстані 1000 м (кульку з оксиду алюмінію (статичний елемент) діаметром 10 мм і R_a 0,03 мкм, з навантаженням 20 Н і швидкістю ковзання близько 0,2 м/с). Швидкість зносу визначалася як обсяг зносу, розділений на відстань ковзання і нормального навантаження [34].

Напружений стан покриття оцінювалися з використанням формули Стоуні

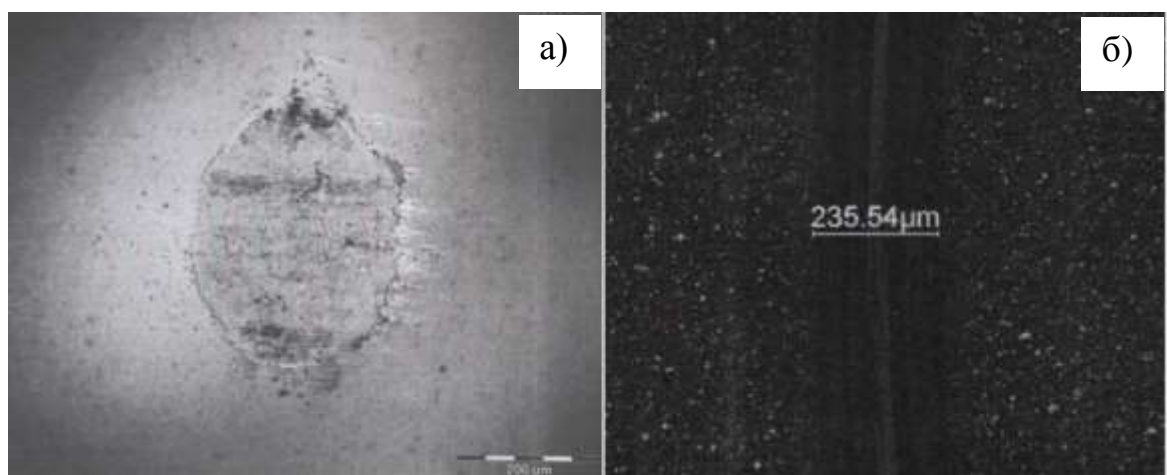
[35]:
$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \frac{t_s^2}{6t_f} \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_s} \right)$$
 де E – модуль Юнга підкладки, ν - коефіцієнт Пуассона підкладки, t_f -товщина покриття, R_f - радіус кривизни покриття підкладки, R_s - радіус кривизни підкладки.

На рис. 16 представлені зображення поверхні після впливу контртіла, доріжка зносу, а також отримані профілограми. З порівняння результатів зображень отриманих в процесі випробувань покриттів MoN/CrN, а також значень, наведених в таблиця 6, можна відзначити адгезійне зношування при високому тиску $P_N = 0,4$ Па, обумовлене переносом матеріалу з однієї поверхні на іншу, і виявляється в однорідному зносі покриття з профілем зносу симетричної форми і подібною формою контртіла (рис. 16в).

У цьому випадку, згідно з літературними даними [47-50], кількість перенесеного матеріалу залежить від міцності адгезійного зв'язку, яка безпосередньо пов'язана з електронною структурою контртіла на основі Al_2O_3 і покриття MoN/CrN і їх сумісності для утворення твердих розчинів або інтерметаллідних з'єднань один з другим [51-55].

Для випадку, коли покриття отримано при низькому тиску $P_N = 0,1$ Па приводить в дію механізм абразивного зношування що, на нашу думку, пов'язано як з процесом формування покриттів, так і з лінійною невідповідності різних за типом кристалічних решіток в нітридних шарах. Саморуйнування носить досить однорідний характер, що проявляється у відсутності виражених відколів на всіх стадіях зносу.

Поліпшення зчеплення можливо завдяки мікротріщинам, що розвиваються головним чином поблизу поверхні, і в свою чергу, межі розділу між шарами можуть істотно змінити напрямок росту початкової тріщини, коли вона проникає глибоко в покриття. Внаслідок цього багатошарові, а також багатокомпонентні структури покращують механічні властивості поверхні, так як границі розділу перешкоджають поширенню дислокацій, а деформація тільки в межах поверхні [31,32].



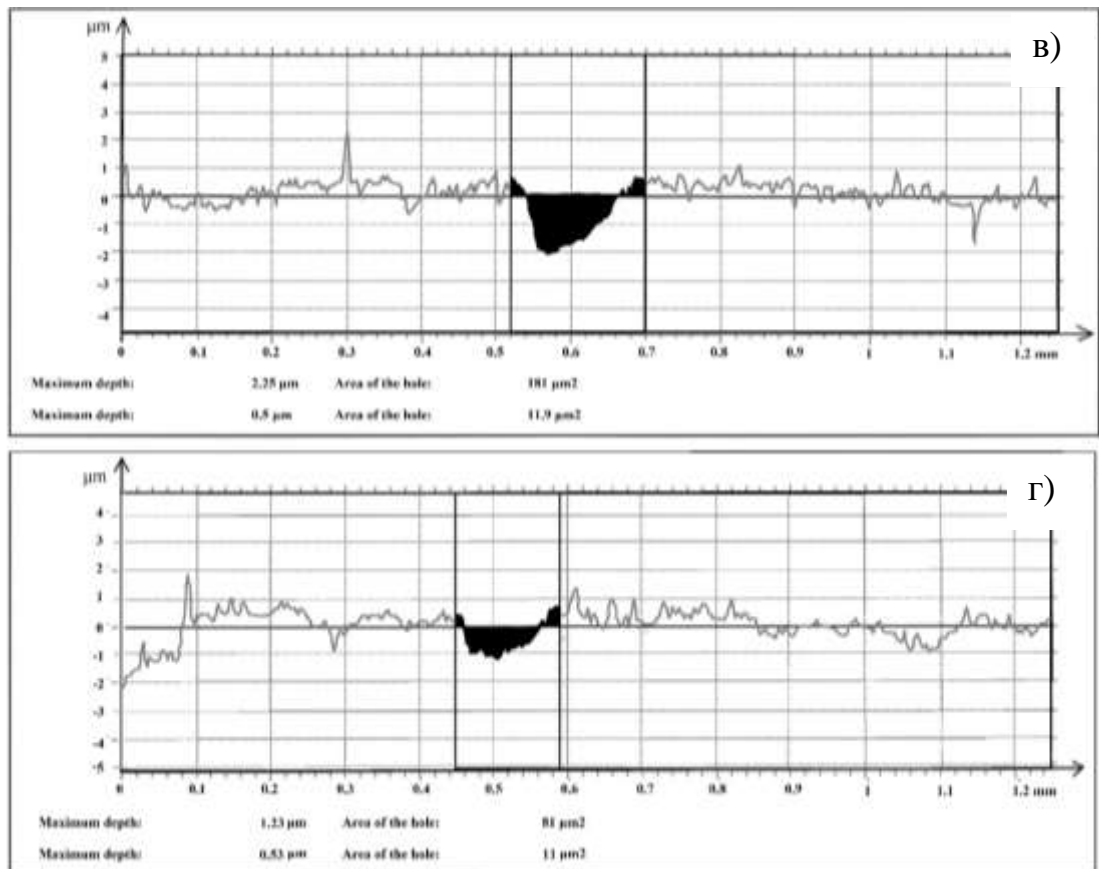


Рисунок 16. Зображення відбитка контртіла (а), доріжка зносу (б), профілограми для покриття серії 3, №5 (в, г).

На рис. 17 представлені додатково зняті параметри трибологічних дослідження покриття, отриманого при високому тиску $P_N = 0,4 \text{ Па}$.

