

УДК 538.975-022.535:539.23:539.1

УКПП

№ держреєстрації 0118U003579

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. Чорноус

ЗВІТ

ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

**БАГАТОШАРОВІ І БАГАТОКОМПОНЕНТНІ ПОКРИТТЯ З АДАПТИВНОЮ  
ПОВЕДІНКОЮ В УМОВАХ ЗНОСУ ТА ТЕРТЯ**

(проміжний)

Науковий керівник НДР

д-р фіз.-мат. наук, проф.

І. Мусіл

2019

Рукопис закінчено 24 грудня 2019 р.

Результати роботи розглянуто науковою радою СумДУ протокол № 6 від 26 грудня 2019 р.

**СПИСОК АВТОРІВ**

Керівник НДР Д-р фіз.-мат. наук, професор. _____ (24.12.2019)	І. Мусіл
Старший науковий співробітник _____ (24.12.2019)	А.А. Багдасарян (вступ, р. 1, 2)
Старший науковий співробітник _____ (24.12.2019)	Я.М. Литвиненко
Головний науковий співробітник _____ (24.12.2019)	О.Д. Погребняк
Молодший науковий співробітник _____ (24.12.2019)	О.В. Максакова (реферат, висновки)
Провідний науковий співробітник _____ (24.12.2019)	В.О. Бондар
Старший науковий співробітник _____ (24.12.2019)	В.М. Рогоз
Молодший науковий співробітник _____ (24.12.2019)	В.В. Буранич

## РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 49 с., 16 рис., 12 табл., 65 джерел.

БАГАТОШАРОВІ ПОКРИТТЯ, ЕНТАЛЬПІЯ, ПОТЕНЦІАЛ ЗСУВУ, КОНЦЕНТРАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ, НАНОТВЕРДІСТЬ, ТВЕРДИЙ РОЗЧИН.

Об'єкт дослідження – процеси структуро- та фазоутворення, елементний та фазовий склад покриттів на основі нітридів металів: Zr та Cr, отриманих методом вакуумно-дугового осадження та їх вплив на фізико-механічні властивості покриттів.

Предмет дослідження – структурні та фізико-механічні властивості, елементний і фазовий склад, механізми формування осаджених багатошарових покриттів на основі нітридів Zr та Cr.

Мета роботи – встановлення взаємозв'язку між елементним і фазовим станами та термічною стабільністю, механічними властивостями захисних багатошарових покриттів, та впливу на них технологічних параметрів осадження.

Методи отримання та дослідження зразків – для отримання покриттів використано вакуумно-дугову осадження; для дослідження поверхні та поперечного перерізу – скануюча електронна мікроскопія з енергодисперсійною приставкою, рентгенівська дифрактометрія, просвічуюча електронна мікроскопія, метод диференціальної сканувальної калориметрії; визначені механічні властивості методом індентування поверхні покриття та методом вимірювання твердості за Віккерсом.

Звіт складається з двох розділів. У першому розділі описані методи осадження та дослідження отриманих покриттів. У другому розділі представлені детальні результати експериментальних досліджень елементного та фазового станів, мікроструктури та механічних характеристик ZrN/CrN та (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) багатошарових захисних покриттів.

## ЗМІСТ

Перелік скорочень, умовних позначок, одиниць і термінів	5
Вступ	6
1 ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	8
1.1 ZrN/CrN	8
1.2 (CrN/ZrN)/(Cr/Zr)	12
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ	16
2.1 Елементний та фазовий склад ZrN/CrN багатошарових покриттів	16
2.2 Дослідження теплових властивостей багатошарових покриттів ZrN/CrN методом диференціальної сканувальної калориметрії	25
2.3 Елементний та фазовий склад (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) багатошарових покриттів	29
2.4 Механічні властивості ZrN/CrN покриттів	37
2.5 Механічні властивості (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) багатошарових покриттів	40
ВИСНОВКИ	42
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	44

**ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАК, ОДИНИЦЬ І ТЕРМІНІВ**

ПЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія

$U$  – потенціал зсуву підкладки;

$T$  – температура осадження;

$P_N$  – тиск робочого газу;

ГЦК – гранецентрована кубічна решітка;

ОЦК – об'ємноцентрована решітка.

## ВСТУП

Захист сучасного промислового обладнання потребує розробки нових твердих матеріалів з підвищеними фізико-механічними та функціональними властивостями. Спочатку в якості захисних плівок використовувалися металеві сплави, що складаються з одного або двох основних елементів. Однак більшість таких сплавів є термодинамічно нестабільними, оскільки за високих температур в їх структурі відбуваються фазові перетворення, що призводять до погіршення експлуатаційних характеристик [1]. Удосконалення металевих сплавів здійснювалося за допомогою їх легування іншими металами, що нерідко призводило до утворення інтерметалевих з'єднань, що спричинює крихкість сплавів [2]. Пізніше в якості захисних матеріалів почали використовувати плівки на основі нітридів перехідних металів, оскільки між металом-розчинником і азотом може утворюватися стабільний і міцний хімічний зв'язок. Такі нітридні покриття швидко знайшли застосування в багатьох промислових галузях, де були потрібні стабільність при високих температурах, висока твердість, низький коефіцієнт тертя і висока стійкість до стирання. На сьогоднішній день найбільш широко вивченими мононітридами є TiN, ZrN, CrN, NbN, VN і TaN [3-6]. Поліпшення механічних властивостей простих нітридів було досягнуто за рахунок їх легування Al, Si, Nb, Cr, W, Hf, V і іншими елементами [7-14]. Але з часом ці нітриди також перестали задовольняти вимоги швидко розвиваючих галузей промисловості. Щоб вирішити цю проблему, дослідники почали розробку нових передових концепцій, які в основному були пов'язані з поліпшенням структури покриття. Вони засновані на формуванні (i) багатошарової архітектури, (ii) багатоконпонентних матеріалів з шарами затверділого розчину, (iii) нових матеріалів з метастабільним шаром, (iv) матеріалів з нанокристалічними шарами і (v) надрешіток [15-21]. Багатошарова концепція представляється найбільш універсальною і перспективною серед згаданих, оскільки вона може забезпечити як хороші властивості матеріалу, так і його довготривалу функціональність.

Серед різних методів синтезу багатошарових плівок катодно-дугове фізичне осадження з парової фази (CA-PVD) є одним з перспективних методів, оскільки він

забезпечує більш високу ступінь іонізації, ніж інші методи, і, відповідно, забезпечує більш високу щільність покриттів і кращу адгезію. В останнє десятиліття різні PVD багатошарові композити, наприклад, TiN/ZrN, TiN/AlN, ZrN/CrN, ZrN/SiN<sub>x</sub>, TiN/SiN, TiN/NbN, TiN/CrN, TiN/VN і TiN/MoN, інтенсивно досліджувалися в багатьох наукових роботах [22-34]. Незважаючи на те, що багатошарові плівки складаються з різних за елементним складом шарів, вони за часту мають однакову кристалічну структуру. Як наслідок, багатошарові покриття мають однакову систему ковзання дислокацій, яка погано перешкоджає переміщенню дислокацій через межі розділу шарів. Крім того, у шарах з однаковими кристалічними структурами іноді можливими є процеси дифузії між шарами під час осадження, що приводить до втрати твердості. Для досягнення покриття, що є стабільним при високих температура і має високу міцність, комбінація металевих і нітридних шарів, які мають різні кристалічні структури, запропонована і вивчена в деяких роботах [35-37]. Передбачається, що для забезпечення значної пластичності використовується чистий метал, а нітрид металу вносить вклад в підвищення твердості. Прикладами ранніх нітрид/метал багатошарових покриттів є TiN/Ti, TiN/Ni, TiN/Pt, TiN/Cu, NbN/Mo і NbN/W [38-42]. Останні дві системи, що складаються з ОЦК-шарів металу і нітриду структури B1, мають низькоенергетичні когерентні межі розділу і демонструють хорошу температурну стабільність [42]. Shih і Dove [43] повідомляли про багатошарові матеріали MeN/Me (Me = Ti, W, Hf) зі значеннями твердості в діапазоні від 48 до 68 ГПа, що, безумовно, вище в порівнянні з твердістю металевих сплавів та нітридних плівок.

Протягом другого етапу нами була одержана низка багатошарових наноструктурних покриттів на основі нітридів перехідних металів при різних умовах осадження. В даному звіті представлені результати дослідження структурно-фазового стану, елементного складу та фізико-механічних властивостей залежно від тиску робочого газу, потенціалу підкладки та періоду модуляції наступних покриттів: ZrN/CrN [24, 44, 45] та (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) [46].

# 1 ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

## 1.1 ZrN/CrN

Багатошарові покриття ZrN/CrN були отримані методом катодно-дугового осадження (Arc-PVD) на сталеві підкладки з використанням вакуумно-дугового приладу моделі «Булат-6», призначеного для нанесення захисних і декоративних покриттів (див. рисунок 1) [47]. Усередині робочої камери знаходився електрод, утворений анодом, куди поміщалися сталеві підкладки, і катоди з мішенями Zr і Cr (Zr = 99,5% і Cr = 99,7%). Металеві мішені розташовувалися в протилежному положенні, а підкладки були встановлені на двох сторонах обертового тримача між двома мішенями. Експериментальні покриття наносили шляхом почергового обертання підкладок між мішенями Cr і Zr. Плівки наносились на поліровані підкладки з нержавіючої сталі AISI 321 розміром 20 мм<sup>2</sup> і товщиною 2 мм. Перед осадженням підкладки механічно полірувалися, а потім очищалися за допомогою ультразвукового очищення у розчині етанолу. Основні технологічні параметри процесу осадження представлені в табл. 1.

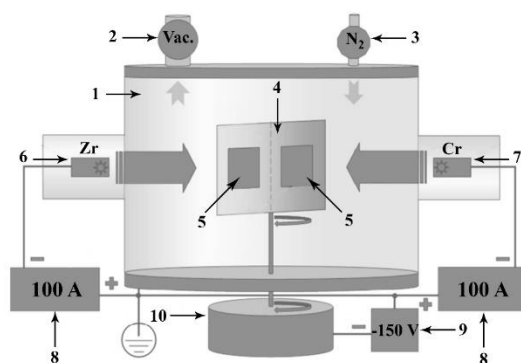


Рисунок 1 – Будова вакуумно-дугової системи осадження багатошарових покриттів ZrN/CrN. 1 – вакуумна камера, 2 – система вакуумного насоса, 3 – подача азоту, 4 – тримач підкладки, 5 – підкладки, 6 – хромовий випарник, 7 – молібденовий випарник, 8 – електроживлення дуги, 9 – електроживлення підкладки, 10 – автоматичне система обертання тримача підкладок.



Таблиця 1 – Умови осадження багат шарових покриттів ZrN/CrN.

Покриття	Ток дуги $I_d$ , А	Потенціал підкладки $U_s$ , В	Температура підкладки $T_s$ , °С	Тиск робочого газу $P_N$ , Па	Час осадження $t$ , сек
1	100	-150	250	0.16	ZrN: 10/CrN: 10
2					ZrN: 20/CrN: 20
3				0.2	ZrN: 40/CrN: 40
4					ZrN: 80/CrN: 80

Мікроструктура і хімічний склад покриттів вивчалися за допомогою скануючого електронного мікроскопа з використанням енергодисперсійного спектрометра (FEI Quanta 400 FEG ESEM / EDAX Genesis X4M). Для підготовки поперечних зрізів зразки були залиті в фенольну смолу і стонені за допомогою абразивного паперу 1200 SiC. Після цього зразки полірувалися алмазними суспензіями з розміром частинок 1-6 мкм та очищалися в дистильованій воді і сушилися на теплом повітрі.

Через відносно дрібнодисперсну мікроструктуру плівок їх кристалічна структура не може бути охарактеризована технологічними можливостями РЕМ. Тому більш детальні характеристики про кристалічну структуру зразків були отримані за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа (FEI Теспаі G2) і електроннограм (SAED). Зразки для ПЕМ досліджень спочатку механічно стоншувалися до товщини приблизно 120 нм за допомогою SiC паперу. Для поліпшення поверхні зразків, було виконане полірування зразків на тканинному диску з використання алмазної пасти з розміром частинок до 1 мкм. Потім із зразків були отримані ПЕМ ламелі круглої форми ( $\varnothing$  – 3 мм). На фінальній стадії підготовки ламелей проводилося електронно-хімічне полірування за допомогою Struers TenuPol-3. Іонне стоншення при 40, 20 і 10 В проводилося в розчині азотної кислоти (25% HNO<sub>3</sub>).

Фазовий склад, кристалічна структура і субструктурні параметри зразків вивчені методом рентгенівської дифракції (XRD) за допомогою Panalytical X'Pert Pro MPD. Випромінювання CuK $\alpha$ , із довжиною хвилі рентгенівського випромінювання

0,15406 нм, використовували для збору даних від зразків в діапазоні  $20 - 80^\circ$  в режимі Брегга-Брентано  $\theta$ - $2\theta$ . Ідентифікація та кількісна оцінка фаз проводилися з використанням програмного забезпечення X'Pert High Score. Дані про піки, такі як положення піку, повна ширина на половині максимуму, інтегральна ширина і інтенсивність, були отримані з XRD спектрів з використанням програмного забезпечення Origin. Розмір кристалітів розраховували за рівнянням Шеррера:

$$L = \frac{R \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

де  $L$  – розмір кристаліту;  $R$  – безрозмірний коефіцієнт форми залежно від індексів Міллера ( $hkl$ ), рівний 0,94;  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;  $\beta$  – ширина дифраційного піку на напіввисоті;  $\theta$  – кут Брегга.

Щільність дислокацій  $\delta$  покриттів ZrN/CrN була визначена з використанням співвідношення Вільямсона-Смолмана:

$$\delta = 1/L^2$$

де  $\delta$  – щільність дислокацій,  $L$  – розмір кристалітів.

Міжплощинна відстань  $d$  розрахована за формулою Брегга:

$$d = \frac{h \cdot \lambda}{2 \cdot \sin\theta}$$

де  $d$  – міжплощинна відстань;  $h$  – порядок відбиття;  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;  $\theta$  – кут Брегга.

