

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, професор

_____ А.М. Чорноус

ЗВІТ

ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

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

(остаточний)

Науковий керівник НДР

д-р фіз.-мат. наук, професор

І. Мусіл

2020

Рукопис закінчено 15 грудня 2020 р.

Результати роботи розглянуто науковою радою СумДУ протокол від 23 грудня 2020 р. № 6

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР Д-р фіз.-мат. наук, професор.	_____	І. Мусіл
	(15.12.2020)	
Старший науковий співробітник	_____	А.А. Багдасарян
	(15.12.2020)	(вступ, р. 1.1, 1.2, 2.1, 2.2)
Старший науковий співробітник	_____	М.В. Ілляшенко
	(15.12.2020)	
Провідний науковий співробітник	_____	А.Д. Погребняк
	(15.12.2020)	
Молодший науковий співробітник	_____	К.В. Смирнова
	(15.12.2020)	(реферат, р. 1.3, 1.4, 2.3, 2.4)
Старший науковий співробітник	_____	В.О. Бондар
	(15.12.2020)	
Старший науковий співробітник	_____	Я.М. Литвиненко
	(15.12.2020)	
Молодший науковий співробітник	_____	О.В. Максакова
	(15.12.2020)	(р. 1.5, 1.6, 1.7, 2.5, 2.6, 2.7)
Старший науковий співробітник	_____	В.М. Рогоз
	(15.12.2020)	
Молодший науковий співробітник	_____	В.В. Буранич
	(15.12.2020)	

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 82 с., 36 рис., 86 джерел.

БАГАТОШАРОВІ ПОКРИТТЯ, МІКРОСТРУКТУРА, ПОТЕНЦІАЛ ЗСУВУ, ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, ТВЕРДІСТЬ, ТВЕРДИЙ РОЗЧИН.

Об'єкт дослідження – процеси структуро- та фазоутворення, елементний та фазовий склад покриттів на основі нітридів металів: Ta, Ti, Zr, Hf, Nb, Mo, W, Si, Al, 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 Ta, Ti, Zr, Hf, Nb, Mo, W, Si, Al.

Мета роботи – встановлення взаємозв'язку між елементним і фазовим станами та термічною стабільністю, механічними і трибологічними властивостями наноструктурних захисних мультишарових покриттів, та впливу на них технологічних параметрів осадження, а саме тиску робочого газу та потенціалу зсуву підкладки.

Методи отримання та дослідження зразків – для отримання покриттів використано метод вакуумно-дугового та магнетронного осадження; для дослідження мікроструктури та поперечного перерізу – скануюча електронна мікроскопія з енергодисперсійною приставкою, рентгенівська дифрактометрія, просвічуюча електронна мікроскопія, метод диференціальної сканувальної калориметрії, дослідження розподілу елементного складу зразків – метод вторинної іонної мас-спектрометрії та рентгенівська фотоелектронна спектроскопія; визначені механічні властивості методом індентування поверхні покриття.

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 (TiZrNbTaHf)N/MoN, (TiZrNbTaHf)N/WN, TiN/SiC та α -AlN/ α -BCN, ZrN/CrN, (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) та TiZrN/TiSiN багатошарових захисних покриттів.

ЗМІСТ

Перелік скорочень, умовних познач, одиниць і термінів	5
Вступ	6
1 ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	9
1.1 TiZrNbTaHf)N/MoN	9
1.2 (TiZrNbTaHf)N/WN	10
1.3 TiN/SiC	11
1.4 α -AlN/ α -BCN	12
1.5 ZrN/CrN	13
1.6 (CrN/ZrN)/(Cr/Zr)	17
1.7 TiZrN/TiSiN	21
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ	24
2.1 Елементний та фазовий склад, механічні характеристики (TiZrNbTaHf)N/MoN	24
2.2 Елементний та фазовий склад, механічні характеристики (TiZrNbTaHf)N/WN	31
2.3 Елементний та фазовий склад, механічні характеристики TiN/SiC	33
2.4 Елементний та фазовий склад, механічні характеристики α -AlN/ α -BCN	38
2.5 Елементний та фазовий склад, механічні характеристики ZrN/CrN	40
2.6 Елементний та фазовий склад, механічні характеристики (CrN/ZrN)/(Cr/Zr)	56
2.7 Елементний та фазовий склад, механічні характеристики TiZrN/TiSiN	65
ВИСНОВКИ	71
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	74

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАК, ОДИНИЦЬ І ТЕРМІНІВ

ВЕС – високоентропійні сплави;

РФС – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія;

РСА – рентгено-структурний аналіз;

ПЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія

ВІМС – вторинна іонна мас-спектрометрія;

U – потенціал зсуву підкладки;

T – температура осадження.

ВСТУП

Сьогодні розвиток нових наукових підходів і композицій захисних покриттів є найважливішим завданням сучасного матеріалознавства. Завдяки широкому спектру фізико-механічних властивостей, таких як твердість, зносостійкість, корозійний опір, термічний опір, електропровідність і адгезія до підкладки, такі матеріали можуть використовуватися як захисні та / або декоративні покриття для підвищення терміну служби і забезпечення необхідних властивостей інструментів, деталей машин і навіть медичних пристроїв.

Нещодавній прорив минулого століття в розробці інженерних матеріалах – це отримання нанокомпозитних покриттів, які володіють чудовими механічними та хімічними властивостями, такі як: висока твердість, стійкість, зносостійкість, низький коефіцієнт тертя, низька теплопровідність у порівнянні з однофазними покриттями [1-15]. Нанокомпозитні матеріали є багатошаровими композитами, які мають велику кількість двох або більше розділених нанокристалічних фаз з різними модулями пружності та параметрами решітки. Для того щоб отримати багатошарові покриття з поліпшеними функціональними властивостями, важливо ретельно регулювати їх елементний склад та період бішару. Виявилось, що оптимальні властивості притаманні багатошаровим покриттям з двошаровим періодом в діапазоні від 4 до 50 нм залежно від елементного складу та умов осадження. Нанокомпозитна архітектура дозволяє досягти відмінних функціональних властивостей, особливо високої твердості та низького коефіцієнта тертя. Є кілька механізмів зміцнення, що діють одночасно, але в різних степенях у багатошарових покриттях. По-перше, зміна твердості може бути зумовлена перешкодою руху дислокацій через інтерфейси шарів. Крім того, якщо шари з різними параметрами решітки зростають епітаксіально, то результуюче поле напруги когерентності на інтерфейсах виступає як перешкода для руху дислокацій [16-20]. Кілька публікацій виявили інший механізм зміцнення, відомий як зміцнення Orowan, який діє в структурах з нанометровою модуляцією [21, 22]. Незважаючи на велику різноманітність механізмів зміцнення в багатошарових

структурах, підвищення твердості також відбувається і за рахунок внесків механізмів, які діють у одношарових покриттях, наприклад, ефект Холла-Петча.

У останньому десятилітті було розроблено новий клас металічних сполук, так звані високоентропійні сплави (ВЕС). Такі багатокомпонентні сплави містять не менш 5 основних металічних елементів, атомний відсоток кожного з яких знаходиться в діапазоні від 5 до 35%. Основна особливість ВЕС полягає у формуванні однофазного стабільного твердого розчину, що є одночасним термодинамічно стійким і міцним. З моменту появи перших досліджень ВЕС [23, 24] було опубліковано більше 1000 наукових робіт. Досліджено взаємозв'язок між мікроструктурою нових сплавів, яка може включати твердий розчин (зі структурами ОЦК, ГЦК та ГПУ), інтерметалічні фази та навіть аморфну структуру [25-27] та їх фізичними властивостями [28-30]. Було показано, що ВЕС мають різні чудові функціональні властивості, такі як надпровідність з температурою переходу $T_c = 7.3\text{K}$ [31], високий рівень електричного опору [32], висока корозійна стійкість [33-35] та ін. Для досягнення покращених механічних характеристик та термічної стабільності ВЕС були леговані N, C, O і B, наприклад: (TiHfZrVNb)N [36], (AlMoNbSiTaTiVZr)N [37], (TiVCrZrHf)N [38], (TiTaCrZrAlRu)N [39], (CrTaTiVZr)N [40], (TiZrNbNfTa)C [41], (MgNiCoCuZr)O [42], (AlCrTaTiZr)O [43], (MgCoNiCuZn)O [44], CuCoNiCrAl_{0.5}FeB_x [45] і інші [46-50].

Нещодавні роботи показали можливість використання різних типів композитів на основі ВЕС з власною багатошаровою архітектурою: AlCoCrCuFeNi/Mg [51], (TiHfZrVNbTa)N +DLC [52], (FeCoNiMnCr)+MeC [53], TiAlSiCN/MoSeC [54]. Проте їх лімітована кількість не дозволяє розв'язати питання формування та вивчення закономірностей структурно-фазового стану багатошарових покриттів на основі високоентропійних сплавів. Тому вивчення впливу тиску робочого газу, температури та потенціалу зміщення підкладки, товщини бішарів та складових елементів на структурно-фазовий стан та функціональні властивості багатокомпонентних, багатошарових покриттів є актуальною задачею сучасного матеріалознавства, що дозволить в подальшому розробити нові захисні покриття з комплексом підвищених експлуатаційних характеристик.

Протягом виконання проекту нами була одержана низка багатошарових наноструктурних покриттів на основі нітридів перехідних металів при різних умовах осадження. У 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: (TiZrNbTaHf)N/MoN [55], (TiZrNbTaHf)N/WN [56], TiN/SiC [57] та α -AlN/ α -BCN [58], ZrN/CrN [59-61], (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) [62], TiZrN/TiSiN [63].

1 ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

1.1 (TiZrNbTaHf)N/MoN

П'ятиелементні катоди TiZrNbTaHf були отримані методом вакуумно-дугового плавлення. Катоди сплавляли щонайменше шість разів для досягнення необхідної гомогенності. Всі покриття були осаджені вакуумно-дуговим методом в камері «Булат-6». Осадження проводилося з двох різних катодів: сплав 1 – TiZrNbTaHf, 2 – Мо протягом 1 години. Сталеві диски та пластини (сталь 12X18H9T - C ≤ 0.12 ат.%; Si ≤ 0.8 ат.%; Mn ≤ 2.0 ат.%; Cr – 17÷20 ат.%; Ni – 8÷11 ат.%; Ti < 0.8 ат.%) діаметром 45 мм та товщиною 4 мм використовувалися в якості підкладки. Тиск робочого газу, який використовувався під час осадження, становив 0,53 Па, тоді як на підкладку подавали негативний потенціал зсуву -100, -200 та -300 В. Температура осадження становила 400 °С.

Вимірювання рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) проводили з використанням монохроматичного джерела рентгенівського випромінювання Al K α та фотоелектронного енергоаналізатора Sphera II (Scienta Omicron). Усі вимірювання проводилися в ультрависокій вакуумній камері при тиску близько 10⁻⁹ мбар. Спектри були отримані при енергії пропускання 20 еВ та роздільній здатності 0.1 еВ. Вимірювання вторинної іонної мас-спектрометрії проводили за допомогою пучка іонів Ar⁺ 5 кеВ.

Аналіз структури та елементного складу проводився за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM JEOL 7001TTLS) з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією. Зразки покриттів для просвічуючого електронного мікроскопу були підготовлені з використанням сфокусованого іонного пучка (іони Ga). Просвічуючий електронний мікроскоп високої роздільної здатності (HRTEM JEOL ARM 200F), що працює при прискореній напрузі 200 кВ, використовувався для отримання зображення мікроструктури покриття та оцінки періоду шару покриттів.

Структурно-фазовий аналіз проводився методом рентгенівської дифрактометрії у випромінюванні Cu-K α на установці X'Pert PANalytical з кроком 0.05 градусів (в діапазоні кутів $2\theta = (30 \div 80)^\circ$). Спектри реєстрували в режимі безперервного сканування при кімнатній температурі (300 K).

Дослідження твердості проводились при кімнатній температурі на покриттях (TiZrNbTaHf)N/MoN з використанням Hysitron TriboIndenter 950 прибору, оснащеного алмазним накінецьником Berkovich TI-0039 (кут $142,3^\circ$). У процесі дослідження застосовувалася постійне зростаюче навантаження до 10 мН. На кожному зразку проводилося не менше 10 випробувань. Значення мікротвердості визначалося за допомогою методики Олівера – Фарра.

Для моделювання структури отриманих зразків, ми розглянули кубічні комірки 8 атомів для моделювання твердих розчинів (сплавів) із структурою B1 $Zr_xTi_yTa_{1-x-y}N$, $Zr_xHf_yTa_{1-x-y}N$ та $Ti_xHf_yTa_{1-x-y}$ ($x, y = 0,0, 0,25, 0,5, 0,75$ та $1,0$), група Fm-3m, No 225). Для розрахунку використовувалось обчислення із перших принципів за допомогою коду Quantum-ESPRESSO [64]. Структури були оптимізовані за допомогою алгоритму Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) [65].

1.2 (TiZrNbHfTa)N/WN

Нові (TiZrNbHfTa)N/WN багатокомпонентні покриття, нанесені вакуумним дуговим осадженням. Осадження проводилося з двох катодів (TiZrNbHfTa) і (W) з безперервним обертанням зі швидкістю 8 об/хв. В якості підкладок використовували сталеві диски (сталь X12H9T). Товщина досліджуваних покриттів становила 9-9,5 мкм, період шару становив 25 нм для (TiZrNbHfTa)N та 8 нм для WN-шарів. Тиск робочого газу складав 0.53 Па, потенціал зсуву підкладки – -90 та -280 В.

Кристалічну структуру характеризували за допомогою рентгено-структурного аналізу (РСА) PANalytical з використанням фільтрованого Cu-K α випромінювання (1.5418 \AA) з 3D-детектором PIXcel у геометрії Бреґга-Брентано. Дифрактограми

записувалися в режимі безперервного сканування при кімнатній температурі (300 K), в діапазоні кутів $2\theta = (30 \div 80)^\circ$ з кроком сканування 0.006° .

Методика вимірювання механічних характеристик покриттів описана вище (див. 1.1).

1.3 TiN/SiC

Нанорозмірні багат шарові плівки TiN/SiC осаджували магнетронним реактивним розпиленням з мішеней TiN і SiC (диски 72 мм і 4 мм товщиною) при різних температурах підкладки, $T = 25, 100, 200$ і 350°C (зразки S25, S-100, S-200 і S-350, відповідно). Крім того, одношарові TiN і SiC (700 нм товщиною) плівки осаджувалися при $T = 350^\circ\text{C}$. В якості підкладки використовувались Si (100) пластини. Негативний зсув підкладки становив -50 В. Швидкість потоку аргону і робочий тиск становили відповідно $60\text{ см}^3/\text{хв}$ і $0,2$ Па. Значення густини постійного струму на мішенях TiN і SiC становили $1,72\text{ Вт}/\text{см}^2$ і $0,86\text{ Вт}/\text{см}^2$, відповідно. У випадку нанорозмірних багат шарових плівок шари TiN і SiC осаджувалися протягом 2 хв і 1 хв, відповідно. Загальна кількість шарів становила 116. Робочий тиск складав 10^{-3} Па.

Рентгенодифракційні (РСА) дослідження плівок проводили дифрактометром «PANanalytical» з використанням випромінювання Cu K α . Дослідження хімічного стану проводилось за допомогою системи рентгенівської фотоелектронної спектроскопії EC 2401 (РФС) з використанням рентгенівського випромінювання Mg K α ($E = 1253,6$ еВ).

Структурні властивості плівок досліджували за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) (просвічуючий електронний мікроскоп високої роздільної здатності JEOL ARM 200 F (200 кВ) з аналізатором EDX). Поперечні перерізи та ламелі для досліджень ПЕМ були підготовлені методом сфокусованого іонного пучка.

Дослідження механічних характеристик проводилося в режимі безперервної жорсткості (CSM) з використанням системи Nano Indenter-G200 (Agilent

Technologies) і Triboindenter TI-950 (Hysitron). Нанотвердість і модуль пружності визначалися як максимальні значення залежно від L в межах $0 < L < 0,1D$, де D – товщина плівок. Твердість за Кнупом визначалась за допомогою приладу для мікротвердості MICROMET 2103 (BUENHLER, США) при навантаженні 100 мН. Було проведено не менш 10 вимірювань.

Для дослідження структури інтерфейсу TiN (001)/SiC, ми розглянули ($2 \times 2 \times 3$) 96-атомну суперкомірку, побудовану з 8-атомних кубічних осередків B1 (NaCl) -TiN. Міжфазні шари B1-SiC були введені шляхом заміни атомів Ti і N атомами Si і C відповідно у трьох центральних площинах ґратки, перпендикулярних осі c . Таким чином, наші гетероструктури сформовані з 48-атомних шарів B1SiC (001)/96-атомних B1 TiN (001) шарів. Розрахунки проводились із використанням методу псевдопотенціалу DFT MD із перших принципів, реалізованого в квантовому кодї ESPRESSO [64]. Узагальнене градієнтне наближення Perdew, Burke та Ernzerhof [66] було використано для оцінки електронної енергії обміну-кореляції, а ультра м'які псевдопотенціали Вандербільта для опису електрон-іонної взаємодії [67]. Більш детально моделювання описано в роботі [57].

1.4 α -AlN/ α -BCN

Багатошарові AlN/BCN-покриття нанометрового масштабу (116 шарів) були отримані шляхом почергового магнетронного розпилення мішеней з Al і B_4C в Ar-N атмосфері на поліровану підкладку з Si (100). Тиск в камері підтримувалося в межах 1.4 мТорр, потенціал зсуву U на підкладці становив -50 V, швидкість потоку аргону і азоту була $47 \text{ см}^3/\text{хв}$ і $12 \text{ см}^3/\text{хв}$, відповідно. У процесі осадження покриттів змінювали тільки один параметр – струм на мішені B_4C . Отримані покриття відпалювали в вакуумі при температурах $T = 600, 900$ і 1000°C .

Наноіндентування плівок проводилося в режимі безперервного виміру жорсткості (CSM) з використанням системи NanoIndenter-G200 (Agilent Technologies). Твердість за Кнупом визначалась за допомогою приладу

MICROMET2103 для вимірювання мікротвердості (BUEHLER, США) при навантаженні 100 мН.

1.5 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) [70]. 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 мм² 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.

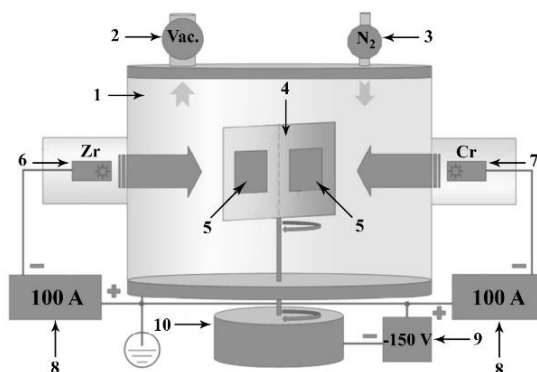


Рисунок 1 – Будова вакуумно-дугової системи осадження багатошарових покриттів ZrN/CrN. 1 – вакуумна камера, 2 – система вакуумного насоса, 3 – подача азоту, 4 – тримач підкладки, 5 – підкладки, 6 – хромовий випарник, 7 – молибденовий випарник, 8 – електроживлення дуги, 9 – електроживлення підкладки, 10 – автоматична 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 стоншені 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 ПЕМ. Тому більш детальні характеристики про кристалічну структуру зразків були отримані за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа (FEI Tecnai 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.

Фазовий склад, кристалічна структура і субструктурні параметри зразків вивчені методом рентгенівської дифракції (XRD) за допомогою Panalytical X'Pert Pro MPD. Випромінювання $\text{CuK}\alpha$, із довжиною хвилі рентгенівського випромінювання 0,15406 нм, використовували для збору даних від зразків в діапазоні $20 - 80^\circ$ в режимі Бреґга-Брентано θ - 2θ . 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;

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

β – ширина дифраційного піку на напіввисоті; θ – кут Брегга.

Щільність дислокацій δ покриттів ZrN/CrN була визначена з використанням співвідношення Вільямсона-Смолмана:

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

де δ – 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;

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

θ – 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 βI , коефіцієнта форми і субструктурних параметрів (рівня мікронапружень і розмір кристалітів) експериментальних покриттів.

