

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Кафедра наноелектроніки

**БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА**

зі спеціальності 6.050801 – «Мікро- та наноелектроніка»

на тему:

«Вплив параметрів осадження та товщини шару на структуру, механічні та трибологічні властивості надтвердих багат шарових CrN/MoN покриттів»

Юрченко Денис Юрійович

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ проф. О.Д.Погребняк

Керівник

\_\_\_\_\_ проф. О.Д.Погребняк

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 р.

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 р.

Суми 2018

## РЕФЕРАТ

Об'єкт дослідження – формування структурно-фазового складу багат шарових нітридних покриттів, отриманих методом вакуумно-дугового осадження.

Мета роботи – встановити вплив параметрів осадження вакуумно-дуговим методом на структуру і фізико-механічні властивості нанокompозитних багат шарових систем CrN /MoN зі зміною товщини бішару від 44 нм до 3,5 мкм.

Предмет дослідження – наноструктурні багат шарові покриття на основі CrN/MoN, їх фізико-механічні та трибологічні властивості.

Робота включає в себе теоретичні відомості про нанорозмірні і наноструктурні матеріали. Описана технологічна установка для отримання покриттів за допомогою вакуумно-дугового осадження.

Багат шарова структура покриття впливає на механічні властивості, швидкість різання, термічну стабільність використовуваного інструменту, підвищуючи термін його служби. За рахунок шарів нітриду алюмінію

Використання композиту в якості ефективного захисного покриття для ріжучого інструменту дозволить підвищити його зносостійкість, термічну стабільність.

Робота складається з вступу, огляду методів осадження покриттів, їх порівняння, опису недоліків, методів протидії недолікам методу вакуумно-дугового осадження, обговорення отриманих результатів, правил техніки безпеки при роботі за комп'ютером та висновку.

Звіт складається з 50 сторінок, 20 рисунків, 2 таблиць та 39 джерел використаної літератури, 1 додатку.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** НАНОКОМПОЗИТНІ ПОКРИТТЯ, ВАКУУМНО-ДУГОВЕ РОЗПИЛЕННЯ, ПЛАЗМА, БАГАТОШАРОВІ ПОКРИТТЯ.

## ЗМІСТ

Вступ.....	6
Розділ 1 Наноструктурні матеріали та методи їх отримання .....	8
1.1 Загальна характеристика наноструктурних матеріалів.....	8
1.2 Тверді покриття .....	10
1.3 Багатошарові структури на ріжучому інструменті.....	12
Розділ 2 Вакуумно-дуговий метод нанесення покриттів. ....	15
2.1 Коротка характеристика методу і його особливості. ....	15
2.2 Устаткування для нанесення зносостійких покриттів методом вакуумно-дугового осадження.....	16
2.3 Підготовка матеріалу перед нанесенням .....	18
2.4 Недоліки методу .....	19
Розділ 3 Методи осадження та характеристики.....	22
Розділ 4 Результати і обговорення .....	25
4.1 Багатошарова архітектура та хімічний склад.....	25
4.2 Мікро- та наноструктура .....	29
4.3 Фізичні та механічні властивості .....	35
4.4 Трибологічні властивості .....	37
Розділ 5 Правила техніки безпеки при роботі за комп'ютером .....	40
Висновки .....	45
Перелік літературних посилань .....	46
Додаток А.....	50

## ВСТУП

Виготовлення захисних покриттів різними методами осадження дозволяє вирішувати безліч проблем у промисловості щодо підвищення стійкості до зносу та корозії, зменшенню тертя, підвищенню періоду роботи ріжучих інструментів та механічних деталей [1-9]. Серед цього різноманіття технологій особливе місце займає вакуумно-дугове осадження, яке також часто називають катодним дуговим фізичним осадженням з парової фази, що дає можливість одержувати покриття, придатні для роботи при високих температурах і тисках, агресивному середовищі, в умовах сухого тертя[9-11], [12-14].

Загальновідомо, що нітридні плівки на основі перехідних і тугоплавких металів характеризуються високою твердістю, високими температурами плавлення, гарною хімічною та фізичною стійкістю, що дозволяє використовувати такі покриття як захисні. У той же час зменшення розміру зерна до наномасштабного діапазону призводить до збільшення твердості від 25 до 40 ГПа[15-22]. Однією з перспективних багатошарових систем є поєднання нітридів хрому та молібдену [23-26].

Атоми в кристалічних ґратках різних тонких шарів у багатошарових плівках можуть замінюватися на інтерфейсах. Цей процес приводить до генерації енергії деформації, пропорційної модулю зсуву матеріалу. Шари з різним модулем зсуву перешкоджають руху дислокацій. Стійкість покриттів підвищується через відхилення або перерозподіл дислокацій та мікротріщин на границях зерен. Багатошарова структура знижує вплив підкладки на розтріскування покриттів та дозволяє застосовувати їх під впливом великих динамічних навантажень. Чергування шарів нанометрового масштабу з різними фізико-механічними характеристиками дозволяє істотно змінити властивості багатошарових покриттів, такі як концентрація внутрішніх напружень, розповсюдження мікротріщини і, отже, збільшення пластичного руйнування такого матеріалу. Нітрид хрому демонструє високу температурну стійкість та має менший коефіцієнт тертя, ніж нітрид титану, найбільш широко використовуваний нітрид перехідних металів з кінця 1960-х років [27-30].

Високі механічні властивості MoN, такі як низький коефіцієнт тертя та зносостійкість, у поєднанні з високою твердістю та гарною адгезією, доповнюють властивості одношарових CrN-покривів, зокрема, опір до окислення [14,31-33].

## **Розділ 1 Наноструктурні матеріали та методи їх отримання**

### **1.1 Загальна характеристика наноструктурних матеріалів**

Велику кількість багатошарових структур отримують різними методами (високочастотним, магнетронним і т.д.). Ці методи дозволяють створювати структури абсолютно будь-якої конфігурації. Однак така технологія має недоліки: необхідний попередній надвисокий вакуум, через високу енергію частинок, що осаджують межа розділу шарів стає нерізкою, а також, потрібно часта заміна мішені.

За рахунок шаруватої структури в покритті утворюється високоміцний каркас, що є унікальною здатністю таких плівок.

Поліпшення властивостей плівки пов'язано з утворенням ультрадисперсних зерен складних фаз нітридів. Висока твердість і в'язкість досягається за рахунок запобігання зростанню нанодисперсних зерен. При створенні покриття необхідно контролювати фазовий склад складних компонентів.

Нітридні сполуки є перспективними. Широкі області гомогенності є відмінною характеристикою таких з'єднань. Можна спостерігати утворення великої кількості вакансій по металевій підґратці, при цьому, тип кристалічної структури зберігається. Утворення нітридами численних твердих розчинів підвищує експлуатаційні характеристики, по відношенню до вихідних. Підвищення вмісту азоту вище встановленої процентної частки різко збільшує міцність металу за рахунок пластичності. Аналогічне поліпшення характеристик дає і зростання вмісту кисню[1-6].

На сьогоднішній день існує необхідність у вивченні характеру взаємодії в багатокомпонентних металевих системах. Теоретичною основою для розробки і вдосконалення технології отримання нових сплавів є діаграми стану цих систем. При цьому, матеріал повинен відповідати вимогам сучасної науки і техніки. Таким чином, актуальність теми зумовлена інтересом до вивчення впливу легуючих добавок на властивості покриттів, а також вплив структури одержуваних плівок на характеристики кінцевого продукту.

Дослідження матеріалів, що складаються з наддрібних зерен, довели, що сильна зміна властивостей таких матеріалів може відбуватися за рахунок зменшення розмірів кристалітів нижче деякої граничної величини. Якщо середній розмір кристалічного зерна стає менше 100 нм, то спостерігається прояв, так званих, розмірних ефектів.

Якщо зерна досліджуваного матеріалу мають розмір в середньому більше 1 мкм, то його називають крупнокристалічним. У субмікроструктурних матеріалів розмір зерен 100-150 нм, а в разі якщо зерна матеріалу мають середній розмір менше 100 нм, то їх називають нанокристалічними [1]. Це дуже зручне поділ, однак, він вважається умовним.

З фізичної точки зору, при переході до нанорозмірних станів, з'являються розмірні ефекти. Під такими ефектами слід розуміти цілий ряд явищ, пов'язаних зі зміною властивостей матеріалу через однаковий розмір блоків мікроструктури і деякої граничної довжини, що характеризує явище (довжина вільного пробігу електронів і фононів, товщина стінки доменів, критичний радіус дислокаційної петлі та ін.). Виходячи з цього, можливо отримати класифікацію наноматеріалів по геометричній формі і розмірності структурних елементів, з яких складається цей матеріал. [33-39]

На сьогоднішній день основні методи отримання даних матеріалів це:

- кристалізація аморфних сплавів;
- інтенсивна пластична деформація;
- компактування порошків;
- впорядкування сильно нестехіометричних з'єднань і твердих розчинів;
- осадження на підкладку з парів, плазми або розчинів.

Кожен з цих способів має як переваги, так і недоліки, при цьому, жоден з них не є універсальним, так як якнайкраще пристосований до цілком певного кола об'єктів. Стан міжзернових границь в компактних матеріалах, отриманих різними методами, має помітні відмінності. Наприклад, в наноматеріалах, отриманих інтенсивною пластичною деформацією, межі зерен відрізняються

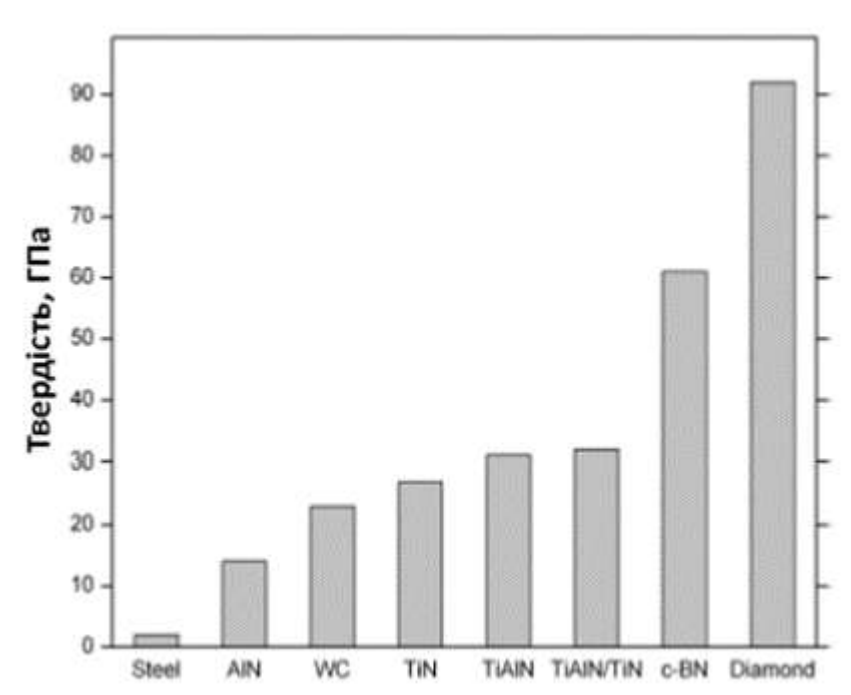
високою щільністю дислокацій, а в наноматеріалах, отриманих кристалізацією, межі зерен можуть бути квазіаморфними або мати сильно спотворену кристалічну будову. Порошкові технології не завжди забезпечують отримання безпористих наноматеріалів.