Кількісна оцінка результатів дифракції визначено за коефіцієнтом кристалографічної текстури  $T_c(hkl)$ . Цей коефіцієнт може бути розрахований для кожної площини за допомогою рівняння текстури Харріса:

$$T_c(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{(1/N) \left[ \sum_N I(hkl)/I_0(hkl) \right]}$$

де  $T_c(hkl)$  – коефіцієнт текстури;  $I(hkl)$  – інтегральна інтенсивність піку орієнтації ( $hkl$ ), розрахована з отриманих спектрів з використанням апроксимації функції псевдо-Войта;  $I_0(hkl)$  – відносна інтенсивність відповідної орієнтації, відповідно до даних JCPDS;  $N$  – кількість піків.

Серед відомих методів, які можуть використовуватися для аналізу дифракційних ліній, метод апроксимації за допомогою функції псевдо-Фойгта, використовувався для визначення інтегральної ширини  $\beta I$ , коефіцієнта форми і субструктурних параметрів (рівня мікронапружень і розмір кристалітів) експериментальних покриттів. Велика перевага цього методу полягає в його універсальності і високій точності.

Метод диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) проводили з метою вивчення теплової поведінки і розуміння механізму реакції в досліджуваних зразках з використанням приладу TG-DTA/DSC в атмосфері аргону (чистота 99,9%). Покриття нагрівали до 1400 °С з постійною швидкістю нагрівання і охолодження 10 °С/хв. Такий температурний крок є найбільш ефективним для вивчення фазових перетворень і структурних змін. Також така швидкість нагріву вважається прийнятною для оцінки теплових показників відповідно до результатів в роботі [48]. Вага зразків, що піддавалися відпалу складала 40 - 60 мг.

Значення теплоємності  $C_p$  розраховували за експериментальними значеннями, отриманими в ході ДСК аналізу, за рівнянням :

$$C_p = \frac{dH/d\tau}{(1/m) \cdot dT/d\tau}$$

де  $C_p$  – теплоємність;  $dH/d\tau$  – швидкість теплового потоку;  $m$  – маса зразка;  $dT/d\tau$  – швидкість нагріву зразка.

Механічні властивості багатошарових нітридних покриттів оцінювалися за допомогою випробувань на мікротвердість по Віккерсу на приладі Struers Duramin-5. Метод моделювання Йонссона і Хогмарка, що враховує фактор впливу підкладки на виміряну мікротвердість, був застосований для визначення мікротвердості досліджуваних плівок. Значення мікротвердості розраховували за рівнянням:

$$HV = H_s + \frac{(H_c - H_s)}{[2C_2(t/D)]} - C_2^2(t/D^2)$$

де  $HV$  – мікротвердість;  $H_s$  – мікротвердість підкладки;  $H_c$  – мікротвердість композиту;  $C_2 = 2 \cdot \sin^2 11$ ;  $D = d/7$  – діагональ відтиску індентора;  $t$  – товщина плівки.

Тридцять вимірювань було зроблено для кожного зразка в різних точках, і розраховані середні значення мікротвердості. Крім того, вимірювання нанотвердості  $H$  і модуля Юнга  $E_r$  виконувалися за допомогою NanoTest при максимальному навантаженні що не перевищує 100 мН.

## 1.2 (CrN/ZrN)/(Cr/Zr)

Щоб отримати багат шарове покриття, стійке в умовах впливу високих температур, необхідно виконати дві основні умови. По-перше, елементи композиту повинні бути термодинамічно стабільними по відношенню один до одного. По-друге, вони повинні утворювати стабільні низькоенергетичні когерентні інтерфейси з набагато меншою енергією для однієї конкретної орієнтації інтерфейсу. Комбінація нітридів B1-структури CrN/ZrN та металів Cr і Zr повністю задовольняє обидві умови. Вимога стабільності металу з азотом досягається суттєвою різницею в теплоті формування нітридів ( $\Delta H_{258}(\text{Cr}) = 26,5$  ккал/моль та  $\Delta H_{258}(\text{Zr}) = 26,5$  ккал/моль). А наявність стійких низькоенергетичних інтерфейсів пов'язана з великою неузгодженістю решіток складових компонент (див. табл. 2).

Таблиця 2 – Невідповідність решітки для нітридних і металевих елементів покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr)

Параметр решітки, нм	Zr (0.3208)	ZrN (0.457)
Cr (0.289)	9.9%	36.7%
CrN (0.414)	22.5%	9.4%

Установка, яка використовувалася для виготовлення покриття, складалася з вакуумної камери, що працює при тиску в діапазоні  $10^{-5}$  –  $10^{-2}$  Па. Перевага такої вакуумної установки полягає в можливості здійснення іонного бомбардування підкладки через застосування постійного негативного потенціалу зсуву підкладки. У середині камери осадження знаходиться тримач підкладки, на якому була встановлена підкладка з нержавіючої сталі AISI 321 розміром  $20 \times 20 \times 2$  мм<sup>3</sup>. У

процесі осадження тримач обертається, зо рахунок чого і відбувається утворення багат шарової структури. Катоди із Cr (99,5%) і Zr (99,6%) розміщувалися один навпроти одного. Щоб мінімізувати присутність мікро- і наночастинок в плівці, вакуумна камера була оснащена спеціальною системою фільтрації. Детальна конструкція установки осадження показана на рис. 1 [24].

Швидкість обертання тримача підкладки становила 8 об/хв. Відстань від катодів до тримача становила 20 см. Робочий тиск змінювався за наступним режимом: осадження нітридних плівок (CrN/ZrN) здійснювалося на протязі 5 хвилин при тиску робочого газу 0,53 Па, потім тиск зменшувався до 0,003 Па і відбувалося осадження металевих плівок (Cr/Zr) протягом 1 хвилини. Решта подробиць процесу осадження, а саме відомості про параметри осадження, представлені в табл. 3.

Таблиця 3 – Параметри осадження багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr)

Моно шар	Час осадження моношару, хв	Тиск газу $P_N$ , Па	Струм дуги $I_d$ , А		Потенціал підкладки $U_b$ , V	Температура підкладки $T_s$ , К	Час осадження, $t$ , год	Швидкість обертання тримача, об / хв
			Cr	Zr				
Cr/Zr	1	0.00	10	10	-20	520	6	8
CrN/Z	5	0.53	0	0				

Перед осадженням поверхню підкладки полірували механічно з використанням шліфувального паперу, потім вручну, використовуючи алмазну суспензію з розміром часток 1 мкм. Ультразвукове очищення в розчині ацетону і етанолу було використане на заключній стадії підготовки підкладки до осадження. Для покращення зчеплюваності покриття з підкладкою було проведено нагрів підкладки.

Формування складної багат шарової архітектури покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr), схематично показаної на рис. 2, було забезпечено за рахунок режиму обертання підкладки та контролю тиску робочого газу.

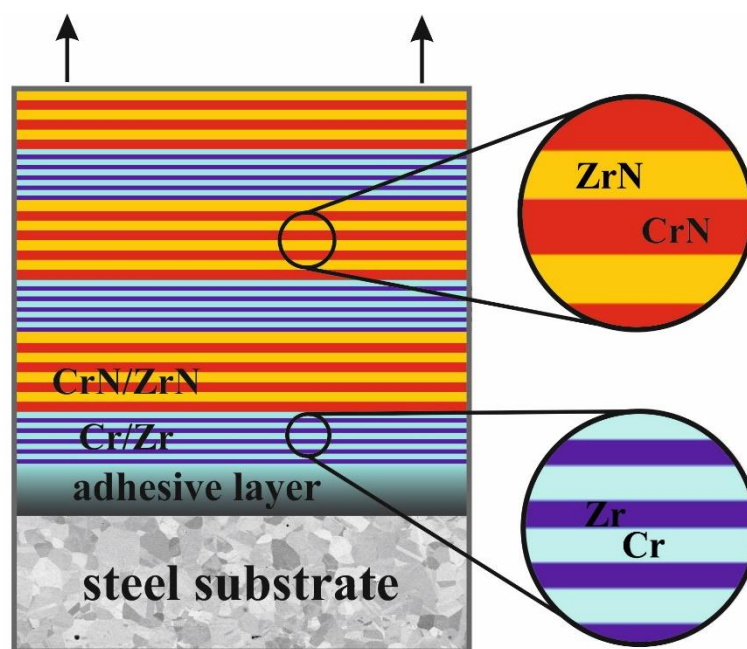


Рисунок 2 – Схема структури складного багатошарового покриття  
(CrN/ZrN)/(Cr/Zr)

Структура поверхні і перерізу та елементний склад досліджуваного покриття були вивчені за допомогою растрової електронної мікроскопії (РЕМ) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДС) на багатофункціональному електронному мікроскопі JEOL JSM-6010LA. Напруга пучка становила 20 кеВ. Пристрій був оснащений дрейфовим кремнієвим детектором. Для підготовки шліфа для РЕМ досліджень спочатку зразок був розрізаний, а потім механічно відшліфованим і наполірованим з допомогою алмазної суспензії.

Отримання профілів елементного складу і розподілу елементів по глибині здійснювалося методом спектроскопії резерфордівського зворотного розсіювання (РЗР). Вимірювання РЗР проводилися при нормальному падінні пучка іонів  ${}^4\text{He}^+$  при енергії 1,5 МеВ. Кут розсіювання становив  $165^\circ$ , а енергетичне роздільна здатність детектора складала 15 кеВ. Оцінка концентрації елементів, а також товщини шарів була реалізована в комп'ютерній програмі SIMNRA, яка зазвичай використовується для моделювання результатів РЗР. В ході розрахунків значення об'ємної густини CrN і ZrN складала  $5,8 \text{ г/см}^3$  і  $9,2 \text{ г/см}^3$  відповідно.

Структурно-фазовий аналіз зразка був проведений за допомогою дифрактометра Rigaku SmartLab високої роздільної здатності. Для дослідження було

використано Cu-K $\alpha$ -випромінювання в режимі  $\theta$ -2 $\theta$  Бреґґа-Брентано. Ідентифікація фаз було здійснено на підставі файлів порошкової дифракції бази ICDD № 00-006-0694 Cr (ОЦК) (229), № 01-088-2329 Zr (ГЦУ) (194), № 04 -015-3258 CrN (ГЦК), № 03-065-0961 ZrN (ГЦК) (225), № 04-014-1025  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N (ГЦУ) (162), № 03-065-7258 Cr<sub>2</sub>Zr (ГЦК) (227). Визначення положень піків, їх інтенсивності і значень при повній ширині на половині максимуму (FWHM) проводили з використанням інструментів програмного забезпечення Origin. Значення FWHM було оцінено з використанням апроксимації функції псевдо-Фойгта, а середній розмір кристалітів був розрахований за рівнянням Шеррера.

Мікроструктурна характеристика експериментального композиту була виконана за допомогою просвічуої електронної мікроскопії (ПЕМ) в багатоцільовий електронному мікроскопі JEOL JEM-F200 S/TEM. Підготовка зразка для аналізу здійснювалася в кілька етапів. Спочатку механічна поліровка проводилася доти, поки товщина шліфа в перерізі не досягла приблизно 100 мкм. Далі виконувалася зтоншування та полірування зразка іонами аргону в приладі Gatan PIPS2 при енергії пучка 5 кеВ до появи перфорації, потім 3 кеВ протягом 30 хвилин і 1 кеВ протягом 15 хвилин.

Вимірювання мікротвердості проводились за допомогою мікротвердоміра Shimadzu HNV-G. Сила навантаження становила 980,7 мН, що відповідає твердості по Віккерсу HV0,1. Час завантаження становив 15 сек. Значення твердості були усереднені за двадцятьма вимірами. Інструментальна похибка значень при HV0,1 складає  $\pm 1,5\%$ . Нанотвердість зразка визначалася за допомогою приладу MTS Nanoindenter II при навантаженнях до 50,8 мН з використанням тригранної пірамідки Берковича в якості індентора.

## 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1 Елементний та фазовий склад ZrN/CrN багат шарових покриттів

Дослідження багат шарових покриттів ZrN/CrN почалося з вивчення фізичних властивостей, а саме: морфології поверхні та поперечного перерізу і аналізу хімічного складу. Рисунок 3 ілюструє електронно-мікроскопічне зображення поперечного розрізу одного з досліджуваних покриттів ZrN/CrN. Більш темний контраст шарів CrN по відношенню до шарів ZrN дозволив чітко ідентифікувати багаторівневу архітектуру досліджених зразків. Очевидно, що в перерізі структура покриття розділена на дві області, де перші кілька десятків нанесених шарів (прилеглих до сталевий підкладки) мають хвилеподібну форму, а в міру зростання плівки шари вирівнюються. Інтерфейси між шарами ZrN і CrN досить чіткі. Безумовно, вихідна хвилеподібна форма шарів безпосередньо залежить від шорсткості підкладки. Спочатку під час росту багат шаровий структури розмір зерен досить малий, а шорсткість поверхні підкладки порівняно висока, тому наночастиці осаджуються хвилястими. Далі, по мірі зростання багат шаровий покриття, шорсткість підкладки починає зникати, і архітектура стає більш лінійною, але не ідеальною, оскільки вже шорсткість від шарів починає накопичуватися в результаті типового збільшення зерен в процесі росту плівки. Із вставки на рис. 3 також очевидно є наявність крапельних елементів в об'ємі покриття, але їх кількісне визначення за допомогою аналізу електронно-мікроскопічних зображень здійснити не вдалося.

Замість чіткої межі розділу між сталевий підкладкою і багат шаровий покриттям при осадженні утворювалися невеликі дифузійні зони шириною від 0,3 до 0,45 мкм. Незважаючи на те, що ця дифузія поліпшує адгезію плівки, вона являє собою деяку втрату матеріалу з точки зору ефективності процесу осадження.

Поверхня конденсатів має чітко виражений комірковий мікрорельєф, що характерний для катодно-дуговий покриттів, особливо CrN. Зниження тиску реакційного газу значно збільшує крапельної складову, що безпосередньо має вплив на твердість покриттів. Очевидно, що інкорпорація макрочасток відбувається як в



об'ємі, так і на поверхні плівок. Відомо, що кількість крапельних включень в нітридних покриттях безпосередньо залежить від використання катодів з різною температурою плавлення (Zr і Cr), великого струму дуги (100 А) і магнітного або електростатичного відхилення руху катодних плям.