Можна оцінити швидкість зносу щодо обсягу зношеного матеріалу по рисунку 17. Більш висока швидкість зносу вказує на те, що покриття більш ефективно протистоїть руйнуванню, викликаному пластичною деформацією або мікротріщинами при різанні. Швидкість зносу збільшується зі зменшенням товщини бішару. В результаті, можна відзначити плавне зростання коефіцієнта тертя ($0,62 \div 0,65$) пропорційно зростанню прикладеному навантаженню ($3,65 \div 3,82 \text{ Н}$) із зануренням контртіла вглиб покриття, де максимальне збільшення коефіцієнта досягається в кінці шляху (200 м). Згодом і збільшенням глибини занурення спостерігається невелике перенесення матеріалу з покриття на контртіло, тобто спостерігається адгезійний механізм зносу.

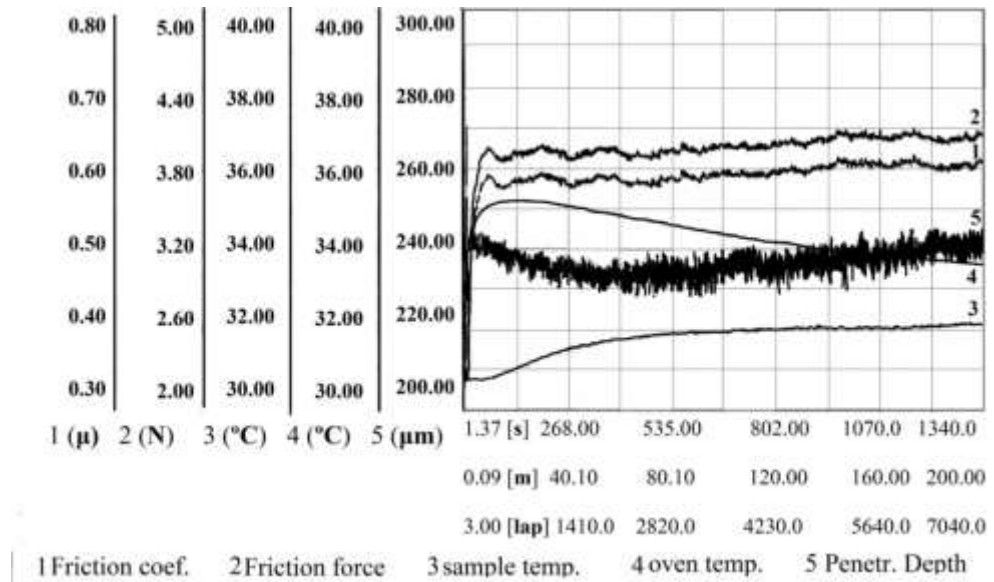
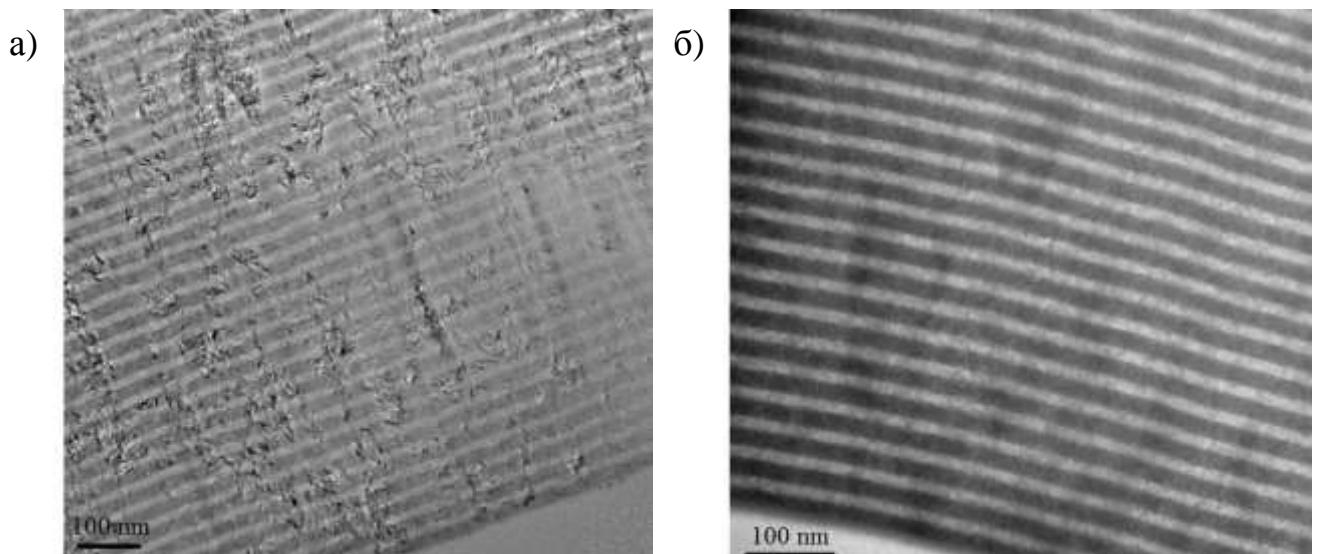


Рисунок 17 – Реєстровані параметри під час трибологічних випробувань покриття №5 сферичним контртілом з Al_2O_3

3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПОКРИТТІВ TiN/ZrN ПІСЛЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ВІДПАЛУ

Зображення поперечних перерізів покриттів TiN/ZrN, отримані за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії, представлені на рис.18. Отримані покриття демонструють гарну планарність нанесених шарів без крапельних дефектів між та всередині шарів TiN та ZrN; вони також мають чіткі межі розподілу і не перетинаються.



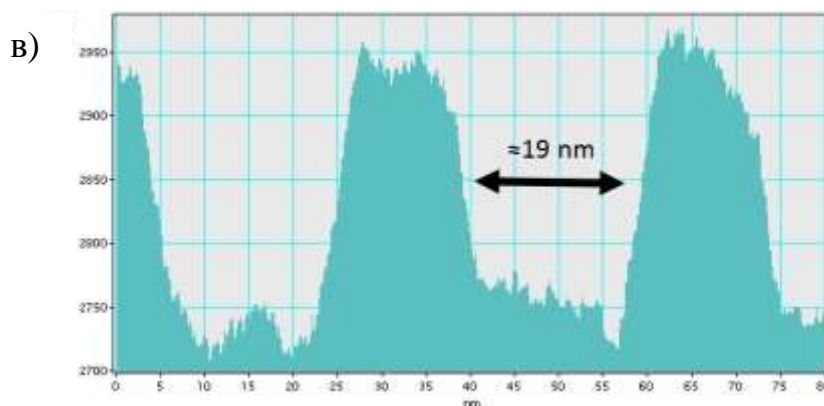


Рисунок 18 – TEM-зображення перетину зразка TiN/ZrN до (а) і після відпалу (б). Товщина шару TiN (в).

Елементний аналіз покриттів TiN/ZrN до і після відпалу наведено на рисунку 19, з нього видно стехіометрію складу покриттів. Представлені енергодисперсійні спектри є типовими для всіх зразків. Зміни елементного складу в поверхневих шарах досліджуваних покриттів спостерігались після відпалу (таблиця 7). Растрова електронна мікроскопія використовувалася для дослідження змін приповерхневих шарів після відпалу. Зміни елементного складу відбулися за рахунок відпалу, в результаті чого спостерігається вміст атомів кисню близько 35 ат.%. Проникнення кисню в шари нітриду і утворення діоксидів титану та цирконію в приповерхневих шарах відповідають за значні структурні зміни шарів TiN та ZrN за рахунок заміщення атомів азоту киснем.