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 °C з постійною швидкістю нагрівання і охолодження 10 °C/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 [65]. 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 багат шарових 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 вимірювану 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.

1.6 (CrN/ZrN)/(Cr/Zr)

Щоб отримати багатошарове 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 В1-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 $20 \times 20 \times 2$ мм³. 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 рисунку 1 [59].

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.

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.

Таблиця 3 – Параметри осадження багатошарового 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 , В	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				

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

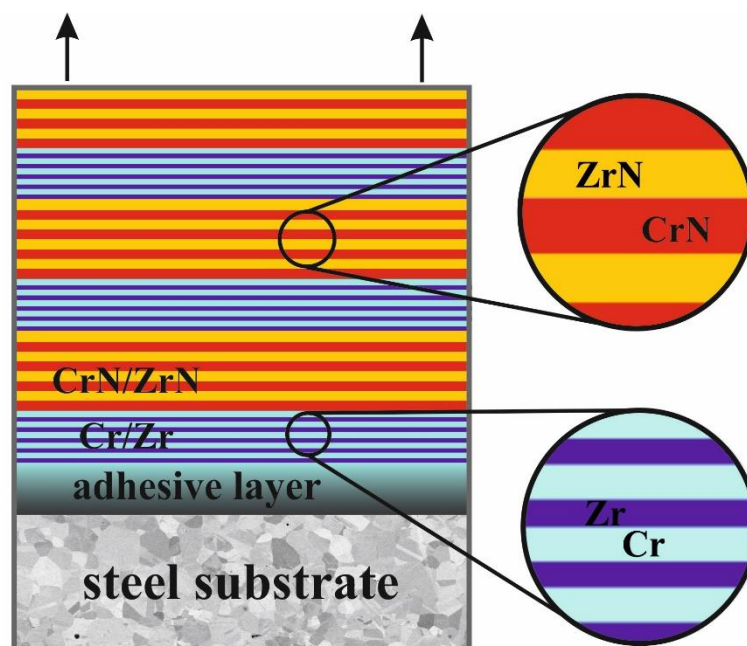


Рисунок 2 – Схема структури складного багатошарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr)

Структура поверхні і перерізу та елементний склад досліджуваного покриття були вивчені за допомогою растрової електронної мікроскопії (РЕМ) та енергодисперсійного 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 наpolірованим з допомогою алмазної суспензії.

Отримання профілів елементного складу і розподілу елементів по глибині здійснювалося методом спектроскопії резерфордівського зворотного розсіювання (РЗР). Вимірювання РЗР проводилися при нормальній падінні пучка іонів ${}^4\text{He}^+$ при енергії 1,5 МеВ. Кут розсіювання становив 165° , 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 α -випромінювання в режимі θ - 2θ Брегга-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 β -Cr $_2$ N (ГЦУ) (162), № 03-065-7258 Cr $_2$ 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 просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) в 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 стоншування 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 проводилися 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.

Для дослідження гетероструктури CrN(001)/ZrN(001) (далі гетероструктура CrN/ZrN) ми розглянули 128-атомні суперкомірки, які складаються з 64-атомних B1(NaCl)-CrN та B1-ZrN кубічних комірок, вирівняних у z-напрямку. Для моделювання магнітного розладу парамагнітного $\text{Cr}\uparrow 0,5\text{Cr}\downarrow 0,5\text{N}$ (далі - CrN) застосовується спеціальний метод квазівипадкових структур (SQS) [68]. Ми також використовували 32-атомний кубічний двокомпонентний SQS, розроблений для ГЦК бінарних сплавів [69]. Таким чином, SQS суперкомірка CrN містить 64 атоми, оскільки підрешітка азоту є неактивною. Дані розрахунки були зроблені з використанням методу псевдопотенціалу з перших принципів, реалізованого в квантовому коді ESPRESSO [64] з періодичними граничними умовами. Узагальнене градієнтне наближення (GGA) сформульоване Perdew-Burke-Ernzerhof [66] було використано для обмінно-кореляційної енергії та потенціалу, а ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта було застосовані для опису електронно-іонної взаємодії [67].

1.7 TiZrN/TiSiN

Покриття TiZrN/TiSiN наносили методом катодно-дугового випаровування в установці Булат-6. В якості матеріалів підкладки використовувалася нержавіюча сталь маркування 12X18H9T (SUS321 або 321S51 в іншій класифікації). Підкладки були довжиною 18 мм, шириною 20 мм і товщиною 2 мм. Для осадження використовували катодні сплави TiZr (75:25 ат.%) та TiSi (95:5 ат.%) із діаметром 100 мм. У таблиці 4 представлені детальні параметри осадження багат шарових покриттів TiZrN/TiSiN.

Таблиця 4 – Параметри осадження багат шарового покриття TiZrN/TiSiN

Зразок	Струм дуги, А	Потенціал підкладки, В	Тиск робочого газу, Торр	Час осадження, ч
M1	80-85	-200	4.5×10^{-3}	1
M2			1.0×10^{-3}	
M3			4.5×10^{-3}	
M4				

Кристалічну структуру та фазовий склад покриттів вивчали за допомогою рентгенівського дифрактометра (XRD, DRON-4 M) з використанням опромінення Cu-K α ($\lambda = 0,1540$ нм). Діапазон сканування змінювався від 20 до 80 зі швидкістю сканування 2/хв. Аналіз дифракційних картин проводився за допомогою спеціалізованого програмного забезпечення «HighScore Plus».

Елементний склад покриттів по глибині вивчали за допомогою вторинної іонної мас-спектрометрії (SIMS). Хімічні зв'язки покриттів аналізували за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС, система UHV Omicron Nanotechnology), використовуючи монохроматичний пучок Al-K α як джерело збудження. Для аналізу спектрів РФС було використано програмне забезпечення CasaXPS.

Структуру поверхні та перерізу покриттів вивчали скануючим електронним мікроскопом (SEM, JSM-6510 (JEOL)). Зображення були отримані в спектрометрі режиму зворотного розсіювання (РЗР) (ЕДС, JED-2300), оснащеному детектором дрейфу кремнію Oxford X-max. Дослідження проводились при прискорювальній напрузі 20 кеВ.

Вимірювання твердості проводили за допомогою тестера мікротвердості AFFRI DM-8, оснащеного індентором Віккерса. Глибина проникнення індентора не перевищувала 10% від загальної товщини покриттів. Для кожного зразка було проведено десять випробувань. Похибка отриманих значень становило приблизно 3%.

Трибологічні властивості покриттів досліджували методом ковзання кульки на диску. Умови експерименту були обрані таким чином, щоб забезпечити найнижчу

швидкість зносу зразків під час випробувань і одночасно забезпечити утворення доріжки зносу на поверхні зразка. Вимірювання проводили в кімнатному повітрі та відносній вологості повітря 40% при 30 С. Коефіцієнт тертя та знощування оцінювали без видалення залишків зносу з пари тертя. Механізм зносу вивчався шляхом аналізу рубців зносу на поверхні покриттів за допомогою СЕМ-ЕДС.

Система (CSM Instruments) була використана для випробувань на знос зразка МЗ. В якості контртіла використовувалась кулька Al_2O_3 діаметром 6 мм. Навантаження становило 6,0 Н. Швидкість ковзання становила 100 мм/с, а відстань ковзання – 600 м. Кількість повторень становила 10000 циклів

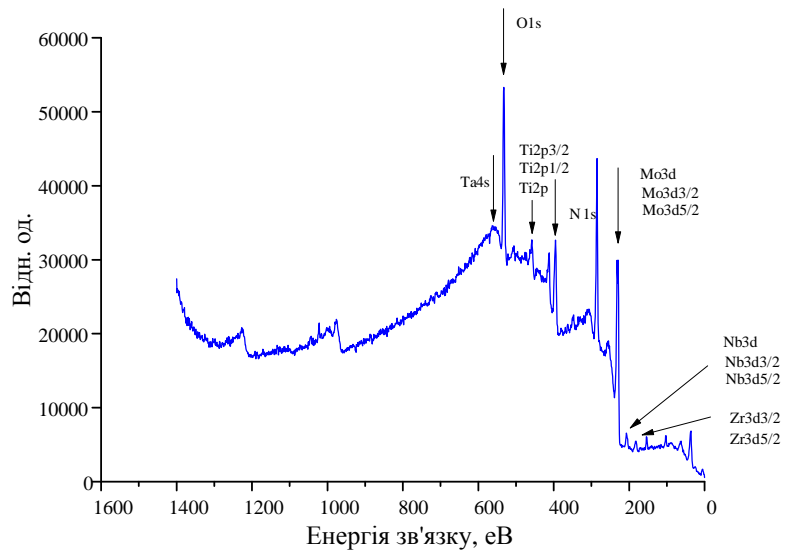
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Елементний та фазовий склад, механічні характеристики (TiZrNbTaHf)N/MoN

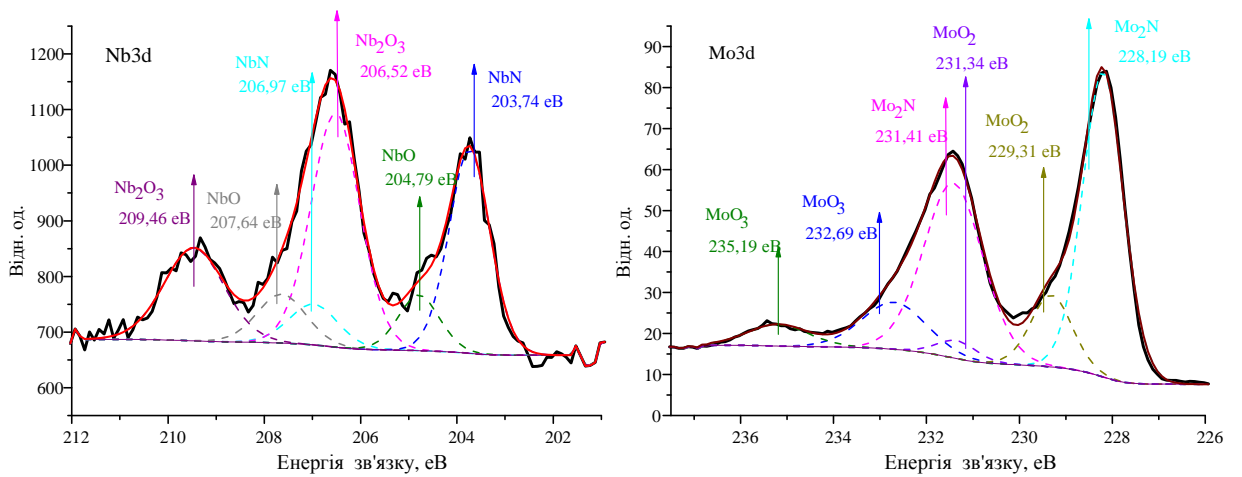
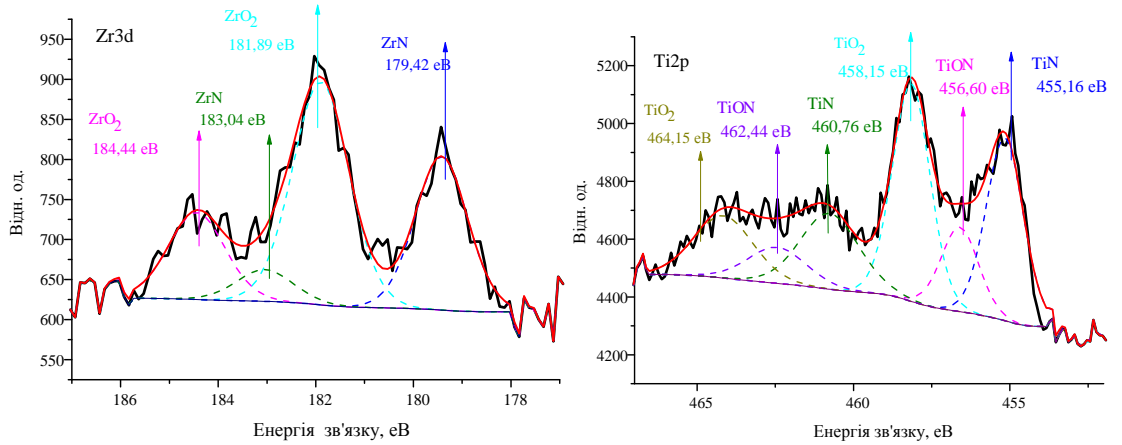
Спектр дослідження РФС (див. рисунок 3 (а)) містить піки, які пов'язані з титаном, цирконієм, молибденом, ніобієм, танталом, азотом і киснем. Присутність С (пік при 284 еВ) та О (пік при 532 еВ) елементів обумовлена невеликою кількістю залишкових газів у вакуумній камері під час осадження та забрудненням поверхні покриття атмосферою навколишнього середовища.

Для аналізу було обрано піки Ti2p, Mo3d, Zr2p і Nb3d через відсутність перекриваючих ефектів цих піків з іншими складовими елементами покриття. Важливо, що Hf також був виявлений в покритті, але інтенсивність піків Hf4f і Hf4p_{1/2} була дуже низькою і недоречною для аналізу, тоді як Hf4s може перекриватися з O1s.

Дифрактограми від (TiZrNbTaHf)N/(MoN) багатошарових нанокмполитних покриттів, нанесених на сталь при різних зсувах підкладки, представлені на рисунку 4. Добре видно, що рентгенографічні спектри містять ГЦК γ -Mo₂N (111), (200), (220) і (311) разом з (TiZrNbTaHf)N (111), (200), (220), (222) і (311) піки. З рентгеноструктурних досліджень помітна зміна переважної орієнтації з (111) + (311) до (200) залежно від зсуву підкладки. При низькому U більш інтенсивніші піки відповідають площинам (311 – $2\theta = 69.67^\circ$) і (111 – $2\theta = 34.65^\circ$) шару (TiZrNbTaHf)N і (111 – $2\theta = 36.11^\circ$) – γ -Mo₂N шару. Коли негативний зсув підкладки зростає до -200 В, інтенсивність (111) піку (TiZrNbTaHf)N шарів і γ - Mo₂N досягає максимуму, тоді як інтенсивність (200) (TiZrNbTaHf)N, (222) (TiZrNbTaHf)N і (311) γ - Mo₂N помітно знижується. Переважна орієнтація (TiZrNbTaHf)N/MoN зерен різко змінюється від (111) до (200) (TiZrNbTaHf)N, (200) γ -Mo₂N і (220) γ -Mo₂N при -300 В.



а



б

Рисунок 3 – РФС-спектри (TiZrNbTaHf)N/MoN покриття, нанесеного при $U = -200V$: а) спектр РФС; б) Zr3d, Ti2p, Nb3d, Mo3d

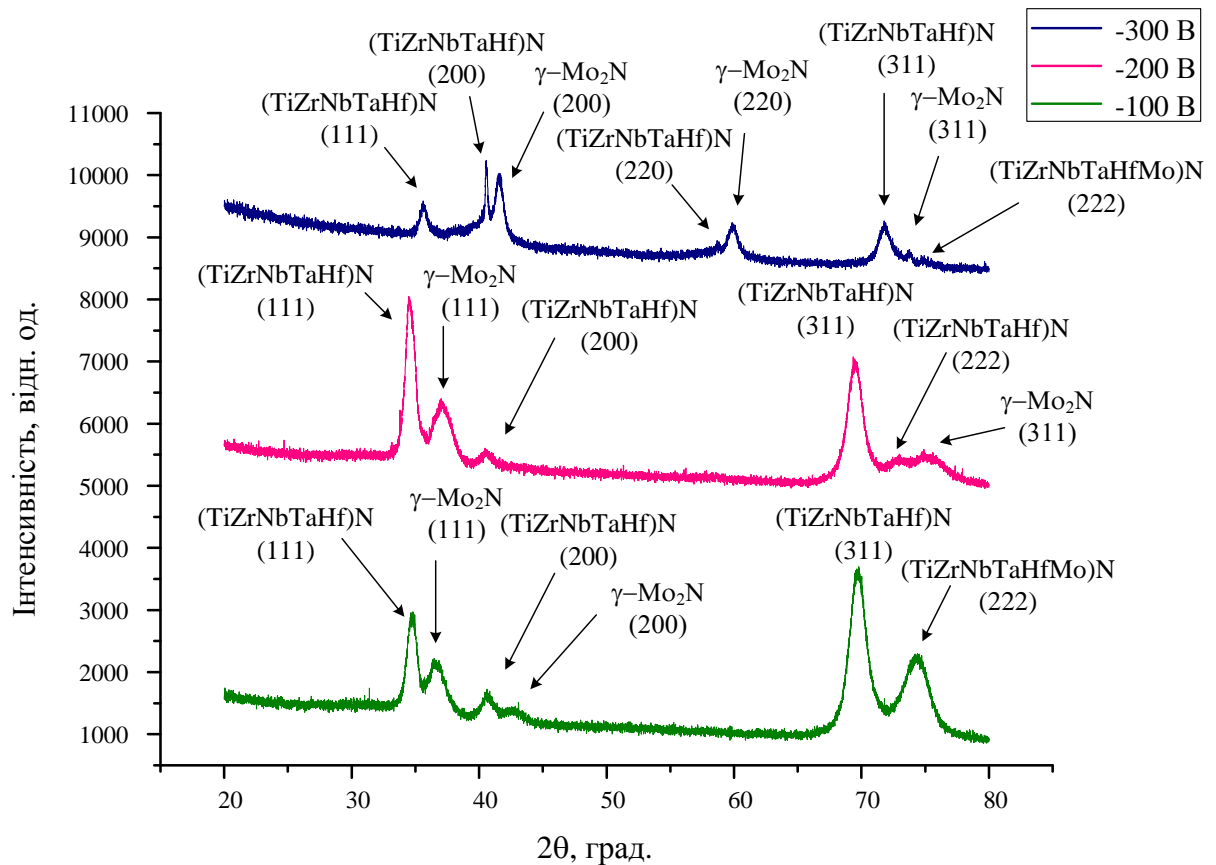


Рисунок 4 – РСА-спектри багат шарових нанокompatитних покриттів (TiZrNbTaHf) при різних негативних зсувах підкладки

Рисунки 5 та 6 представляє мікроструктуру та дифракційну картину (TiZrNbTaHf)N/MoN багат шарових покриттів, осаджених при -100 та -300 В, відповідно. Період модуляції, оцінений з зображень ПЕМ, становив 20 нм для покриття, нанесеного при -100 В і 25 нм при -300 В. Видно, що таким покриттям відповідає стовпчастий ріст зерен, про що свідчить формування випадково орієнтованих нанокристалічних зерен з розмірами від 5 до 15 нм (див рисунок 5). З зображень високої роздільності, видно наявність дислокацій, які утворюються за рахунок невідповідності параметрів решіток кристалічних фаз. Слід зазначити, що дислокації викликають спотворення кристалічної решітки, що може призвести до формування суб-зеренної структури. Збільшення напруги зсуву до 200 В викликало деградацію (311) – орієнтованих зерен фази Mo₂N, але сприяло розвитку текстури (111), як добре видно на рентгенівській картині. Проте спостерігається різка зміна

механізму росту для покриття, нанесеного при 300 В. Спостерігається повна деградація зерен (111) MoN і значне підвищення інтенсивності від (200) площини обох фаз.