Аналіз літературних даних свідчить, що нові стабілізовані нанокристалічні матеріали будуть створюватися не на базі металів, а на основі багатокomпонентних систем. Сполуки металів з киснем, азотом, вуглецем, кремнієм, бором, що мають високу температуру плавлення і високу термічну стабільність, мабуть, стануть основними компонентами матеріалів майбутнього, оскільки дозволять створити наноматеріали, що стабільно працюють і не змінюють свої властивості протягом усього терміну експлуатації. Слід виділити особливий клас наноструктур - нанокомпозити, які характеризуються гетерогенною структурою, утвореної практично не взаємодіючими фазами із середніми лінійними розмірами структурних елементів менше 100 нм [13-16].

## **1.2 Тверді покриття**

Наочно уявити перспективу розвитку покриттів для інструментів дозволить рис. 1.1, який показує порівняння їх твердості зі сталлю, c-BN і алмазом. Видно, що сталь, загальний конструкційний матеріал, карбід вольфраму (WC), типові матеріали різального інструмента, м'якші у порівнянні з твердим покриттям. У правій частині графіка найтвердіший матеріал, відомий як, алмаз. Другий найтвердіший матеріал на графіку c-BN, сучасний матеріал різучого інструменту.

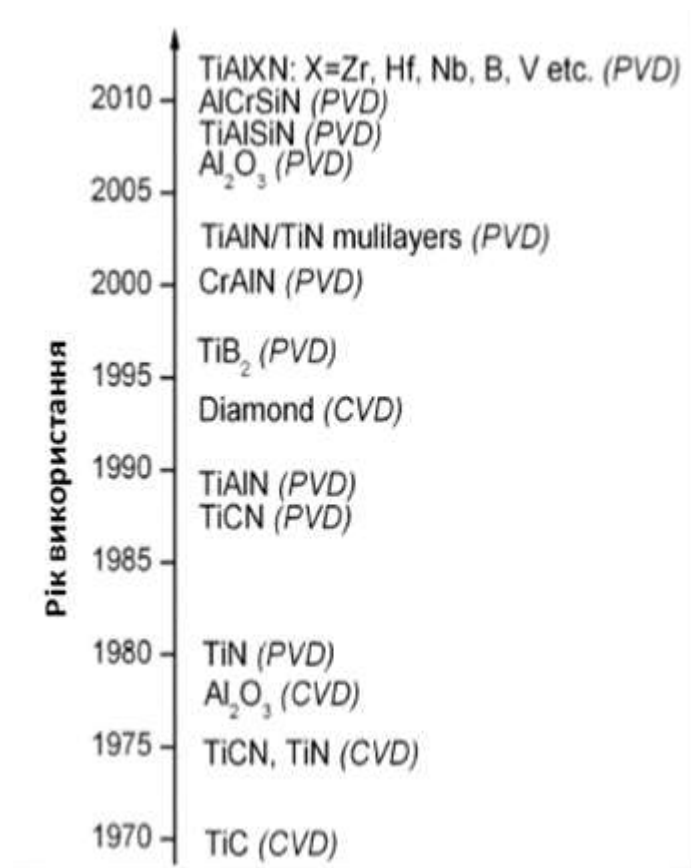




**Рис. 1.1** - Значення твердості матеріалів покриттів

Тверді керамічні покриття зустрічаються в широкому діапазоні областей, таких, як в аерокосмічна, автомобільна, медична техніка, оптика і електроніка. Вони були введені для ріжучих інструментів в промисловості в 1970-х роках, і сьогодні близько 90% деталей для різання металу мають зносостійке покриття.

Причиною цього є збільшення продуктивності і терміну служби інструменту з покриттям в порівнянні з непокритим інструментом. Тверді покриття еволюціонували від хімічного осадження з парогазової фази (CVD) до сьогоднішніх більш складних четвертинних і багато шарових покриттів. Використання покриттів різного складу показано на рис. 1.2.



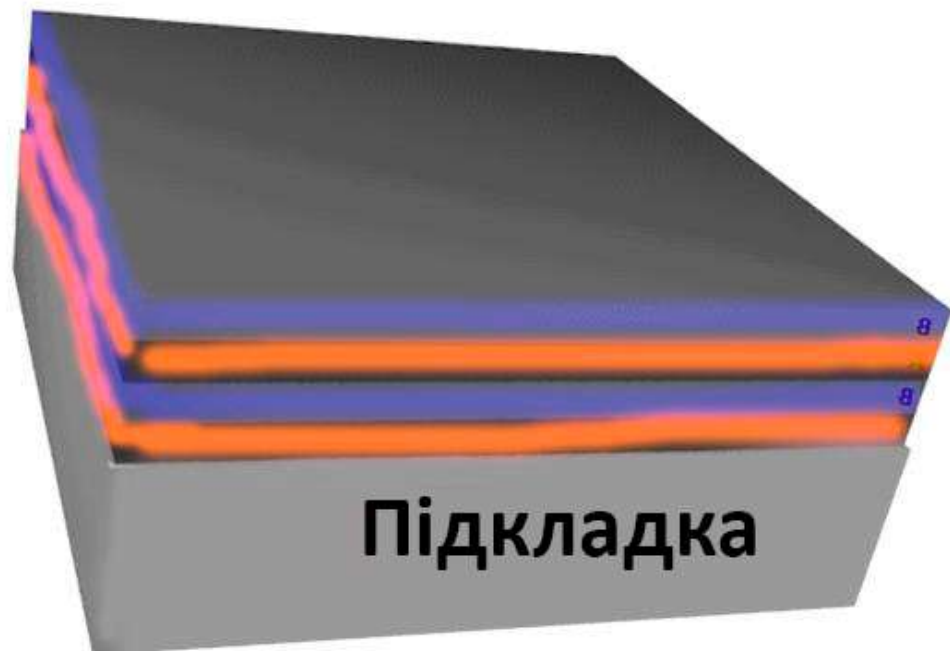
**Рис. 1.2** - Застосування покриттів різного складу

В оброблювальній промисловості зростання продуктивності завжди необхідне. З точки зору параметрів, це означає, що швидкість різання і швидкості подачі під час роботи повинні бути вище. Також необхідно поліпшення термічної стабільності, механічних властивостей і стійкості до окислення захисних покриттів. Контроль мікроструктури і композиції покращує властивості покриття для конкретної операції різання. Необхідна мікроструктура може створюватися під час осадження або при підвищеній температурі[14-20].

### 1.3 Багатошарові структури на ріжучому інструменті

Багатошарові структури вирощуються при послідовному або одночасному розпиленні різних груп матеріалів. На рис. 1.3 схематично показано пошарове розташування напилених матеріалів А і В на підкладці. Товщина двох послідовних шарів є періодом багатошарової структури.

Шар, що складається з однієї площини атомів, називається моношаром. Багатошарові структури, можна зустріти не тільки при штучному покритті покриттів, але і в живій природі.



**Рис. 1.3** - Структура багатошарового покриття

Надрешітки слід розглядати, як окремий випадок багатошарової плівки, вирощуваної в вигляді монокристала, тобто у яких відсутні границі зерен. Якщо будуть виконані певні умови в надрешіточному покритті, такі як аналогічний хімічний зв'язок і аналогічні атомні радіуси складових частин, то можна отримати абсолютно нові матеріали з унікальними властивостями і характеристиками. Надрешітки розглядаються як окремий клас тонких плівок через їх можливості демонструвати унікальні властивості.

Компанії, що виробляють ріжучі інструменти проявляють інтерес до багатошаровим покриття з початку 1980-х років. Вважають, що в покриттях подібного типу приховані можливості, пристосування або компенсації існуючих механічних напруг або виникаючих теплових навантажень при високих експлуатаційних температурах, що виникають в інструменті під час механічної обробки металу. Було також показано, що шарувата структура

здатна зменшити дифузійні процеси, які в деяких випадках скорочують час експлуатації інструменту. Перше використання багат шарового покриття в промисловості ріжучого інструменту описав Хара і ін. Покриття наносилось на цементовий карбід і складалося з титану, а проміжні шари включали TiN. Інструмент мав більш високу продуктивність для високошвидкісних операцій різання металу в порівнянні з монолітними або двошаровими покриттями.

Сьогодні більшість великих компаній, що випускають ріжучий інструмент, таких як Seco Tools AB, Kennametal і Sandvik мають в своїй лінійці інструментів виробу з багат шаровими покриттями. Слід підкреслити, що використовувані матеріали, їх комбінації і кількість сформованих шарів рідко вказуються на інструменті. Багат шарове покриття не тільки дозволяє налаштувати механічні властивості, а й, на додаток, дає враження передового "Hi-tech" покриття, яке є хорошим аргументом продажу. Багат шарові покриття, одержувані хімічним осадженням, які присутні сьогодні на ринку, мають від 3 до 13 шарів, в той час як плівки, отримані плазмовим методом, складаються з більш ніж 4000 окремих шарів[21-27].

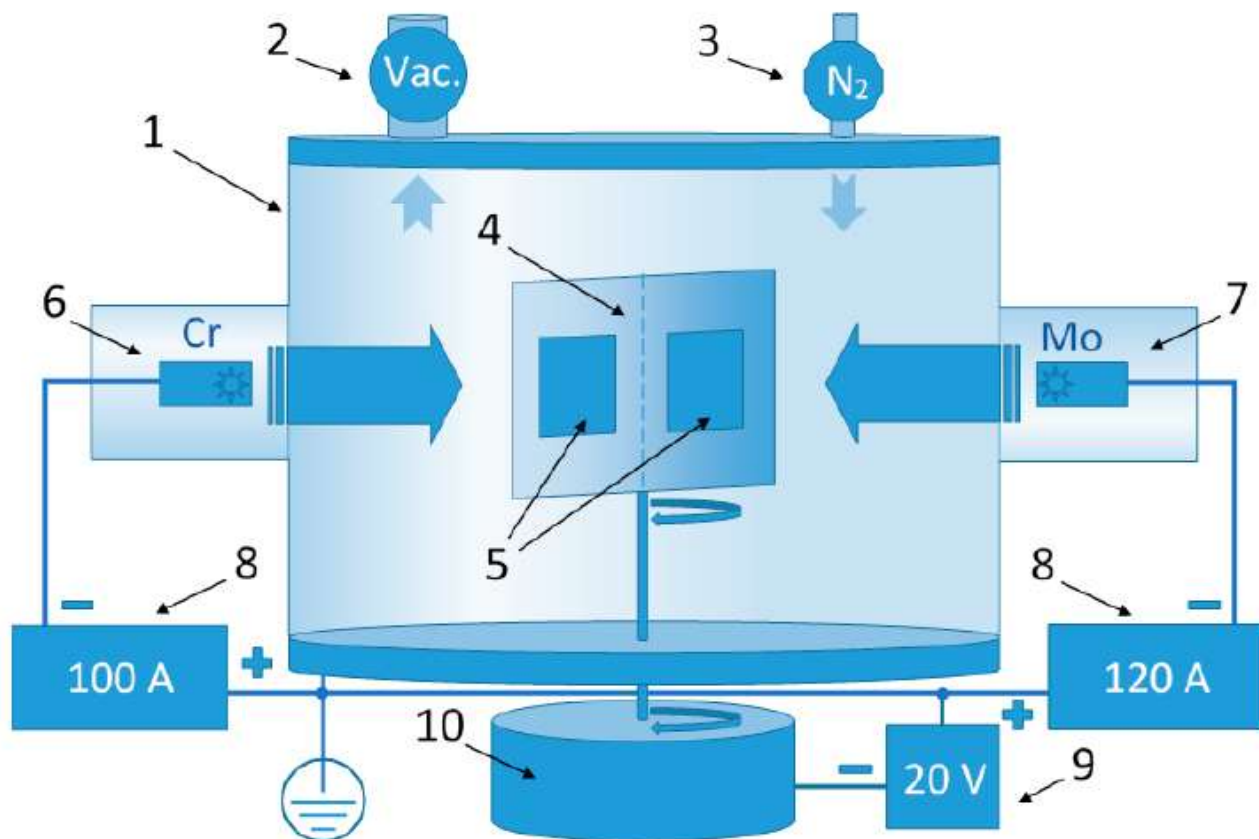
## **Розділ 2. Вакуумно-дуговий метод нанесення покриттів.**