Збільшення питомого вмісту нітридних фаз при окисленні призвело до згинання шарів, їх ламінуванню та втрати суцільності, див. рис. 19. Основні зміни об'єму відбулися в TiN-шарах, тоді як у шарах ZrN спостерігалися стовпчасті структури, що призвело до збільшення крихкості шару ZrN. Титанові шари були стиснуті завдяки їх високій щільності. Таким чином, компенсуюча деформація з'явилася в площині росту таких шарів, і вона відповідала за їх крихкість. Міжфазна границя була основною точкою розділення через зменшення адгезійних зв'язків за рахунок окислення шарів TiN та ZrN, що призвело до утворення фаз з різними типами решітки (кубічні в Zr основних шарах і тетрагональних на шарах Ti основи).

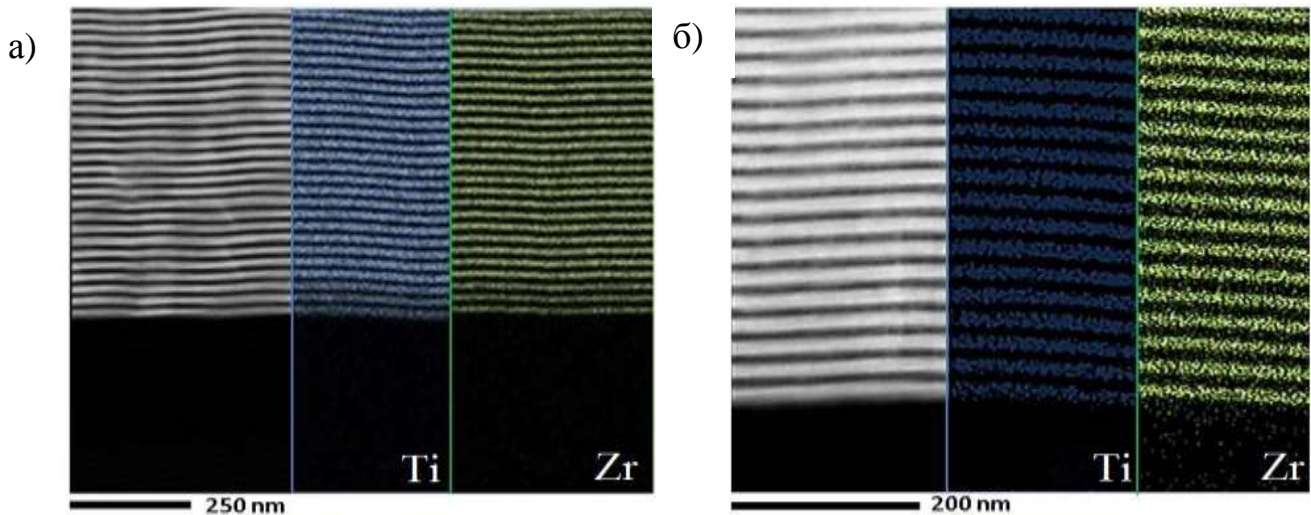


Рисунок 19 – Результати аналізу елементного складу шарів покриття TiN/ZrN
а) після осадження б) після відпалу.

Таблиця 7 – Елементний склад покриттів TiN/ZrN до та після відпалу

Елемент	Wt.%		At.%	
	Після осадження	Після відпалу	Після осадження	Після відпалу
Zr	50,47	67,08	21,8	35,4
Ti	29,53	16,92	24,2	16,6
N	20	4	54	13
O		12		35
Разом	100,00	100,00	100,00	100,00

Аналіз розподілу елементів по глибині методом SIMS для зразків TiN/ZrN показаний на рисунку 21 і представляє собою всю структуру нанесеного (рис. 21 (а)) та відпаленого (рис. 21 (б)) TiN/ZrN покриття для перших бішарів. Розпилення пучка Ag^+ з енергією 1,72 кеВ дозволяє видалити всі послідовні шари і реєструвати іонні струми характерних вторинних іонів. Видимі коливання струмів позитивних іонів Ti^+ та Zr^+ зумовлені іонним травленням послідовних шарів TiN та ZrN. Виявлення азоту в системі TiN/ZrN SIMS аналізу не можливе. Аналіз профілю глибини для відпаленого зразка (рис. 21 (б)) проводили з двома швидкостями розпилення: 10 нм/хв (зображення зліва) і 30 нм/хв (зображення

справа). Сигнал струму і іонного струму на один мікрометр зменшився вдвічі, а сигнал іонного струму Zr збільшився в чотири рази. Можна зробити висновок, що сегрегація відбулася у відпаленій структурі, що призвело до збагачення TiN та виснаження ZrN у товщині 1 мкм відпаленого зразка.

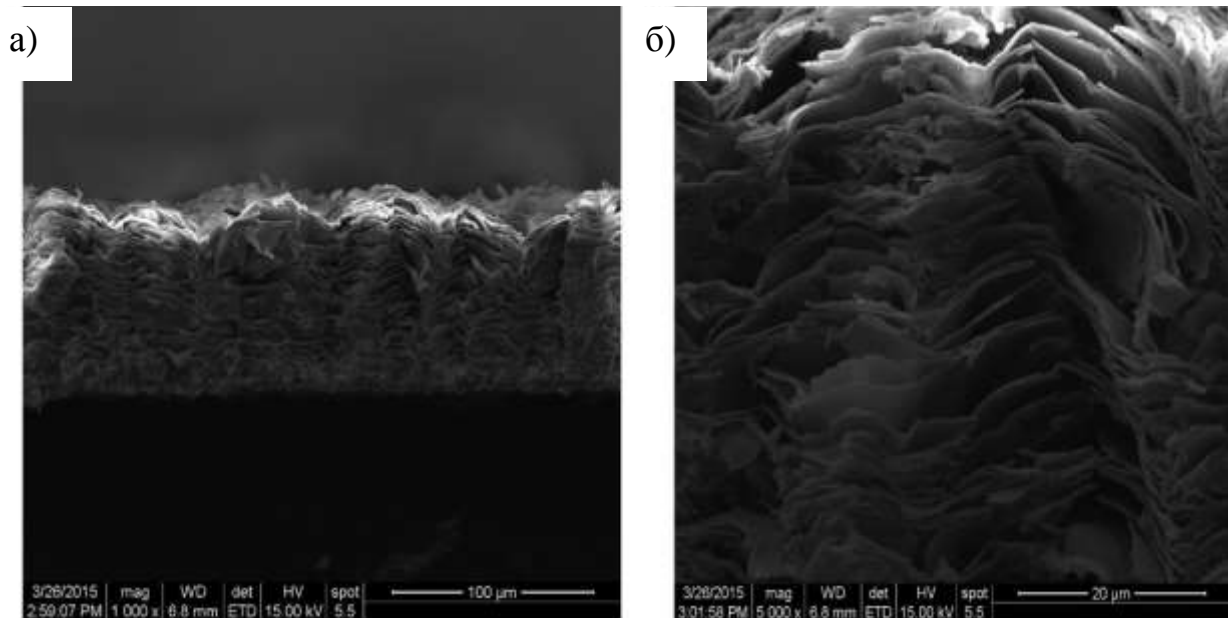
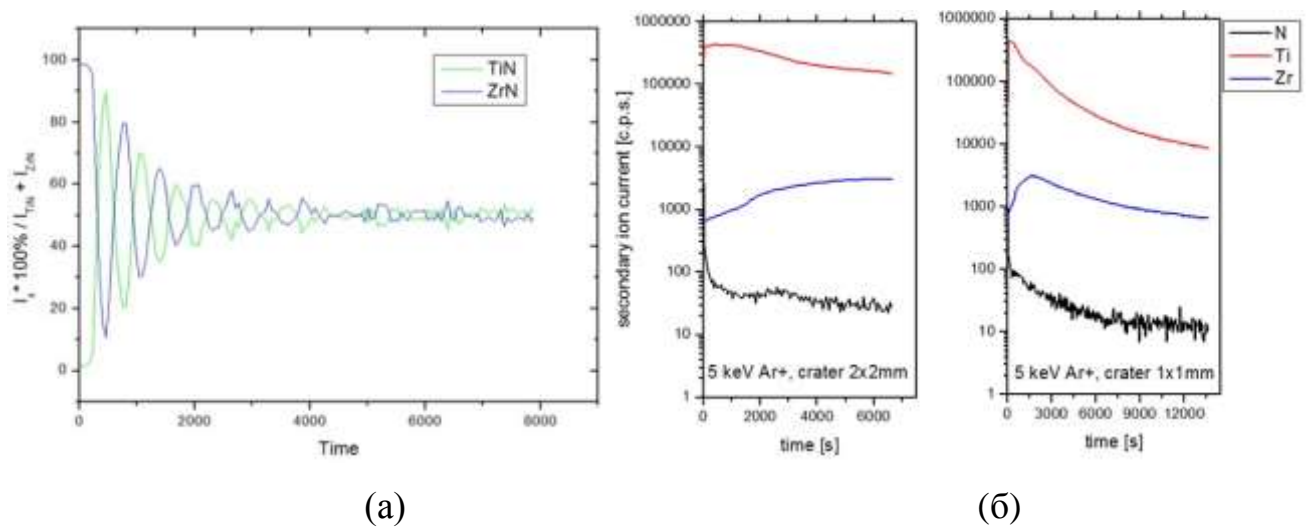