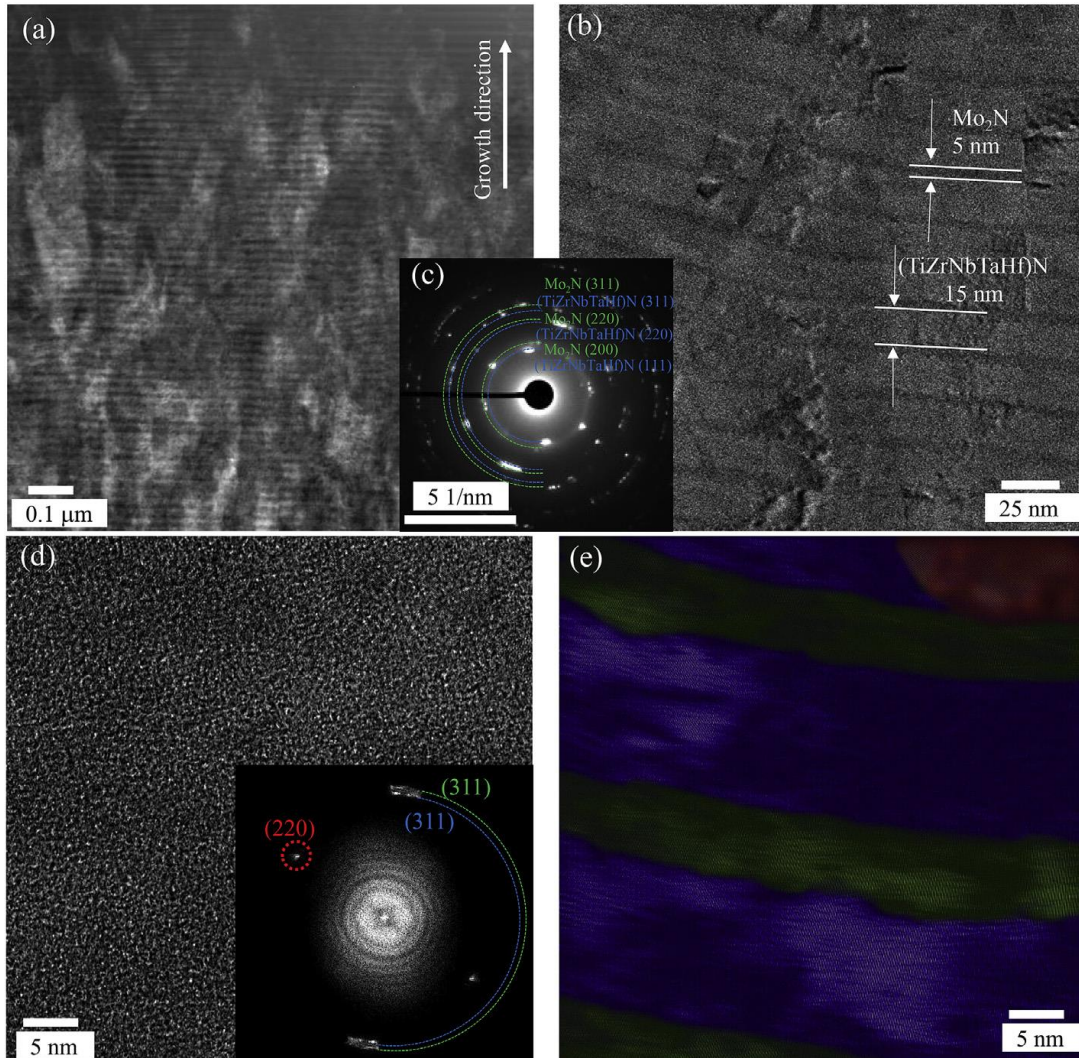


Рисунок 5 – Зображення мікроструктури (TiZrNbTaHf)N/MoN багатошарового покриття, отриманого при -100 В (а), низькочастотне темнопольне зображення ПЕМ (b), відповідна дифракційна картина (c), ПЕМ зображення і відповідний Фур'є образ (d) та зворотне зображення Фур'є образу (e)

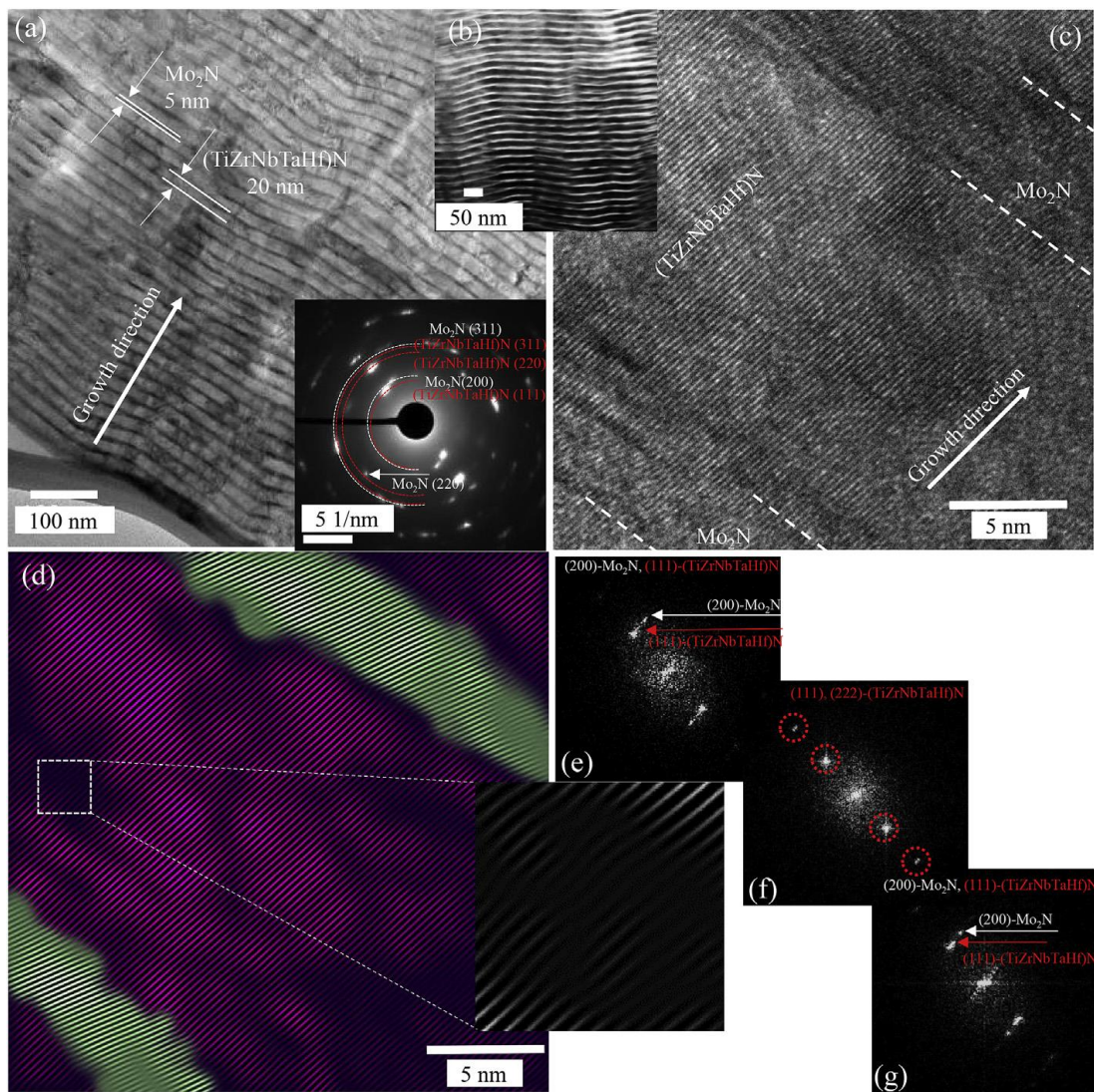


Рисунок 6 – Темнопольне поперечне ПЕМ-зображення з дифракційною вставкою (а), ПЕМ-зображення (б), зображення з високою роздільною здатністю (с) (TiZrNbTaHf)N/MoN багат шарового покриття 300 В з відповідним зображенням зворотного перетворення Фур'є (d), зображення зворотного перетворення Фур'є, отриманого з границі MoN/(TiZrNbTaHf)N у нижній лівій частині зображення (б), з (TiZrNbTaHf)N шару (e) та (TiZrNbTaHf)N/MoN границя у верхній правій частині зображення (f)

Значення твердості та модуля Юнга (TiZrNbTaHf)N/MoN багат шарових нанокompозитних покриттів залежно від зміщення індентора представлені на рисунку 7.

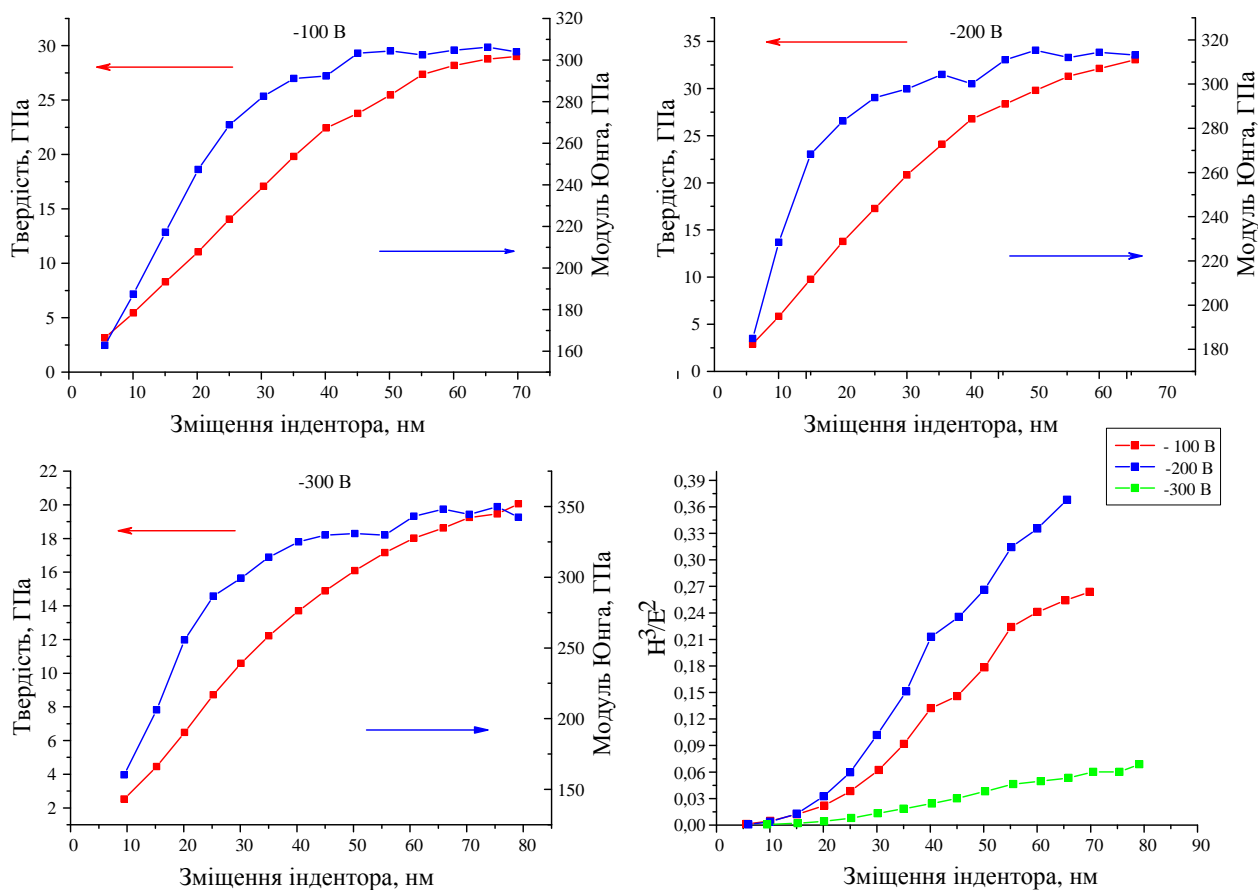


Рисунок 7 – Твердість, модуль пружності та співвідношення H^3/E^2 для багат шарових нанокompозитних покриттів (TiZrNbTaHf)N/MoN, отриманих при різних зсувах підкладки

Добре видно, що твердість і модуль Юнга сильно залежать від негативного зсуву підкладки (див. рисунок 7). Початкове збільшення зсуву підкладки з -100 до -200 В призводить до збільшення твердості і модуля Юнга з 29 і 306 ГПа до 33 і 315 ГПа, відповідно. При найвищому зсуву підкладки (при -300 В) твердість і модуль Юнга різко зменшуються до 20 і 349 ГПа. Слід зазначити, що різке зниження твердості покриттів при -300 В можна пояснити розвитком (200) переважної орієнтації зерен, яка є менш щільно упакована, ніж (111) та збільшенням розміру зерна. Виявлено, що покриття, осаджене при -200 В, володіє найкращою здатністю протистояти пластичній деформації – 0,38 ГПа (співвідношення H^3/E^2).

На рисунку 8 показані енергії змішування бінарних сплавів на основі нітридів титану, цирконію, гафнію та танталу зі структурою B1. Позитивні енергії змішування

спостерігаються у $Ti_{1-x}Ta_xN$, $Zr_{1-x}Ta_xN$ та $Hf_{1-x}Ta_xN$ твердих розчинах, що вказує на те, що ці сплави можуть бути стабільними в широкому діапазоні температур.

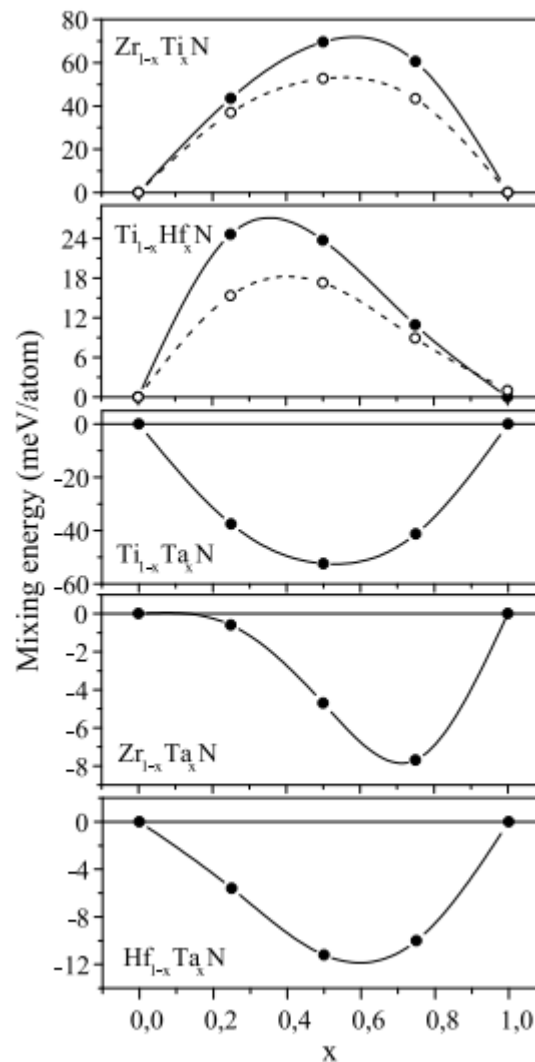


Рисунок 8 – Розраховані енергії змішування (повні кола) для сплавів $Me_1_{1-x}Me_2_xN$ ($Me_1, Me_2 = Ti, Zr, Hf, Ta$) як функції складу x . Пусті кола – це результати, наведені в посиланні [72]. Суцільні та пунктирні лінії - це апроксимація сплайну обчислених точок

У таблиці 5 приведені розрахункова енергія змішування для потрійних сплавів $Zr_{1-x}Ti_yTa_{1-x-y}$, $Zr_{1-x}Hf_yTa_{1-x-y}$ та $Ti_{1-x}Hf_yTa_{1-x-y}$. Результати, представлені в таблиці 5, дозволяють оцінити вплив атомів заміщення на стабільність розглянутих вище сплавів. Порівняння результатів, представлених на рисунку 8 та таблиці 5, показує, що:

1. $Zr_{1-x}Ti_xN$ та $Ti_{1-x}Hf_xN$ можуть бути стабілізовані заміною до 50% атомів Zr, Ti, Hf атомами Ta;
2. заміщення до 50% атомів Ti, Hf і Ta атомами Zr в $Ti_{1-x}Ta_xN$ та $Hf_{1-x}Ta_xN$ призводять до збільшення $E_{мікс}$ цих сплавів;
3. $Zr_{1-x}Ta_xN$ дестабілізується внаслідок заміщення атомами Ti 50% атомів Zr або / і Ta.

Таблиця 5 – Коефіцієнт Пуассона, модуль Юнга та коефіцієнт теплового розширення досліджуваних покриттів, нанесених під різним потенціалом підкладки

Потенціал підкладки, В	Коефіцієнт Пуассона	Модуль Юнга, ГПа	Коефіцієнт теплового розширення, $\times 10^{-6}K^{-1}$
-100	0.25	408	5.83
-200		423	6.3
-300		487	5.59

2.2 Елементний та фазовий склад, механічні характеристики (TiZrNbTaHf)N/WN

Елементний склад (TiZrNbTaHf)N/WN покриттів визначався методом енергодисперсійного аналізу: №1: N – 22,52%, Hf – 3,73%, W – 25,09%, Zr – 12,56%, Nb – 11,45%, Ti – 20,14%, Ta – 4,51%; №2: N – 18,37%, Hf – 2,8%, W – 42,35%, Zr – 7,84%, Nb – 7,32%, Ti – 17,56%, Ta – 3,76%. Нестехіометричний состав може бути пов'язаний з низьким тиском робочого газу. Різне зниження концентрації азоту в покритті №2, очевидно, обумовлено процесами розпилення атомів азоту через високий негативний потенціал зсуву.

З рентгеноструктурного аналізу видно (див. рисунок 9) у шарах (TiZrNbTaHf)N утворюється неупорядкований твердий розчин з кристалічною решіткою структурного типу ГЦК NaCl. У шарах WN спостерігаються фази β -W₂N (PDF 25-1257). Усі фази орієнтовані вздовж (111), (200) і (311) напрямків незалежно від прикладеного зсуву підкладки.

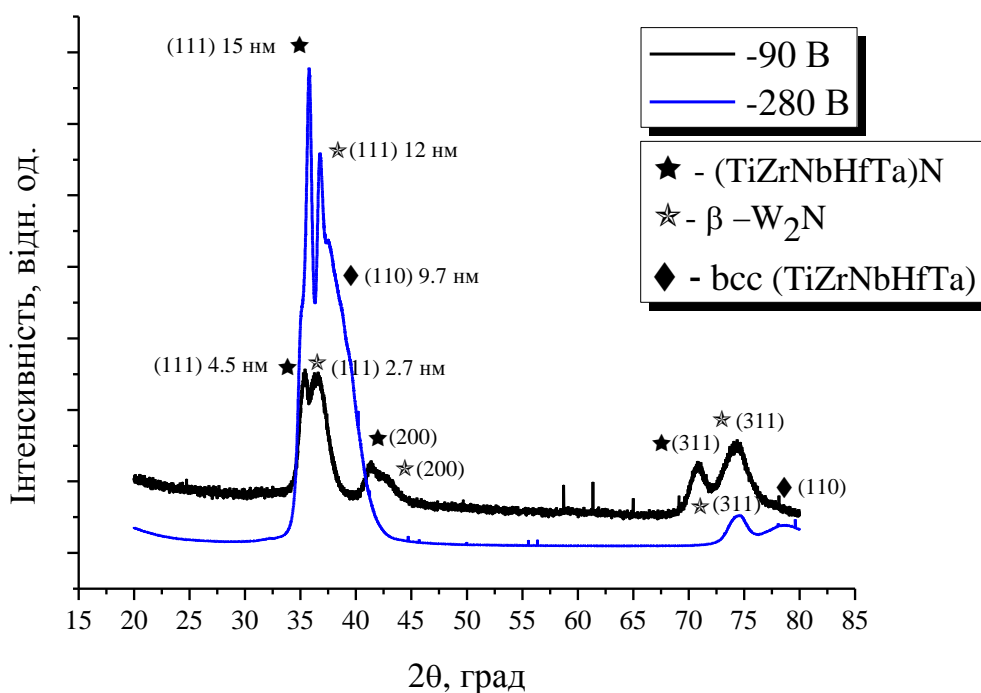
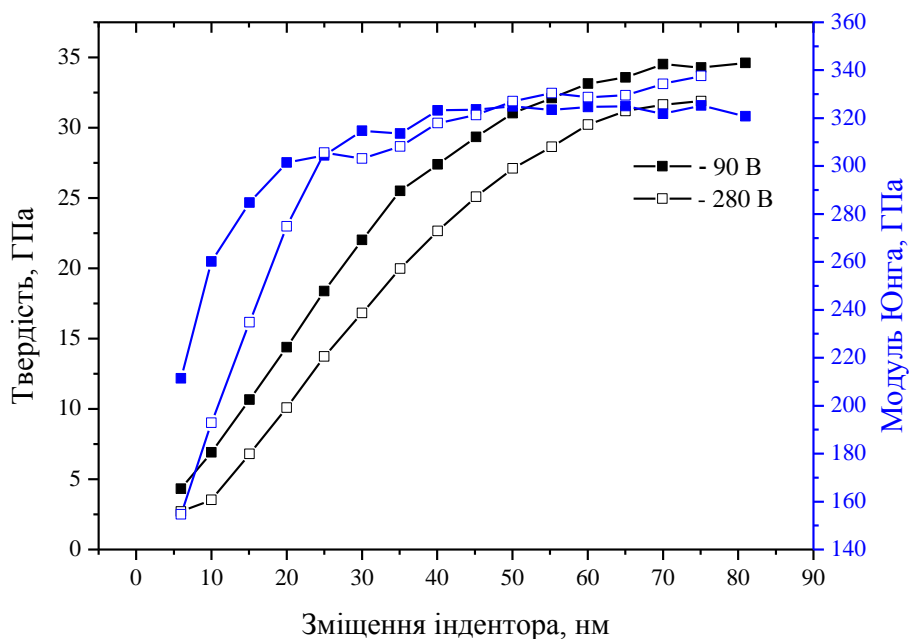


Рисунок 9 – Рентгенівські дифрактограми $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}/\text{WN}$ багатокомпонентного багат шарового покриття в залежності від зсуву підкладки

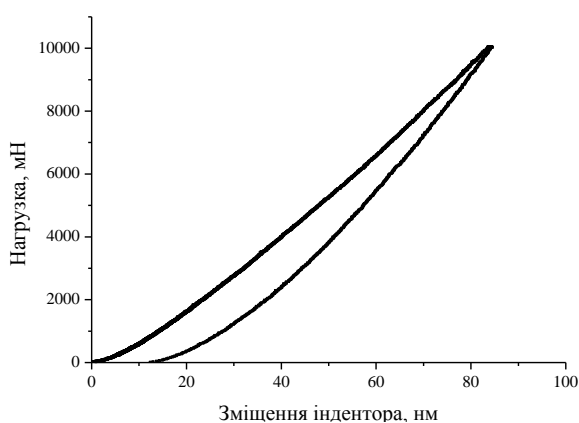
Збільшення напівширини піків на $\sim 38^\circ$ і ~ 78 кутах покриття, осадженого при -280 В, може бути пов'язано з формуванням неупорядкованої ОЦК (110) і (200) високоентропійної фази сплаву. Варто відзначити, що застосування високого негативного зсуву підкладки призводить до зменшення концентрації азоту в покритті, що сприяє появи Ме/Ме хімічних зв'язків.