### **2.1 Коротка характеристика методу і його особливості.**

Вакуумно-дуговий розряд є потужнострумівим, самостійним розрядом, що розвивається в замкнутому просторі в парах матеріалу катода. Катодна пляма - це емісійний центр розряду. Вона характеризується малим розміром і, при цьому, є джерелом первинних електронів і підставою стовпа дуги. Інтенсивне розпилення (руйнування) матеріалу катода і висока концентрація парів металу зумовлені високою температурою в плямі матеріалу. Труднощі, що зустрічаються при вивченні катодного плями, пояснюються його малими розмірами і високою швидкістю переміщення при параметрах системи, що постійно змінюються, в якій воно знаходиться.

Особливістю методу PVD є можливість прискорення іонів речовини шляхом створення негативного заряду на підкладці (щодо корпусу камери). Висока щільність енергії в катодній плямі дозволяє випаровувати будь-які електропровідні матеріали, в тому числі і тугоплавкі матеріали IV - VI груп Періодичної системи. Випаровування відбувається під дією дугового розряду, що забезпечує генерацію робочої речовини з катода у вигляді іонізуючих мікроструй, що виникають в катодних плямах в середовищі реактивних газів і подальшого осадження на підкладку сполук, що утворюються в результаті плазмохімічних реакцій матеріалів катода з газами. На рис. 2.1 представлена схема нанесення зносостійкого покриття методом PVD на прикладі установки Булат-6. Характерною особливістю методу PVD є висока хімічна активність матеріалу, що випаровується, обумовлена утворенням конденсату при електродуговому випаровуванні матеріалу катода, за рахунок якого осідаючий матеріал перетворюється в високоіонізований потік низькотемпературної плазми. Ступінь іонізації матеріалу, що випаровується і реакційного газу сильно залежить від кристалографічної природи матеріалу, який випаровується металу, тиску реакційного газу[27-31].

## 2.2 Устаткування для нанесення зносостійких покриттів методом вакуумно-дугового осадження.



**Рис. 2.1** - Основна схема установки вакуумно-дугового осадження для багат шарових плівок: 1 - вакуумна камера, 2 - вакуумний насос, 3 – подача азоту, 4 - тримач підкладки, 5 - підкладка, 6 - хромовий катод, 7 - молібденовий катод, 8 - дугові джерела живлення, 9 - блок живлення, 10 - автоматична система обертання для тримача підкладки.

В установках вакуумно-плазмової технології вдається отримати потоки частинок з великими швидкостями (до 100 км / с) і, отже, енергіями (до десятків тисяч еВ) і забезпечити регулювання швидкості і енергії плазмових потоків в широких діапазонах. Це відкриває можливість проведення технологічних процесів, заснованих на:

- осадженні покриттів на поверхні заготовки з регульованою швидкістю;
- розпиленні поверхні металів;
- впровадженні атомів вглиб кристалічної решітки та утворення в матеріалах "захованих" шарів атомів інших речовин.

В установках вакуумної плазмової технології може бути отримана плазма практично всіх відомих металів, сплавів і діелектричних речовин. При цьому плазми різних речовин можуть вступати в інтенсивну хімічну взаємодію. У цих умовах протікають навіть такі хімічні реакції, які в інших середовищах або взагалі не здійснюються, або мають дуже малі швидкості. Це є наслідком того, що в плазмі є вже готові хімічно активні частинки - іони і електрони. Таким чином, у вакуумній плазмової технології найбільш повно використовуються властивості плазми як четвертого стану речовини і об'єднані в єдине ціле великі можливості, що відкриваються вакуумною та плазмовою технікою. Використання вакууму не тільки сприяє найбільш повному прояву властивостей речовини в плазмовому стані, але і відіграє активну роль, забезпечуючи чистоту отриманих матеріалів[11,13,19].

Вакуум є активним захисним середовищем, оскільки він не тільки запобігає окисленню металу навколишньою атмосферою, як, наприклад, захисні середовища з інертних газів, а й дозволяє знизити кількість шкідливих домішок в оброблюваних матеріалах за рахунок дегазації, видалення летючих домішок, термічного розкладання деяких шкідливих сполук і т. д.

Найбільш досконалою по конструкції вакуумно-плазмовою установкою є установка типу "Булат". На установках типу "Булат" можна зміцнювати плоскі і осьові ріжучі інструменти, а також деталі штампового оснащення довжиною не більше 250 - 300 мм з плоскою поверхнею. При зміцненні збірного інструменту ріжучі елементи оброблюються окремо. Чистота оброблених робочих поверхонь повинна бути на рівні 1.25 мкм і вище. При зміцненні інструмента з шорсткістю поверхні нижче 1.25 мкм якість покриття не гарантується. На неробочих поверхнях чистота обробки не має істотного значення, однак наявність окалини, іржі, пор і тріщин не допускається. Ці дефекти повинні бути усунені при підготовці деталі до зміцнення.

Для рівномірного нанесення покриття за допомогою поворотного пристрою проводиться обертання оброблюваних виробів в струмені матеріалу, який випаровується. Технологічне оснащення для кріплення зміцнюваного

інструменту в камері розробляється і виготовляється окремо для кожного виробу. Робочі поверхні виробу, на які наноситься покриття, повинні бути розташовані на відстані 260 - 270 мм від випарника. Найбільш ефективно використовується вакуумний об'єм агрегату "Булат" при зміцненні інструмента, що має невеликі розміри.

Підвищення ефективності агрегату досягається також завдяки застосуванню багатомісних пристосувань, наявних на поворотному пристрої. У цьому випадку за один цикл завантаження можна зміцнити таку кількість деталей, робочі грані яких розміщуються на циліндричній поверхні шириною 150 мм і  $\varnothing$  400 - 450 мм. Установка інструменту в ці пристосування - касети може проводитися поза камерою, що дозволяє поєднати основний і допоміжний час при роботі установки [7,11,24].

### **2.3 Підготовка матеріалу перед нанесенням**

Застосування методу вакуумно-дугового осадження покриттів має певні труднощі. Зазвичай технологія підготовки інструменту перед нанесенням покриття включає ряд послідовних операцій, які залежать від матеріалу, форми робочої поверхні інструменту, його габаритних розмірів, складу покриття і методу його нанесення. У будь-якому випадку велику увагу слід приділяти очищенню інструменту. На його робочих поверхнях виключається наявність окалини після термообробки, корозійних і окисних плівок, сторонніх включень, а також дефектів поверхневого шару інструменту у вигляді раковин, тріщин, задирок і т.д. Крім того, поверхні інструменту повинні відповідати таким специфічним вимогам:

- параметр шорсткості поверхні перед нанесенням на нього зміцнюючого покриття  $Ra \leq 0.08 \dots 0.32$  мкм;
- залишкова напруга поверхні  $\delta_0 \leq 0$  і  $-\delta \leq 0.5\delta$
- зміст залишкового аустеніту вторинного гарту не повинен перевищувати 2-5%,



- зернистість матриці повинна бути мінімальною (визначається маркою стали і умовами термічної обробки), а однорідність розподілу карбідів повинна бути максимальною.

Забезпечення заданих вимог до інструменту і його поверхонь перед нанесенням покриття вимагає розробки спеціальних методів додаткової обробки інструменту на стадії його підготовки до технологічного процесу нанесення покриття. Основні вимоги, що пред'являються до покриттів:

- формування певної кристалографічної структури покриття;
- забезпечення надійного зчеплення з основою з інструментального матеріалу.

Ці вимоги в основному залежать від температури, структури і чистоти поверхні підкладки, на яку наноситься покриття. Зазначені параметри необхідно ретельно регулювати і контролювати в ході процесу[1,8,14,22].

#### 2.4 Недоліки методу

Побічний ефект від дуги плазми є викид мікрочастинок, так званих крапель.



**Рис. 2.2** - Катод в відпрацьованому і початковому станах

Мікрочастинки виникають з розплавленої маси катодного матеріалу і розпиляються в нормальному напрямку до катода у вигляді крапель рідини. Частилки будуть присутні в зростаючій плівці, де вони працюють, як місця зародження нових зерен.

Для усунення даного недоліку пропонується формувати покриття шляхом зміни напруги зміщення, що задається на оброблюваний виріб. Використовуючи, отримані значення співвідношення матеріалу, що осаджується на підкладці від напруги зсуву, запропоновано змінювати напругу, підключаючи послідовно джерела зміщення з (-140 В) і (-20 В); або змінювати напругу, що подається у формі імпульсу, за лінійним законом з амплітудою від -20 до -140 В. Для формування лінійного сигналу використовується заряд або розряд конденсатора постійним струмом.