Рисунок 20 – Зображення отримані за допомогою растрової мікроскопії (SEM) багатшарових покриттів TiN/ZrN після відпалу при температурі 700 °C: поперечний перетин (а) та поверхня зразка (б).



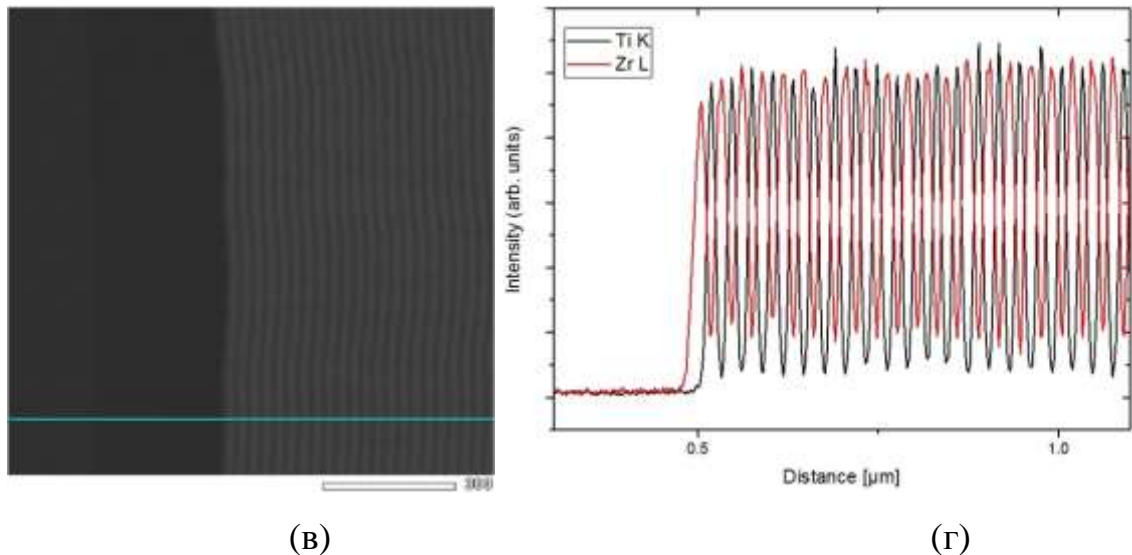


Рисунок 21 – Спектри вторинної іонної маспектрометрії (SIMS) по глибині покриття (а, б) та результати енергодисперсійного аналізу (EDS) поперечного перетину (в, г) після осадження.

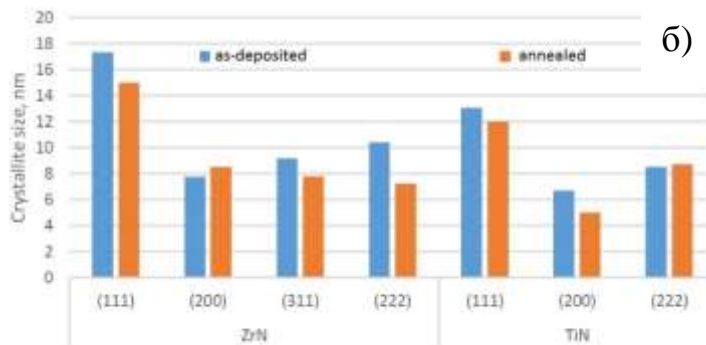
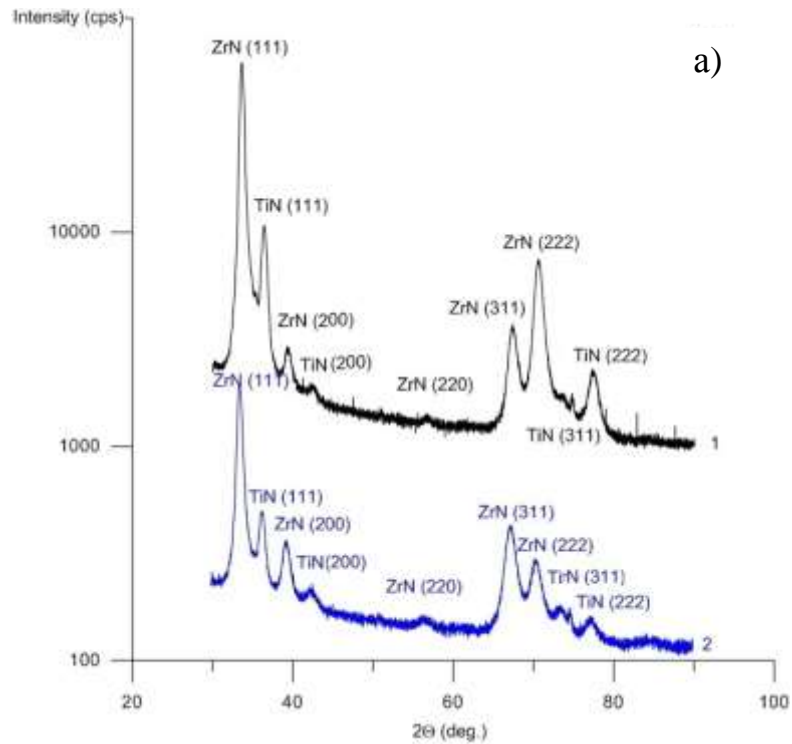
Композиційний аналіз поперечного перерізу зразка TiN/ZrN (див. Рис 21(в) та 21(г), дослідження EDS проводили вздовж блакитної лінії) показав вміст Zr 50,6 ат.%, і вміст Ti 33,94. ат.%.