Твердість і модуль Юнга покриття $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}/\text{WN}$, осадженого при -90 В, становлять 34 і 325 ГПа (див. рисунок 10). Зі збільшенням зсуву підкладки до -280 В відбувається незначне зниження твердості до 31 ГПа та збільшення модуля Юнга до 337 ГПа. Основними причинами високої твердості покриттів $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}/\text{WN}$ є здатність складових елементів утворювати сильні Ме-N хімічні зв'язки, формування піків від щільної (111) площини, різниця між механічними властивостями різних шарів та обмеження руху дислокацій. Можливе пояснення зменшення механічних властивостей при високому потенціалі зсуву підкладки – це анігіляція точкових дефектів та формування відносно більш м'якої металевої ОЦК-фази за рахунок

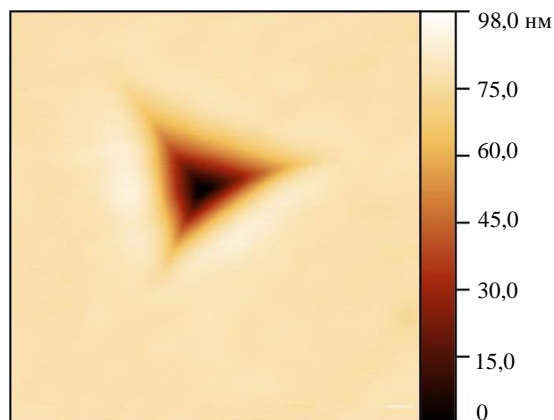
зниження концентрації азоту. Крім того, збільшення розміру зерна, що спостерігається з рентгеноструктурного аналізу, призводить до зниження твердості.



а



б



в

Рисунок 10 – Твердість і модуль пружності (а) багат шарових покриттів (TiZrNbHfTa)N/WN залежно від зміщення індентора: -90 і -280 В; б) крива навантаження/розвантаження – зміщення індентора; в) зображення відбитка індентора

2.3 Елементний та фазовий склад, механічні характеристики TiN/SiC

Результати рентгеноструктурного аналізу нанорозмірних багат шарових TiN/SiC покриттів, нанесених при різних температурах підкладки, представлені на

рисунку 11. На дифрактограмах від низькотемпературних багат шарових плівок, осаджених при $T = 25$ і 100 °C, виявлено слабкі рефлекс при $2\theta = 36,5^\circ$, що можна пояснити формуванням малих кристалітами TiN. З урахуванням відсутності зерен SiC можна припустити, що низькотемпературні плівки представляють собою послідовність нанокристалічних шарів TiN з зернами малих розмірів, розділеними аморфними шарами карбїду кремнію. Рентгенівські картини високотемпературних нанощарових плівок, осаджених при $T = 200$ і 350 °C, свідчать про формування нанокристалічних TiN-шарів з зернами великих розмірів і порівнянні з низькотемпературними плівками.

З дифрактограми нанощарової плівки, осаджених при 350 °C, піки на $2\theta = 35,6^\circ$, $40,5^\circ$, $41,5^\circ$ і $65,8^\circ$ кутах відносяться до рефлексів, пов'язаних з кристалітами гексагональної та кубічної фаз карбїду кремнію. Піки на $2\theta = 36,4^\circ$ та $42,3^\circ$ кутах у вказують на наявність фази B1-TiN у цих плівках. Результати аналізу дозволяють припустити, що високотемпературну плівку слід розглядати як nc-TiN/nc-SiC (nc-нанокристалічні) багат шарові. Це призводить до висновку, що температура підкладки 350 °C, в умовах експерименту цієї роботи, є пороговою температурою, при якій починають кристалізуватися аморфні шари SiC.

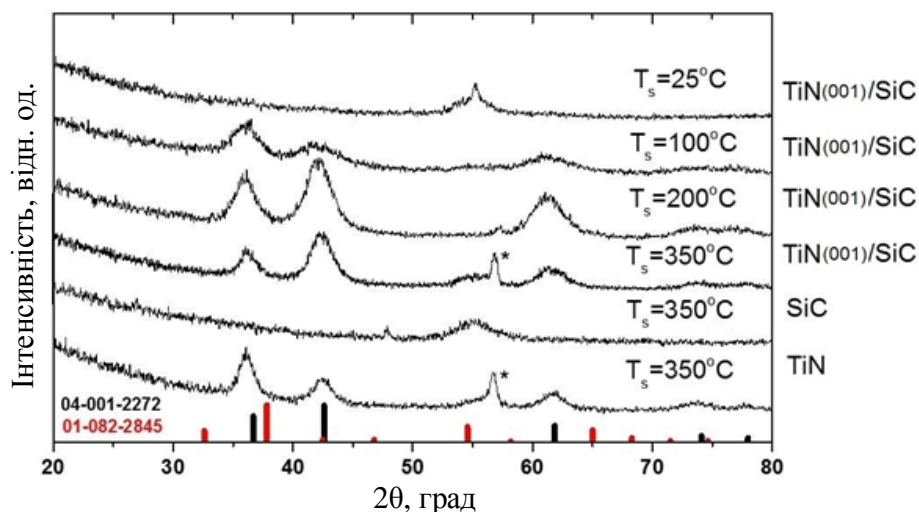


Рисунок 11 – Дифрактограми TiN/SiC нанощарових, SiC і TiN моношарів, осаджених при різних температурах підкладки (T). Червоні лінії відповідають SiC покриттю, а чорні – TiN, * вказує на гексагональну фазу

Зображення просвічуючого електронного мікроскопа (ПЕМ) та дифракційні картини плівки S-350, показані на рисунку 12. Встановлено, що плівка S-350 має модульовану структуру, що включає світлі TiN ($12 \pm 0,5$ нм) та темні SiC ($3 \pm 0,5$ нм), тоді як зразком S-25 – TiN ($7,3 \pm 0,5$ нм) і SiC ($4,5 \pm 0,5$ нм). Плівка має загальну товщину 0,96 мкм.

На рисунку 13 представлені дифракційні картини (область 200 нм^2) для S-350 і S-200 плівок. Дифракційні лінії плівки вказують на наявність дуже малих SiC і TiN нанокристалів. Треба зауважити, що дифракційні картини вказують на зворотну тенденцію залежності розмірів кристалітів від температури підкладки; добре виражені плями присутні на кожному кільці дифракційної картини від плівки S-200, у порівнянні з S-350 плівкою. Дане спостереження корелює з рентгеноструктурним аналізом, згідно якого більш висока температура не сприяє кристалізації більших наночастинок, але збільшує їх поверхневу дифузію.

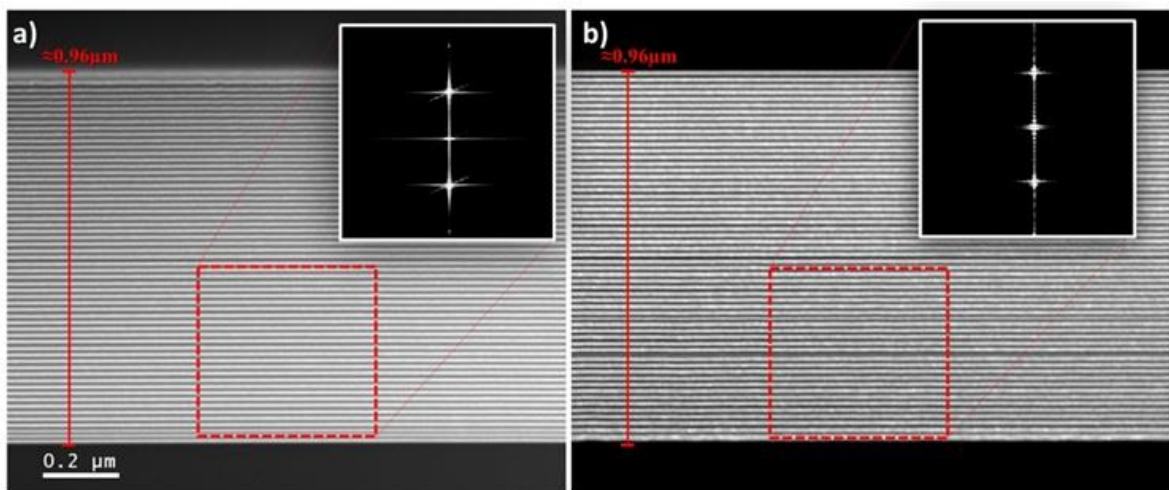


Рисунок 12 – Темнопольне зображення плівки, осадженої $350 \text{ }^\circ\text{C}$ загальною товщиною ~ 960 нм(a); b) аналогічне зображення для зразка, осадженого при $200 \text{ }^\circ\text{C}$

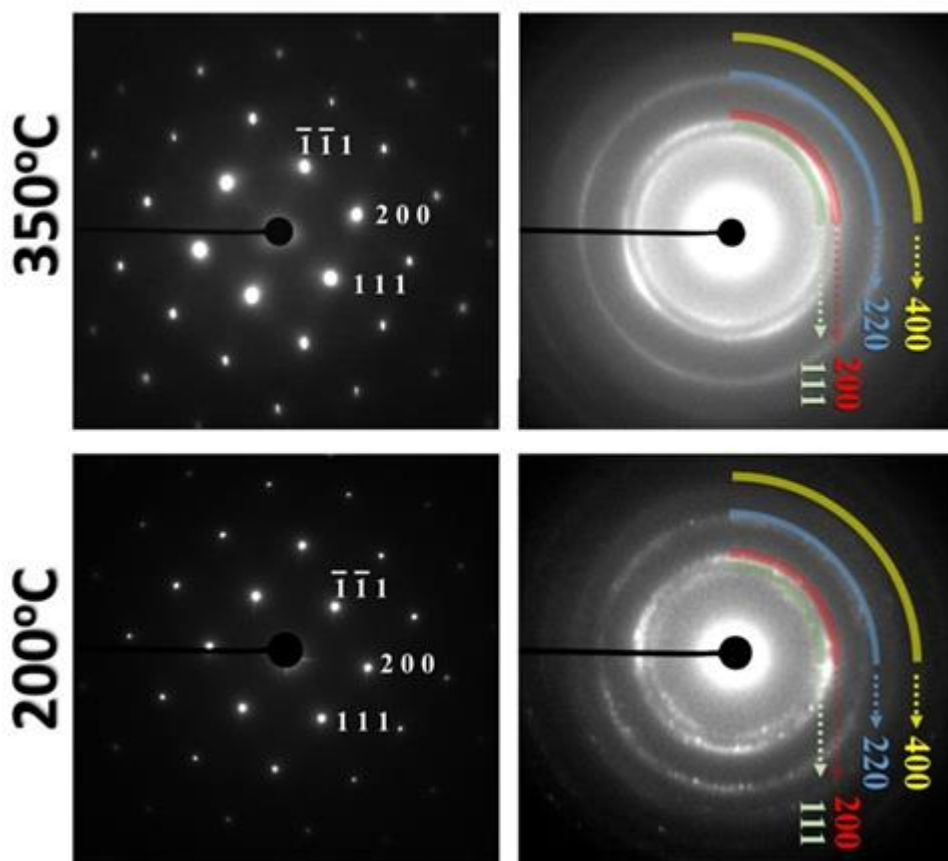


Рисунок 13 – Дифракційні картини від підкладки Si (ліворуч), так і плівок (праворуч): верхня – 350°C, нижня – 200°C

За даними енергодисперсійного аналізу, елементний склад плівки S-350 становить: C = 17,91 ат. %, N = 21,13 ат. %, Si = 18,77 ат. % і Ti = 42,19 ат. %. Цей елементний розподіл чітко вказує на близько стехіометричний склад SiC шару.

На рис. 14 представлені результати вимірювань нанотвердості (H), твердості за Кнупом (HK) та модуля пружності (E) плівок, осаджених при різних температурах підкладки. З представлених результатів видно, що різке збільшення значень H, HK та E відбувається при $T > 100$ °C. На нашу думку це викликано формуванням кристалітів як у шарах TiN, так і в SiC у високотемпературних плівках. Твердість за Кнупом складала 53 ГПа, а нанотвердість досягала значень 32-34 ГПа. Відповідно до сучасних тенденцій формування надтвердих ($H \geq 40$ ГПа) нанокompозитних покриттів, якщо зерна однієї з фаз розміром близько 10 нм оточені аморфним фазою, то твердість таких покриттів може досягати значення 70-100 ГПа.

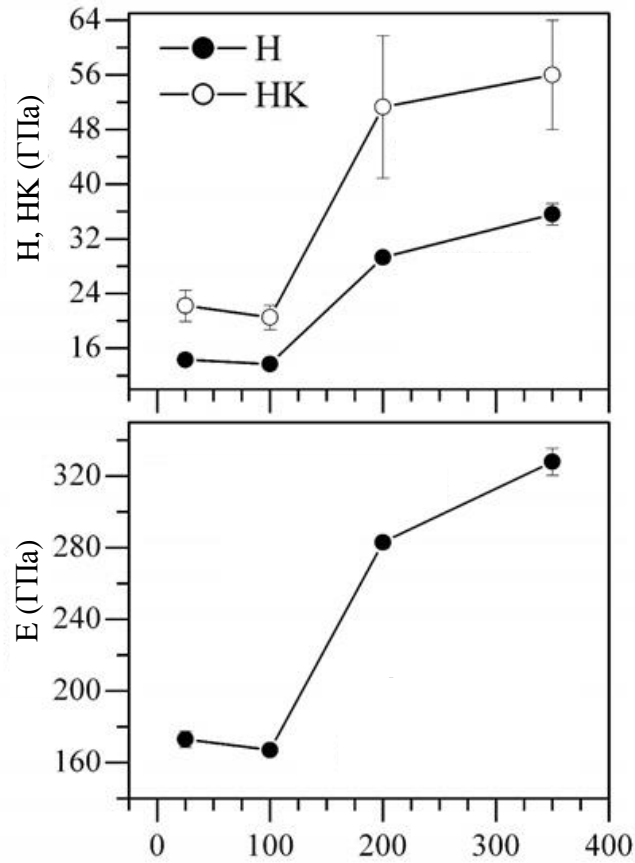


Рисунок 14 – Нанотвердість (H), твердість за Кнупом (HK) і модуль пружності (E) для мультишарових TiN/SiC плівок залежно від температури підкадки

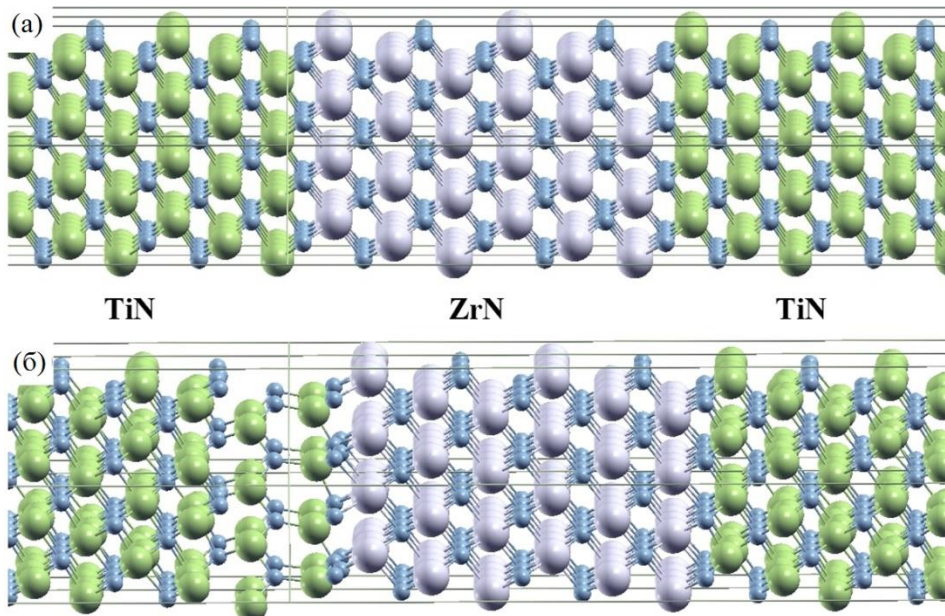


Рисунок 15 – Атомні конфігурації багатошарової системи TiN(111)/ZrN(111), що знаходиться під дією розтягуючої деформації $\varepsilon = 0$ (а) і $\varepsilon = 0,16$ (б).

На рисунку 15 представлені атомні конфігурації розглянутих гетероструктур на різних стадіях витягування. У низькотемпературній В1-гетероструктурі епітаксійний міжфазний шар В1-SiC зберігається (гетероструктура В1). Однак цей міжфазний шар зазнає структурної трансформації при високій температурі. Аналіз атомної конфігурації та структурних функцій цього високотемпературного інтерфейсу чітко показує, що він складається з 3С-SiC-подібних шарів (гетероструктура В3). Аморфна структура SiC (гетероструктура А0) слабо залежить від нагрівання до 300. Нагрівання до 1200 К та повільне охолодження до 300 К сильно спотворюють шари 3С-SiC (рисунок 15, А1, $\epsilon = 0,0$). З цього випливає, що як В1-, так і а-SiC-шари перетворюються на 3С-SiC-подібні при високій температурі.

2.4 Елементний та фазовий склад, механічні характеристики α -AlN/ α -BCN

Результати рентгеноструктурного дослідження показали, що осаджені багат шарові покриття є аморфними. На рисунку 16 показані Фур'є спектри отриманих покриттів. Добре видно, що при збільшенні I_{B4C} інтенсивність зони поглинання В-N посилюється, а інтенсивність зони Al-N послаблюється. Відсутність зони колювання зв'язків Al-B і Al-C свідчить про відсутність з'єднань алюмінію з бором і вуглецем (AlB₂, AlB₁₂, Al₄C₃ і інші). У першому наближенні це можна розглядати як факт формування чітких меж між аморфними шарами α -AlN і α -BCN.