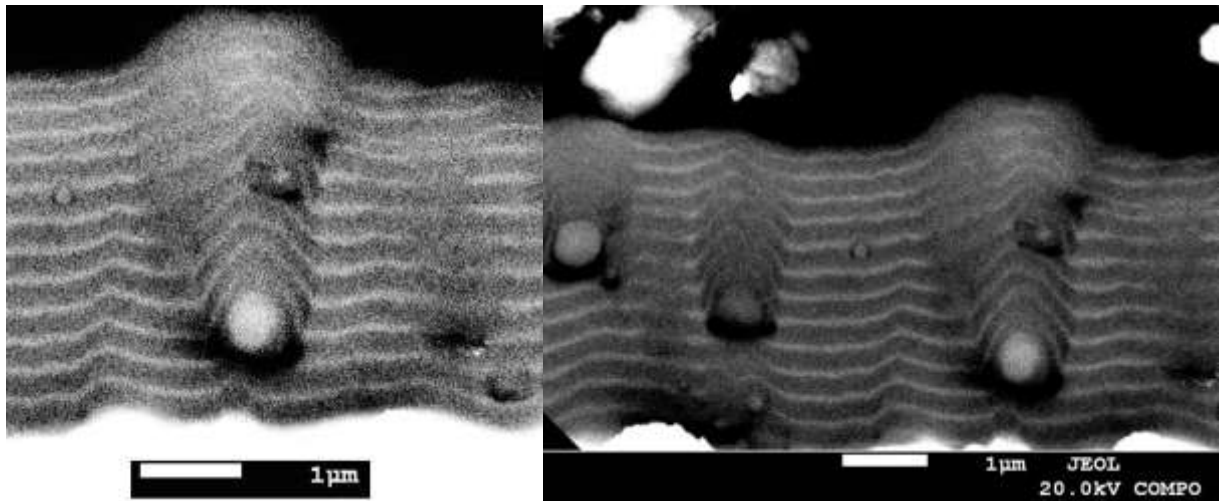
При нанесенні покриття з плазми вакуумно-дугового розряду слід враховувати його плазмовий склад - заряджені частинки, нейтральні частинки і краплинні утворення.

При формуванні нанорозмірних покриттів, навіть наявність металевих крапель розміром до 1 мкм має суттєвий вплив на структуру покриття. При цьому самі краплі не утворюють хімічних сполук.

Використання запропонованої стабілізації розряду з розміщенням магнітної системи під робочою поверхнею катода не дозволяє повністю прибрати макрочастки (краплі). Генерування макрочасток і їх властивості тісно пов'язані з матеріалом катода (температурою плавлення і кипіння) і умовами осадження.

При вирощуванні багат шарової структури макрочастка може привести до серйозної поломки безперервного стека багат шарової структури, як показано на рис. 2.3. Зображення ілюструє, що крапля працює як підстава для конусоподібного зростання покриття, яка вносить зміни в одержувану структуру[8,9,12,30].

Макрочастки, присутні на поверхні, призводять до збільшення її шорсткості. Наявність поверхневих і внутрішніх макрочасток впливає на структуру і характеристики покриття, змінюючи його внутрішні напруги.

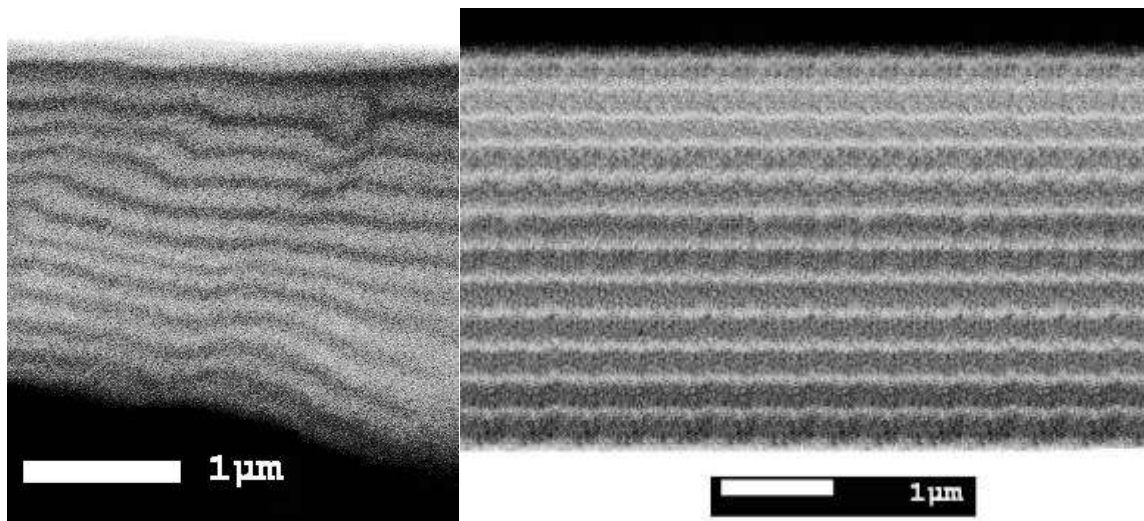


**Рис. 2.3** - Наявність алюмінієвих крапель в товщі напилуваного покриття (TiAl)

Використовуючи максимально можливу кількість способів запобігання появи крапельних фракцій, як плазмовий сепаратор, вдається домогтися рівномірного багат шарового покриття (рис. 2.4).

Кількість частинок може бути зменшено, наприклад, за рахунок низької щільності струму, охолодження катодів або за допомогою фільтрації.

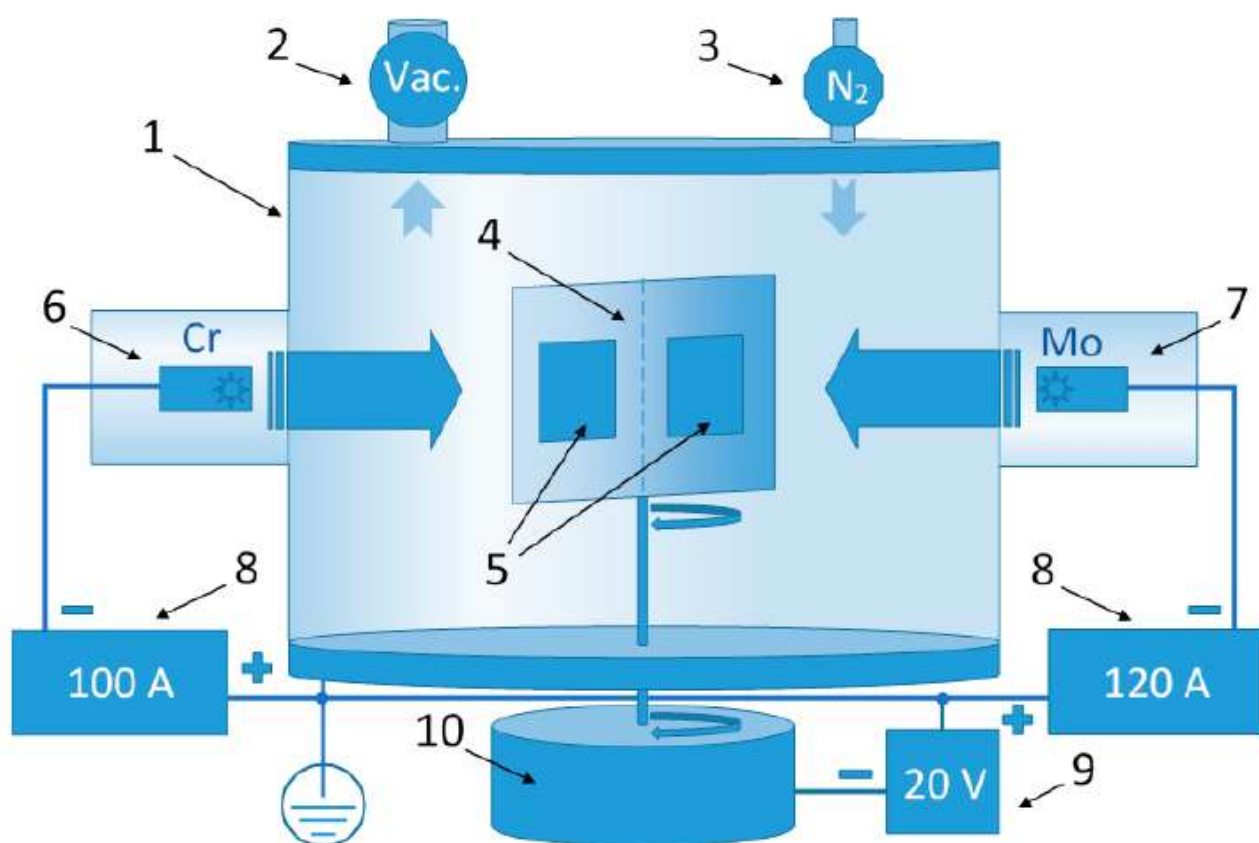
Спостережувані в експерименті краплі - алюмінієві. Їх утворення обумовлене великою різницею критичних температур титану і, відповідно, алюмінію.



**Рис. 2.4** - Отримане в результаті експерименту багат шарове покриття на основі системи Ti-Al

### РОЗДІЛ 3 МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ

Для осадження використовували підкладки з полірованої нержавіючої сталі з шорсткістю поверхні до 0,01 мкм. Покриття були виготовлені вакуумно-дуговим випаровуванням катодів молібдену та титану з використанням установки Булат-6 [3], [5]. Тиск азоту  $p_N$  в камері становив 0,09-0,40 Па, швидкість осадження становила близько 3 нм/с, загальний час осадження становив 1 годину. Основна схема системи осадження показана на рис. 1.



**Рис. 3.1** - Основна схема установки вакуумно-дугового осадження для багатшарових плівок: 1 - вакуумна камера, 2 - вакуумний насос, 3 – подача азоту, 4 - тримач підкладки, 5 - підкладка, 6 - хромовий катод, 7 - молібденовий катод, 8 - дугові джерела живлення, 9 - блок живлення, 10 - автоматична система обертання для тримача підкладки.

На сталеві підкладки під час осадження подається постійна негативна напруга  $U_b$  -20, -150, -300 В. Товщина покриттів становила від 8 до 14 мкм. Детальна інформація про умови осадження представлена в Таблиці 1.

Таблиця 1

Параметри осадження покриттів MoN/CrN. Струм дуги  $I_{arc}(Mo) = 120$  А,  $I_{arc}(Cr)=100$  А, загальний час осадження  $t_{tot} = 1$  год,  $t_1$  - час осадження одного шару,  $N_1$  - кількість шарів,  $\lambda$  - товщина бішару. Зразки, позначені зірочкою (\*), наносилися в режимі безперервного обертання тримача підкладки.