Чіткий розподіл періодичності шарів забезпечив якісну оцінку загальної товщини і товщини бішару покриттів, які узагальнені в табл. 4. Швидкість осадження плівок була визначена досить точно, виходячи зі співвідношення товщини композиту і часу витраченого для осадження одного шару.

Елементний склад у перерізі багат шарових покриттів ZrN/CrN був досліджений методом енергодисперсійної спектроскопії. Встановлено, що наступні хімічні елементи, як Zr, Cr, N, O і Fe, є основними складовими експериментальних покриттів (див. табл. 5). Слід зазначити, що дифузія заліза з підкладки в покриття може привести до формування додаткової фазової складової в покритті, що, в свою чергу, призведе до складнощів у інтерпретації результатів рентгенівської дифракції. Невелика кількість кисню обумовлено незначною дифузією атомів цього елемента на поверхню покриття з повітря.

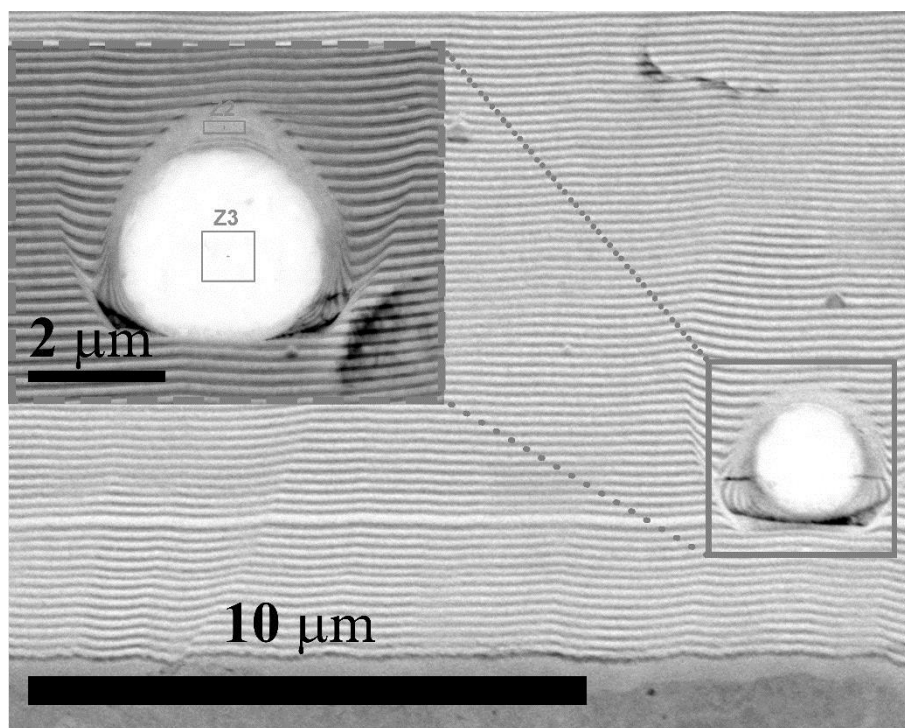


Рисунок 3 – Електронно-мікроскопічне зображення перерізу покриття ZrN/CrN серії 2, отриманого при  $I_d = 100$  А,  $U_s = -150$  В,  $P_N = 0,16$  Па.

Таблиця 4 – Параметри осадження та основні структурні параметри досліджуваних покриттів ZrN/CrN, розраховані на підставі електронно-мікроскопічних зображень

Покриття	Кількість шарів	Товщина, мкм	Товщина бішару $\lambda$ , нм	Швидкість осадження, нм/сек
1	354	16	90	4.5
2	176	16.1	183	4.6
3	88	13.6	310	3.9
4	44	16.1	732	4.6

Таблиця 5 – Результати енергодисперсійного аналізу для багат шарових покриттів ZrN/CrN

Покриття	Концентрація, ат.%				
	N	Zr	Cr	Fe	O
1	45.5	25.0	25.2	1.6	2.7
2	51.5	22.7	21.5	2	2.3
3	50.1	23.2	21.8	1.5	3.4
4	49.0	24.1	23.3	2.4	1.2

Просвічуюча електронна мікроскопія є поширеним методом для якісного дослідження дрібнодисперсної структури багат шарових покриттів. На рис. 4 показані мікроснімки кристалічної структури в світлому і темному полі, а також з великим збільшенням, і відповідна електроннограма від багат шарового зразка ZrN/CrN серії 3. На електроннограмі (див. рис. 4с) очевидна наявність багатьох дифракційних кілець пов'язана з одночасним співіснуванням двох або більше різномірних структур. Варто зазначити, що ідентифікація фаз мала деякі складнощі, так як в експериментальному покритті присутні різні фази, дифракційні кільця від яких можуть перекриватися. Очевидно, що дифракційна картина складається з кілець, сформованих несуцільними лініями і точками. Велика кількість точок на кільцях від ZrN вказує на те, що кристалічність ZrN шарів значно вище, ніж CrN. Крім того, наявність точкової складової на кільцях, вказує на формування високо-текстурованого композиту. Наявність різного розміру точок на кільцях доводить, що покриття складається з відносно різномірних зерен (дрібних і великих) різної орієнтації. За розміром кілець ідентифіковані орієнтації (111), (200), (222) і (311), що

відповідають ГЦК-ZrN структурного типу B1-NaCl і орієнтація (111) ГЦУ-Cr<sub>2</sub>N. Отримані результати повністю відповідають результатам рентгеноструктурного аналізу.

Аналізуючи мікроснімок кристалічної структури (див. рис. 3а) очевидно, що покриття складається з дрібнодисперсних зерен еліптичної форми з розмірами в діапазоні від 7,6 до 15,8 нм в ширину і від 15 до 25 нм в довжину. Межі зерен розмиті, а при великому збільшенні зображення в міжкристалічних областях можливо було спостерігати зони спотворення ґраток. Більш детальна інформація про кристалічну структуру зразка серії 3 була отримана зі вставки на рис. 3а, яка позначена червоною пунктирною лінією. На зображенні спостерігаються нанорозмірні частинки, що підтверджують нанокристалічну структуру зразка. Виміри, проведені на мікроснімку, відповідають значенням міжплосинних відстаней для ZrN(200) ( $d = 0,2303$  нм,  $d_{\text{табл}} = 0,2300$  нм) і Cr<sub>2</sub>N(111) ( $d = 0,2110$  нм,  $d_{\text{табл}} = 0,2114$  нм).

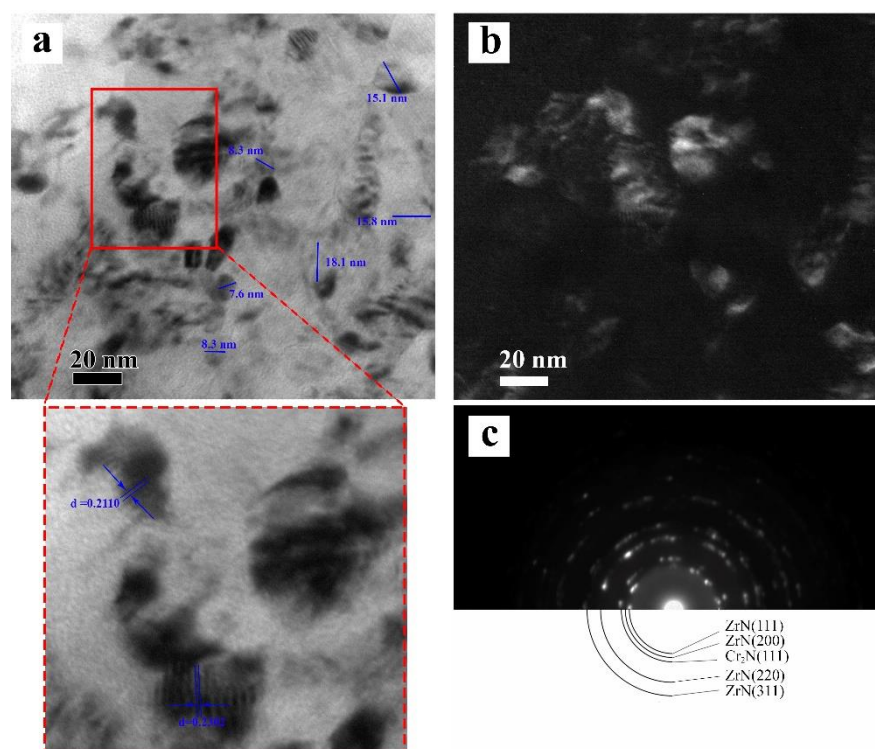


Рисунок 4 – Мікроснімки кристалічної структури (а, б) для багат шарового зразка ZrN/CrN серії 3 та відповідна дифракційна картина (с).

На рис. 5 представлені спектри, отримані під час рентгеноструктурного аналізу, від досліджуваних багат шарових покриттів ZrN/CrN та від ZrN, CrN і Cr<sub>2</sub>N (JCPDS). Зі спектрів очевидно, що осаджені покриття є неізоstrukturними, іншими словами, в покриттях формується дві гетерогенні фази ГЦК-ZrN і ГЦУ-Cr<sub>2</sub>N (просторові групи Fm3m та P31m). Встановлено, що покриття є полікристалічними. Ідентифіковано наступні орієнтації: (200), (111), (220), (311) і (222) для ZrN, (111), (200) і (311) для CrN та (111) для Cr<sub>2</sub>N. Переважна орієнтацію кристалітів з напрямком росту [100] ГЦК-ZrN та [111] є очевидною для покриттів ZrN/CrN серії 2 та 3 (див. рис. 5, спектри с і d). При збільшенні товщини бішару до 732 нм (зразок серії 4) на спектрі з'являються інтенсивні рефлекси від (111)ZrN і (311) ZrN. Для цього ж зразка перехід від орієнтації (200) до (111) ГЦК-ZrN супроводжується розвитком орієнтації (222) ГЦК-ZrN при  $2\theta = 70,8^{\circ}$  (див. рис. 5, спектр b). Такі зміни у ZrN створюють зміни і для CrN. Слабко інтенсивні рефлекси (111)CrN та (200)CrN при  $2\theta = 37,3$  та  $2\theta = 43,5$ , що вказують на спробу формування єдиної ГЦК кристалічною структури для зразка серії 4 з товщиною бішару 732 нм.

Для зразків серій 2-4 спостерігається чітка еволюція орієнтації (200) ГЦК-ZrN, інтенсивність якої залежить від товщини бішару (див. рис. 5, спектри b-d). Положення піку Cr<sub>2</sub>N (111) зазнало деякого відхилення від табличного значення та вказує на формування внутрішніх напружень в шарах хрому. Так, для зразка серії 4 із найбільшою товщиною бішару 732 нм спостерігається найбільше зміщення положення піку Cr<sub>2</sub>N (111) в бік великих кутів, що вказує на формування напружень розтягнення. Очевидна також закономірність розширення піків зі збільшенням товщини бішару, що узгоджується з результатами, опублікованими в роботах [38, 39].

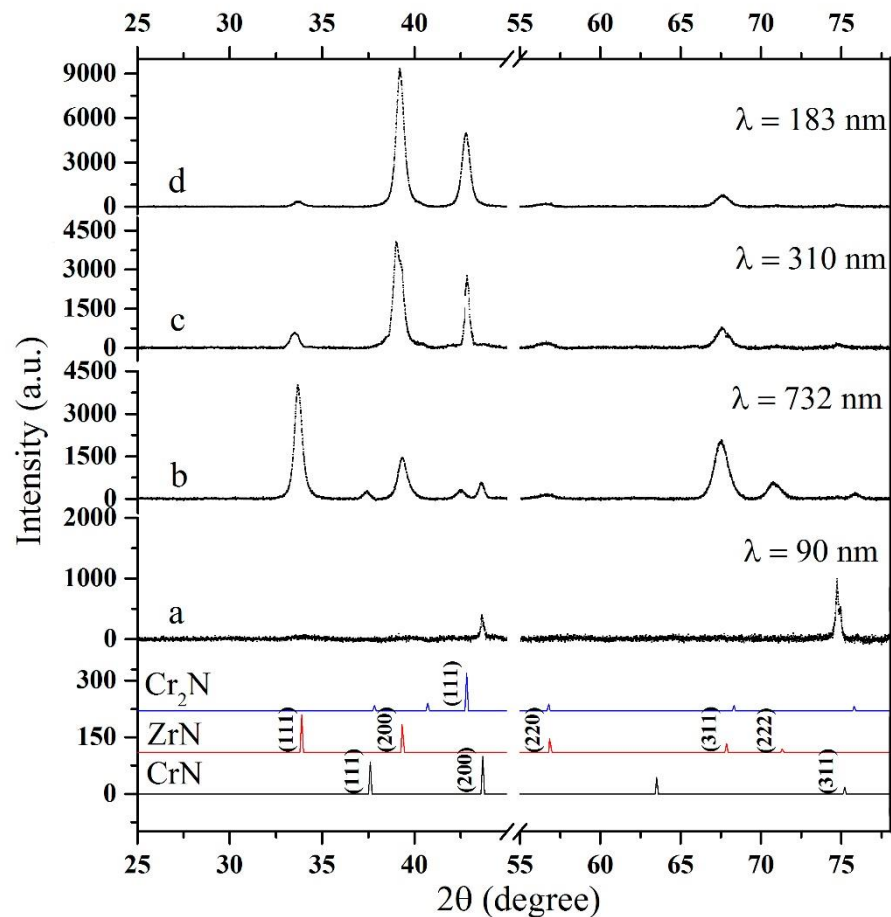


Рисунок 5 – Дифракційні спектри, отримані від багатошарових покриттів ZrN/CrN (a-d) та еталонні спектри від ZrN, CrN та Cr<sub>2</sub>N за JCPDS

Таким чином, дані, отримані в результаті XRD-аналізу (див. рис. 5) і просвічуючої мікроскопії (рис. 4с) дозволяють сформуванню наступне епітаксіальне відношення для зразка серії 4 (параметри осадження  $I_d = 100$  А,  $U_S = 150$  В,  $P_N = 0,2$  Па): ZrN [100], CrN [100] (200) [100]<sub>ZrN</sub> / (111) [100]<sub>CrN</sub>.