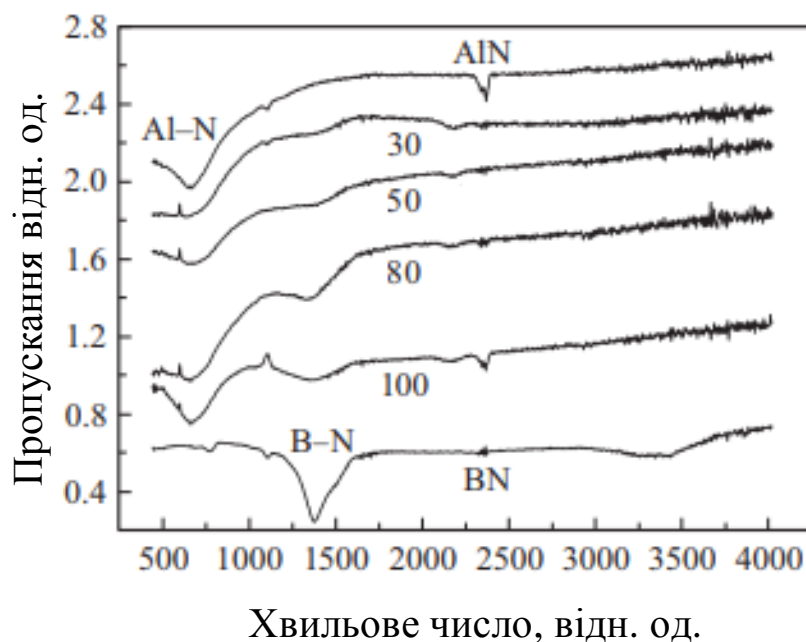


Рисунок 16 – Фур’є-спектри моношарових AlN- і BCN-плівок та багатошарових AlN/BCN покриттів. Цифрами вказана величина струму (I_{B4C} , mA) на мішені B4C

Результати вимірювань нанотвердості (H), модуля Юнга (E) і твердості за Кнупом показані на рисунку 17. Зі збільшенням I_{B4C} твердість багатошарових покриттів зростає, досягаючи максимального значення 27 ГПа для покриття, осадженого при $I_{B4C} = 100$ mA. З рисунка 17, b видно, що відпалювання покриттів призводить до суттєвого зменшення твердості після 600°C. Тому можна вважати, що отримані покриття AlN/BCN є термічно стійкими до 600°C. При подальшому підвищенні температури відпалювання очевидно відбувається змішування шарів, що призводить до зменшення напружень і твердості.

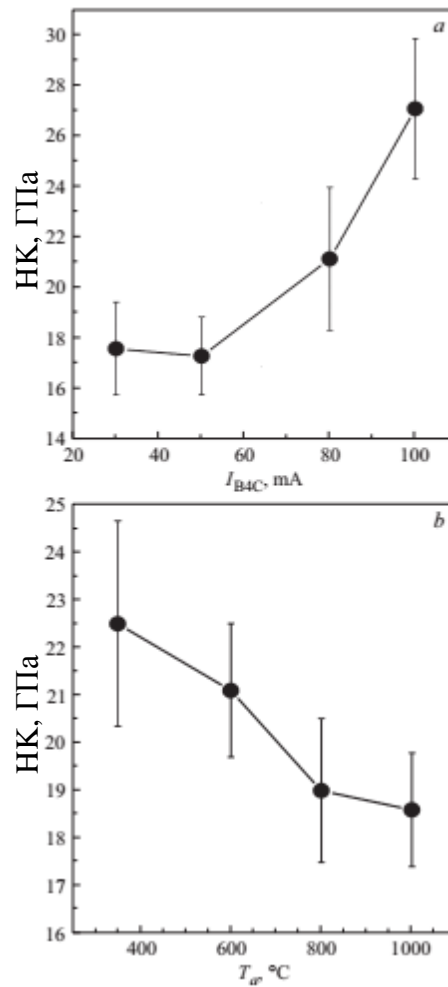


Рисунок 17 – Твердість за Кнупом (НК) як функція величини струму I_{B4C} (a) і температури відпалювання T (b)

2.5 Елементний та фазовий склад, механічні характеристики ZrN/CrN

Дослідження багат шарових покриттів ZrN/CrN почалося з вивчення фізичних властивостей, а саме: морфології поверхні та поперечного перерізу і аналізу хімічного складу. Рисунок 18 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 сталевій 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 шарової структури розмір зерен досить малий, а шорсткість поверхні підкладки порівняно висока, тому наночастиці осаджуються хвилястими. Далі, по мірі зростання багат шарового 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 сталеву підкладку і багат шаровим 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-дугових 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. 5. 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. 6). 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.

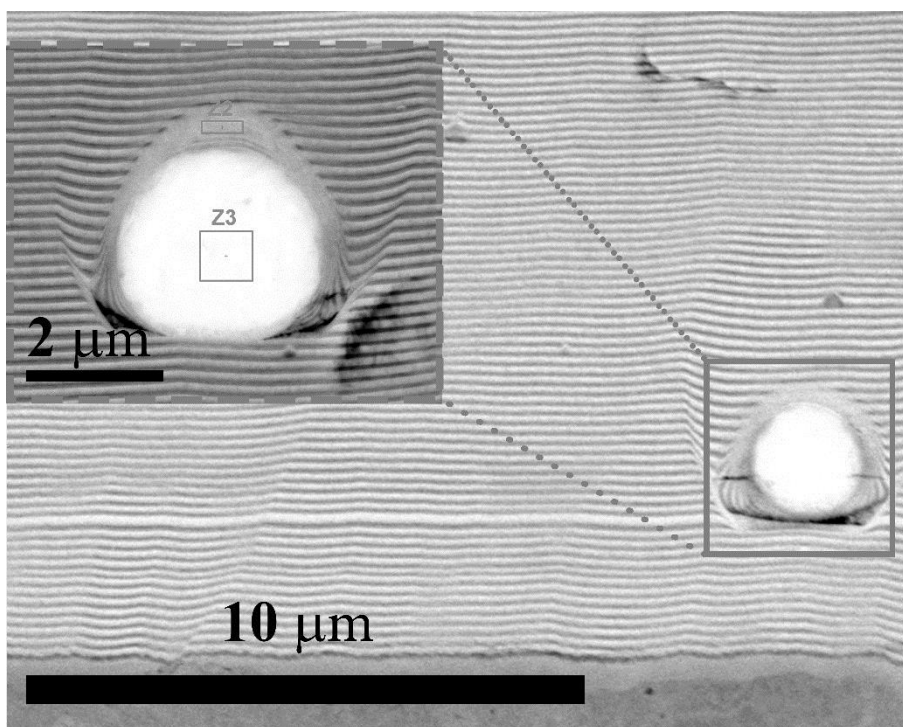


Рисунок 18 – Електронно-мікроскопічне зображення перерізу покриття ZrN/CrN серії 2, отриманого при $I_d = 100$ А, $U_s = -150$ В, $P_N = 0,16$ Па

Таблиця 5 – Параметри осадження та основні структурні параметри досліджуваних покриттів ZrN/CrN, розраховані на підставі електронно-мікроскопічних зображень

Покриття	Кількість шарів	Товщина, мкм	Товщина бішару λ , 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 6 – 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 рисунку 19 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. рисунок 19с) очевидна наявність багатьох дифракційних кілець пов'язана з одночасним співіснуванням двох або більше різнорідних структур. Варто зазначити, що ідентифікація фаз мала деякі складнощі, так як в експериментальному покритті присутні різні фази, дифракційні кільця від яким можуть перекриватися. Очевидно, що дифракційна картина складається з кілець, сформованих несучільними 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 різнорозмірних 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-Cr₂N. Отримані результати повністю відповідають результатам рентгеноструктурного аналізу.

Аналізуючи мікроснімок кристалічної структури (див. рисунок 18а) 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 рисунку 18а, яка позначена червоною пунктирною лінією. На зображенні спостерігаються нанорозмірні частинки, що підтверджують нанокристалічну структуру зразка. Виміри, проведені на мікроснімку, відповідають значенням міжплощинних відстаней для $ZrN(200)$ ($d = 0,2303$ нм, $d_{\text{табл}} = 0,2300$ нм) і $Cr_2N(111)$ ($d = 0,2110$ нм, $d_{\text{табл}} = 0,2114$ нм).

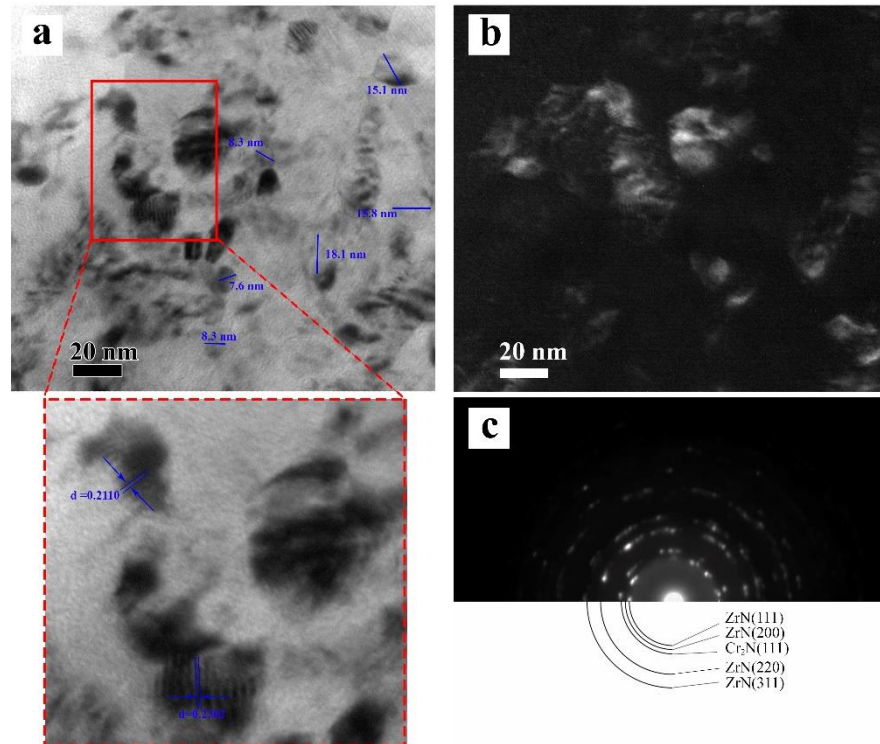


Рисунок 19 – Мікроснімки кристалічної структури (а, б) для багат шарового зразка ZrN/CrN серії 3 та відповідна дифракційна картина (с).

На рисунку 20 представлені спектри, отримані під час рентгеноструктурного аналізу, від досліджуваних багат шарових покриттів ZrN/CrN та від ZrN , CrN і Cr_2N (JCPDS). Зі спектрів очевидно, що осаджені покриття є неізоstrukturними, іншими словами, в покриттях формується дві гетерогенні фази ГЦК- ZrN і ГЦУ- Cr_2N (просторові групи $Fm\bar{3}m$ та $R\bar{3}1m$). 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_2N . Переважна орієнтацію кристалітів з напрямком росту [100] ГЦК- ZrN та [111] є очевидною для покриттів ZrN/CrN серії 2 та 3 (див. рисунок 20, 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. рисунок 20, 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. рисунок 20, спектри b-d). Положення піку Cr₂N (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 Cr₂N (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 [73, 74].

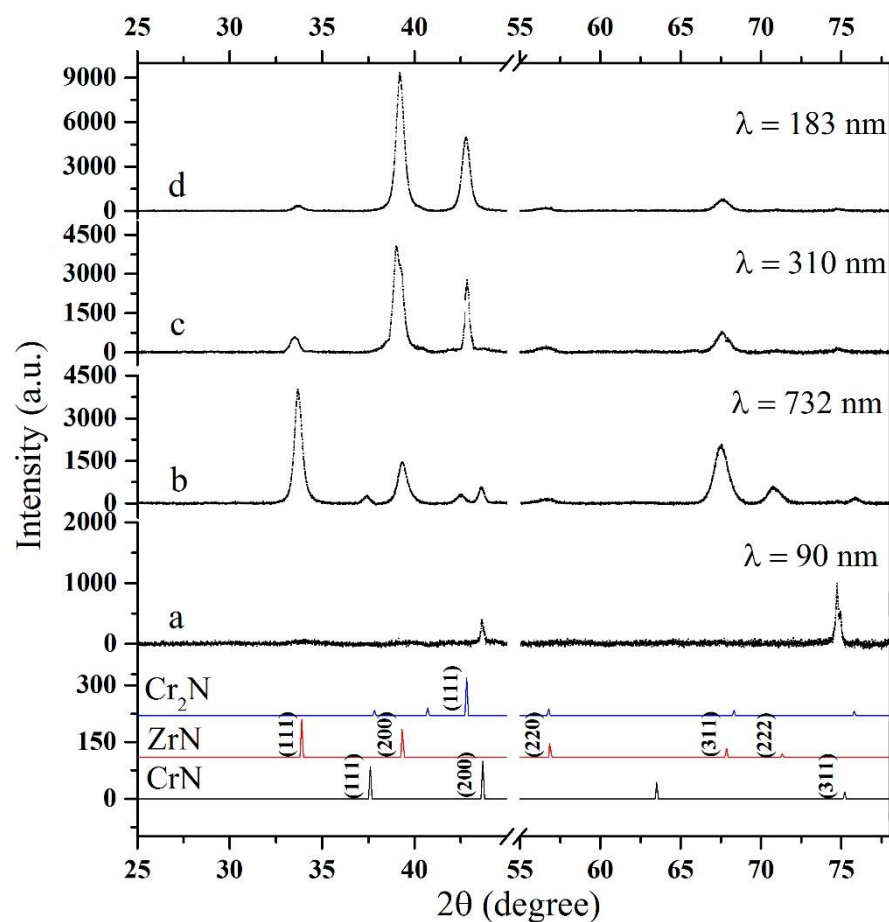


Рисунок 20 – Дифракційні спектри, отримані від багат шарових покриттів ZrN/CrN (a-d) та еталонні спектри від ZrN, CrN та Cr₂N за JCPDS

Таким чином, дані, отримані в результаті XRD-аналізу (див. рисунок 20) і просвічуючої мікроскопії (рисунок 19с) дозволяють сформулювати наступне епітаксіальне відношення для зразка серії 4 (параметри осадження $I_d = 100$ А, $U_s = 150$ В, $P_N = 0,2$ Па): $ZrN [100]$, $CrN [100] (200) [100]_{ZrN} / (111) [100]_{CrN}$.

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. рисунок 20, 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 7.

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. [75] встановлено, що переважна орієнтація у покриттях пов'язана з високою температурою осадження, в той час як дослідження Ramana et al. [76] 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. Різке 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 21 ілюструє установлену залежність. З рисунка очевидно, що зі зменшенням коефіцієнта текстури для орієнтацій (311) та (111) відбувається його збільшення для (200).

Таблиця 7 – Значення текстурного коефіцієнта $T_c(hkl)$ для багат шарових покриттів ZrN/CrN

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

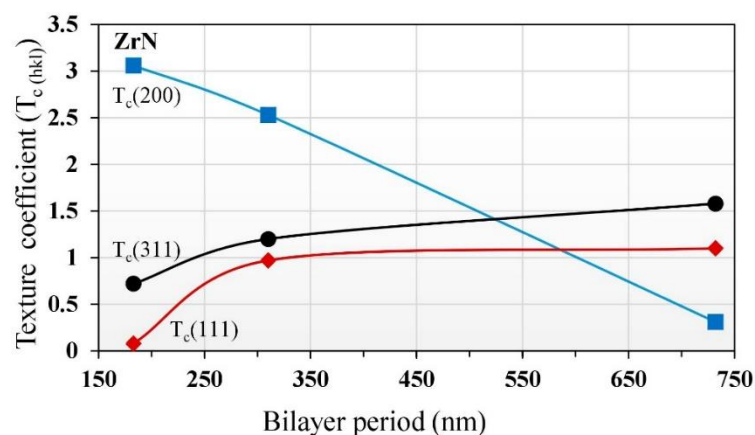


Рисунок 21 – Залежність коефіцієнта текстури, отриманого для ZrN, від товщини бішару для багат шарових покриттів ZrN/CrN

Детальне вивчення субструктурних параметрів відбулося на основі аналізу дифракційних спектрів, отриманих від багатошарових 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 β_I , і на цій основі були розраховані субструктурні параметри досліджених покриттів, узагальнені в таблиці 8, 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 8 – Субструктурні параметри для багатошарових покриттів ZrN/CrN, розраховані на основі аналізу дифракційних спектрів.

Покриття	Фаза та площина	Інтегральна ширина β_I , град	Фактор форми φ	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 ²
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 ₂ 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 ₂ 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 ₂ 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. рисунок 22).

Результати XRD добре узгоджуються з даними, опублікованими в роботі [77], де описано дослідження надрешіток CrN/TiN, отриманих методом реактивного магнетронного розпилення, та роботі [4], присвяченій вивченню багат шарових структур TiN/MoN, отриманих методом вакуумно-дугового осадження.

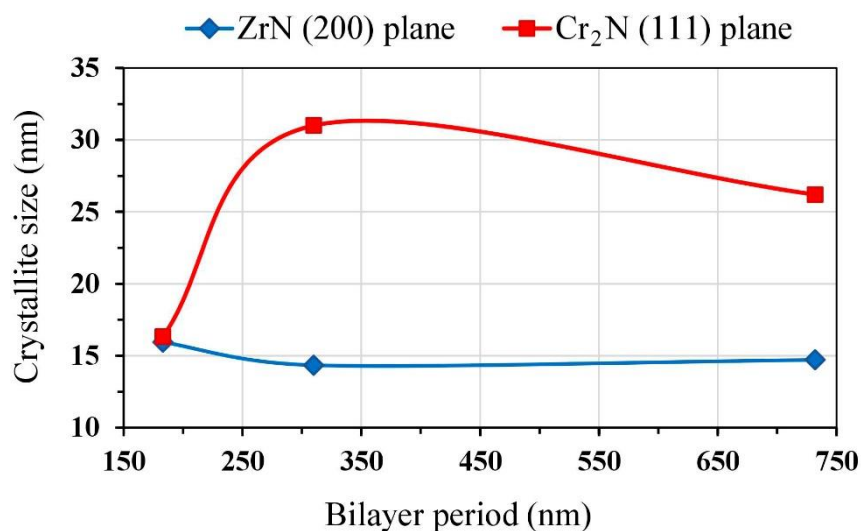


Рисунок 22 – Залежність середнього розміру кристалітів від товщини бішару для багат шарових покриттів ZrN/CrN

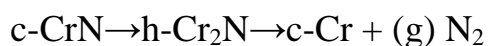
Термостабільність багат шарових покриттів ZrN/CrN знаходиться під сильним впливом мікроструктури і фазового складу плівок, оскільки під час термообробки можуть відбуватися відновлення, перекристалізація, взаємна дифузія атомів в матеріалі, зростання розміру зерна і фазові перетворення. Процес нагріву 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 рисунку 23. 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. рисунок 23).

Згідно фазової діаграми системи Cr-N (див. рисунок 24а) нітрид хрому може бути термічно стабільним до 1000 °C в атмосфері азоту. Руйнування термічно непостійних зв'язків Cr-N пов'язано з втратою азоту і викликає утворення гексагональної фази Cr₂N 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. рисунок 24б) шари ZrN мають стехіометричну фазу ГЦК $\sigma\text{-ZrN}_x$. У роботі [78] повідомляється, що тверда фаза ZrN і газова фаза N₂ існують без утворення вищих нітридів. Враховуючи дане твердження, маємо, що всі теплові ефекти на термограмах пов'язані з перетвореннями CrN і Cr₂N 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 [78].