Серія	Номер зразка	$p_N$ , Па	$t_1$ , с	$N_1$	$\lambda$ , мкм	$U_b$ , В
1	1,1	0,4	300	12	2,26	-20
	1,2		150	25	1,18	
	1,3		80	45	0,60	
	1,4		40	88	0,25	
	1,5		20	180	0,12	
	1,6		10	354	0,044	
2	2,1	0,4	300	12	2,85	-150
	2,2		150	25	1,39	
	2,3		80	45	0,69	
	2,4		40	88	0,32	
	2,5		20	180	0,14	
	2,7*	0,09	150	22	0,25	
3	3,1	0,4	300	11	3,5	-300
	3,2		150	22	1,55	
	3,3		80	44	0,74	
	3,4		40	88	0,36	
	3,5		20	180	0,15	
	3,6		10	354	0,75	
	3,7*	0,03	22	150	0,19	

Морфологія структури поверхні та поперечного перерізу вивчалась за допомогою растрової електронної мікроскопії (РЕМ) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДС), використовуючи 3D-мікроскоп Quanta 200

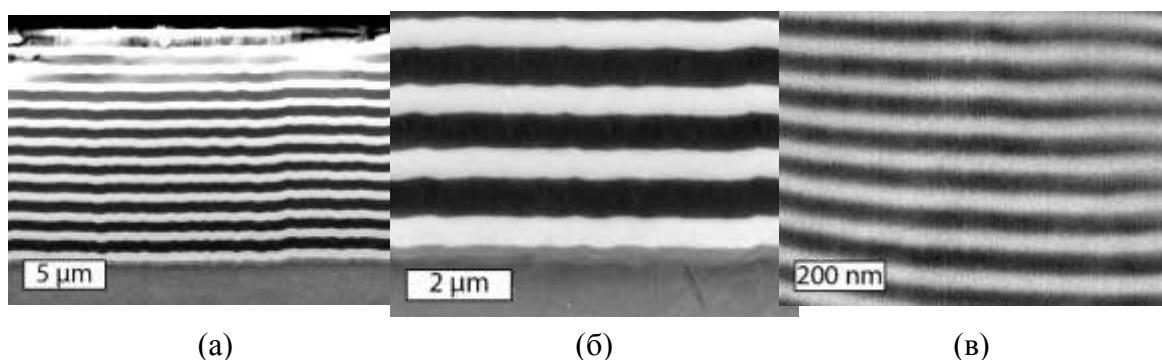
та FEI Quanta 400 FEG SEM. Аналіз зворотного розсіювання електронів проводився з використанням установки EDAX EBSD для прямого детектора розсіювання та камери DigiView III з високою роздільною здатністю, прикріпленої до вищезазначеного мікроскопу. Аналізи за методом вторинно-іонної мас-спектроскопії (ВІМС) були виконані за допомогою спектрометра SAJW-05 і квадрупольного мас-аналізатора QMA-410 Balzers. Структурно-фазовий аналіз проводили за допомогою рентгеноструктурного аналізу (РСА).

Твердість та модуль Юнга (модуль пружності) вимірювали методом Віккерса, мікроіндентуванням алмазної пірамідки при діапазоні навантажень від 200 до 980 мкН. Трибологічні тести та вимірювання виконувалися тестом куля-диск контр-тілом з  $Al_2O_3$ . Шар із оксиду алюмінію (статичний елемент) має діаметр 10 мм і  $Ra=0,03$  мкм. Навантаження становило 20 Н, а швидкість ковзання становила близько 0,2 м/с. Коефіцієнт зносу оцінювали за результатами експерименту куля-диск, що проводились в умовах сухого тертя на відстані до 1000 м. Він розраховувався як об'єм зношення, поділений на швидкість ковзання та нормальне навантаження [13-20].

## РОЗДІЛ 4 РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

### 4.1 Багатошарова архітектура та хімічний склад

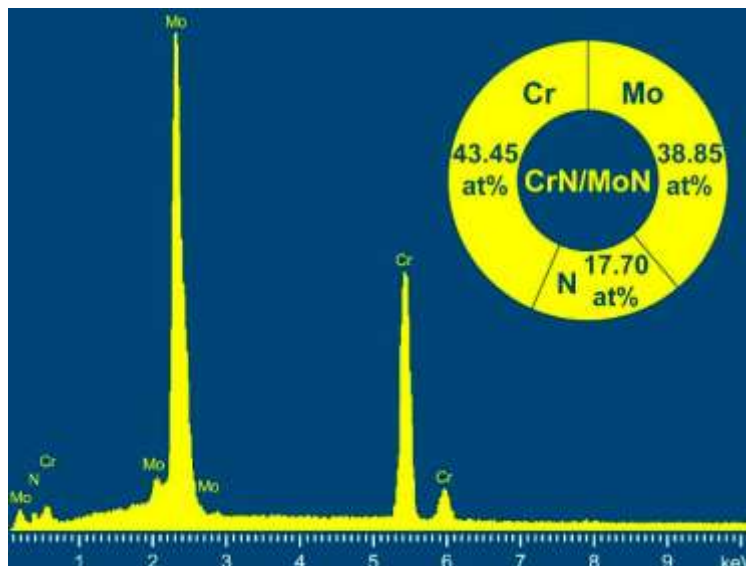
РЕМ аналіз поперечного перерізу використовувався для вивчення стовпчастого зростання покриттів та їх багатошарової структури. У підсумку розрахункові значення двошарової та загальної товщини нанесених плівок наведені в таблиці 1 і відповідають очікуванім. Вибрані РЕМ-зображення багатошарових покриттів CrN/MoN із товщиною бішару 1,18 мкм і 44 нм представлені на рисунку 2. Зразки демонструють добре визначену багатошарову структуру з чітко вираженими інтерфейсами. Слід зазначити, що шари MoN (світлі полоси на зображеннях РЕМ) є трохи тоншими, ніж шари CrN (темні області) через різну швидкість випаровування катодів та осадження плівок нітридів. Особливо це проявляється на зразках з товстими бішарами (див. Рис.2 (б)), а не на більш тонких (з меншим часом осадження шарів).



**Рис. 4.1** - РЕМ-зображення полірованих поперечних перерізів багатошарових покриттів CrN/MoN: (а) та (б) - зразок 1.2; (в) - зразок 1.6.

На рисунку 3 представлений ЕДС-спектр багатошарових плівок CrN/MoN, нанесених при  $U_b = -150$  В (серія 2, зразок 2.1). Він показує майже рівномірний елементний склад металевих компонентів: атомні співвідношення Mo/Cr коливається від 0,90 до 0,93. Подібні результати були отримані для інших серій зразків, осаджених при різній напрузі зміщення ( $U_b = -20, -150$  та  $-300$  В). Незначна перевага атомів хрому може пояснюватися незначною різницею у розпиленні катодів Mo та Cr, а також в швидкостях осадження CrN та MoN. Але незважаючи на це, товщини шарів повинні бути практично

рівними, що підтверджується представленими РЕМ-зображеннями (рис.2). Тим не менше, різний потенціал зміщення  $U_b$  впливає на атомну концентрацію азоту. При великих значеннях потенціалу зміщення співвідношення азоту в шарах коливається від 0,3 до 0,5.



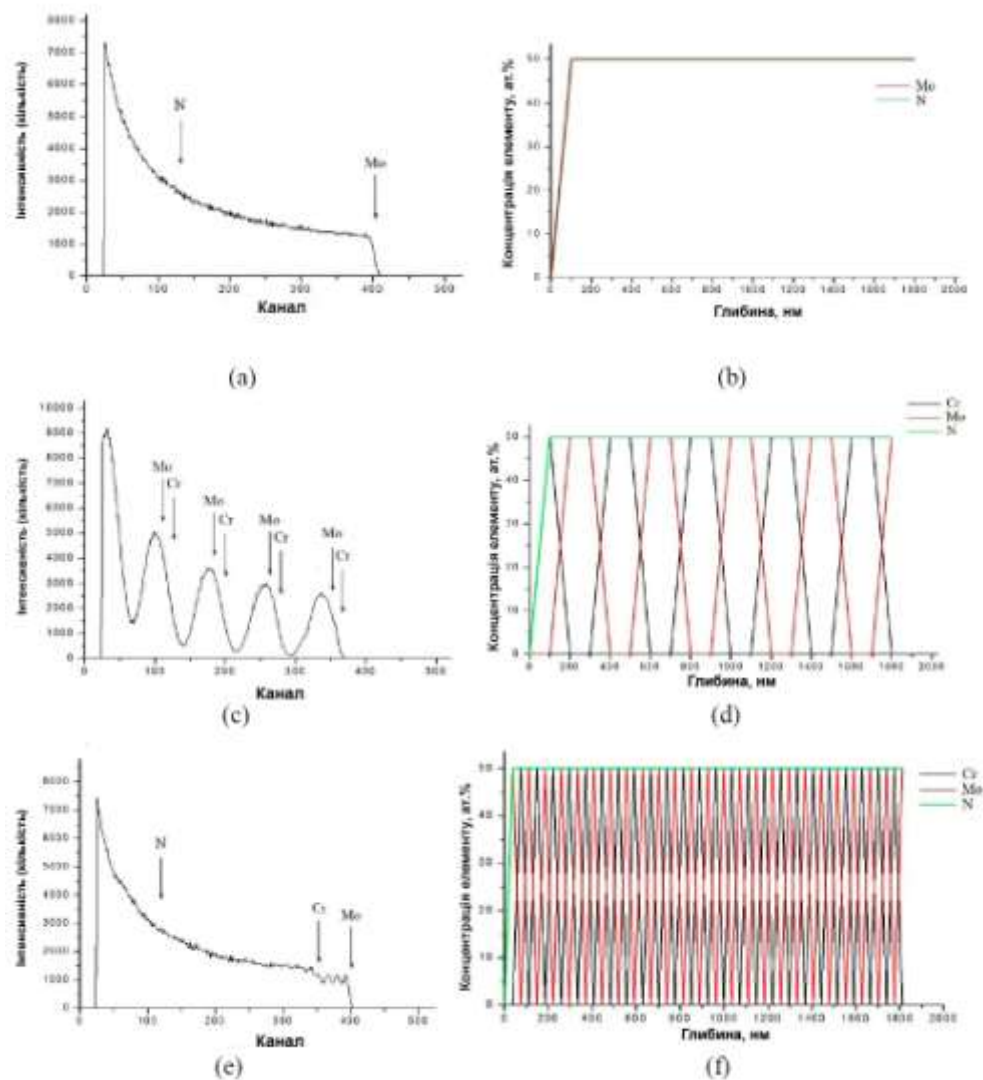
**Рис. 4.2** - Спектр ЕДС та елементний аналіз багатошарової плівки CrN/MoN, зразок 2.1.

Для доповнення вищезазначених результатів використовувалася спектроскопія резерфордівського зворотного розсіювання, яка є високоточним неруйнуючим методом досліджень. Отримані профілі елементів Cr, Mo і N по глибині демонструють достатню однорідність шарів CrN і MoN в аналізованій зоні [11,15,19-22]. Профілі РЗР приведені для демонстрації та підтвердження багатошарової структури та хімічного складу розглянутих плівок.

Результати аналізу РЗР для плівок CrN/MoN серії 3 ( $U_b = -300$  В) з різною товщиною бішару представлені на рисунку 4. Для першого зразка (рис.4 (а)) з більш товстими шарами було можливо отримати спектр лише першого верхнього шару MoN (проаналізована глибина 1,73 мкм): Mo  $\approx$  50 ат.% і N  $\approx$  50 ат.%. Для решти зразків серії 3 з меншою товщиною шару було чітко видно кілька періодів. На рис.4 (b) показаний спектр зразка 3.4. Край першого піка відповідає Cr, тому CrN - верхній поверхневий шар покриття. Потім слідує пік Mo, накладений на пік Cr, тобто пік Mo зміщений шириною піку Cr. Піки на спектрі РЗР (рис.4 (c)) відповідають періоду CrN/MoN багатошарової плівки.