У досліджених системах ZrN/CrN складові елементи мають великі відмінності в атомних радіусах (N = 0,065 нм, Zr = 0,155 нм та Cr = 0,140 нм), що може привести до утворення аморфних сполук. Дифракційний спектр для зразка серії 1 показує два слабо інтенсивних рефлекси (200) CrN при  $2\theta = 43,7$  і (311) CrN при  $2\theta = 74,7$  (див. рис. 5, спектр а). Відповідно, цей зразок можна вважати XRD-аморфним.

Коефіцієнт текстури покриттів оцінювався за інтенсивністю дифракційних піків. Відомо, що переважна орієнтація конкретних кристалічних площин по відношенню до підкладки може бути кількісно оцінена значенням коефіцієнта

текстури  $T_c(hkl)$ . Розраховані значення коефіцієнта текстури для багат шарових покриттів ZrN/CrN узагальнені в таблиці 6.

Відповідно до рівняння розрахунку коефіцієнта текстури, якщо значення  $T_c(hkl)$  більше одиниці це означає, що велика кількість кристалітів орієнтовані уздовж напрямку  $(hkl)$ . Значення  $T_c(hkl)$ , близьке до одиниці, означає випадкову орієнтацію кристалітів, в той час як значення  $T_c(hkl)$  близьке до нуля вказує на високу розорієнтованість зерен в напрямку  $(hkl)$ . У ході розрахунків встановлено, що площина (200) ZrN має найбільше значення коефіцієнта текстури  $T_c(hkl)$  для зразків серій 2 і 3 відповідно. Отримані результати свідчать, що переважний кристалографічний напрям в експериментальних покриттях обумовлений вимогою зниження загальної енергії на стадії осадження. Це, в свою чергу, особливо стосується двох термодинамічних параметрів поверхні, таких як міжфазна вільна енергія та енергія деформації. Для B1-NaCl структурованого ZrN площина [111] демонструє найменшу енергію деформації, тоді як площина [100] демонструє найменшу поверхневу енергію. Результатами досліджень Jimenez et al. [49] встановлено, що переважна орієнтація у покриттях пов'язана з високою температурою осадження, в той час як дослідження Ramana et al. [50] пов'язують переважну орієнтацію з високим тиском реакційного газу (азоту), завдяки якому домінує поверхневий енергетичний фактор. Ми допускаємо, що результати наших досліджень також пов'язані з відносно високим тиском реакційного газу, що варіюється в процесі виготовлення покриттів. Різде збільшення значення текстурного коефіцієнту для (311) для зразка серії 4, може бути результатом збільшення його структурного фактора, імовірно через деформацію решітки. Найбільше значення  $T_c(hkl)$  для (311)CrN спостерігається для зразка серії 1.

Установлено, що розрахований коефіцієнт текстури  $T_c(hkl)$  залежить від товщини бішару. Так, при меншій товщині кристаліти покриття переважно орієнтовані так, що їх с-вісь перпендикулярна поверхні підкладки. Рисунок 6 ілюструє установлену залежність. З рисунка очевидно, що зі зменшенням коефіцієнта текстури для орієнтацій (311) та (111) відбувається його збільшення для (200).

Таблиця 6 – Значення текстурного коефіцієнта  $T_c(hkl)$  для багат шарових покриттів ZrN/CrN

Коефіцієнт текстури	Покриття			
	1	2	3	4
$T_c$ ZrN(111)	-	0.088	0.970	1.105
$T_c$ ZrN(200)	-	3.062	2.530	0.314
$T_c$ ZrN(220)	-	0.119	0.160	-
$T_c$ ZrN(311)	-	0.728	1.200	1.587
$T_c$ ZrN(222)	-	-	-	0.991
$T_c$ CrN(111)	-	-	-	0.467
$T_c$ CrN(200)	0.090	-	-	1.796
$T_c$ Cr2N(111)		1.000	1.000	0.736
$T_c$ CrN(311)	1.900	-	-	-

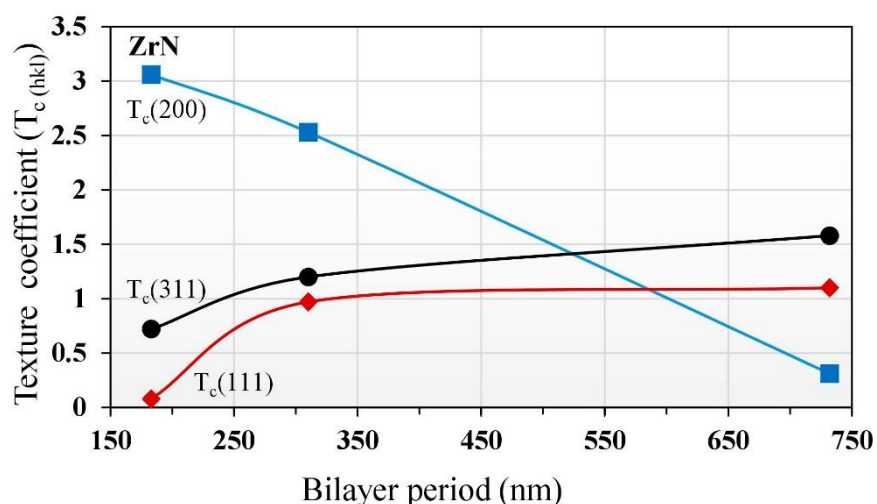


Рисунок 6 – Залежність коефіцієнта текстури, отриманого для ZrN, від товщини бішару для багат шарових покриттів ZrN/CrN

Детальне вивчення субструктурних параметрів відбулося на основі аналізу дифракційних спектрів, отриманих від багат шарових покриттів ZrN/CrN. Відомо, що уширення дифракційних рефлексів відбувається в основному за рахунок формування дефектів решітки. Точкові та лінійні дефекти, пов'язані з дислокаціями, вакансіями і домішками, характеризуються розширенням у результаті деформації решітки або мікротерттям. Інші причини уширення рефлексів пов'язані з лінійними і об'ємними дефектами. У нашому дослідженні уширення дифракційних піків було проаналізовано за допомогою FWHM та інтегральної ширини  $\beta_L$ , і на цій основі були

розраховані субструктурні параметри досліджених покриттів, узагальнені в таблиці 7, Згідно якої, значення мікдеформації в шарах ZrN більші, ніж в CrN. Загалом результати свідчать про те, що існує значна присутність різних типів дислокацій в обох решітках покриттів. Дислокації спричиняють поділ укрупнених кристалітів на менші кристаліти (домени), створюючи як напруження розтягнення, так і стиснення всередині доменів.

Таблиця 7 – Субструктурні параметри для багатошарових покриттів ZrN/CrN, розраховані на основі аналізу дифракційних спектрів.

Покриття	Фаза та площа	Інтегральна ширина $\beta_i$ , град	Фактор форми $\varphi$	Мікродформація $\langle \epsilon \rangle \times 10^{-2}$	Розмір кристалітів $D_{\beta i}$ , нм	Розмір кристалітів за Шеррером $L$ , нм	$d$ -інтервал	Густина дислокацій $\delta \times 10^{-3}$ , лінії/нм <sup>2</sup>
1	CrN (311)	0.3523	3.8436	0.20	28.07	30.00	0.2056	0.45
2	ZrN (200)	0.5883	0.9394	0.72	14.18	15.94	0.2297	3.90
2	Cr <sub>2</sub> N(111)	0.5811	0.9394	0.64	14.50	16.33	0.2111	3.70
3	ZrN (200)	0.6541	0.9394	0.79	12.76	14.34	0.2292	4.80
3	Cr <sub>2</sub> N(111)	0.3063	0.9394	0.34	27.50	31.00	0.2110	1.04
4	ZrN (111)	0.5452	0.9575	0.78	15.06	16.61	0.2661	3.60
4	ZrN (200)	0.6257	0.9575	0.76	13.34	14.71	0.2291	4.60
4	Cr <sub>2</sub> N(111)	0.3618	0.9392	0.40	23.30	26.20	0.2128	1.40

Отримані за результатами XRD-аналізу дані, були використані для розрахунку середнього розміру кристалітів за допомогою формули Шеррера. Було встановлено, що середній розмір кристалітів зменшується зі збільшенням товщини бішару (див. рис. 7).

Результати XRD добре узгоджуються з даними, опублікованими в роботі [51], де описано дослідження надрешіток CrN/TiN, отриманих методом реактивного магнетронного розпилення, та роботі [34], присвяченій вивченню багатошарових структур TiN/MoN, отриманих методом вакуумно-дугового осадження.



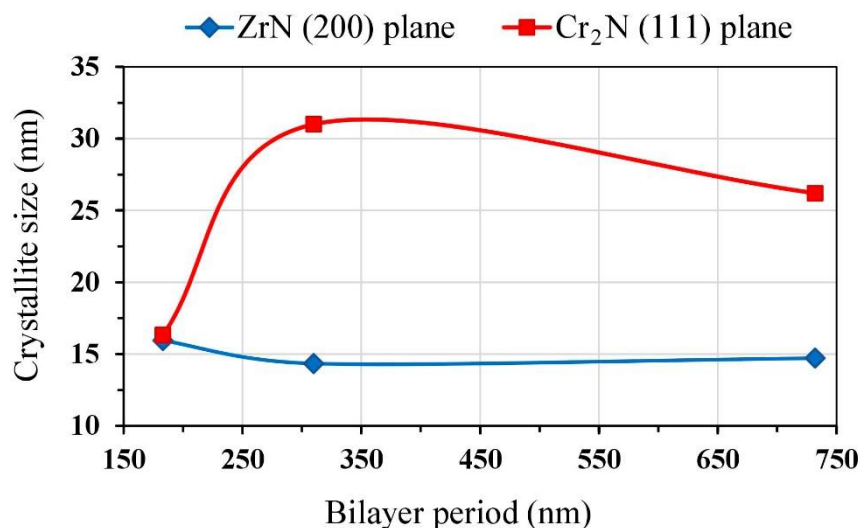


Рисунок 7 – Залежність середнього розміру кристалітів від товщини бішару для багат шарових покриттів ZrN/CrN

## 2.2 Дослідження теплових властивостей багат шарових покриттів ZrN/CrN методом диференціальної сканувальної калориметрії

Термостабільність багат шарових покриттів ZrN/CrN знаходиться під сильним впливом мікроструктури і фазового складу плівок, оскільки під час термообробки можуть відбуватися відновлення, перекристалізація, взаємна дифузія атомів в матеріалі, зростання розміру зерна і фазові перетворення. Процес нагріву є технологічно важливим, оскільки структура відпаленого зразка має суттєвий вплив на його механічні властивості. Тому фундаментальне розуміння термічних властивостей багат шарових покриттів ZrN/CrN є важливим. Нітриди ZrN і CrN є взаємно нерозчинними до температури 1430 °C, що достатньо важливо при виборі максимальної температури відпалу.

Теплоємність  $C_p$  відповідає відношенню теплової енергії, що застосовується до матеріалу, до зміни температури і показує, скільки енергії потрібно, щоб нагріти моль матеріалу на 1 К. Теплоємність як функція температури для покриттів ZrN і ZrN/CrN представлені на рис. 8. Формула Ейнштейна для передбачення молярної теплоємності заснована на коливанні зв'язків молекул. Це пояснює, що коли температура наближається до 0 К, теплоємність також досягає нуля, а зростання

теплоємності, що спостерігається в матеріалах при більш високих температурах, виникає в результаті насичення коливаючих зв'язків енергією. З цього пояснення слідує, що більш високе значення теплоємності виникає в покриттях з більш високим вмістом азоту, оскільки такі матеріали містять більше антизв'язуючих орбіталей. Це призводить до того, що рівні вібраційної енергії стають ближчими один до одного. Отже, коли кількість енергії надходить у вигляді тепла, відбувається невелика зміна в розподілі рівнів енергії (відповідно до розподілу Больцмана), яка відповідає матеріалу з більш високою теплоємністю.

При нагріванні багат шарових покриттів ZrN/CrN перше фазове перетворення відбувається в області середніх температур ( $> 600$  °C). При подальшому нагріванні ( $> 1000$  °C) відбувається друге фазове перетворення (див. рис. 8).

Згідно фазової діаграми системи Cr-N (див. рис. 9а) нітрид хрому може бути термічно стабільним до  $1000$  °C в атмосфері азоту. Руйнування термічно нестійких зв'язків Cr-N пов'язано з втратою азоту і викликає утворення гексагональної фази Cr<sub>2</sub>N в якості проміжної стадії перед тим, як утворюється простий Cr. У той же час шари CrN в покриттях ZrN/CrN розпадаються за наступною послідовністю:



Згідно діаграми фазового стану ZrN (див. рис. 9б) шари ZrN мають стехіометричну фазу ГЦК  $\sigma\text{-ZrN}_x$ . У роботі [52] повідомляється, що тверда фаза ZrN і газова фаза N<sub>2</sub> існують без утворення вищих нітридів. Враховуючи дане твердження, маємо, що всі теплові ефекти на термограмах пов'язані з перетвореннями CrN і Cr<sub>2</sub>N в інтервалі досліджених температур. Починаючи з  $1230$  °C, шари ZrN і CrN поступово втрачають азот через дисоціації і випаровування. При відпалі в атмосфері аргону втрата азоту додатково посилюється процесом окислення, що узгоджується з результатами робіт [52].