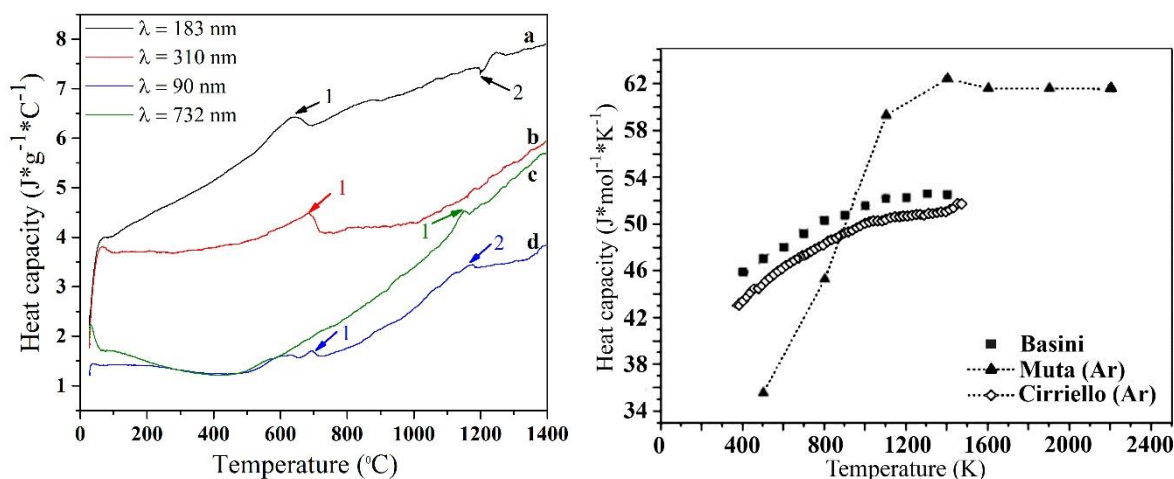


Рисунок 23 – Термограми, отримані від багат шарових покриттів ZrN/CrN (а) та покриттів ZrN

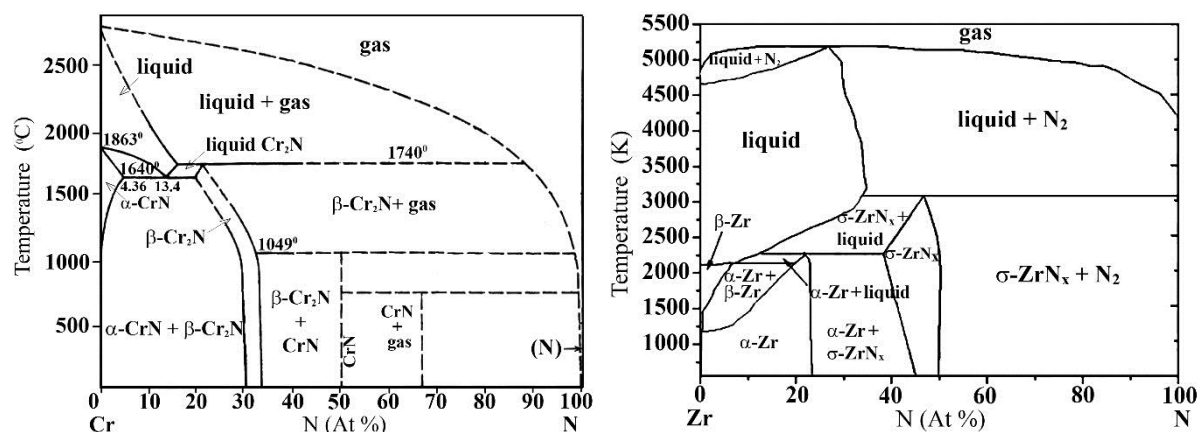


Рисунок 24 – Діаграми фазового стану для CrN (а) та ZrN (б).

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. рисунок 23а). 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-Cr₂, що зміцнюють структуру покриття. Однак в області високих температур накопичена енергія реалізується в екзотермічному піку, що вказує на фазовий перехід CrN→Cr₂N 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 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-Cr₂N. 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. [79], 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. 9). 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 9 – Теплові дані, отримані із термограм від багат шарових покриттів ZrN/CrN.

Покриття	Пік, °C	Точка початку, °C	Ентальпія, Дж/гр	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

Значення твердості для досліджуваних багат шарових покриттів ZrN/CrN, були вимірювані за допомогою мікротвердості по Віккерсу (HV) і наноіндентування (H), а результати вимірювань представлені в табл. 10. Для порівняння наведені також значення мікротвердості для одношарових покриттів CrN і ZrN з робіт [80, 81]. З результатів табл. 11 очевидно, що експериментальні зразки проявляють підвищену в порівнянні з покриттями ZrN або CrN мікротвердість, яка досягає 4966 HV0,025.

Таблиця 10 – Механічні властивості багат шарових покриттів ZrN/CrN та ZrN і CrN плівок.

Покриття/Параметр осадження ($T_S / I_d / U_S / P_N$)	Товщина бiшару λ , нм	Розмір кристалітi в, 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	45.5	3106		

У випадку неізоstrukturних багат шарових 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 багат шаровій композиції. Для багат шарових ZrN/CrN

(зразки серії 2 і 3) виявлено, що структура шарів CrN, які зазвичай мають кубічну структуру типу NaCl, існує в ГЩУ-Cr₂N, для якої спостерігається збільшення мікротвердості до 3506HV_{0,025} 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 неізоструктурних композитах, на твердість багат шарових покриттів впливає розмірний ефект (товщина бішару) та утворення ГЩУ-Cr₂N, оскільки її твердість значно вище, ніж твердість ГЦК-CrN. Отже, об'єднання двох різних кристалічних структур ZrN та CrN підвищує механічні властивості багат шарових покриттів ZrN/CrN.

Багат шаровий зразок серії 4 передбачає формування близьку до ізоструктурного 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_{0,025} серед всіх зразків. З одного боку, таке значне підвищення твердості обумовлено змішуванням Cr₂N + CrN в шарах CrN, для яких твердість вища, аніж для Cr₂N чи CrN. З іншого боку, механізм зміцнення може бути обумовлений так званими ефектами «image force» [82]. 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 а, отже, дають привід для високої твердості.

Багат шарове покриття серії 1 з періодом модуляції 90 нм демонструє найнижче значення мікротвердості 3106HV_{0,025} 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 рисунку 25 наведені типові криві залежності навантаження від глибини проникнення індентора для багат шарових покриттів 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 багат шарових зразків, осаджених на підкладках з нержавіючої сталі AISI 321.

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

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), Cr₂N(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 [83].

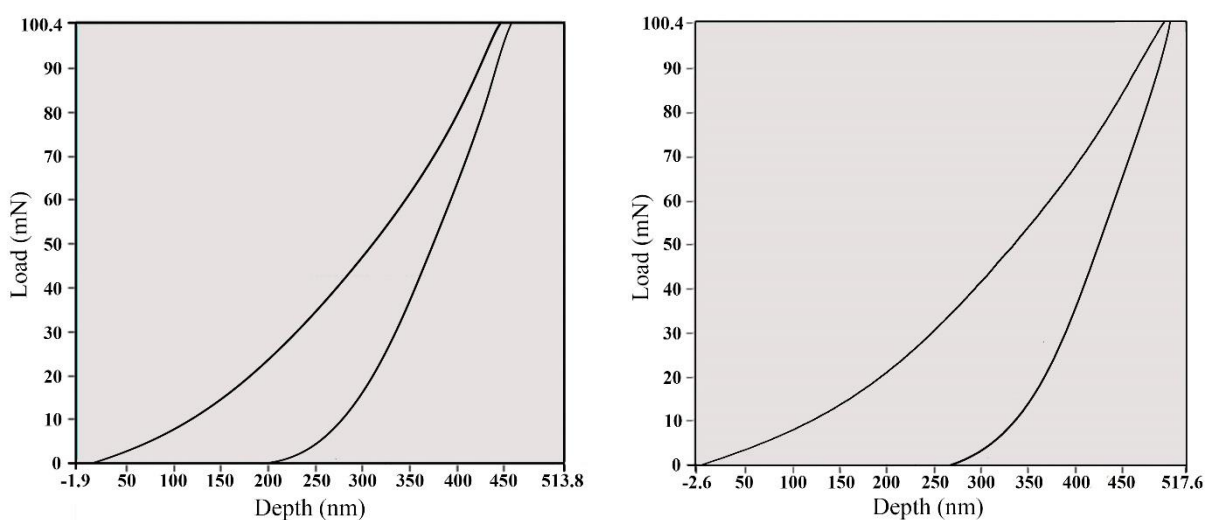


Рисунок 25 – Криві навантаження для багатошарових покриттів ZrN/CrN серії 4 (а) та 2 (б).

2.6 Елементний та фазовий склад, механічні характеристики (CrN/ZrN)/(Cr/Zr)

Мікрофотографії поверхні і поперечного перерізу багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) показані на рисунку 26. Шорсткість поверхні представлена геометричним затіненнями є результатом методу осадження (див. рисунок 26а). 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 рисунку 26б, 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.

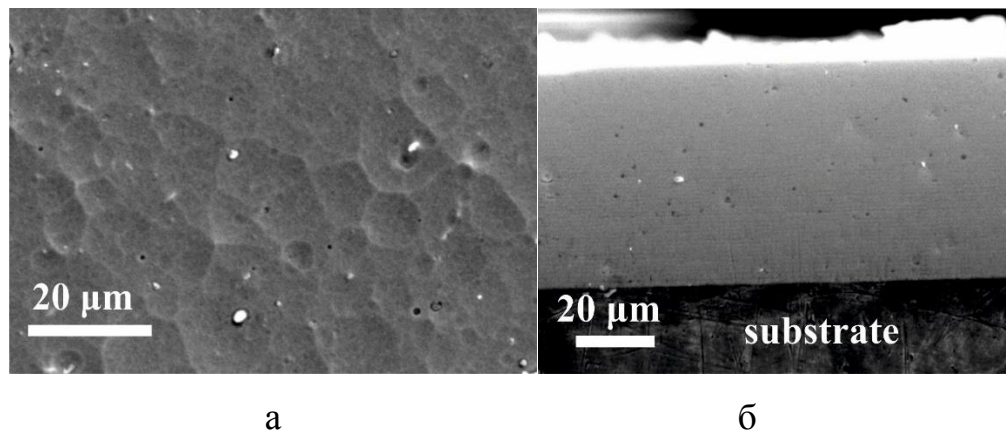


Рисунок 26 – Мікроснімки поверхні (а) та перерізу (б), отримані від багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr)

Зображення високої роздільної здатності покриття в перерізі та енергодисперсійний спектр металевих шарів показані на рисунках 27а та 27б, 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 рисунку 27б. 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.

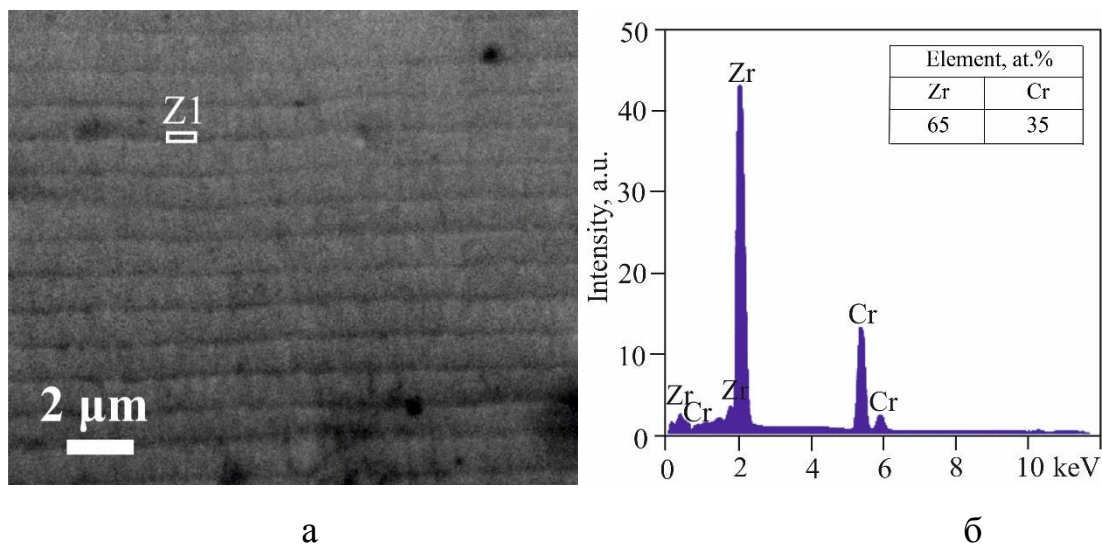


Рисунок 27 – Мікросмінок перерізу (а) та ЕДС-спектр, отримані від багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr)

Згідно профілів розподілу складових елементів по глибині, представлених на рисунку 28а, 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.

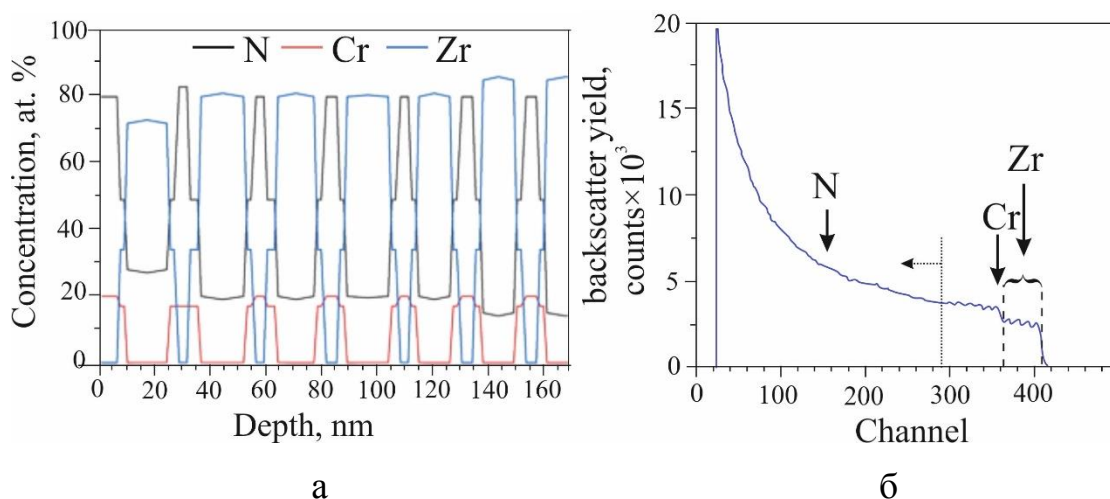


Рисунок 28 – Результати РЗР аналізу багат шарових покриттів (CrN/ZrN)/(Cr/Zr): профіль розподілу елементів по глибині (а) та спектр каналів (б)

Спектр РЗР, показаний на рисунку 28б, 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 рисунку 29 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 занижена через сигнал низької інтенсивності. Крім того, була проведена оцінка товщини бішарів і окремих шарів, результати якої показані на рисунку 29. Отримані дані добре узгоджуються із результатами растрової електронної мікроскопії та резерфордівського зворотного розсіювання.

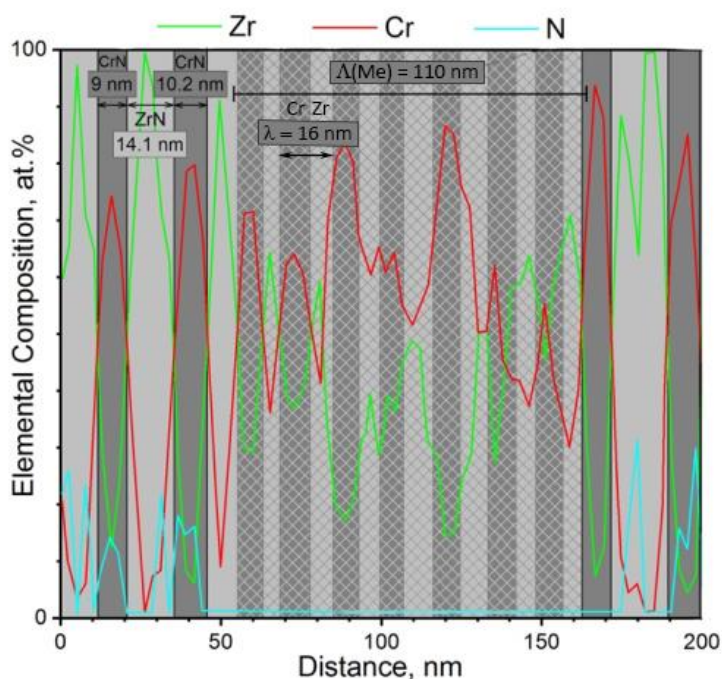


Рисунок 29 – Профіль розподілу елементів по глибині покриття для шарів «нітрид-метал-нітрид»

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 2θ 30-90°, показана на рисунку 30. 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 α -Cr₂Zr (типу MgCu₂) може утворюватися при +1173 K і вмісту Cr 31-36 ат%. Рентгенограма має невеликі піки при 34,5 і 40,7°, які відповідають Cr₂Zr (220) Cr₂Zr та (311)Cr₂Zr 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 [84, 85] походження кристалографічної текстури пов'язано з конкуренцією між енергією деформації і поверхневою енергією. Для уточнення даного твердження, ми звернемося до роботи [86], 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 Енсігера [78]. Виходячи з цього, можна зробити висновок, що особливістю нітридних шарів в багатошаровому (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.

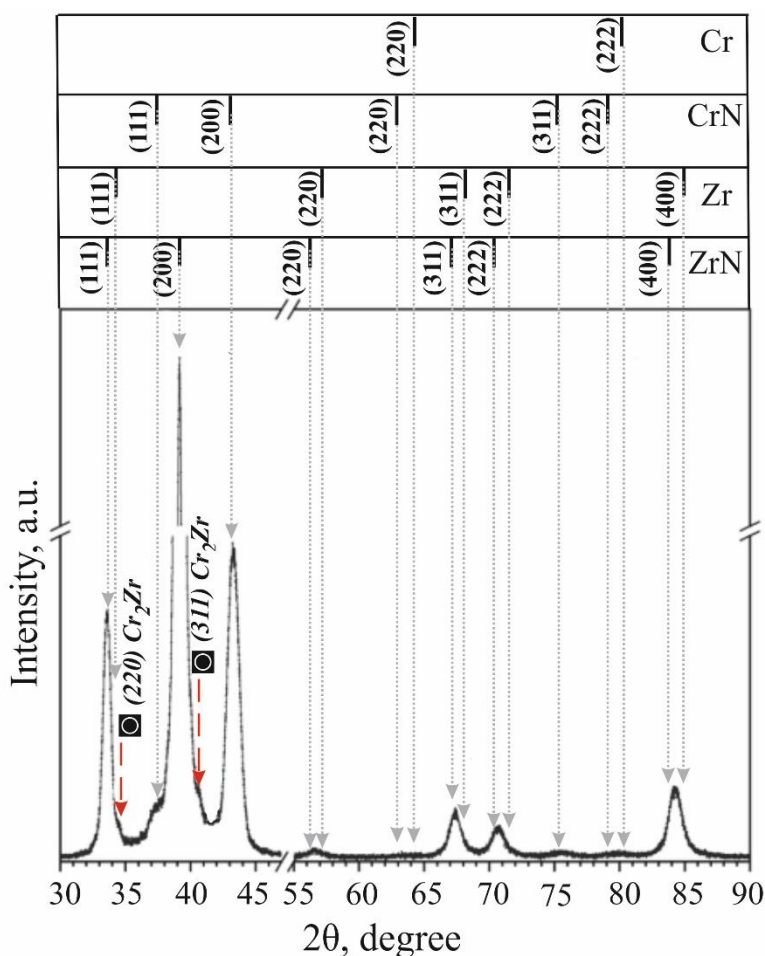


Рисунок 30 – Дифракційний спектр, отриманий від багатошарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr)

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. 11. 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 11 – Структурні параметри розраховані на підставі аналізу дифракційного спектру, отриманого від багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr)

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

Кристалічна структура багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) була оцінена на підставі електронно-мікроскопічного зображення у світлому полі (BF-TEM) та електроннограм (SAED), отриманих від експериментального зразка (див. рисунки 31а і 31б). Мікрофотографія підтверджує утворення багат шарової 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 сталевий підкладки і металевими шарами. Структурні дефекти, наприклад, вакансії, зони руйнування шарів чи дислокації, що можуть виникати під час росту плівки, на мікрознімку не виявлено.

Електроннограм, отримані від підкладки (зона 1) і бішарів (зона 2), показані на вставках 1 і 2 на рисунку 31, відповідно. З електроннограм вставки 1 видно, що сталевий 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. 12.