3.1 Структурний аналіз покриттів TiN/ZrN

Типові дифракційні картини багатошарового зразка до і після відпалу представлені на рис. 22. Товщина інформативного шару становила близько 4 мкм. Ми чітко бачимо шари з кубічними фазами TiN та ZrN (структури типу NaCl), які характеризуються переважною орієнтацією кристалітів з віссю [111], перпендикулярною площині росту. Така переважна орієнтація [111] була сформована на початковому етапі росту як для кристалів TiN, так і ZrN, ймовірно, через стискаючі напруги [24]. З XRD-досліджень ми отримали середній розмір кристалітів, використовуючи рівняння Шеррера, що відповідає розміру кристалітів у твердому речовині до розширення піку на дифракційній картині. Таким чином, середній розмір кристалітів для фази TiN становив 8,5-13 нм та 7,7-17,3 нм для ZrN для зразку після осадження та 8,7-12 нм для фази TiN і 7,2-15 нм

для фази ZrN для зразку після відпалу. Таким чином, можна зробити висновок, що відпал призведе до невеликого зменшення розміру кристалітів, див. рис. 22 (б).

Обчислення параметрів решітки показало трохи більше значення, в порівнянні зі стандартними результатами (на 1% більше для ZrN і на 0,6% більше для TiN), див. рис. 22 (в). Ймовірно, це було викликано стискаючими напруженнями в осаджених покриттях, стисканням покриттів у напрямку, паралельному поверхні і розтягуванню перпендикулярно до поверхні.



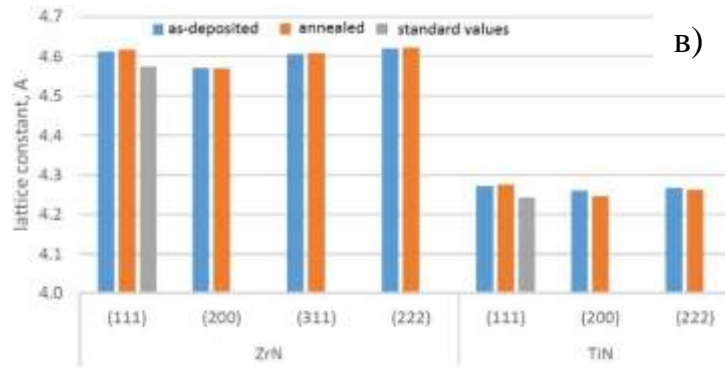


Рисунок 22 – Рентгенівські дифрактограми багатошарових покриттів TiN/ZrN до (1) і після (2) відпалу (а); розрахункові розміри кристалітів (б) та параметри решітки (в).

Зображення поперечного перерізу, отримані методом просвічуючої електронної мікроскопії з високою роздільністю (HRTEM), та вибрані області дифракційних шаблонів (SADP), наведені для зразків TiN/ZrN до (рис. 23 а) та після (рис. 23 б) відпалу. Чітко видно кристалічну структуру. Зразки були дуже полікристалічними з великими кристалами 10-20 нм, у HRTEM виявлено високоорганізовані шари з сильними кристалічними піками. Кристалічні площини також були дуже впорядковані і продемонстрували узгоджене зростання. Дифракційні площини ZrN та TiN були ідентифіковані за допомогою програмного забезпечення DiffractTools [39].

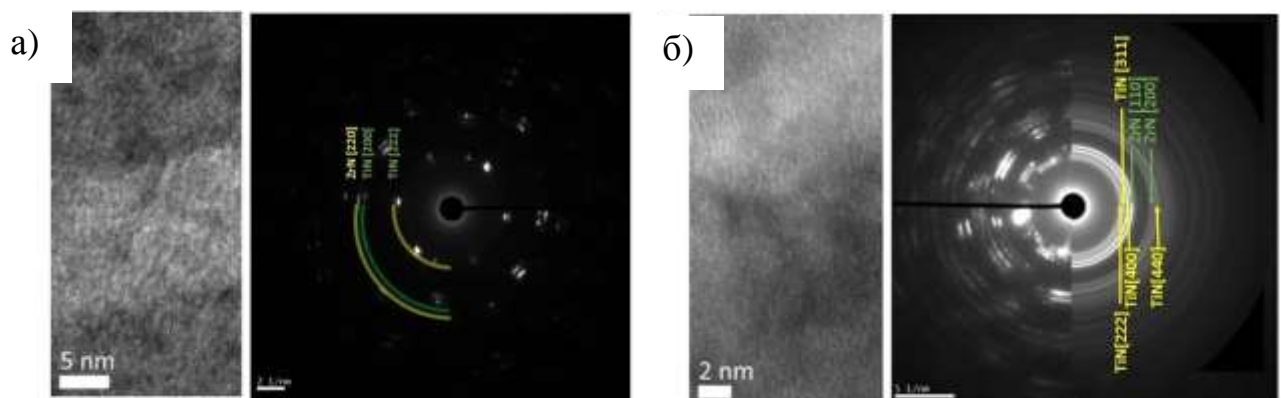


Рисунок 23 – TEM-зображення та дифракційні картини покриттів TiN/ZrN, отримані на вибраній ділянці, до (а) та після (б) відпалу.

3.2 Механічні та трибологічні властивості багат шарових покриттів TiN/ZrN

Твердість є найбільш універсальною характеристикою, яка дозволяє оцінити механічні властивості покриттів. Основними відмінностями між методами мікро- та наноіндентації, які були застосовані до наших покриттів під час механічних випробувань, є максимально дозволена глибина проникнення індентора. Таким чином, для досліджень мікроіндентації величина навантаження індентора була меншою або рівною 2 Н, а глибина проникнення була більше, ніж 0,2 мм. Для наноіндентаційних досліджень глибина проникнення становила менше 0,2 мм. На різних діапазонах глибини проникнення можна спостерігати різний вплив розмірного ефекту, і цей ефект також може впливати на отримані значення твердості. Тому значення однакової мікротвердості та нанотвердості будуть відрізнятися для тих самих зразків. Крім того, різниця мікротвердості та нанотвердості може також бути викликана використанням режиму динамічного проникнення індентора під час наноіндентаційних випробувань. У таблиці 8 показані результати вимірювань мікротвердості (H_m) і нанотвердості (H_n), твердості Вікерса (HV) та модуля пружності (E), а також середнє відхилення їх значень. Для порівняння в табл.8 представлені значення мікротвердості та модуля пружності для одношарових наноструктурних покриттів TiN та ZrN, виготовлених за допомогою вакуумно-дугового випаровування. Видно, що для невідпалених зразків твердість була дуже високою і досягла значення 34,5 ГПа, що близько до надтвердих. За даними робіт інших дослідників [40, 41], твердість одношарових покриттів TiN або ZrN становить 22-28 ГПа. Таким чином, можна зробити висновок, що осадження багат шарових покриттів TiN/ZrN призвело до значного підвищення твердості. Відпалені зразки продемонстрували значно меншу твердість.