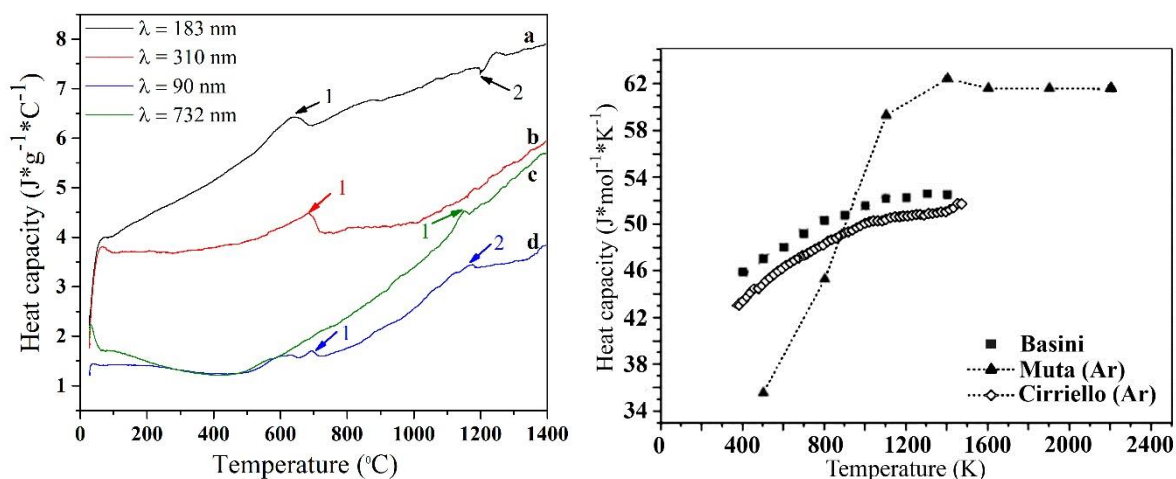


Рисунок 8 – Термограми, отримані від багат шарових покриттів ZrN/CrN (а) та покриттів ZrN

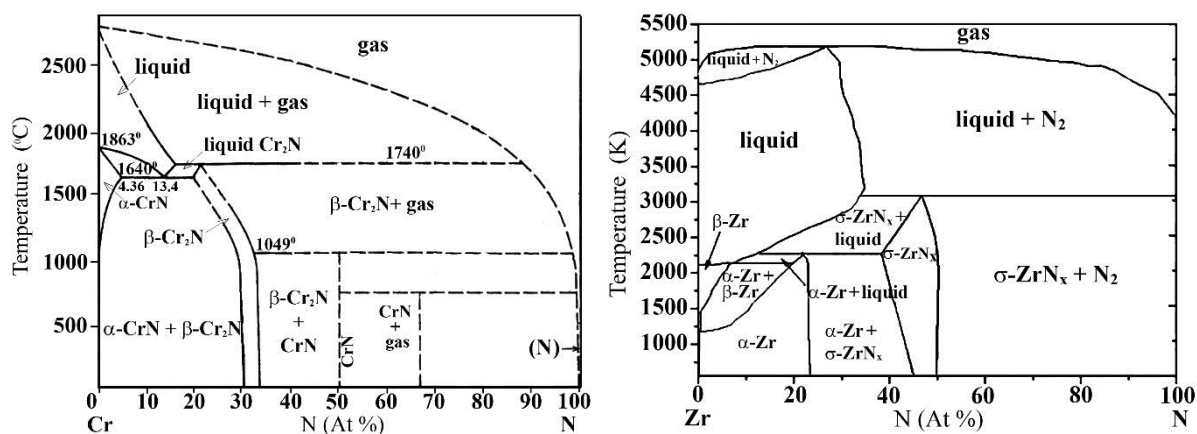


Рисунок 9 – Діаграми фазового стану для CrN (а) та ZrN (б).

Екзотермічні піки на термограмах зразків, які спостерігаються в області середніх температур (600-700 °C), відповідають ефекту «холодної кристалізації», коли при нагріванні відбувається перехід з аморфного в кристалічний стан. Термограма зразка серії 4 (крива с) не ілюструє піку в цій області (див. рис. 8а). Імовірно, виділення енергії для зразка серії 4 не відбувалося через те, що на спектрі, отриманого від цього зразка, ідентифіковано формування (111) CrN, (200) CrN і ГЩУ-Cr<sub>2</sub>, щозміцнюють структуру покриття. Однак в області високих температур накопичена енергія реалізується в екзотермічному піку, що вказує на фазовий перехід CrN→Cr<sub>2</sub>N при  $T = 1151,34$  °C.

Очевидним є невеликий екзотермічний пік в високотемпературній області для зразка серії 1 (крива d), який також відповідає «холодній кристалізації». Так як цей зразок є практично XRD-аморфним, теплова енергія активує ту невелику кількість кристалітів CrN, які були орієнтовані вздовж (311) та (200), в результаті чого відбувається фазові перетворення.

Досить неглибокий ендотермічний ефект при  $T = 1198,28$  °C, що відповідає дифузії азоту в твердому хромі, можна спостерігати на термограмі від зразка серії 2. Було встановлено, що цей ефект також пов'язаний з процесом утворення дефектів кристалічної решітки. Наукові дослідження термостабільності покриттів з нітридів перехідних металів [5] найтісніше пов'язані з впливом процесу поглинання тепла на утворення дефектів кристалічної решітки. Зразок серії 3 (крива b) не показує теплових реакцій в області високих температур. Однак екзотермічна реакція при  $683,3$ °C, яка відбувається в шарах CrN, викликає утворення ГЩУ-Cr<sub>2</sub>N. Подальше підвищення температури лише призводить до постійного окислення у шарах покриття.

Стандартна ентальпія формування ( $\Delta_f H$ ) для стехіометричного ZrN складається близько  $-365,26$  кДж/моль, в той час як для CrN це значення становить  $-117,15$  кДж/моль. Ця різниця в ентальпії формування добре узгоджується з дослідженнями Pierson et al. [53], який робить висновок про те, що зв'язок у ZrN є більш міцним через збільшення різниці електронегативності між Zr і Cr. Відомо, що ентальпія є адитивним значенням, що означає, що для композитної системи вона дорівнює сумі ентальпій її складових частин. Крім того, ентальпія системи тим вище, чим більший ступінь впорядкованості цієї системи. Тому для зразків з найвищими значеннями ентальпії  $-22,4$  і  $-22,1$  Дж/г процес тепловиділення спричиняє збільшення упорядкованості структури системи (див. табл. 8). У той час як для інших зразків цей параметр знаходиться в діапазоні від  $-5,4$  до  $-4$  Дж/г. Невелике поглинання тепла  $0,024$  Дж/г, зареєстроване для зразка серії 2, свідчить про зниження ступеня впорядкованості структури цього покриття.

Таблиця 8 – Теплові дані, отримані із термограм від багат шарових покриттів ZrN/CrN.

Покриття	Пік, °C	Точка початку, °C	Ентальпія, J/g	Тип реакції
1	P1: 692.93	674.25	-5.0	Екзотермічна
	P2: 1175.49	1150.15	-5.4	Екзотермічна
2	P1: 645.32	545.20	-22.1	Екзотермічна
	P2: 1198.28	1197.17	0.024	Ендотермічна
3	P1: 683.30	559.98	-24.4	Екзотермічна
4	P2: 1151.34	1125.51	-4.0	Екзотермічна

### 2.3 Елементний та фазовий склад (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) багат шарових покриттів

Мікрофотографії поверхні і поперечного перерізу багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) показані на рис. 10. Шорсткість поверхні представлена геометричним затіненнями є результатом методу осадження (див. рис. 10а). Стовпчасті зерна утворюють на поверхні безліч долин з чітко визначеними межами. У середині цих долин можна спостерігати менш помітні вершини більш дрібних структур. Відомо, що наявність мікрочастинок є одним з недоліків технології осадження СА-PVD. На електронно-мікроскопічних знімках, отриманих від зразка, очевидно, що спеціальна система фільтрації, встановлена перед катодами, зменшила кількість і розмір мікрочастинок на поверхні і всередині покриття. Отже, поверхня досліджуваного зразка є значно гладшою в порівнянні з поверхнею покриття, синтезованого без системи фільтрації.

Вид зразка в перерізі, показаний на рис. 10б, складається з темно-сірої підкладки та багат шарового покриття зі світлою поверхнею у результаті крайового ефекту. Чітка межа розділу між покриттям і підкладкою очевидна. Загальна товщина покриття становить приблизно 56 мкм. Ніяких мікротріщин, сколів або пористості у покритті не спостерігається. Ймовірно послідовність м'яких металевих і твердих нітридних шарів, які запобігають зсуву і поширенню тріщин на інтерфейсах, зупиняють утворення великих тріщин в покритті. Оскільки утворення структурних

дефектів утворюється в результаті напружень, можна припустити що досліджене покриття має низький рівень внутрішніх напружень.

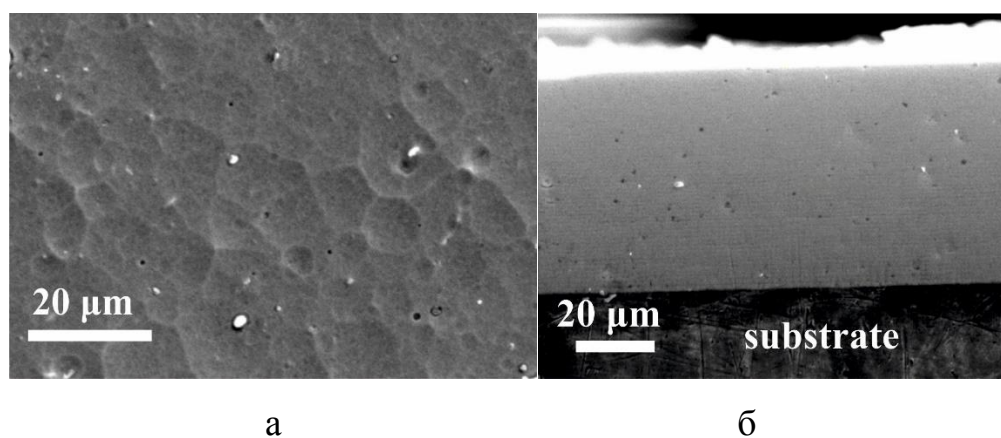


Рисунок 10 – Мікроснімки поверхні (а) та перерізу (б), отримані від багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr)

Зображення високої роздільної здатності покриття в перерізі та енергодисперсійний спектр металевих шарів показані на рис. 11а та 11б, відповідно. Більш світлі шари відповідають плівкам CrN/ZrN, а темніші відповідають плівкам Cr/Zr. Товщина нітридних і металевих плівок була оцінена по мікроснімках становить 0,19 мкм і 0,9 нм відповідно. Тобто, товщина одного бішару (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) становить 1,09 мкм, а число бішарів в покритті складає 51.

Елементний аналіз металевих шарів показаний на вставці-таблиці на рис. 11б. Співвідношення Cr/Zr становить приблизно 0,59. Цей результат є дійсним для всіх металевих шарів покриття, так як їх товщина досить мала.

Якісне дослідження структури і складу багат шарового покриття має фундаментальне значення для розуміння його властивостей. У цій роботі для уточнення даних про багат шарову структуру і елементний склад був застосований РЗР аналіз. Вибір цього методу не є випадковим, оскільки він має наступні важливі переваги: (i) це неруйнівний метод, який дає якісні дані про товщину і склад зразка; (ii) отримані дані про товщину допомагають правильно підібрати енергію пучка для подальших експериментів; (iii) отримані дані допомагають вибрати найкращі зразки; (iv) дозволяє оцінити однорідність структури зразка.

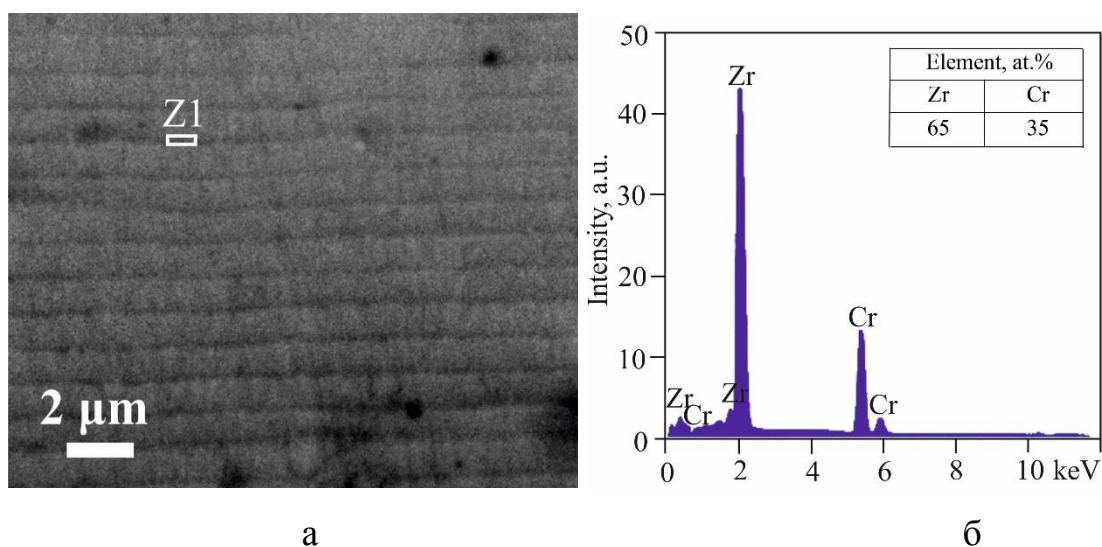


Рисунок 11 – Мікросмінок перерізу (а) та ЕДС-спектр, отримані від багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr)

Згідно профілів розподілу складових елементів по глибині, представлених на рис. 12а, досліджена зона характеризується достатньою однорідністю шарів. Очевидно, що нітридні шари покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) складаються з чергуючих тонких плівок CrN і ZrN. Середня товщина CrN становить 10 нм, в той час як товщина ZrN варіюється від 16 до 18 нм. Тобто, товщина бішару CrN/ZrN становить приблизно 28 нм.