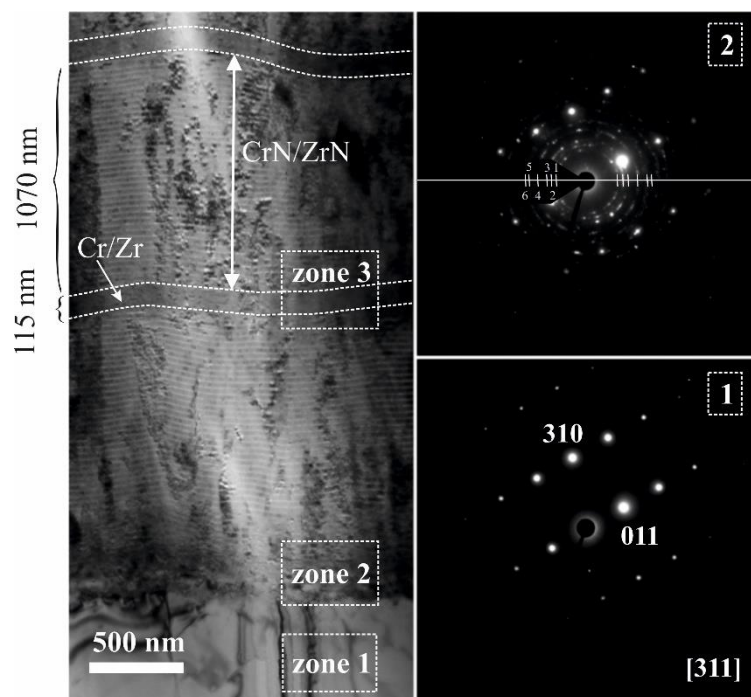


Рисунок 31 – Мікроснімок кристалічної структури багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) та відповідні електронограми

Згідно табл. 12, 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 кілець і наявність невеликих плям вказують на полікристалічну структуру дослідженої області.

Вимірювання мікро- та нанотвердості проводилося в різних областях поверхні багат шарового покриття, для того щоб переконатися, що експериментальний зразок має стабільну твердість по всьому об'єму. Усереднені значення твердості

представлені в табл. 13. 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 – 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	підкласка	-	-	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

Таблиця 13 – Твердість багатошарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) у порівнянні з твердістю металів, моношарів і багатошарових 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 багатошаровому 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.

2.7 Елементний та фазовий склад, механічні характеристики TiZrN/TiSiN

Кристалографічну структуру багатшарових покриттів TiZrN/TiSiN вивчали на основі аналізу рентгенограмм (див. рисунок 32а). З рисунку видно, що в експериментальних покриттях сформувалась двофазна кристалічна ГЦК структура з рефлексами, що відповідають (111), (200) та (311) площинам TiZrN та TiN фаз.

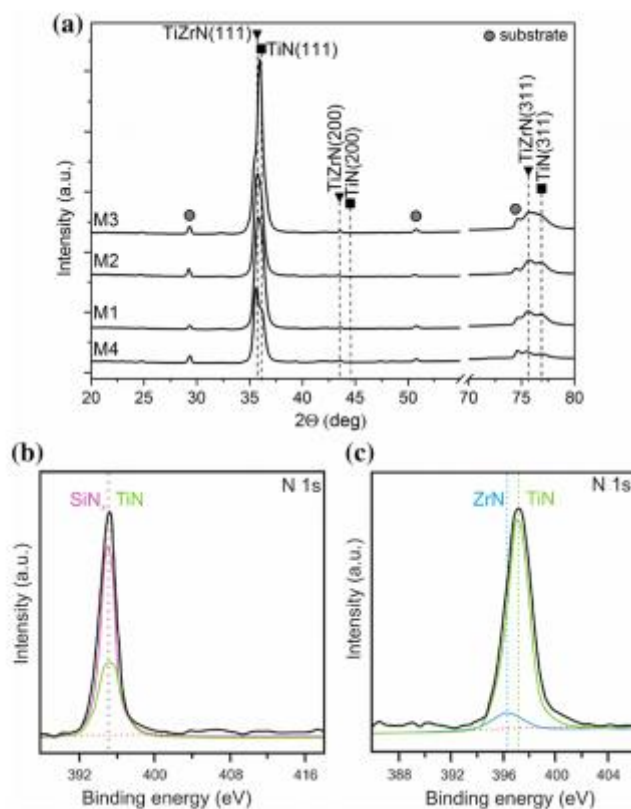


Рисунок 32 – Рентгенограми (а) і РФС піки (б, в) багатшарових покриттів TiZrN/TiSiN

Оскільки невідповідність між параметрами решітки між TiZrN і TiN становить приблизно 1,62%, а між TiZrN і TiSiN не перевищує 0,5% , можна припустити, що

отримані покриття TiZrN/TiSiN демонструють тенденцію до когерентного зростання. Залежно від тиску робочого газу розмір кристалітів змінюється в діапазоні 9,2–11,6 нм. Під час осадження в покриттях розвиваються стискаючі залишкові напруження в покриттях - 3,5 до - 5,3 ГПа при збільшенні розміру кристалітів.

СЕМ-зображення поверхонь та перерізів покриттів представлені на рисунку 33. Можна помітити, що поверхні негладкі за рахунок наявності світло-сірих макрочастинок (крапель) та темно-сірих кратерів. Слід зазначити, що формування цих макрочасток є цілком типовим для покриттів, нанесених катодно-дуговим випаровуванням. Розмір макрочастинок коливається в межах від 0,5 до 12,2 мкм. Ширина кратерів змінюється від 1,8 до 7,3 мкм. При цьому варто відзначити зменшення макрочасток зі збільшенням тиску робочого газу.

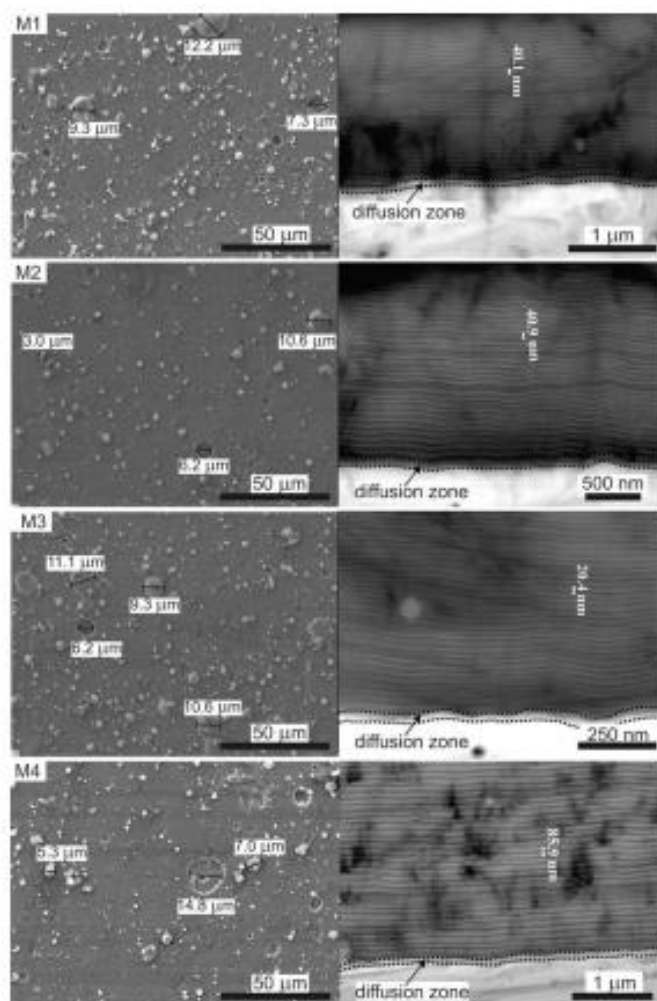


Рисунок 33 – РЕМ-зображення багатошарових TiZrN/TiSiN покриттів

Аналіз елементного складу, проведений на перерізах багат шарових шарів, дозволив виявити хімічний склад шарів TiZrN та TiSiN покриттів. Згідно з отриманими результатами, осаджені покриття складаються з таких елементів: азот, титан, цирконій та кремній. Середня атомна концентрація складових елементів представлена в таблиці 14. Атомна концентрація атомів Si у шарі TiSiN дещо знижена порівняно з катодом TiSi (95: 5 ат.%), що пов'язано з ефектом повторного розпилення.

Таблиця 12 – Хімічний склад TiZrN/TiSiN покриттів

Зразок	Хімічний склад					
	TiZrN шар			TiSiN шар		
	N	Ti	Zr	N	Ti	Si
M1	52.75	43.02	4.23	48.96	50.26	0.78
M2	49.76	45.81	4.43	52.19	47.25	0.56
M3	55.81	39.75	4.44	54.95	44.19	0.86
M4	51.42	44.16	4.42	50.68	48.50	0.82

Механічні властивості (середня твердість, модуль пружності, пружна деформація до руйнування та стійкість до пластичної деформації) багат шарових покриттів TiZrN/TiSiN наведені в таблиці 13. Крім того, на рисунку 34 показані типові криві навантаження-зміщення, отримані під час наноіндентації багат шарових зразків M3 та M4.

Таблиця 13 – Механічні характеристики TiZrN/TiSiN покриттів

Зразок	Твердість, ГПа	Модуль пружності, ГПа	H/E	H ³ /E ²
M1	29.1	400	0.073	0.154
M2	27.5	395	0.07	0.133
M3	38.2	430	0.089	0.301
M4	24.5	380	0.064	0.101

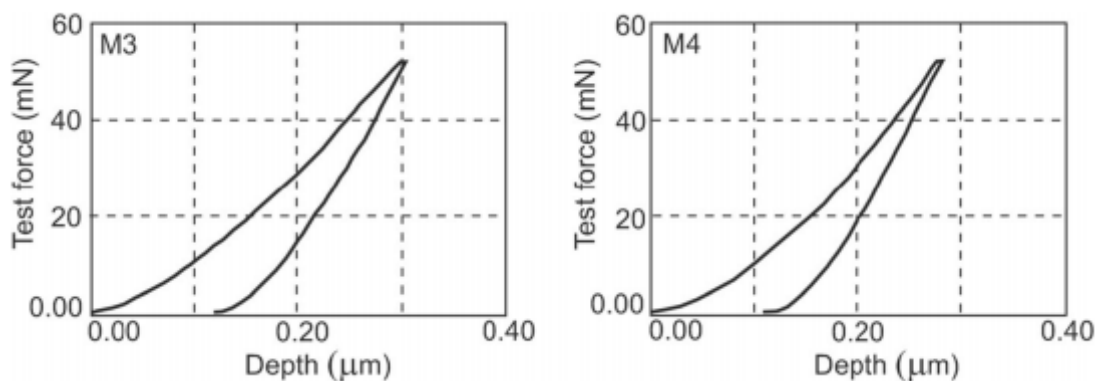


Рисунок 34 – Криві навантаження – зміщення, отримані під час наноіндентації зразків М3 та М4

З таблиці видно, що твердість покриттів зростає з 24,5 до 38,2 ГПа, зі зменшенням товщини бішару з 85,9 до 20,4 нм. Покриття М3 з найменшою товщиною бішару 20,4 нм демонструє найвищий модуль пружності 430 ГПа.

Результати трибологічних досліджень багат шарового покриття TiZrN/TiSiN (зразок М2, контртіло Si₃N₄) представлені на рисунку 35. Коефіцієнт тертя та коефіцієнт зносу підкладки становить 1–1,5 та $1 \pm 0,21$ мкм³, відповідно. З рисунку 35 видно, що зі збільшенням кількості циклів коефіцієнт зносу збільшується від 1.27 до 2.26 мкм³. Коефіцієнт тертя на початку випробування змінюється в широкому діапазоні за рахунок наявності макрочасток на поверхні зразка. Після 5000 циклів приймає стабільне значення від 2 до 2.4.

За результатами випробування на знос зразка М3 (контртіло Al₂O₃), значення коефіцієнта тертя та зносостійкість становлять 0,844 та $3,32 \times 10^{-5}$ мм³/Н×м, відповідно, при цьому швидкість зносу контртіла Al₂O₃ становить $1,9 \times 10^{-6}$ мм³/Н×м. Механізми зносу зразка М3 визначали на основі результатів, отриманих методом РЕМ-ЕДС-аналізу зношеної поверхні (див. рисунок 35). З рисунку 36а видно, що вздовж зношеної доріжки зразка М3 знаходяться продукти зносу. Крім того, всередині зношеної доріжки є гладкі борозни та жолобки, що виникли внаслідок тертя абразивних частинок.

Домінування адгезійного механізму зносу для зразка М3 обумовлено взаємодією між твердим покриттям ($H = 38,2 \pm 1,15$ ГПа) та відносно м'яким

контртілом Al_2O_3 ($H = 17$ ГПа). Формування оксидних плівок експериментально підтверджується піком O в спектрі ЕДС. Тому було встановлено, що механізм зносу зразка M3 проти контртіла Al_2O_3 є споеднанням адгезивного, окисного та абразивного механізмів зносу.

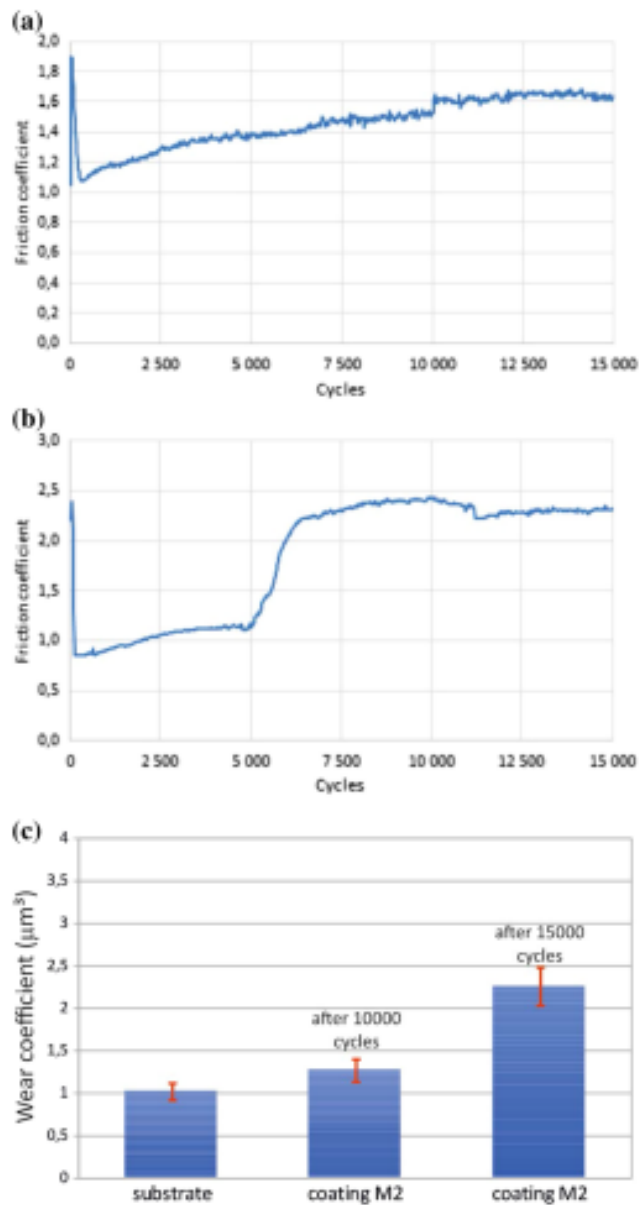


Рисунок 35 – Результати випробування на знос зразка M2: коефіцієнт тертя підкладки (a), коефіцієнт тертя покриття (b) та коефіцієнт зносу (c)

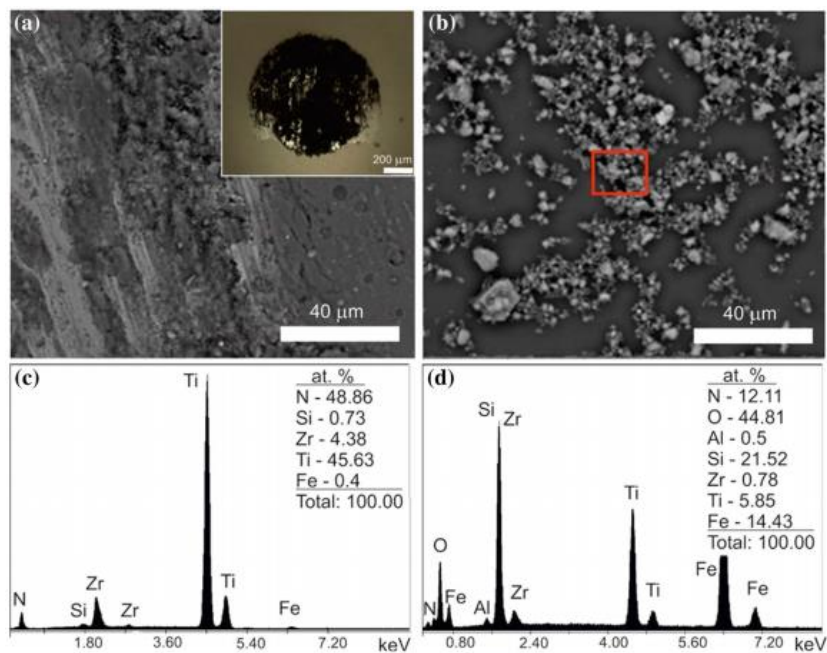


Рисунок 36 – РЕМ зображення треку зносу (а) продуктів зносу (б) зразка МЗ проти кульки Al₂O₃ (вставка); Спектри ЕДС, отримані до (с) та після (д) випробування на зношування

ВИСНОВКИ

1. Показано, що багатошарові нанокompatитні покриття (TiZrNbTaHf)N/MoN, отримані вакуумно-дуговим осадженням при різних енергетичних умовах, формують фази (TiZrNbTaHf)N та Mo₂N зі ГЦК-кристалічною структурою кристалів. Виявлена зміна переважної орієнтації зерен з (111) і (311) на менш упаковану (200) в умовах високого потенціалу підкладки. Використовуючи розрахунки з перших принципів, було показано, що металева матриця (TiZrNbTaHf)N покриттів містить мононітриди перехідних металів та їх тверді розчини залежно від умов осадження.

2. Максимальна твердість (TiZrNbTaHf)N/MoN покриттів приблизно 29 ГПа була отримана при напрузі зміщення -200 В та періоді модуляції в 20 нм. Підвищення механічних властивостей пояснювалося зміцненням Холла-Петча, зміцненням твердого розчину, утворенням міцних хімічних зв'язків MeN та низьким періодом модуляції. Виявлена гарна здатність протистояти пластичній деформації (співвідношення H^3/E^2), що дозволяє використовувати (TiZrNbTaHf)N/MoN багатошарові нанокompatитні покриття в якості захисних матеріалів.

3. Виявлено, формування фаз з кубічною ГЦК-кристалічною решіткою в обох шарах багатошарових покриттів (TiZrNbTaHf)N/WN при всіх режимах осадження. Застосування високого потенціалу підкладки зумовило збільшення інтенсивності рентгеноструктурних піків (TiZrNbTaHf)N (111) та W₂N (1 1), а також наявність піків, що відповідають металевій фазі з ОЦК-кристалічною граткою. Показано, що потенціал підкладки не впливає на механічні властивості багатошарових покриттів (TiZrNbTaHf)N/WN. Твердість та модуль Юнга (TiZrNbHfTa N/WN) складають 34 та 325 ГПа при зміщенні підкладки 90 В та 31 і 337 ГПа - при ~ 280 В, відповідно.

4. Отримані та досліджені TiN/SiC покриття методом магнетронного розпилювання при різних температурах підкладки. Показано, що покриття, нанесені при низьких температурах підкладки (до 100°C), представляють собою послідовність нанокристалічних шарів TiN та аморфних шарів SiC (a-SiC). Подальше збільшення температури підкладки приводить до формування кристалів як у шарах TiN, так і в

SiC. Поява кристалічності сприятливо позначилась на механічних характеристиках: твердість (від 32-34 до 56 ГПа) та модуль пружності (до 330 ГПа).

5. Розроблені технологічні аспекти отримання твердих мультишарових покриттів α -AlN/ α -BCN з аморфною структурою (до 27 ГПа). Виявлена висока термічна стійкість до окислення (до 600°C).