Пучок іонів  $\text{He}^+$ , що використовуються в експерименті, проник на глибину 5 бішарів  $\text{CrN}/\text{MoN}$ , де розрахункова товщина шару  $\text{CrN}$  становила 189 нм та 170 нм для  $\text{MoN}$ , що призводить до товщини бішару 359 нм. На рисунку 4 (e) та (f) представлені результати аналізу РЗР для покриттів з найтоншими шарами (зразок 3.6). Спектр чітко відображає елементний склад перших трьох бішарів. Перші три піки відповідають  $\text{Mo}$ , а четвертий -  $\text{Cr}$ , який зміщений у бік до низьких значень за рахунок товщини  $\text{Mo}$ . Наступні  $\text{Cr}$  і  $\text{Mo}$  піки накладаються через малу товщину окремих шарів. Товщина шарів  $\text{MoN}$  становить 37 нм, а товщина шарів  $\text{CrN}$  становить 38 нм. Таким чином, товщина бішару ( $\lambda$ ) становить 75 нм. Результати оцінки товщини бішару для всіх вимірних  $\text{CrN}/\text{MoN}$  плівок серії 3 за допомогою РЗР представлені в таблиці 1.

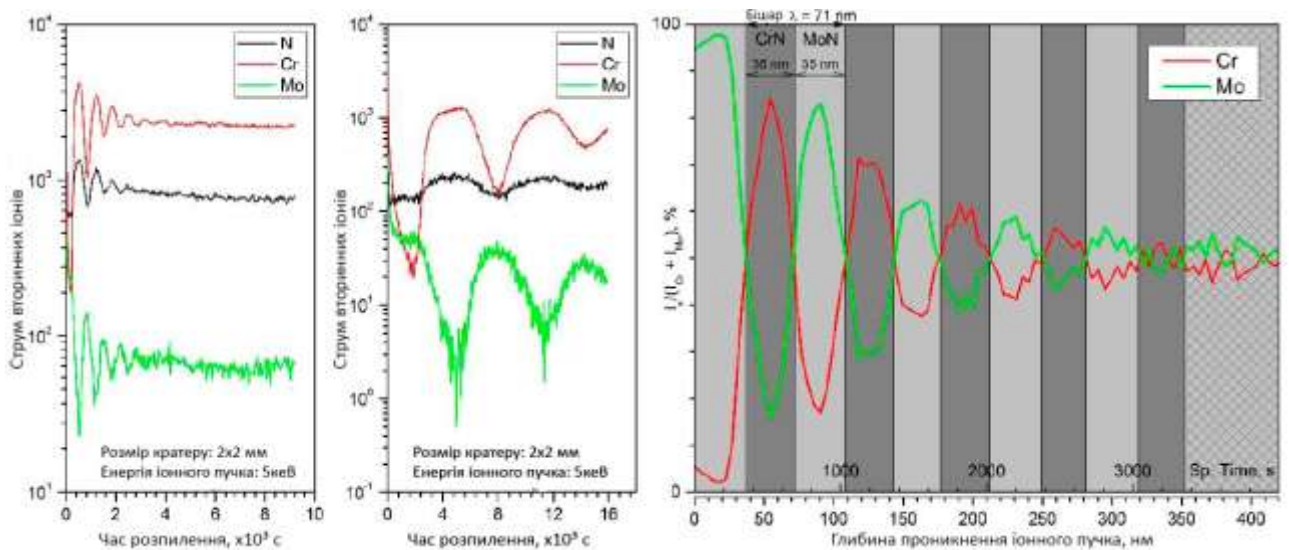


**Рис. 4.3** - Спектри РЗР (зліва) та профілі (справа) елементів по глибині для зразків 3.1 (a, b), 3.4 (c, d) та 3.6 (e, f)

Результати аналізу ВІМС елементного складу та багатошарової структури плівок CrN/MoN для зразка 3.6 з найтоншими шарами показані на рис.5. Проводилися два виміри з енергією пучка іонів 5 та 1,72 кеВ (рис.5 (а) і (б) відповідно). ВІМС - деструктивний метод аналізу елемента через глибину покриття. З 5кеВ іонним пучком кратер досягає розміру  $2 \times 2$  мм і майже 1 мікрона глибини. Через зменшений ефект іонного змішування нижча енергія іонного пучка 1,72 кеВ забезпечує кращу роздільну здатність, але значно нижчу швидкість: 0,65 нм/хв, проти 6,3 нм/хв у попередньому досліді.

З елементних профілів ясно видно, що шари нітриду хрому мають більший вміст азоту, ніж шари нітриду молібдену: висока інтенсивність піків азоту збігається з положеннями піків хрому. Ці результати добре співвідносяться з результатами аналізу фазового складу, наведеного нижче.

Також аналіз ВІМС демонструє чітку модуляцію в складі багатошарових покриттів. На рис.5 (с) показана багатошарова структура покриттів як графік нормалізованого струму іонів Cr і Mo, поділеного на їх суму. Це співвідношення може описати концентрації MoN і CrN. Товщина послідовних бішарів дорівнює 71 нм, де товщина шарів CrN і MoN становить відповідно 36 і 35 нм. Перші 5 періодів від поверхні плівок CrN/MoN добре визначені, а більш глибокі шари не виміряні через змішування іонів, дефекти поверхні тощо[9,10-14,35].



(a)

(b)

(c)

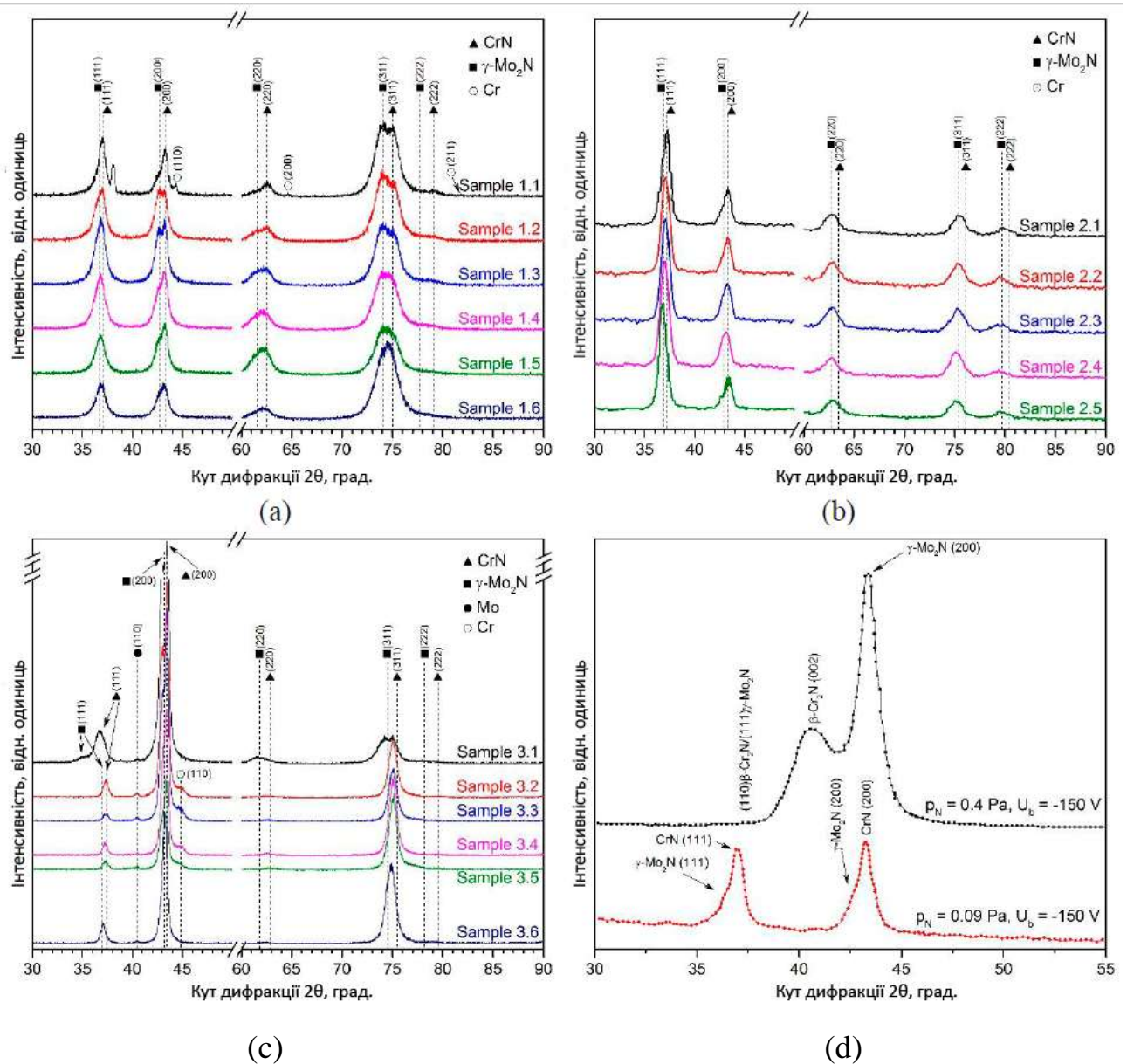
**Рис. 4.4** - Результати аналізу ВІМС покриття CrN/MoN (зразок 3.6).

#### 4.2 Мікро- та наноструктура

На рисунках 6 (а)-(с) показані ділянки рентгенодифракційних спектрів для багат шарових покриттів CrN/MoN, осаджених з  $U_b$  -20, -150 і -300 В. Зразки демонструють, наскільки значним є вплив напруги зміщення на структуру осадженого матеріалу. Ідентична структура кубічної решітки CrN і Mo<sub>2</sub>N з просторовою групою Fm $\bar{3}$ m і аналогічний параметр ґраток 0,4163 нм (Mo<sub>2</sub>N) і 0,4140 нм (CrN) дозволяють утворювати багат шарові CrN/MoN покриття з невеликими внутрішніми напругами на інтерфейсах. З іншого боку, це призводить до труднощів з розрізненням CrN і MoN дифракційних піків на РСА-спектрах. Дифракційні картини нітриду хрому та нітриду молібдену добре відомі. Тим не менше, різні умови осадження можуть спричинити утворення кількох гексагональних та кубічних фаз обох нітридів. Порівняння на рис.6 (а) та (б) показує, що для потенціалу зміщення  $U_b = -20$  В утворюється однаковий тип кристалічної решітки структурного типу B1 (ГЦК типу NaCl) у покритті, що характерно для CrN і  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N. Переважна [311] орієнтація зростання кристаліту перпендикулярно утвореній площині спостерігалася за відносної інтенсифікації відповідних дифракційних піків [8,9,25].

Подача підвищеного негативного потенціалу зміщення  $U_b = -150$  В до субстрату утворює інший тип текстури з [111] напрямком, інтенсивність якого зростає з збільшенням товщини бішару. Однак це не призводить до явного поділу дифракційних піків з відповідних фаз двох нітридних шарів на великих кутах, що вказує на формування твердого розчину на проміжних зонах і тонких шарах. З подальшим збільшенням абсолютної величини застосованого потенціалу зсуву до  $U_b = -300$  В (рис.6 (с)) текстура суттєво змінюється в напрямку [200] кристалічних площин у багат шарових плівках CrN/MoN. Такі типи текстур з'являються через відносне зменшення вмісту азоту в покритті, коли абсолютні значення напруги негативного зміщення, що застосовуються до підкладки, зростають. Наявність структур зі схожими значеннями

міжплощинних відстаней в зонах міжшарових інтерфейсів свідчить про їх не епітаксціальний ріст [6-10].