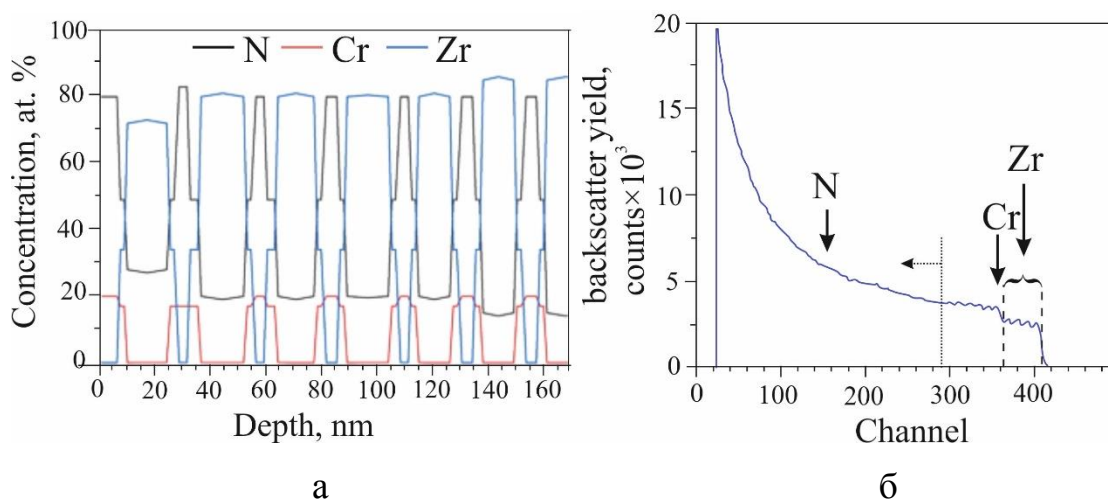


Рисунок 12 – Результати РЗР аналізу багат шарових покриттів (CrN/ZrN)/(Cr/Zr): профіль розподілу елементів по глибині (а) та спектр каналів (б)



Спектр РЗР, показаний на рис. 12б, має типовий для багатошарових нітридів вигляд. Дрібні піки вказують на велику кількість тонких шарів. Перші п'ять піків, виявлених в діапазоні каналів від 400 до 360, відповідають шарам Zr. Наступні піки відносяться до шарів Cr. Вони зміщені в бік нижніх каналів (360-300), так як шари Zr товщі. Після 300 каналів піки Cr і Zr наклалися, так як енергетичний пучок втратив занадто багато енергії, щоб диференціювати сигнали. Ідентифікація піків після 290 каналів стає неможливою.

На рис. 13 показаний профіль розподілу елементів по глибині, отриманий за допомогою енергодисперсійного спектрометра встановленого на просвічуючий електронний мікроскоп (TEM-EDS). Провіль одержаний для металевих плівок Cr/Zr, розташованих між бішарами CrN/ZrN. Аналіз не показує присутність азоту в металевих шарах, в той час як сигнали від шарів Cr і Zr відносно високі. Кількість азоту в шарах CrN/ZrN трохи знижена через сигнал низької інтенсивності. Крім того, була проведена оцінка товщини бішарів і окремих шарів, результати якої показані на рис. 13. Отримані дані добре узгоджуються із результатами растрової електронної мікроскопії та резерфордівського зворотного розсіювання.

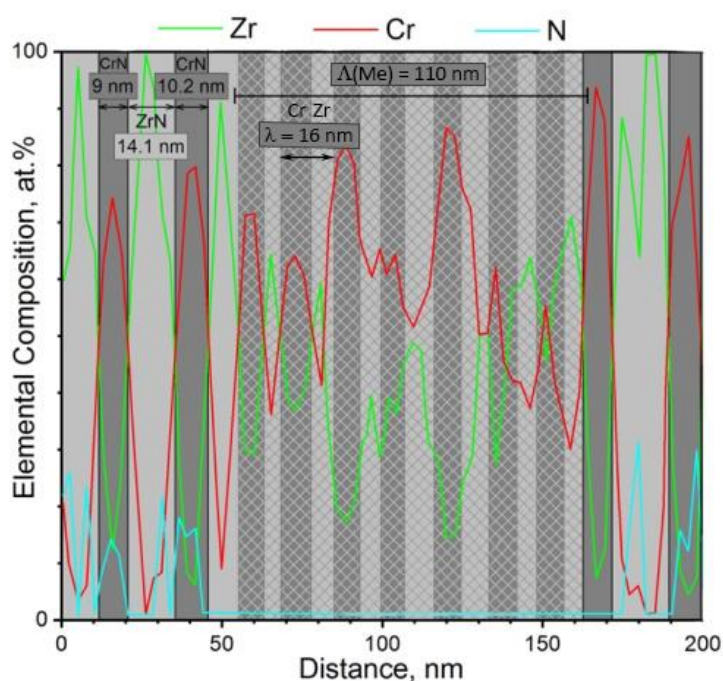


Рисунок 13 – Профіль розподілу елементів по глибині покриття для шарів «нітрид-метал-нітрид»



Рентгеноструктурний аналіз є одним з найпотужніших і неруйнівних методів аналізу широкого спектра матеріалів. Він забезпечує якісний фазовий аналіз, визначення кристалічної структури, епітаксимальної орієнтації, текстури, розміру кристалітів і рівня напружень. Рентгенограма, отримана від багат шарового (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) покриття в діапазоні  $2\theta$  30-90°, показана на рис. 14. Формування двох основних фаз CrN і ZrN ГЦК-структури з переважною орієнтацією (200) виявлено для нітридних шарів. Отже, епітаксимальне зростання куб-на-кубі розвинулося в нітридних шарах.

Внесок металевих фаз менший, ніж нітридних, так як піки тонких металевих шарів на рентгенівському спектрі значно нижчі. Фаза Zr представлена площинами (111), (220), (311), (222) і (400). Інтенсивність піків від Zr мала в порівнянні з піками нітридів, оскільки товщина металевих шарів нанорозмірна (16-18 нм). Внесок хрому в рентгенограму менший, ніж у цирконію. Були ідентифіковані тільки два піки низької інтенсивності (220) і (222). Згідно фазової діаграми системи Cr-Zr, кубічна фаза  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>Zr (типу MgCu<sub>2</sub>) може утворюватися при +1173 K і вмісту Cr 31-36 ат%. Рентгенограма має невеликі піки при 34,5 і 40,7°, які відповідають Cr<sub>2</sub>Zr (220) Cr<sub>2</sub>Zr та (311)Cr<sub>2</sub>Zr відповідно.

Оскільки експериментальне покриття нанесено вакуумно-дуговим методом, воно має кристалографічну текстуру. Її наявність пояснюється відмінностями у відносних інтенсивностях, отриманих від основної дифракційної площини (для нашого зразка (200)) і стандартної із бази ICDD. У недавніх роботах [54, 55] походження кристалографічної текстури пов'язано з конкуренцією між енергією деформації і поверхневою енергією. Для уточнення даного твердження, ми звернемося до роботи [56], де показано, що на початкових стадіях росту TiN покриття буде мати орієнтацію (200), оскільки ця орієнтація має найнижчу поверхневу енергію. При осадженні товщина покриття збільшується, що призводить до утворення деформації, яка конкурує з поверхневою енергією для визначення орієнтації зростаючої плівки. Зі збільшенням товщини плівки енергія деформації, пов'язана з потовщенням плівки, також збільшується. Якщо вона стає більше поверхневої енергії, переважна орієнтація змінюється з (200) на (111). Це пояснення

переважної орієнтації засноване виключно на термодинамічному внеску без урахування кінетичних факторів, наприклад, іонного бомбардування, складу падаючого пучка іонів, кута і енергії, що пояснюється теорією іонних каналів Енсінгера [52]. Виходячи з цього, можна зробити висновок, що особливістю нітридних шарів в багат шаровому (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) покритті є висока поверхнева енергія і, як наслідок, утворення кристалічної текстури ГЦК-фази з віссю [100], яка перпендикулярна площині зростання. Ми також припускаємо, що формування переважної орієнтації (200) додатково пов'язане з дефіцитом азоту в композиті, що узгоджується з результатами роботи [57].

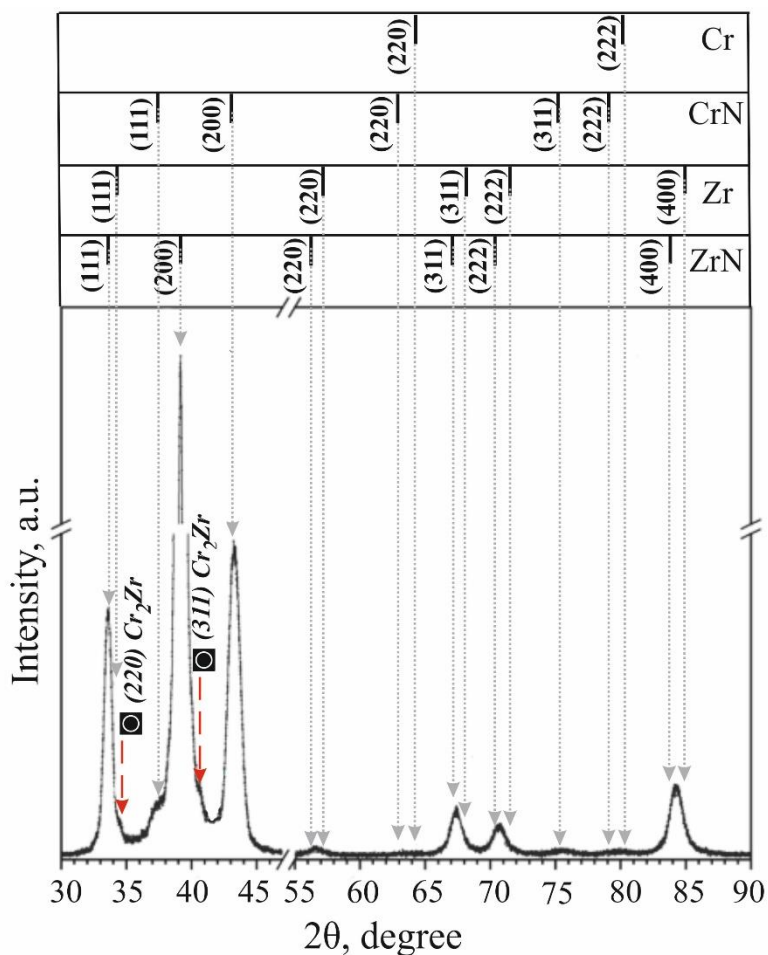


Рисунок 14 – Дифракційний спектр, отриманий від багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr)

Слід зазначити, що положення дифракційних піків на рентгенограмі зміщені в бік низьких кутів дифракції. Це свідчить про зміну міжплощинної відстані і присутності внутрішніх напружень в багатошаровому покритті.

Основні структурні параметри нітридних шарів, отримані в результаті аналізу рентгенограми, узагальнені в табл. 9. Середній розмір кристалітів становить 9,5 нм для CrN і 12,5 для ZrN. Утворення когерентних напружень 0,65% і 1,21% є результатом невідповідності решіток епітаксійно зрощених нітридних шарами.

Таблиця 9 – Структурні параметри розраховані на підставі аналізу дифракційного спектру, отриманого від багатошарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr)

Фазовий склад	Експериментальний параметр решітки $a$ , нм	Параметр решітки $a_0$ , нм	Середній розмір зерна $L$ , нм	Деформація решітки $\epsilon$ , %
CrN	0.419	0.414	9.5	1.21
ZrN	0.460	0.457	12.5	0.65

Кристалічна структура багатошарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) була оцінена на підставі електронно-мікроскопічного зображення у світлому полі (BF-TEM) та електроннограмми (SAED), отриманих від експериментального зразка (див. рис. 15а і 15б). Мікрофотографія підтверджує утворення багатошарової структури, так як спостерігається очевидне чергування нітридних (більш світлих) і металевих (темніших) шарів. Щільна структура шарів також була підтверджена. Уточнення товщини бішару показує, що плівки CrN/ZrN мають товщину приблизно 1070 нм, а товщина плівок Cr/Zr становить близько 115 нм. Ці результати узгоджуються із даними SEM аналізу. Адгезивний шар між підкладкою і покриттям становить приблизно 100 нм. Його межі нечіткі, оскільки відбулася взаємна дифузія між атомами сталеві підкладки і металевими шарами. Структурні дефекти, наприклад, вакансії, зони руйнування шарів чи дислокації, що можуть виникати під час росту плівки, на мікроснімку не виявлено.

Електроннограмми, отримані від підкладки (зона 1) і бішарів (зона 2), показані на вставках 1 і 2 на рис. 15 відповідно. З електроннограмми вставки 1 видно, що сталева підкладка орієнтована уздовж осі [311]. Наявність декількох дифракційних кілець і великих плям на вставці 2 вказує на наявність співіснуючих кристалічних структур.

Яскраві плями є утворені підкладкою, оскільки вони мають такі ж положення, що і на вставці 1. Ідентифікація фаз на вставці 2 ускладнюється тим, що досліджуваний зразок має нанорозмірні шари, відповідно, внесок деяких фаз в структуру настільки малий, що дифракційні кільця можуть перекриватися або уширюватися. Встановлено, що дифракційні кільця, позначені 1, 2, 4, 5 і 6, відповідають кристалічній структурі типу NaCl B1. Очевидно, що вони відповідають сильно текстурованим нітрідним шарам. Помітне на електронограмі невелике розширення кілець обумовлено злиттям рефлексів від металевих та нітрідних фаз. Отримані дані про фазовий стан зразка добре узгоджуються з результатами рентгеноструктурного аналізу. Табличні і експериментальні значення міжплощинної відстань для  $(hkl)$  площин, а також розраховані сталі решітки наведені в табл. 10.