6. Досліджено морфологію, мікроструктура, термічні і механічні властивості багатошарових покриттів ZrN/CrN, отриманих методом CA-PVD. РЕМ-аналіз підтверджує утворення багатошарової 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-Cr₂N (111) багатошарові 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.

7. 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 ендо- та екзотермічної реакцій. Покриття стехіометричного складу демонструють високий ступінь впорядкованості системи після нагрівання.

8. Багатошарове покриття ZrN/CrN з найбільшим періодом модуляції 732 нм показало максимальне значення мікротвердості 4966HV_{0,025}. Для покриття з найменшою періодичністю шарів твердість зменшувалася і становила 3506HV_{0,025}. 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 багатошарові покриття ZrN/CrN є перспективними матеріалами для

багатьох промислових застосувань завдяки термодинамічній стабільності та високій твердості.

9. Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу, багатошарове покриття демонструє формування ГЦК-фаз від нітридів з переважною орієнтацією (200) і ОЦК-та ГЦУ-фаз від металів. Крім того, утворення твердого розчину Cr_2Zr було виявлено при $2\theta = 34,5$ і $40,7^\circ$. Середній розмір зерен в шарах ZrN і CrN становив $12,5$ і $9,5$ нм відповідно, а значення напружень решіток становили $1,21\%$ для CrN і $0,65\%$ для ZrN .

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

11. Показано, що багатошарові $\text{TiZrN}/\text{TiSiN}$ покриття, осаджені катодно-дуговим випаровуванням формують ГЦК кристалічну структуру в шарах TiZrN і TiSiN , відповідно. Встановлено, що розмір кристалітів ($9,2$ - $11,6$ нм) та стискаючі напруження ($3,5$ - $5,3$ ГПа) залежить від тиску робочого газу. Результати РФС показали, що в покритті присутні хімічні зв'язки $\text{Ti}-\text{N}$, $\text{Zr}-\text{N}$ та $\text{Si}-\text{N}_x$, які можна віднести до фаз TiN , ZrN та Si_3N_4 , відповідно. Максимальні значення модуля твердості та пружності $38,2 \pm 1,15$ та $430 \pm 12,9$ ГПа виявили у багатошарових покриттів $\text{TiZrN}/\text{TiSiN}$ з періодом модуляції $20,4$ нм та розміром кристалітів $9,2$ нм. Результати трибологічних досліджень показали, що осадежні покриття демонструють поєднання адгезивного, окисного та абразивного механізмів зносу. Найнижчий коефіцієнт тертя $0,884$ і швидкість зносу $0,32 \times 10^{-5}$ $\text{мм}^3/\text{Н} \times \text{м}$ були отримані для зразка з найкращими механічними характеристиками.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Cavaleiro A., De Hosson JTM. Nanostructured coatings. New York: Springer-Verlag; 2006.
2. Yousaf M.I., Pelenovich V.O., Yang B., Liu C.S., Fu D.J. Influence of substrate rotation speed on the structure and mechanical properties of nanocrystalline AlTiN/MoN coatings synthesized by cathodic arc ion-plating. Surf Coating Technol. 2015; 265:117-24.
3. Kawata K., Sugimura H., Takai O. Characterization of multilayer films of Ti-Al-O-C-N system prepared by pulsed d.c. plasma-enhanced chemical vapor deposition. Thin Solid Films 2001; 390:64-9.
4. Pogrebnyak A.D., Eyidi D., Abadias G., Bondar O.V., Beresnev V.M., Sobol O.V. Structure and properties of arc evaporated nanoscale TiN/MoN multilayered systems. Int J Refract Met Hard Mater 2015; 48: 222-8..
5. Yamamoto K., Kujime S., Takahara K. Properties of nano-multilayered hard coatings deposited by a new hybrid coating process: combined cathodic arc and unbalanced magnetron sputtering. Surf Coating Technol 2005; 200: 435-9.
6. Tian C.X., Yang B., Yan S.J., Lu Z.H., Huang Z.H., Fu D.J. Influence of substrate rotation speed on the structure and mechanical properties of AlTiN/CrN coatings. Surf Coating Technol 2013; 228: S228-32.
7. Yousaf M.I., Pelenovich V.O., Yang B., Liu C.S., Fu D.J. Effect of bilayer period on structural and mechanical properties of nanocomposite TiAlN/MoN multilayer films synthesized by cathodic arc ion-plating. Surf Coating Technol 2015; 282: 94-102.
8. Kumar D.D., Kumar N., Kalaiselvam S., Dash S., Jayavel R. Wear resistant super-hard multilayer transition metal-nitride coatings. Surfaces and Interfaces 2017; 7: 74-82.
9. Chang Y.Y., Chiu W.T., Hung J.P. Mechanical properties and high temperature oxidation of CrAlSiN/TiVN hard coatings synthesized by cathodic arc evaporation. Surf Coating Technol 2016; 303: 18-24.
10. Pogrebnyak A.D., Bagdasaryan A.A., Pshyk A., Dyadyura K. Adaptive

- multicomponent nanocomposite coatings in surface engineering. *Phys Usp* 2017; 60 586-607.
11. Iatsunskiy I., Coy E., Viter R., Nowaczyk G., Jancelewicz M., Baleviciute I., et al. Study on structural, mechanical, and optical properties of Al_2O_3 – TiO_2 nanolaminates prepared by atomic layer deposition. *J Phys Chem C* 2015; 119:20591-9..
 12. Baitimirova M., Viter R., Andzane J., Van Der Lee A., Voiry D., Iatsunskiy I., et al. Tuning of structural and optical properties of graphene/ ZnO nanolaminates. *J Phys Chem C* 2016; 120:23716-25.
 13. Coy E., Yate L., Kabacińska Z., Jancelewicz M., Jurga S., Iatsunskiy I. Topographic reconstruction and mechanical analysis of atomic layer deposited $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanolaminates by nanoindentation. *Mater Des* 2016; 111:584-91.
 14. Coy E., Yate L., Valencia D.P., Aperador W., Siuzdak K., Torruella P., et al. High electrocatalytic response of a mechanically enhanced NbC nanocomposite electrode toward hydrogen evolution reaction. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017; 9:30872-9..
 15. Shpylenko A., Pshyk A.V., Grześkowiak B., Medjanik K., Peplinska B., Oyoshi K., et al. Effect of ion implantation on the physical and mechanical properties of Ti-Si-N multifunctional coatings for biomedical applications. *Mater Des* 2016:110:821-829.
 16. Vladescu A., Kiss A. , Popescu A., Braic M., Balaceanu M., Braic V., Tudor I., Logofatu C., Negrila CCRR. Influence of bilayer period on the characteristics of nanometre-scale ZrN/TiAlN multilayers. *J Nanosci Nanotechnol* 2008; 8:717-21.
 17. Braic M., Balaceanu M., Braic V., Vladescu A., Pavelescu G., Albulescu M. Synthesis and characterization of TiN, TiAlN and TiN/TiAlN biocompatible coatings. *Surf. Coating Technol.* 2005; 200:1014-7.
 18. Shinn M., Hultman L., Barnett S.A. Growth, structure, and microhardness of epitaxial TiN/NbN superlattices. *J Mater Res* 1992;7:901-911.
 19. Xu J., Kamiko M., Zhou Y., Yamamoto R., Li G., Gu M. Superhardness effects of heterostructure NbN/TaN nanostructured multilayers. *J Appl Phys* 2001; 89:3674-8.
 20. Alizada A.N., Sofiyev A.H.. On the mechanics of deformation and stability of the beam with a nanocoating. *J Reinforc Plast Compos* 2011; 30:1583-95.

21. Söderberg H., Odén M., Molina-Aldareguia J.M., Hultman L. Nanostructure formation during deposition of TiN/SiN_x nanomultilayer films by reactive dual magnetron sputtering. *J Appl Phys* 2005;97:14327–1-114327–8.
22. Zhang G.P., Liu Y., Wang W., Tan J. Experimental evidence of plastic deformation instability in nanoscale Au/Cu multilayers. *Appl Phys Lett* 2006; 88. 13105–1-013105–3.
23. Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J., Chen S.K. High-entropy alloys– a new era of exploitation. *Mater Sci. Forum* 2007; 560:1-9.
24. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater Sci. Eng, A* 2004; 375–377:213-8.
25. Takeuchi A., Chen N., Wada T., Yokoyama Y., Kato H., Inoue A., et al. Pd₂₀Pt₂₀Cu₂₀Ni₂₀P₂₀ high-entropy alloy as a bulk metallic glass in the centimeter. *Intermetallics* 2011; 19:1546-1554.
26. Vaidya M., Armugam S., Kashyap S., Murty B.S. Amorphization in equiatomic high entropy alloys. *J Non-Cryst Solids* 2015; 413:8-14.
27. Gao X.Q., Zhao K., Ke H.B., Ding D.W., Wang W.H., Bai H.Y. High mixing entropy bulk metallic glasses. *J Non-Cryst Solids* 2011; 357:3557-60.
28. Xian X., Zhong Z., Zhang B., Song K., Chen C., Wang S, et al. A high-entropy V₃₅Ti₃₅Fe₁₅Cr₁₀Zr₅ alloy with excellent high-temperature strength. *Mater Des* 2017; 121:229-36.
29. Li J., Craeghs W., Jing C., Gong S., Shan F. Microstructure and physical performance of laser-induction nanocrystals modified high-entropy alloy composites on titanium alloy. *Mater Des* 2017; 117:363-70.
30. Vorobiov S.I., Kondrakhova D.M., Nepijko S.A., Poduremne D.V., Shumakova N.I., Protsenko I.Y. Crystalline structure, electrophysical and magnetoresistive properties of high entropy film alloys. *J Nano- Electron Phys* 2016; 8:1-5.
31. Koželj P., Vrtnik S., Jelen A., Jazbec S., Jagličić Z., Maiti S., et al. Discovery of a superconducting high-entropy alloy. *Phys Rev Lett* 2014; 113:1-5.
32. Zhang Y., Zuo T., Cheng Y., Liaw P.K. High-entropy alloys with high saturation magnetization, electrical resistivity, and malleability. *Sci Rep* 2013; 3:1-7.

33. Hongbao C., Ying W., Jinyong W., Xuefeng G., Hengzhi F. Microstructural evolution and corrosion behavior of directionally solidified FeCoNiCrAl high entropy alloy. *China Foundry* 2011; 8:259–63.
34. Lee C.P., Chen Y.Y., Hsu C.Y., Yeh J.W., Shih H.C. The effect of boron on the corrosion resistance of the high entropy alloys $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNiB}_x$. *J Electrochem Soc* 2007;154:C424-C431.
35. Yate L., Coy L.E., Aperador W. Robust tribo-mechanical and hot corrosion resistance of ultra-refractory Ta-Hf-C ternary alloy films. *Sci Rep* 2017; 7:1-9.
36. Pogrebnjak A.D., Yakushchenko I.V., Bagdasaryan A.A., Bondar O.V., Krause-Rehberg R., Abadias G., et al. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N coatings under different deposition conditions. *Mater Chem Phys* 2014; 147:1079-91.
37. Tsai M-H., Wang C-W., Lai C-H., Yeh J-W., Gan J-Y. Thermally stable amorphous $(\text{AlMoNbSiTaTiVZr})_{50}\text{N}_{50}$ nitride film as diffusion barrier in copper metallization. *Appl Phys Lett* 2008; 92:52109.
38. Tsai D-C., Liang S-C., Chang Z-C., Lin T-N., Shiao M-H., Shieu F-S. Effects of substrate bias on structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf)N coatings. *Surf Coating Technol* 2012; 207:293-299.
39. Chang S.Y., Huang Y.C., Li C.E., Hsu H.F., Yeh J.W., Lin S.J. Improved diffusion-resistant ability of multicomponent nitrides: from unitary TiN to senary high-entropy (TiTaCrZrAlRu)N. *JOM* 2013; 65:1790-6.
40. Chang Z.C., Tsai D.C., Chen E.C. Structure and characteristics of reactive magnetron sputtered (CrTaTiVZr)N coatings. *Mater Sci Semicond Process* 2015; 39:30-9.
41. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C.R., Braic M. Nanostructured multielement (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings. *Surf Coating Technol* 2012; 211:117-21.
42. Rost C.M., Sacht E., Borman T., Moballeggh A., Dickey E.C., Hou D., et al. Entropy-stabilized oxides. *Nat Commun* 2015; 6:1-8.
43. Lin M.I., Tsai M.H., Shen W.J., Yeh J.W. Evolution of structure and properties of multicomponent (AlCrTaTiZr)Ox films. *Thin Solid Films* 2010; 518:2732-7.

44. Berardan D., Meena A.K., Franger S., Herrero C., Dragoe N. Controlled Jahn-Teller distortion in (MgCoNiCuZn)O-based high entropy oxides. *J Alloy Comp* 2017; 704:693-700.
45. Hsu C-Y., Yeh J-W., Chen S-K., Shun T-T. Wear resistance and high-temperature compression strength of Fcc CuCoNiCrAl_{0.5}Fe alloy with boron addition. *Metall Mater Trans A* 2004; 35:1465-9.
46. Pogrebnjak A.D., Bagdasaryan A.A., Beresnev V.M., Nyemchenko U.S., Ivashchenko V.I., Kravchenko Y.O., et al. The effects of Cr and Si additions and deposition conditions on the structure and properties of the (Zr-Ti-Nb)N coatings. *Ceram Int* 2017; 43:771–82.
47. Pogrebnjak A.D., Yakushchenko I.V., Bondar O.V., Beresnev V.M., Oyoshi K., Ivasishin O.M., et al. Irradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostructured (TiZrHfVNbTa)N coatings. *J Alloy Comp* 2016; 679:155-63.
48. Yu R-S., Huang R-H., Lee C-M., Shieu F-S. Synthesis and characterization of multi-element oxynitride semiconductor film prepared by reactive sputtering deposition. *Appl Surf Sci* 2012; 263:58-61.
49. Tsai C.W., Lai S.W., Cheng K.H., Tsai M.H., Davison A., Tsau C.H., et al. Strong amorphization of high-entropy AlBCrSiTi nitride film. *Thin Solid Films* 2012; 520:2613-8.
50. Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M., Smyrnova K.V., Kravchenko Y.O., Zukowski P.V., Bondarenko G.G. The influence of nitrogen pressure on the fabrication of the two-phase superhard nanocomposite (TiZrNbAlYCr)N coatings. *Mater Lett* 2018; 211:316-8.
51. Meng G.H., Lin X., Xie H., Yue T.M., Ding X., Sun L., et al. The effect of Cu rejection in laser forming of AlCoCrCuFeNi/Mg composite coating. *Mater Des* 2016; 108:157-67.
52. Nyemchenko U.S., Beresnev V.M., Gorban V.F., Novikov V.J., Yaremenko O.V. Comparing the tribological properties of the coatings (Ti-Hf-Zr-V-Nb-Ta)N and (Ti-Hf-Zr-V-Nb-Ta)N +DLC. *J Nano- Electron Phys* 2015; 7:1–4.
53. Firstov S.A., Karpov M.I., Korzhov V.P., Gorban V.F., Krapivka N.A., Stroganova

- T.S. Structure and properties of a laminated composite material made of high-entropy alloy with carbide and intermetallic hardening. *Bull Russ Acad Sci Phys* 2015; 79:1122-9.
54. Bondarev A.V., Kiryukhantsev-korneev P.V., Sheveyko A.N., Shtansky D.V. Structure, tribological and electrochemical properties of low friction TiAlSiCN/MoSeC coatings. *Appl Surf Sci* 2015; 327:253-61.
55. Bagdasaryan A.A., Pshyk A.V., Coy L.E., Konarski P., Misnik M., Ivashchenko V.I., Kemiński M., Mediukh N.R., Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M., Jurga S. A new type of (TiZrNbTaHf)N/MoN nanocomposite coating: Microstructure and properties depending on energy of incident ions. *Comp. Part B Eng.* 2018; 146:132-144.
56. Bagdasaryan A.A., Pshyk A.V., Coy L.E., Kemiński M., Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M., Jurga S. Structural and mechanical characterization of (TiZrNbHfTa)N/WN multilayered nitride coatings. *Mat. Letters* 2018; 229:364-367.
57. Skrynskyy P.L., Bondar O.V., Konarski P., Zaleski K., Jurga S., Coy E. Experimental and theoretical studies of the physicochemical and mechanical properties of multilayered TiN/SiC films: Temperature effects on the nanocomposite structure. *Comp. Part B Eng.* 2018; 142:85-94.
58. Pogrebnyak A.D., Ivashchenko V.I., Erdybaeva N.K., Kupchishin A.I., Lisovenko M.A., Microstructure and mechanical properties of multilayer α -AlN/ α -BCN coating as functions of the current density during sputtering of B₄C target, *Phys. Sol. State*, 2018; 60:2030-2033.
59. 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.
60. Maksakova O.V., Pogrebnyak 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.
61. Maksakova O., Pogrebnyak 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.

62. Maksakova O.V., Pogrebnyak 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).
63. Maksakova O.V., Zhanyssov S., Plotnikov S.V., Konarski P., Budzynski P., Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M., Mazilin B.O., Makhmudov N.A., Kupchishin A.I., Kravchenko Y.O., Microstructure and tribomechanical properties of multilayer TiZrN/TiSiN composite coatings with nanoscale architecture by cathodic-arc evaporation, *Journal of Materials Science* (2020) (in Press).
64. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Cond. Matt.* 2009; 21:1–19.
65. Billeter S.R., Curioni A., Andreoni W. Efficient linear scaling geometry optimization and transition-state search for direct wave function optimization schemes in density functional theory using a plane-wave basis. *Comput. Mater. Sci.* 2003; 27:437–45.
66. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett* 1996; 77:3865–8.
67. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigen value formalism. *Phys Rev B* 1990; 41:7892–5.
68. Zunger A., Wei S.-H., Ferreira L.G., Bernard J.E., Special quasirandom structures, *Phys. Rev. Lett.* 1990; 65: 353-356.
69. Holec D., Tasnadi F., Wagner P., Friak M., Neugebauer J., Mayrhofer P.H., Keckes J., Macroscopic elastic properties of textured ZrN-AlN polycrystalline aggregates: from ab initio calculations to grain-scale interactions, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 90 (2014) 184106-184107.
70. Postolnyi B.O., Beresnev V.M., Abadias G., Bondar O.V., Rebouta L., Araujo J.P., Pogrebnyak A.D., Multilayer design of CrN/Mon protective coatings for enhanced hardness and toughness, *J. Alloys Compd.* 2017; 725: 1188-1198.

71. 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
72. Powder Diffraction Files: 065-0565 (TiN), 065-0961 (ZrN), 033-0592 (HfN), 049-1283 (TaN), 038-1155 (NbN), (International Center for Diffraction Data) PDF-2 n.d.
73. 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.
74. Chu X., Wong M.S., Sproul W.D., Barnett S.A., Mechanical properties and microstructures of polycrystalline ceramic/metal superlattices: TiN/Ni and TiN/Ni_{0.9}Cr_{0.1} *Surf. Coat. Technol.* 1993; 61: 251-6.
75. 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.
76. 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.
77. Yashar P., Chu X., Barnett S.A., Rechner J., Wang Y.Y., Wong M.S., Sproul W.D., Stabilization of cubic CrN_{0.6} in CrN_{0.6}/TiN superlattices, *Appl. Phys. Lett.* 1998; 72: 987-989.
78. Gribaudo L., Arias D., Abriata J., The N-Zr (Nitrogen-Zirconium) system, *J. Phase Equil.* 1994; 15: 441-449.
79. Pierson H.O., Hugh O., Pierson H.O., *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, 1996: 55-80.
80. Auger M.A., Araiza J.J., Falcony C., Sánchez O., Albella J.M. Hardness and tribology measurements on ZrN coatings deposited by reactive sputtering technique *Vacuum* 2007; 81: 1462-5.
81. Wu Z., Wu Y., Wang Q. Comparative investigation on structure evolution of ZrN and CrN coatings against ion irradiation *Heliyon* 2019; 5: e01370

82. 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.
83. 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.
84. 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.
85. 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.
86. Zhang Z G, Rapaud O, Allain N, Mercks 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.