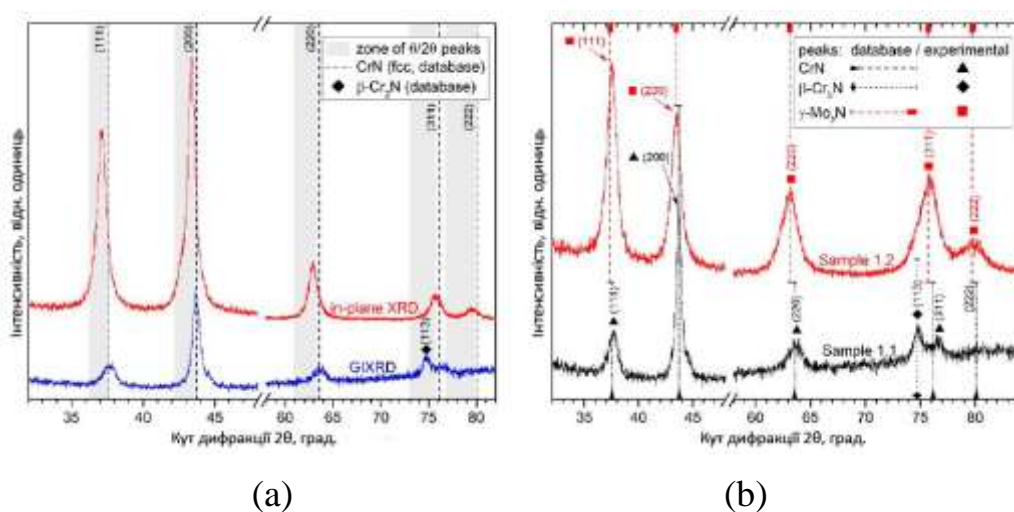
**Рис. 4.5** - рентгенівські дифракційні спектри багат шарових покриттів CrN/MoN: спектри для зразків, осаджених при негативній напрузі зміщення -20 В (а), -150 В (б), -300 В (с) та порівняння зразків осаджених при різному тиску азоту (д).

Зменшення тиску азоту  $p_N$  від 0,4 до 0,09 Па призводить до утворення гексагональної фази  $\beta$ - $\text{Cr}_2\text{N}$  та ГЦК  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  фази з міжплощинними розходженнями для (110)  $\beta$ - $\text{Cr}_2\text{N}$  / (111)  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  і (002)  $\beta$ - $\text{Cr}_2\text{N}$  / (200) площин  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  (дві чітко окремі вершини). Ця еволюція текстури у плівках CrN/MoN зі зменшенням тиску азоту показана на рисунку 6 (d). Також при  $p_N = 0,09 \text{ Па}$  та

збільшенні абсолютної величини потенціалу зміщення  $U_b$  до  $-150$  В спостерігається переважне зростання кристалітів у напрямках  $[002]$  та  $[200]$  для фаз  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N та  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N відповідно, що призводить до збільшення міжплощинної невідповідності.

Проаналізовані спектри РСА демонструють зсув дифракційних піків у сторону нижніх кутів, що вказує на збільшення міжплощинних відстаней  $i$ , отже, константи решітки у напрямку, нормальному до поверхні. Це ознака залишкових напруг, представлених на осаджених покриттях.

Для ідентифікації дифракційних моделей окремих шарів і точнішої перевірки їх структури та фазового складу використовувались методи низькокутної рентгенівської дифракції. Застосування такого підходу, при якому кут між рентгенівським випромінюванням та зразком (омега,  $\omega$ ) залишається зафіксованим на деякому значенні, тоді як лише детектор рухається під час аналізу, дозволяє виконувати глибинний аналіз  $i$ , таким чином, оцінює певні шари багат шарової структури. Отже, може бути виконана деконволюція перекритих широких піків на рисунку 6. На рис.7 (а) показано порівняння спектрів аналізу у геометрії ковзаючого кута падіння пучка та площини зі звичайним скануванням  $\theta/2\theta$  зразка 1.1 та еталонного положення піків з бази даних.



**Рис. 4.6** - Рентгенівські дифракційні спектри, отримані в декількох режимах при малих кутах. (а) GIXRD та плоскісні РСА-спектри, отримані для зразка 1.1 при куті падіння  $\omega = 0.4^\circ$ . Сірі зони показують положення експериментальних

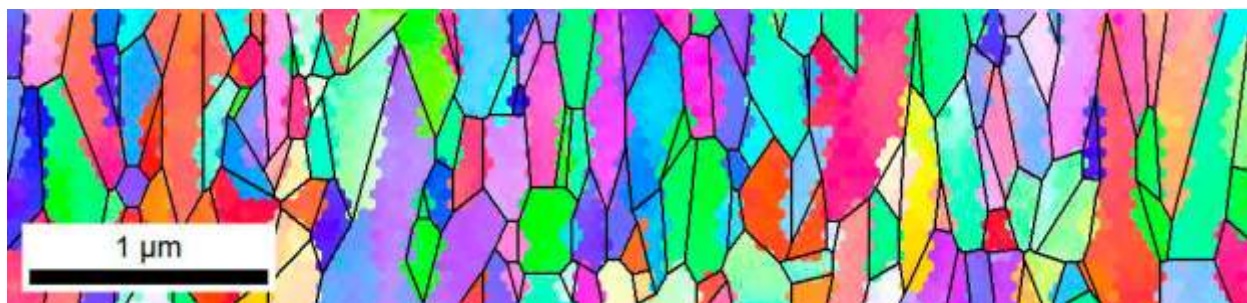
дифракційних піків  $\theta/2\theta$  сканування. (b) Плоскістні спектри РСА для зразків 1.1 (верхній шар CrN) і 1.2 (верхній шар MoN) з  $\omega = 0,6^\circ$ .

На додаток до особливості аналізу у геометрії ковзаючого кута падіння пучка, який дозволяє контролювати глибину проникнення рентгенівського випромінювання за кутом падіння, ще однією перевагою методу РСА в площині є отримання даних дифракції з площин решітки, розташованих вздовж нормалі до поверхні, оскільки вектор розсіювання  $S$  нахилений паралельно поверхні, на відміну від позаплощинного типу сканування. При асиметричному скануванні  $\theta/2\theta$ ,  $S$  безперервно рухається з детектором. Тому різні площини решітки, перпендикулярні до поточної позиції  $S$  в кожній точці часу, сприятимуть отриманню дифракційної картини. На рис.7 (b) показано порівняння шаблонів РСА у площині для зразків з верхнім шаром CrN (зразок 1.1) та верхнім шаром MoN (зразок 1.2). На рис.6 (b) чітко простежується подібність дифракційних моделей CrN і MoN, однак успішно виділяється положення дифракційних піків окремо для шарів CrN і MoN на осаджених багатошарових плівках, які неможливо було досягти з інтегральних спектрів, показаних на рис.7 (a)-(c). Дані цих досліджень підтверджують наявність кубічної високотемпературної фази  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N та стехіометричної фази CrN, що відповідає результатам аналізу. Дифракційні рефлекси, притаманні фазам  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>N або  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N, не були виявлені.

Залишкові напруги у покриттях з'являються в основному через теплові та внутрішні напруги. Термічна напруга викликана різницею температури між покриттям та субстратом під час процесу охолодження після осадження та різними коефіцієнтами теплового розширення матеріалів. Її внесок може збільшуватися для системи з декількох шарів. Внутрішнє напруження у покриттях відбувається під час осадження та його величина залежить від умов осадження, таких як потенціал зсуву, тиск камери та відстань до субстрату, а також від стехіометрії та товщини шарів у покритті [10-13,20,31-33]. З іншого боку, у багатошарових системах зменшення товщини окремих шарів призводить до збільшення об'єму міжшарового інтерфейсу, який є причиною

залишкових напруг. Такий ефект останнім часом спостерігався в покритті з (111) пріоритетною кристалографічною орієнтацією. На субструктурному рівні розмір зерен, розрахований за даними РСА, зменшується до 12 нм, коли товщина бішару досягає нанометрових значень, а мікродеформація кристалітів становить (0,4-0,5)%. Ці значення трохи вище в покриттях 1 серії ( $U_b = -20$  В). Це може бути пояснено нижчою рухливістю осаджених атомів, що призводить до меншої ймовірності виправлення дефектів росту через дифузію [5], [10].

Додатковий аналіз дифракції зворотного розсіювання електронів та відповідне програмне забезпечення дозволили вивчити структуру та оцінити розмір зерен, а також знайти кореляції між цими властивостями та товщиною шару. Щоб показати результати аналізу та визначити положення та форму зерен в покритті, було використано кольорову карту зерен (див. рис.8). Колірне розділення використовується для розмежування сусідніх зерен. Межі між зернами були реконструйовані та показані як багатокутники. Ясно видно, що зерна мають продовгувату форму і орієнтовані у напрямку росту плівок. Структурна стовпчаста структура та високий ступінь структурування присутні у відкладених плівках, характерних для даного методу осаджень.



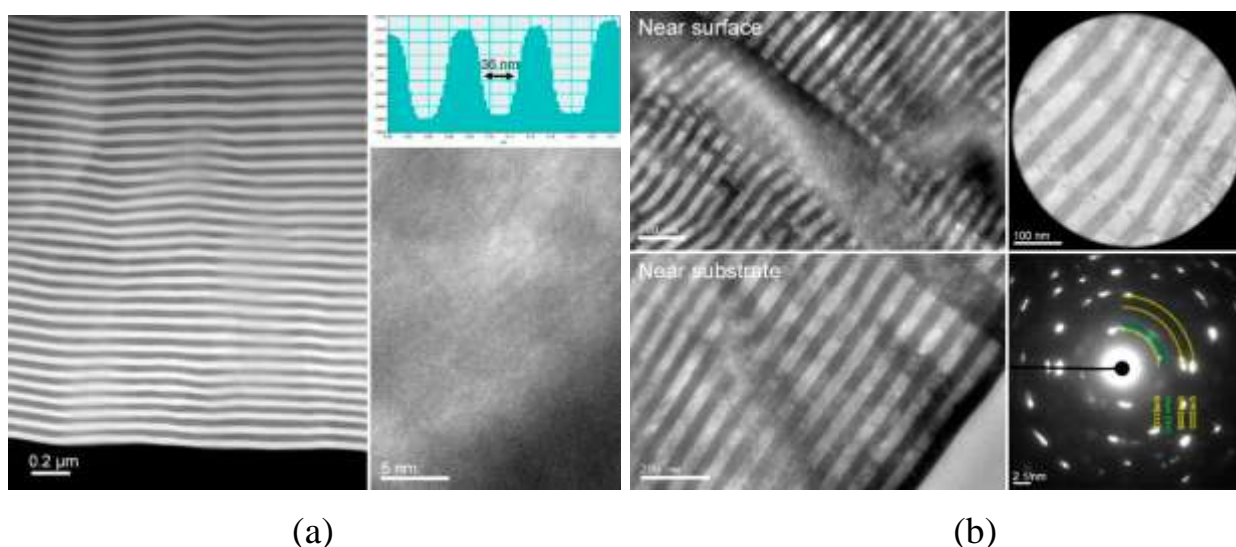
**Рис. 4.7** - Результати EBSD для шару CrN зразка 1.1: унікальна мапа зерен кольору з реконструйованими межами

Фігури полюсів за даними аналізу показали переважне формування текстури волокна в [311] орієнтації для зразків серії 1, осаджених при  $U_b = -20$  В, що узгоджується з результатами РСА.