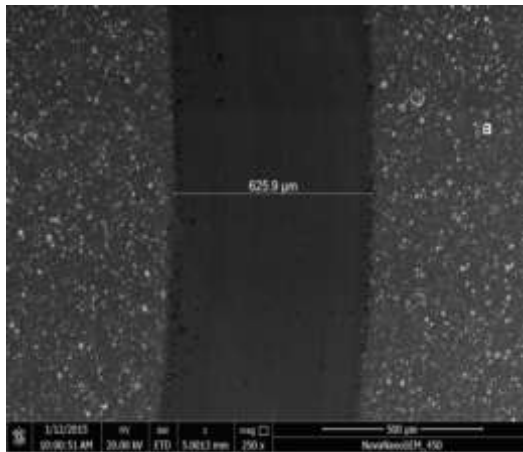
Завдяки результатам трибологічних випробувань осаджених TiN/ZrN зразків при кімнатній температурі ми можемо стверджувати, що коефіцієнт зношування при випробовуванні контртілом з Al_2O_3 був досить високим, тобто всі

нанесені покриття демонструють гарну зносостійкість. Коефіцієнт тертя в початковий момент трибологічних випробувань становив 0,56 і під час випробувань дорівнював 1,0, а коефіцієнт зносу становив $1,9 \times 10^{-6}$ та $1,3 \times 10^{-5}$ $\text{мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$ для контртіла та випробуваного зразка відповідно. На рис. 24 представлено типові результати випробування на зносостійкість, під час якого не виявлено відколів, розтріскування та відшаровування покриттів. Доріжки тертя характеризуються відсутністю задирок, розщеплень та радіальних тріщин, що свідчить про високу якість та адгезійну міцність покриттів.

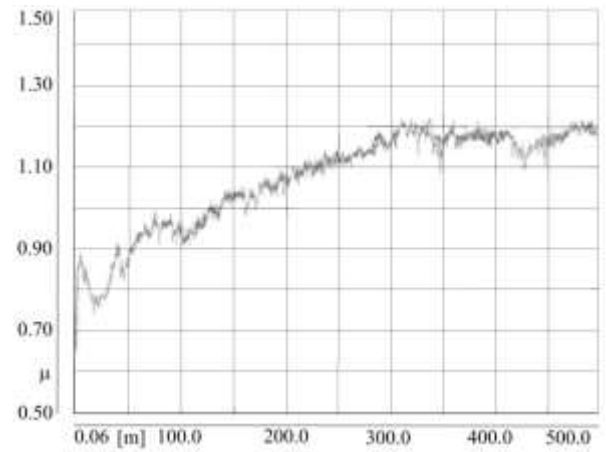
Таблиця 8 – Результати вимірювань мікротвердості (H), твердості по Вікерсу (HV) та модуля пружності (E).

Зразок TiN/ZrN	H _m , ГПа	Dev _{H_m} , ГПа	H _n , ГПа	Dev _{H_n} , ГПа	HV	E, ГПа	Dev _E , ГПа
Після нанесення	42	±2,31	34,5	±1,92	242	347,39	±8,93
Після відпалу при температурі 700С на повітрі	15	±1,22	6,58	±0,79	202	153,43	±20,08
	42*					362,5	±11,2
моношар TiN	28	±0,5				251	
моношар ZrN	22,7	±1,7				450	

Ми виявили хорошу адгезію покриттів на підкладках, відсутність пластичної деформації під час випробувань, але спостережуваний знос досить типовий для м'яких металів. Значення коефіцієнту тертя μ для одночасно нанесених зразків монотонно збільшуються вздовж лінії тертя. Результати трибологічних досліджень узагальнені в таблиці 9 для порівняння з результатами одношарових покриттів TiN, Ti-Si-N та Ti-Zr-Si-N, що опубліковані в роботі [42]. Коефіцієнт тертя осаджених багатшарових покриттів TiN/ZrN значно вищий, ніж одношарових покриттів типу TiN, Ti-Si-N та Ti-Zr-Si-N, однак його коефіцієнт зносу нижчий.



а)



б)

Рисунок 24 – Зображення треку (а) та коефіцієнт тертя (б) нанесених багат шарових покриттів TiN/ZrN.

Таблиця 9 – Трибологічні властивості одношарових TiN, Ti-Si-N, Ti-Zr-Si-N, взяті з [42] та багат шарових покриттів TiN/ZrN

Покриття	Температурні показники, °C	Коефіцієнт зносу контр-тіла (mm ³ /nm)	Коефіцієнт зносу покриття (mm ³ /nm)	Коефіцієнт тертя
TiN	30	6,75 x 10 ⁻⁵	3,30 x 10 ⁻⁵	0,81
	300	3,62 x 10 ⁻⁵	3,51 x 10 ⁻⁵	0,87
	500	5,16 x 10 ⁻⁵	3,83 x 10 ⁻⁵	0,91
Ti-Si-N	30	7,69 x 10 ⁻⁵	3,28 x 10 ⁻⁵	0,88
	300	2,63 x 10 ⁻⁵	3,49 x 10 ⁻⁵	0,82
	500	1,95 x 10 ⁻⁵	2,75 x 10 ⁻⁵	0,69
Ti-Zr-Si-N	30	7,59 x 10 ⁻⁵	1,93 x 10 ⁻⁵	0,80
	300	2,22 x 10 ⁻⁵	3,14 x 10 ⁻⁵	0,71
	500	1,49 x 10 ⁻⁵	2,81 x 10 ⁻⁵	0,58
TiN/ZrN	30	1,9 · 10 ⁻⁶	1,3 x 10 ⁻⁵	1,0
	700 (у повітрі)	1,21 x 10 ⁻⁶	1,56 x 10 ⁻⁵	0,435

Слід зазначити, що коефіцієнт тертя відпалених покриттів зменшився майже вдвічі. Це можна пояснити тим, що плівка оксиду не була видалена з поверхні перед проведенням трибологічних випробувань. Відомо, що в таких оксидних плівках коефіцієнт тертя зменшується.

ВИСНОВКИ

Багатошарові наноструктурні покриття MoN/CrN та TiN/ZrN осаджувалися методом вакуумно-дугового випаровування катода з почерговим нанесенням шарів відповідних металів в азотній атмосфері.

Для детального аналізу впливу умов осадження і зміни товщини шарів на структурно-фазовий стан і трибологічні властивості покриттів MoN/CrN було отримано три серії покриттів. Елементний аналіз проведений ядерно-фізичними методами (RBS, SIMS, EDS) показує хорошу якість покриттів і чіткий поділ шарів CrN і MoN. Всі покриття мали стовпчастий характер зростання з високим ступенем структурованості. Підвищення постійного негативного потенціалу зміщення, що подавався на підкладки до -300В призвело до зміни переважної кристалографічної орієнтації з (311) на більш стійку орієнтацію (111). Зі зниженням тиску азоту в камері осадження відбулося формування структури β -Cr₂N, що дещо погіршило трибологічні властивості досліджуваної багатошарової системи. Зменшення товщини бішару призвело до зменшення розмірів кристалітів до 12 нм, про що свідчить розширення піків на спектрах рентгеноструктурного аналізу. Додатковий GIXRD-аналіз підтвердив наявність двох основних фаз у досліджуваних багатошарових покриттях: γ -Mo₂N і CrN з кубічною кристалічною ґраткою типу NaCl. Збіг міжплощинних відстаней в контактуючих шарах нітридів хрому і молібдену свідчить про взаємопов'язане зростання цих двох структур, що відповідає еквіатомному співвідношенню Cr/Mo, отриманому в результаті елементного аналізу. Профілі розподілу елементів по глибині, отримані з результатів RBS аналізу, підтверджують рівномірність шарів і гарну якість осаджених покриттів. Трибологічні випробування багатошарових покриттів MoN/CrN показали істотний вплив збільшення тиску в камері на зростання опору зношуванню. Максимальна твердість покриттів MoN/CrN сягнула значення 42,3 ГПа у покриттях з найменшою товщиною бішарів. Збільшення питомого обсягу міжфазних границь, а також нанорозмірні ефекти, забезпечують високу адгезійну стійкість і рівномірне зношування покриттів.