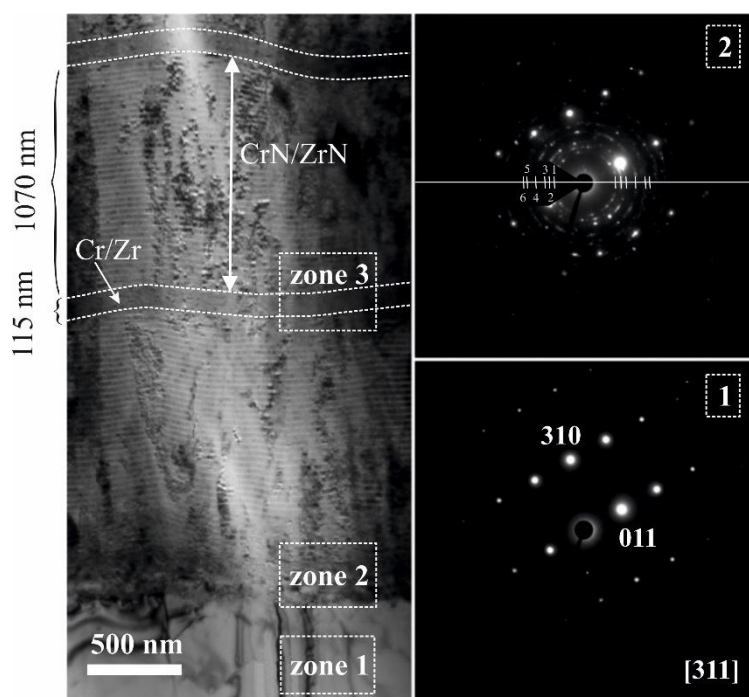


Рисунок 15 – Мікроснімок кристалічної структури багат шарового покриття  $(\text{CrN/ZrN})/(\text{Cr/Zr})$  та відповідні електронограми

Таблиця 10 – Структурні дані, розраховані на підставі електронограми бішарів покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr)

Номер кільця	Фаза	Тип кристалічної структури	$(hkl)$	Експериментальна відстань між площинами $d(hkl)$ , нм	Відстань між площинами $d_0(hkl)$ , нм	Експериментальний параметр решітки $a$ , нм
1	ZrN	кубічна	1 1 1	0.2664	0.2655	0.4614
2	ZrN	кубічна	2 0 0	0.2310	0.2300	0.4620
3	підклюдка	-	-	0.2190	-	-
4	ZrN	кубічна	2 2 0	0.1649	0.1626	0.4664
5	CrN	кубічна	2 2 0	0.1469	0.1460	0.4154
6	ZrN	кубічна	3 1 1	0.1417	0.1407	0.4699

Згідно табл. 10, кристалічна структура відповідає ZrN, так як експериментальні і табличні значення міжплощинної відстані мають розбіжність менше 1%. Фаза CrN представлена єдиним кільцем (номер 5). Розривистий характер кільця і наявність невеликих плям вказують на полікристалічну структуру дослідженої області.

## 2.4 Механічні властивості ZrN/CrN покриттів

Значення твердості для досліджуваних багат шарових покриттів ZrN/CrN, були вимірювання за допомогою мікротвердості по Віккерсу ( $HV$ ) і наноіндентування ( $H$ ), а результати вимірювань представлені в табл. 11. Для порівняння наведені також значення мікротвердості для одношарових покриттів CrN і ZrN з робіт [60, 61]. З результатів табл. 11 очевидно, що експериментальні зразки проявляють підвищену в порівнянні з покриттями ZrN або CrN мікротвердість, яка досягає 4966 HV<sub>0,025</sub>.

Таблиця 11 – Механічні властивості багатошарових покриттів ZrN/CrN та ZrN і CrN плівок.

Покриття/Параметри осадження( $T_S / I_d / U_S / P_N$ )	Товщина бішару $\lambda$ , нм	Розмір кристаллітів, нм	$N$ , at.%	Мікротвердість за Віккерсом, HV0.025	Модуль Юнга $E_r$ , ГПа	Твердість $H$ , ГПа
CrN/200 °C/-100 V/1.33 Pa	3600	27-35		1500		
ZrN/200 °C/200 A/-200 V/0.4-2 Pa	3000	12-22	48	2200-3000		
4/250 °C/100 A/-150 V/0.2 Pa	732	13.34	49	4966	295	24.58
3/250 °C/100 A/-150 V/0.2 Pa	310	12.76	50.1	3166		
2/250 °C/100 A/-150 V/0.16 Pa	183	14.18	51.5	3506	318	22.3
1/250 °C/100 A/-150 V/0.16 Pa	90	28.1	5.5	3106		

У випадку неізоstrukturних багатошарових плівок аналіз даних твердості іноді утруднений через ефект епітаксiальної стабілізації. Цей ефект з'являється, коли шари з однаковими кристалічними структурами, які можуть створювати когерентну межі розділу, осаджуються в багатошаровій композиції. Для багатошарових ZrN/CrN (зразки серії 2 і 3) виявлено, що структура шарів CrN, які зазвичай мають кубічну структуру типу NaCl, існує в ГЦУ-Cr<sub>2</sub>N, для якої спостерігається збільшення мікротвердості до 3506HV<sub>0,025</sub> для покриття з більш тонкими бішарами (183 нм) у порівнянні з зразком серії 3 з товщим бішаром (310 нм). Тобто, крім різних систем ковзання дислокацій, які зустрічаються в неізоstrukturних композитах, на твердість багатошарових покриттів впливає розмірний ефект (товщина бішару) та утворення ГЦУ-Cr<sub>2</sub>N, оскільки її твердість значно вище, ніж твердість ГЦК-CrN. Отже, об'єднання двох різних кристалічних структур ZrN та CrN підвищує механічні властивості багатошарових покриттів ZrN/CrN.

Багатошаровий зразок серії 4 передбачає формування близьку до ізоstrukturного типу структуру нітриду, тому в ньому спостерігається утворення ідентичних дислокаційних систем ковзання. У першу чергу саме через це покриття серії 4 демонструє максимальне значення мікротвердості 4966HV<sub>0,025</sub> серед всіх зразків. З одного боку, таке значне підвищення твердості обумовлено змішуванням

$\text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$  в шарах  $\text{CrN}$ , для яких твердість вища, аніж для  $\text{Cr}_2\text{N}$  чи  $\text{CrN}$ . З іншого боку, механізм зміцнення може бути обумовлений так званими ефектами «image force» [58]. Дислокація може переміщатися уздовж границі розділу фаз покриття, не залишаючи ніяких структурних дефектів. Вплив декількох інтерфейсів, ширини інтерфейсу чи дифузії на інтерфейсах – це ті фактори, які діють як граничні бар'єри для руху дислокації  $a$ , отже, дають привід для високої твердості.

Багатошарове покриття серії 1 з періодом модуляції 90 нм демонструє найнижче значення мікротвердості 3106HV<sub>0,025</sub> серед інших експериментальних зразків, але це значення залишається все одно вище, ніж значення складових нітридів. Фазовий склад покриття дуже обмежений (XRD-аморфний зразок), що унеможливорює визначення причин підвищеної мікротвердості цього зразка.

На рис. 16 наведені типові криві залежності навантаження від глибини проникнення індентора для багатошарових покриттів  $\text{ZrN/CrN}$ , отриманих в результаті наноіндентування з використанням наконечника Берковича. Метод Олівера і Фарра був використаний для визначення твердості  $H$  і модуля пружності  $E_r$  для багатошарових зразків, осаджених на підкладках з нержавіючої сталі AISI 321.

Виміряні значення  $E_r$  і  $H$  практично ідентичні незважаючи на різну товщини бішару і характеризуються відносно невеликою стандартної похибкою. Середні значення твердості і модуля пружності складають  $23,4 \pm 1,1$  ГПа і  $307 \pm 11$  ГПа, відповідно. Очевидно, що за результатами наноіндентування залежність твердості і наведеного модуля від товщини бішару не підпорядковується залежності Холла-Петч [66].

Вплив «image force» на дислокації та на кристалічні структури шарів можуть бути факторами, які спричиняють механізм зміцнення багатошарових матеріалів. Перший фактор пов'язаний з теорією Келера, яка пояснює зміну твердості в результаті різниці модулів зсуву. Другий фактор отриманий з моделі когерентної деформації Гана, в якій передбачається, що когерентна деформація в багатошарових покриттях вносить великий вклад в аномалії твердості.

У цьому дослідженні утворення когерентного напруження викликано різницею в коефіцієнтах теплового розширення для ZrN і CrN ( $0,72 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  і  $0,23 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  відповідно). Така різниця в значеннях є достатньою для того, щоб викликати теплове напруження на границях розділу фаз. Експериментальні зразки ZrN/CrN показали наступні інтенсивні рефлекси на спектрах: ZrN(200), Cr<sub>2</sub>N(111) та CrN(200), які якраз можуть впливати на формування різних напружень та приводити до зниження їх рівня на межі розділу фаз. Дане узагальнення співпадає з висновками робіт [26].

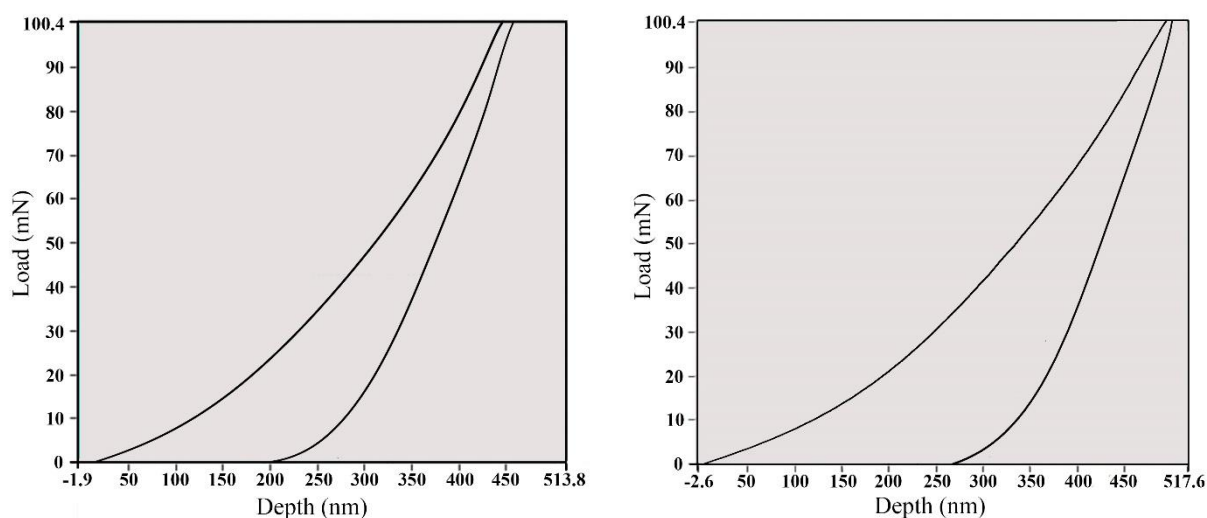


Рисунок 16 – Криві навантаження для багатошарових покриттів ZrN/CrN серії 4 (а) та 2 (б).

## 2.5 Механічні властивості (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) багатошарових покриттів

Вимірювання мікро- та нанотвердості проводилося в різних областях поверхні багатошарового покриття, для того щоб переконатися, що експериментальний зразок має стабільну твердість по всьому об'єму. Усереднені значення твердості представлені в табл. 12. Для підтвердження зміцнення експериментального композиту в цій таблиці також наведені значення твердості для одношарових матеріалів і багатошарових покриттів на основі Cr і Zr.



Таблиця 12 – Твердість багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) у порівнянні з твердістю металів, моношарів і багат шарових нітридів на основі Zr і Cr

Покриття	Мікротвердість, ГПа	Посилання	Нанотвердість, ГПа	Посилання
(CrN/ZrN)/(Cr/Zr)	28.5	-	34	-
ZrN/CrN	25.2	[59]	26.5-28.6	[64]
ZrN	13.8-22.0	[60]	29	[65]
CrN	20.3	[61]	22.2	[65]
Zr	8.8-10.6	[62]	-	-
Cr	10.4	[63]	-	-

Покращення твердості, виявлене для експериментального зразка, в основному пов'язане з дрібнокристалічністю структури, що сприяє блокуванню рухливості дислокацій. Різниця в параметрах решіток робить внесок у твердість, оскільки вона впливає на загальне число міжфазних дислокацій. Коли невідповідність параметрів решітки в багат шаровому покритті є великою, в некогерентних інтерфейсах утворюється велика кількість дислокацій, щоб зменшити рівень напружень в інтерфейсах шарів. Рух дислокації вздовж та через інтерфейси регулюється накопиченням дислокації. Оскільки товщина окремих шарів експериментального зразка мала ( $Cr/Zr = 16$  нм;  $CrN/ZrN = 26-28$  нм), товщина інтерфейсів шарів дуже мала, що зменшує загальну кількість міжфазних дислокацій і, відповідно, збільшує силу необхідну для протікання деформації.

## ВИСНОВКИ

1. Досліджено морфологію, мікроструктура, термічні і механічні властивості багат шарових покриттів ZrN/CrN, отриманих методом СА-PVD. РЕМ-аналіз підтверджує утворення багат шарової структури з різкими інтерфейсами між шарами. Невеликі дифузійні зони шириною 0,29 – 0,48 мкм виникають при осадженні тонких плівок. Загальна товщина покриття варіюється від 13,6 до 16,1 мкм, а товщина бішару знаходиться в діапазоні 90 – 732 нм. Морфологія поверхні експериментальних зразків має комірковий мікрорельєф, характерний для катодно-дугових покриттів. Мікроструктурний аналіз, виконаний за допомогою ПЕМ, показів, що шари ZrN і CrN мають різні кристалічні структури. Подальший структурно-фазовий аналіз, методом РСА показує, що отримані композити мають неізоструктурний фазовий склад: ГЦК-ZrN (200) / ГЦУ-Cr<sub>2</sub>N (111) багат шарові покриття. Середній розмір кристалітів варіюється від 12,8 до 15,1 нм для шарів нітриду цирконію і від 14,5 до 28,1 нм для шарів нітриду хрому.

2. Результати температурного відпалу показали, що фазові зміни в шарах плівок ZrN/CrN спостерігаються в області середніх (> 600 С) та високих температур (> 1000 С). Всі структурні перетворення призводять до утворення або двох екзотермічних реакцій або ендотермічної реакції. Покриття стехіометричного складу демонструють високий ступінь впорядкованості системи після нагрівання.

3. Багат шарове покриття ZrN/CrN з найбільшим періодом модуляції 732 нм показало максимальне значення мікротвердості 4966HV<sub>0,025</sub>. Для покриття з найменшою періодичністю шарів твердість зменшувалася і становила 3506HV<sub>0,025</sub>. Середні значення нанотвердості і модуля Юнга досягли 23,4±1,1 ГПа і 307±11 ГПа відповідно. Узагальнюючи отримані експериментальні результати, можна зробити висновок, що багат шарові покриття ZrN/CrN є перспективними матеріалами для багатьох промислових застосувань завдяки термодинамічній стабільності та високій твердості.

4. Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу, багат шарове покриття демонструє формування ГЦК-фаз від нітридів з переважною орієнтацією (200) і ОЦК- та ГЦУ-фаз від металів. Крім того, утворення твердого розчину  $\text{Cr}_2\text{Zr}$  було виявлено при  $2\theta = 34,5$  і  $40,7$  °. Середній розмір зерен в шарах  $\text{ZrN}$  і  $\text{CrN}$  становив 12,5 і 9,5 нм відповідно, а значення напружень решіток становили 1,21% для  $\text{CrN}$  і 0,65% для  $\text{ZrN}$ .