В досліджуваних багат шарових покриттях TiN/ZrN спостерігались кубічні TiN та ZrN фази (структури типу NaCl) з переважною орієнтацією кристалітів з віссю [111], перпендикулярними площині росту. Кілька зразків були відпалені до температури 700°C в повітрі, що призвело до окислення приповерхневих шарів багат шарових покриттів. Текстура [111] у поверхневих шарах запобігла подальшому окисненню внутрішніх шарів покриттів, тому можна стверджувати, що багат шарові покриття TiN/ZrN демонструють високу стійкість до окислення. Досліджувані покриття TiN/ZrN демонструють досить високу твердість близько 42 ГПа завдяки значному впливу міжфазних інтерфейсів, при цьому твердість відпалених покриттів зменшується. Таким чином, обидві досліджувані серії багат шарових покриттів TiN/ZrN та MoN/CrN практично досягли надтвердих станів. Результати трибологічних випробувань покриттів TiN/ZrN показали, що довговічність сталевих виробів значно зросла після осадження на них багат шарового покриття TiN/ZrN. Коефіцієнт тертя багат шарових покриттів TiN/ZrN значно вищий, ніж одно шарових покриттів типу TiN, Ti-Si-N та T-Zr-Si-N, однак коефіцієнт зносу багат шарових покриттів нижчий. Проведено першопринципні розрахунки напружено-деформованого стану для структур TiN (111), TiN (111) / ZrN (111) та ZrN (111). Результати розрахунків показують, що ідеальне напруження для багат шарової поверхні є нижчим порівняно з ідеальною міцністю на розрив шарів TiN та ZrN. Це вказує на те, що утворення багат шарової гетероструктури не призводить до її посилення з точки зору хімічного зв'язування. На підставі результатів експериментальних та теоретичних досліджень спостережуване підвищення міцності нанорозмірних плівок TiN/ZrN може бути наслідком наявності інтерфейсів TiN/ZrN, що запобігають руху дислокації [45], а також кращої кристалічної орієнтації (111).

З урахуванням фізико-механічних та трибологічних властивостей багат шарових наноструктурних покриттів TiN/ZrN та MoN/CrN можна стверджувати про їх перспективність при їх подальшому промисловому використанні в якості захисних покриттів для металевих виробів, що працюють під дією високих температур та під дією значних механічних навантажень.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

- 1 A. Cavaleiro and J. T. M. De Hosson, Eds., *Nanostructured Coatings*. New York, NY: Springer New York, 2006.
- 2 R. L. Boxman, V. N. Zhitomirsky, I. Grimberg, L. Rapoport, S. Goldsmith, and B. Z. Weiss, "Structure and hardness of vacuum arc deposited multi-component nitride coatings of Ti, Zr and Nb," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 125, no. 1–3, pp. 257–262, Mar. 2000.
- 3 P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, and H. Clemens, "Microstructural design of hard coatings," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 8, pp. 1032–1114, Nov. 2006.
- 4 A. D. Pogrebnyak, A. P. Shpak, N. A. Azarenkov, and V. M. Beresnev, "Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings," *Physics-Uspekhi*, vol. 52, no. 1, pp. 29–54, 2009.
- 5 A. D. Pogrebnyak, A. G. Ponomarev, A. P. Shpak, and Y. A. Kunitskii, "Application of micro- and nanoprobe to the analysis of small-sized 3D materials, nanosystems, and nanoobjects," *Physics-Uspekhi*, vol. 55, no. 3, pp. 270–300, Mar. 2012.
- 6 T. N. Koltunowicz *et al.*, "Study of dielectric function of $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$ nanocomposites produced with a beam of argon ions," *J. Alloys Compd.*, vol. 650, pp. 262–267, Nov. 2015.
- 7 I. A. Lyashenko and A. M. Zaskoka, "Taking into account the universal dependence of the viscosity of a boundary lubricant on temperature and strain rate to describe stop-start experiments," *Tech. Phys.*, vol. 60, no. 7, pp. 1014–1020, Jul. 2015.
- 8 S. N. Danilchenko, A. V. Koropov, I. Y. Protsenko, B. Sulkio-Cleff, and L. F. Sukhodub, "Thermal behavior of biogenic apatite crystals in bone: An X-ray diffraction study," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 41, no. 3, pp. 268–275, Mar. 2006.
- 9 T. N. Koltunowicz, P. Zhukowski, V. Bondariev, J. A. Fedotova, and A. K. Fedotov, "Annealing of $(\text{CoFeZr})_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$ Nanocomposites Produced by the Ion-Beam Sputtering in the Ar and O₂ Ambient," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 123, no. 5, pp. 932–934, May 2013.
- 10 V. M. Beresnev, O. V. Sobol', A. D. Pogrebnyak, P. V. Turbin, and S. V. Litovchenko, "Thermal stability of the phase composition, structure, and stressed state of ion-plasma condensates in the Zr-Ti-Si-N system," *Tech. Phys.*, vol. 55, no. 6, pp. 871–873, 2010.
- 11 M. K. Samani *et al.*, "Thermal conductivity of titanium nitride/titanium aluminum nitride multilayer coatings deposited by lateral rotating cathode arc," *Thin Solid Films*, vol. 578, pp. 133–138, Mar. 2015.
- 12 Z. H. Xie, M. Hoffman, P. Munroe, R. Singh, A. Bendavid, and P. J. Martin, "Microstructural response of TiN monolithic and multilayer coatings during microscratch testing," *J. Mater. Res.*, vol. 22, no. 8, pp. 2312–2318, 2007.
- 13 J. Lackner, L. Major, and M. Kot, "Microscale interpretation of tribological

- phenomena in Ti/TiN soft-hard multilayer coatings on soft austenite steel substrates,” *Bull. Polish Acad. Sci. Tech. Sci.*, vol. 59, no. 3, Jan. 2011.
- 14 A. D. Pogrebnjak, S. Bratushka, V. I. Boyko, I. V. Shamanin, and Y. V. Tsvintarnaya, “A review of mixing processes in Ta/Fe and Mo/Fe systems treated by high current electron beams,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 145, no. 3, pp. 373–390, Nov. 1998.
 - 15 A. Gilewicz and B. Warcholinski, “Tribological properties of CrCN/CrN multilayer coatings,” *Tribol. Int.*, vol. 80, pp. 34–40, Dec. 2014.
 - 16 R. A. Koshy, M. E. Graham, and L. D. Marks, “Synthesis and characterization of CrN/Mo₂N multilayers and phases of Molybdenum nitride,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 4–7, pp. 1123–1128, Dec. 2007.
 - 17 V. Ivashchenko, S. Veprek, A. Pogrebnjak, and B. Postolnyi, “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.*, vol. 15, no. 2, p. 25007, Apr. 2014.
 - 18 A. . Komarov, F. . Komarov, P. Żukowski, C. Karwat, and A. . Kamarou, “Simulation of two-beam ion implantation in the multilayer and multicomponent targets,” *Vacuum*, vol. 63, no. 4, pp. 495–499, Aug. 2001.
 - 19 A. D. Pogrebnjak, O. M. Ivasishin, and V. M. Beresnev, “Arc-Evaporated Nanoscale Multilayer Nitride-Based Coatings for Protection Against Wear, Corrosion, and Oxidation,” *Usp. Fiz. Met.*, vol. 17, no. 1, pp. 1–28, Mar. 2016.
 - 20 A. D. Pogrebnjak, D. Eyidi, G. Abadias, O. V. Bondar, V. M. Beresnev, and O. V. Sobol, “Structure and properties of arc evaporated nanoscale TiN/MoN multilayered systems,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 48, pp. 222–228, Jan. 2015.
 - 21 L. S. Metlov, M. M. Myshlyaev, A. V. Khomenko, and I. A. Lyashenko, “A model of grain boundary sliding during deformation,” *Tech. Phys. Lett.*, vol. 38, no. 11, pp. 972–974, 2012.
 - 22 S. Veprek, M. G. J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, and J. Prochazka, “Different approaches to superhard coatings and nanocomposites,” *Thin Solid Films*, vol. 476, no. 1, pp. 1–29, Apr. 2005.
 - 23 A. D. Pogrebnjak *et al.*, “Structure and Properties of Multilayer Nanostructured Coatings TiN/MoN Depending on Deposition Conditions,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 125, no. 6, pp. 1280–1283, Jun. 2014.
 - 24 P. J. Potts, “Electron probe microanalysis,” in *A Handbook of Silicate Rock Analysis*, 1987, pp. 326–382.
 - 25 P. Scherrer, “Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen,” *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Math. Klasse*, vol. 1918, no. 1916, pp. 98–100, 1918.
 - 26 D. Gall *et al.*, “Growth of single-crystal CrN on MgO(001): Effects of low-energy ion-irradiation on surface morphological evolution and physical properties,” *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 6, pp. 3589–3597, Mar. 2002.
 - 27 S. Wronski, K. Wierzbowski, A. Baczański, A. Lodini, C. Braham, and W.

- Seiler, "X-Ray Grazing Incidence Technique - Corrections in Residual Stress Measurement - A Review," *JCPDS-International Cent. Diffraction Data*, pp. 2–1097, 2009.
- 28 M. Fitzpatrick, A. Fry, P. Holdway, F. Kandil, J. Shackleton, and L. Suominen, "Determination of Residual Stresses by X-ray Diffraction - Issue 2," *Meas. Good Pract. Guid.*, no. 52, p. 74, 2005.
- 29 R. A. Koshy, M. E. Graham, and L. D. Marks, "Synthesis and characterization of CrN/Mo₂N multilayers and phases of Molybdenum nitride," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 4–7, pp. 1123–1128, Dec. 2007.
- 30 A. Gilewicz and B. Warcholinski, "Tribological properties of CrCN/CrN multilayer coatings," *Tribol. Int.*, vol. 80, pp. 34–40, Dec. 2014.
- 31 B. Bouaouina, A. Besnard, S. E. Abaidia, and F. Haid, "Residual stress, mechanical and microstructure properties of multilayer Mo₂N/CrN coating produced by R.F Magnetron discharge," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 395, pp. 117–121, Feb. 2017.
- 32 U. Wiklund, M. Bromark, M. Larsson, P. Hedenqvist, and S. Hogmark, "Cracking resistance of thin hard coatings estimated by four-point bending," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 91, no. 1–2, pp. 57–63, May 1997.
- 33 L. Shen and N. Wang, "Effect of Nitrogen Pressure on the Structure of Cr-N, Ta-N, Mo-N, and W-N Nanocrystals Synthesized by Arc Discharge," *J. Nanomater.*, vol. 2011, pp. 1–5, 2011.
- 34 "Powder Diffraction Files: card 065-2899 for fcc-CrN, card 025-1366 for fcc- γ -Mo₂N."
- 35 F. F. Klimashin, N. Koutná, H. Euchner, D. Holec, and P. H. Mayrhofer, "The impact of nitrogen content and vacancies on structure and mechanical properties of Mo-N thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 18, 2016.
- 36 G. Linker, R. Smithey, and O. Meyer, "Superconductivity in MoN films with NaCl structure," *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 14, no. 7, 1984.
- 37 A. J. Perry, A. W. Baouchi, J. H. Petersen, and S. D. Pozder, "Crystal structure of molybdenum nitride films made by reactive cathodic arc evaporation," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 54–55, pp. 261–265, 1992.
- 38 J. E. Lowther, "Lattice model for the properties of non-stoichiometric cubic and hexagonal molybdenum nitride," *J. Alloys Compd.*, vol. 364, no. 1–2, pp. 13–16, 2004.
- 39 J. Barbosa *et al.*, "Properties of MoN_xO_y thin films as a function of the N/O ratio," *Thin Solid Films*, vol. 494, no. 1–2, pp. 201–206, Jan. 2006.
- 40 W. Gulbiński and T. Suszko, "Thin films of Mo₂N/Ag nanocomposite—the structure, mechanical and tribological properties," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 3–4, pp. 1469–1476, Oct. 2006.
- 41 P. Giannozzi *et al.*, "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, Sep. 2009.
- 42 H. Söderberg, M. Odén, J. M. Molina-aldareguia, and L. Hultman, "Nanostructure formation during deposition of TiN / SiN_x nanomultilayer films by reactive dual

- magnetron sputtering Nanostructure formation during deposition of TiN / SiN x nanomultilayer films by reactive dual magnetron sputtering,” vol. 114327, 2005.
- 43 Q. Ā. Yang, L. R. Zhao, R. Mckellar, and P. C. Patnaik, “Microstructure and mechanical properties of multi-constituent superlattice coatings,” vol. 81, pp. 101–105, 2006.
 - 44 A. Monshi, M. R. Foroughi, and M. R. Monshi, “Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD,” vol. 2012, no. September, pp. 154–160, 2012.
 - 45 S. Pramod, K. Valleti, R. C. Gundakaram, S. Koppoju, and S. V Joshi, “Applied Surface Science Effect of microstructure and phase constitution on mechanical properties of Ti 1 – x Al x N coatings,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 313, pp. 936–946, 2014.
 - 46 W. Chen, Y. Lin, J. Zheng, S. Zhang, S. Liu, and S. C. Kwon, “Surface & Coatings Technology Preparation and characterization of CrAlN / TiAlSiN nanomultilayers by cathodic vacuum arc,” *Surf. Coat. Technol.*, pp. 1–7, 2015.
 - 47 C. J. Tavares, L. Rebouta, B. Almeida, and J. Bessa, “Structural characterization of multilayered sputtered TiN / ZrN coatings,” vol. 101, pp. 65–71, 1998.
 - 48 D. Hu and R. R. Botten, “Phase transformations in some TiAl-based alloys,” vol. 10, pp. 701–715, 2002.
 - 49 F. Wu, S. Tien, J. Duh, and J. Lee, “Microstructure Evaluation and Mechanical Properties of Nanolayered Chromium Nitride / Tungsten Nitride Coating,” vol. 34, no. 12, pp. 1533–1537, 2005.
 - 50 P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, and H. Clemens, “Microstructural design of hard coatings,” vol. 51, pp. 1032–1114, 2006.
 - 51 A. Leyland and A. Matthews, “On the significance of the H / E ratio in wear control : a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour,” vol. 246, pp. 1–11, 2000.
 - 52 H. Gleiter, “Nanocrystalline materials,” vol. 33, pp. 223–315, 1990.
 - 53 V. I. Ivashchenko, O. K. Porada, L. A. Ivashchenko, I. I. Timofeeva, S. M. Dub, and P. L. Skriskii, “Mechanical and tribological properties of TiN and SiCN nanocomposite coatings,” vol. 47, no. 1, pp. 95–101, 2008.
 - 54 A. D. Pogrebnyak, A. P. Shpak, N. A. Azarenkov, and V. M. Beresnev, “Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings,” vol. 29, 2009.
 - 55 Z. G. Zhang *et al.*, “Applied Surface Science Microstructures and tribological properties of CrN / ZrN nanoscale multilayer coatings,” vol. 255, pp. 4020–4026, 2009.