5. Значення мікро- і нанотвердості багат шарового покриття ( $\text{CrN/ZrN}$ )/( $\text{Cr/Zr}$ ) становлять 28,5 і 34 ГПа відповідно. Очевидним є покращення твердості дослідженого зразка в порівнянні з металами  $\text{Cr}$  і  $\text{Zr}$ , одношаровими плівками  $\text{CrN}$  і  $\text{ZrN}$  і багат шаровими покриттями  $\text{CrN/ZrN}$ .

**ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ**

1. Gonsalves K E, Li H, Perez R, Santiago P and Jose-Yacamán M Synthesis of nanostructured metals and metal alloys from organometallics *Coord. Chem. Rev.* 2000; 206–207:607–30
2. Müller S Bulk and surface ordering phenomena in binary metal alloys *J. Phys. Condens. Matter* 2003;15: R1429
3. Abadias G Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings *Surf. Coat. Technol.* 2008; 202: 2223–35
4. Creus J, Idrissi H, Mazille H, Sanchette F and Jacquot P Improvement of the corrosion resistance of CrN coated steel by an interlayer *Surf. Coat. Technol.* 1998; 107: 183–90
5. Milošev I, Strehblow H H and Navinšek B Comparison of TiN, ZrN and CrN hard nitride coatings: electrochemical and thermal oxidation *Thin Solid Films* 1997; 303: 246–54
6. Fix R, Gordon R G and Hoffman D M Chemical vapor deposition of vanadium, niobium, and tantalum nitride thin films *Chem. Mater.* 1993; 5: 614–9
7. Cadena N L, Cue-Sampedro R, Siller H R, Arizmendi-Morquecho A M, Rivera-Solorio C I and Di-Nardo S Study of PVD AlCrN coating for reducing carbide cutting tool deterioration in the machining of titanium alloys *Materials* 2013; 6: 2143–54
8. Hasegawa H, Kimura A and Suzuki T Microhardness and structural analysis of (Ti, Al)N, (Ti, Cr)N, (Ti, Zr)N and (Ti, V)N films *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 2002; 18: 1038–40
9. Kim G S, Kim B S, Lee S Y and Hahn J H Structure and mechanical properties of Cr-Zr-N films synthesized by closed field unbalanced magnetron sputtering with vertical magnetron sources *Surf. Coat. Technol.* 2005; 200: 1669–75
10. Knotek O, Burgmer W and Stoessel C Arc-evaporated Ti-V-N thin films *Surf. Coat. Technol.* 1992; 54–55: 249–54
11. Knotek O, Atzor M, Barimani A and Jungblut F Development of low temperature

- ternary coatings for high wear resistance *Surf. Coat. Technol.* 1990; 42: 21–8
- 12.[12] Endrino J L, Fox-Rabinovich G S and Gey C Hard AlTiN, AlCrN PVD coatings for machining of austenitic stainless steel *Surf. Coat. Technol.* 2006; 200: 6840–5
13. PalDey S and Deevi S C Single layer and multilayer wear resistant coatings of(Ti, Al)N: a review *Materials Science and Engineering A* 2003; 342: 58–79
14. Sangiovanni D G, Hultman L, Chirita V, Petrov I and Greene J E Effects of phase stability, lattice ordering, and electron density on plastic deformation in cubic TiWN pseudobinary transition-metal nitride alloys *Acta Mater.* 2016; 103: 823–35
15. Makhlof A S H *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection* (Cambridge: Woodhead Publishing) 2014; 656
16. Zhang S, Sun D, Fu Y and Du H Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review *Surf. Coat. Technol.* 2003; 167: 113–9
17. Holleck H and Schier V Multilayer PVD coatings for wear protection *Surf. Coat. Technol.* 1995; 76–77: 328–36
18. Pogrebnyak A D, Shpak A P, Azarenkov N A and Beresnev V Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings *Phys. Usp.* 2009; 52: 29–54
19. Vepřek S and Reiprich S A concept for the design of novel superhard coatings *Thin Solid Films* 1995; 268: 64–71
20. Veprek S, Veprek-Heijman M G J, Karvankova P and Prochazka J Different approaches to superhard coatings and nanocomposites *Thin Solid Films* 2005; 476: 1–29
21. Patscheider J Nanocomposite hard coatings for wear protection *MRS Bull.* 2011; 28: 180–3
22. Pogrebnyak A, Ivashchenko V, Bondar O, Beresnev V, Sobol O, Załęski K, Jurga S, Coy E, Konarski P and Postolnyi B Multilayered vacuum-arc nanocomposite TiN/ZrN coatings before and after annealing: structure, properties, first-principles calculations *Mater. Charact.* 2017; 134: 55–63
23. Komarov F F, Konstantinov S V, Pogrebnyak A D, Pilko V V, Kozak C and

- Opielak M Formation and characterization of nanostructured composite coatings based on the TiN phase *Acta Physica Polonica A*. Polish Academy of Sciences 2014; 125: 1292–5
24. Maksakova O V, Simoães S, Pogrebnyak A D, Bondar O V, Kravchenko Y O, Koltunowicz T N and Shaimardanov Z K Multilayered ZrN/CrN coatings with enhanced thermal and mechanical properties *J. Alloys Compd.* 2019; 776: 679–90
25. Zhang Z G, Rapaud O, Allain N, Merce D, Baraket M, Dong C, Coddet C Microstructures and tribological properties of CrN/ ZrN nanoscale multilayer coatings *Appl. Surf. Sci.* 2009; 255: 4020–6 11
26. Barshilia H C, Prakash M S, Poojari A and Rajam K S Corrosion behavior of nanolayered TiN/NbN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering process *Thin Solid Films* 2004; 460: 133–42
27. Mendibide C, Steyer P, Fontaine J and Goudeau P Improvement of the tribological behaviour of PVD nanostratified TiN/CrN coatings—an explanation *Surf. Coat. Technol.* 2006; 201: 4119–24
28. Kim S H, Baik Y J and Kwon D Analysis of interfacial strengthening from composite hardness of TiN/VN and TiN/NbN multilayer hard coatings *Surf. Coat. Technol.* 2004; 187: 47–53
29. Hultman L, Bareño J, Flink A, Söderberg H, Larsson K, Petrova V, Odén M, Greene J E and Petrov I Interface structure in superhard TiN-SiN nanolaminates and nanocomposites: film growth experiments and ab initio calculations *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics* 2007; 75: 155437
30. Ghafoor N, Lind H, Tasnádi F, Abrikosov I A and Odén M Anomalous epitaxial stability of(001) interfaces in ZrN/SiNx multilayers *APL Mater.* 2014; 2: 046106
31. Setoyama M, Nakayama A, Tanaka M, Kitagawa N and Nomura T Formation of cubic-AlN in TiN/AlN superlattice *Surf. Coat. Technol.* 1996; 86–87: 225–30
32. Helmersson U, Todorova S, Barnett S A, Sundgren J E, Markert L C and Greene J E Growth of single-crystal TiN/VN strainedlayer superlattices with extremely high mechanical hardness *J. Appl. Phys.* 1987; 62: 481–4
33. Nordin M, Larsson M and Hogmark S Mechanical and tribological properties of

- multilayered PVD TiN/CrN Wear 1999; 232: 221–5
34. Pogrebnjak A D, Eyidi D, Abadias G, Bondar O V, Beresnev V M and Sobol O V Structure and properties of arc evaporated nanoscale TiN/MoN multilayered systems Int. J. Refract. Met. Hard Mater 2015; 48: 222–8
  35. Caicedo J C, Amaya C, Yate L, Nos O, Gomez M E and Prieto P Hard coating performance enhancement by using  $[\text{Ti}/\text{TiN}]_n, [\text{Zr}/\text{ZrN}]_n$  and  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n$  multilayer system Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology 2010; 171: 56–61
  36. Abadias G, Dub S and Shmegeera R Nanoindentation hardness and structure of ion beam sputtered TiN, W and TiN/W multilayer hard coatings Surf. Coat. Technol. 2006; 200: 6538–43
  37. Lousa A, Romero J, Martinez E, Esteve J, Montala F and Carreras L Multilayered chromium/ chromium nitride coatings for use in pressure die-casting Surf. Coat. Technol. 2001; 146–147: 268–73
  38. Leoni M, Scardi P, Rossi S, Fedrizzi L and Massiani Y (Ti, Cr)N and Ti/TiN PVD coatings on 304 stainless steel substrates: texture and residual stress Thin Solid Films 1999; 345: 263–9
  39. Chu X, Wong M S, Sproul W D and Barnett S A Mechanical properties and microstructures of polycrystalline ceramic/metal superlattices: TiN/Ni and TiN/Ni<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub> Surf. Coat. Technol. 1993; 61: 251–6
  40. He J L, Li W Z and Li H D Hardness study of nanoscale multilayers Mater. Lett. 1997; 30: 15–8
  41. Abadias G, Michel A, Tromas C, Jaouen C and Dub S N Stress, interfacial effects and mechanical properties of nanoscale multilayered coatings Surf. Coat. Technol. 2007; 202: 844–53
  42. Madan A, Yun-yu Wang Y and Barnett S A Enhanced mechanical hardness in epitaxial nonisostuctural Mo/NbN and W/NbN superlattices J. Appl. Phys. 1998; 84: 776
  43. Shih K K and Dove D B Ti/Ti-N Hf/Hf-N and W/W-N multilayer films with high mechanical hardness Appl. Phys. Lett. 1992; 61: 654–6

44. Maksakova O.V., Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M., Plotnikov S.V., Simoães S., High-temperature in-situ DSC studies of multilayer ZrN/CrN coatings obtained by CA-PVD, *High Temperature Materials Processing*, 2019; 23: 221-237
45. Maksakova O., Pogrebnjak A., Beresnev V., Stolbovoy V., Simoães S., Yerbolatuly D., Study of advanced nanoscale ZrN/CrN multilayer coatings, *East European Journal of Physics*, 2019; 2: 27-32
46. Maksakova O.V., Pogrebnjak A.D., Yerbolatova G., Beresnev V.M., Kupchishin A.I., Baymoldanova L., Triple sandwich design of multilayered (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) hard coating with nanoscale architecture: microstructure and composition, *Materials Research Express*, 2019; 6: 1-12 (106438)
47. Postolnyi B.O., Beresnev V.M., Abadias G., Bondar O.V., Rebouta L., Araujo J.P., Pogrebnjak A.D., Multilayer design of CrN/Mon protective coatings for enhanced hardness and toughness, *J. Alloys Compd.* 2017; 725: 1188-1198
48. Lengauer W., Binder S., Aigner K., Ettmayer P., Guillou A., Debuigne J., Groboth G., Solid state properties of group IVb carbonitrides, *J. Alloys Compd.* 1995; 217: 137-147
49. Jimenez H., Restrepo E., Devia A., Effect of the substrate temperature in ZrN coatings grown by the pulsed arc technique studied by XRD, *Surf. Coating Technol.* 2006; 201: 1594-1601
50. Ramana J.V., Kumar S., David C., Ray A.K., Raju V.S. Characterisation of zirconium nitride coatings prepared by DC magnetron sputtering, *Mater. Lett.* 2000; 43: 73-76
51. Yashar P., Chu X., Barnett S.A., Rechner J., Wang Y.Y., Wong M.S., Sproul W.D., Stabilization of cubic CrN<sub>0.6</sub> in CrN<sub>0.6</sub>/TiN superlattices, *Appl. Phys. Lett.* 1998; 72: 987-989
52. Gribaudo L., Arias D., Abriata J., The N-Zr (Nitrogen-Zirconium) system, *J. Phase Equil.* 1994; 15: 441-449
53. Pierson H.O., Hugh O., Pierson H.O., *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, 1996: 55-80
54. Ma C-H, Huang J-H and Chen H A study of preferred orientation of vanadium



- nitride and zirconium nitride coatings on silicon prepared by ion beam assisted deposition *Surf. Coat. Technol.* 2000; 133–134: 289–94
55. Pelleg J, Zevin L Z, Lungo S and Croitoru N Reactive sputter deposited TiN films on glass substrates *Thin Solid Films* 1991; 197: 117–28
56. Zhang Z G, Rapaud O, Allain N, Merces D, Baraket M, Dong C and Coddet C Microstructures and tribological properties of CrN/ ZrN nanoscale multilayer coatings *Appl. Surf. Sci.* 2009; 225: 4020–6
57. Kuo L-Y and Shen P 2000 On the condensation and preferred orientation of TiC nanocrystals—effects of electric field, substrate temperature and second phase *Materials Science and Engineering: A* 2000; 276: 99–107
58. Helmersson U., Todorova S., Barnett S.A., Sundgren J.E., Markert L.C., Greene J.E., Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness, *J. Appl. Phys.* 1987; 62: 481
59. Zhang Z G, Rapaud O, Allain N, Merces D, Baraket M, Dong C and Coddet C Microstructures and tribological properties of CrN/ ZrN nanoscale multilayer coatings *Appl. Surf. Sci.* 2009; 225: 4020–6
60. Huang S H, Chen S F, Kuo Y C, Wang C J, Lee J W, Chan Y C, Chen H W, Duh J G and Hsieh T E Mechanical and tribological properties evaluation of cathodic arc deposited CrN/ZrN multilayer coatings *Surf. Coat. Technol.* 2011; 206: 1744–52
61. Auger M A, Araiza J J, Falcony C, Sánchez O and Albella J M Hardness and tribology measurements on ZrN coatings deposited by reactive sputtering technique *Vacuum* 2007; 81: 1462–5
62. Wu Z, Wu Y and Wang Q Comparative investigation on structure evolution of ZrN and CrN coatings against ion irradiation *Heliyon* 2019; 5: e01370
63. Zhang C, Gu L, Tang G and Mao Y Wear transition of CrN coated M50 steel under high temperature and heavy load *Coatings* 2017; 7: 202
64. Martienssen W and Warlimont H *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data* (Berlin Heidelberg: SpringerVerlag) 2005; 1121
65. Samsonov G V *Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements* (United States of America: Springer) 1968; 942