Використаний метод також дозволяє проводити оцінку розміру зерна. Обчислення чітко показали стійке зменшення розміру зерна від 0,16 мкм (зразка 1,1,  $\lambda = 2,26$  мкм) до 0,11 мкм (зразок 1.4,  $\lambda = 0,25$  мкм). Подальше

вивчення зразків з більш тонкими шарами з використанням аналізу дифракції зворотного розсіювання електронів було неможливим через обмеження роздільної здатності техніки.

Результати аналізу PEM та SAED для 3 серії ( $U_b = -300$  В) показали чіткий розподіл шарів (рис.9), з товщиною шару MoN близько 36 нм, що корелює з результатом аналізу РЗР (товщина шару MoN становить близько 37 нм). Метод мікродифракції забезпечує високу роздільну здатність і використовує коротші довжини хвиль в порівнянні зі звичайними рентгенівськими променями. Через більш коротку довжину хвилі кут дифракції для мікродифракції становить лише кілька градусів, що призводить до значного погіршення кутової роздільної здатності. Через це точність визначення міжплощинних відстаней нижча, ніж для РСА (близько 1-3%). Вища просторова роздільна здатність мікродифракції дає змогу досліджувати площу не більше 2-5 мікрон у діаметрі і не дає повної картини.

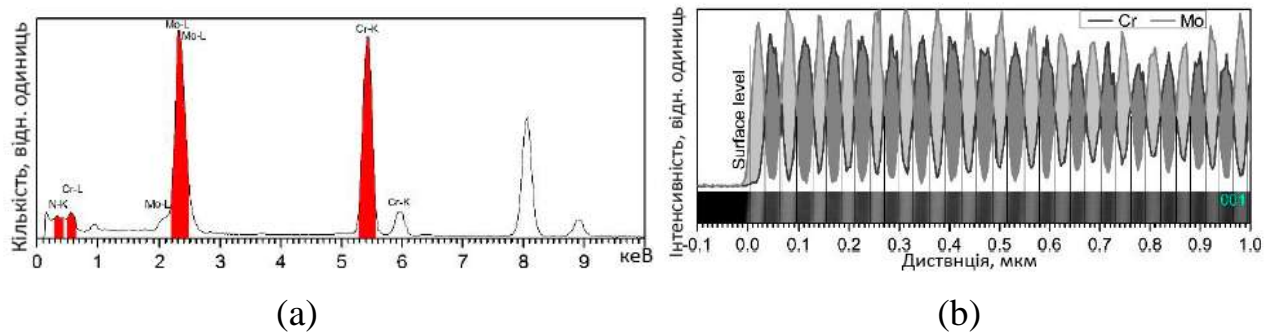


**Рис. 4.8** - зображення ПЕМ та ВРЗ-ПЕМ ((a) та (b, зліва) та мікродифракційний аналіз (b, праворуч) для зразка 3.6.

Результати мікродифракції, представлені на рис 9 (b, праворуч), показують формування характерних фаз CrN (111), MoN (200), CrN (220), що співпадає з піками попереднього аналізу РСА. Міжплощинні відстані  $d_{hkl}$  визначаються як 0.18 нм, 0.16 нм та 0.14 нм для кожної фази. Висока дискретність і звуження дифракційних рефлексів вказують на наявність досить



великих кристалітів та можливу суперпозицію їх кристалографічних напрямків [4,11]. Необхідно відзначити обмежене впровадження тонкої ділянки для подальшого визначення розмірів нанограни, пов'язані з наявністю внутрішніх напружень [4,6,27].



**Рис. 4.9** - Результати аналізу ПЕМ-ЕДС для зразка 3.6: (а) спектр ПЕМ-ЕДС; Cr і Mo елементи з відповідною частиною зображення ПЕМ поперечного перерізу.

### 4.3 Фізичні та механічні властивості

Результати оцінки механічних властивостей показані на рисунку 11. Найвищі значення вимірної твердості були продемонстровані плівками, нанесеними при найменшій абсолютній величині напруги зміщення  $U_b = -20$  В (серія 1). Цей режим також забезпечує більшу концентрацію азоту в плівках. Для багат шарових зразків 1 серії спостерігається зростання твердості при зменшенні товщини окремого шару. Результати, представлені в цій роботі, добре узгоджуються з подібними результатами для нанорозмірних багат шарових покриттів, де механічні властивості поліпшуються при зменшенні періоду бішару [12,14].

Як видно з рис.11 (а), значення твердості для зразків 1 серії знаходяться в діапазоні 25-39 ГПа, де твердість значно збільшується, коли товщина окремого шару плівок становить 60 нм або тонше. Крім того, слід зазначити, що в деяких покриттях (зразки 1.4-1.6) твердість становила вище 40 ГПа, досягає 42,3 ГПа, що означає, що вони належать до надтвердих класів.

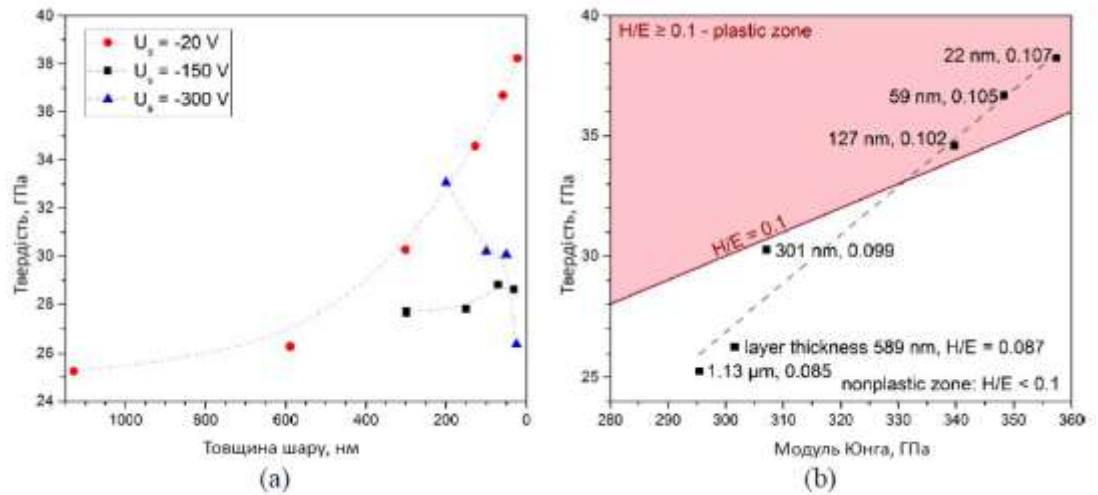
Для більш високої абсолютної величини напруги зміщення  $U_b = -150$  В така тенденція збільшення твердості спостерігається лише для товщини

окремого шару до 40-50 нм, а потім для тонших шарів твердість зменшується. Відповідно до даних рентгеноструктурного аналізу можна припустити, що причиною зменшення твердості є втрата граничних властивостей внаслідок інтенсифікації процесу змішування високоенергійних часток у ближніх зоні між шарами. У відносно тонких шарах покриттів (десятки нанометрів) це призводить до утворення великої кількості змішаних областей зі станом твердого розчину (Cr, Mo)N [9,10] і, отже, до зменшення показників твердості.

Для  $U_b = -300$  В згадане вище співвідношення твердості залишається навіть для товстих шарів плівки (див. рис. 11 (a)) сині лінії).

Найвища твердість покриттів досягається за наявності в шарах фаз CrN з кубічною решіткою і відносно невеликою областю гомогенізації складу.

Для подальшої характеристики механічних і, таким чином, захисних властивостей відношення твердості та модуля Юнга вводиться у вигляді параметра  $H/E$ . На рис.11 (b) площа розділена на дві зони по лінії  $H/E = 0,1$ . Як показано, три зразки знаходяться в області  $H/E > 0,1$  (зони пластичності), що характеризує їх як покриття з підвищеною зносостійкістю. Очевидним є зростання розглянутих механічних параметрів, таких як твердість, модуль Юнга та співвідношення  $H/E$  із зменшенням товщини бішару розглянутих багатошарових покриттів CrN/MoN 1 серії. Така тенденція може бути пов'язана з відповідним зменшенням розміру зерна, що призводить до збільшення міжфазних меж і посилення ефекту Холла-Петча. У цьому випадку сильне збільшення твердості не відбувається через можливу появу когерентної напруги[12].



**Рис. 4.10** - Результати механічних випробувань: (а) - вимірювання твердості зразків трьох серій; (б) - характеристика пластичних властивостей 1 серії за відношенням  $H/E$ .

#### 4.4 Трибологічні властивості

Результати трибологічних випробувань покриттів, осаджених при різних тисках азоту, наведені в табл. 2.

Таблиця 2

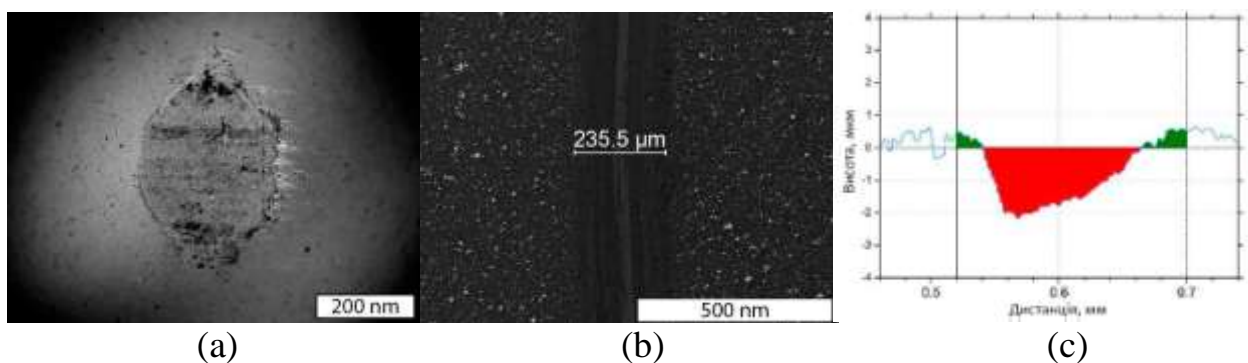
Трибологічні властивості покриттів CrN/MoN, отриманих при різному тиску азоту

Тиск азоту $p_N$ , Па	Коефіцієнт тертя, $\mu$		Швидкість зносу $v$ , $\text{мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{м}^{-1}$		$R_a$ , мкм
	Початковий	Під час експерименту	Контртіло $\text{Al}_2\text{O}_3$	Покриття	
0,09	0,381	0,586	$0,25 \times 10^{-7}$	$13,45 \times 10^{-7}$	0,47
$0,4^{-3}$	0,535	0,579	$0,86 \times 10^{-7}$	$6,36 \times 10^{-7}$	0,28

При низькому тиску  $p_N=0,09$  Па, коли відбувається утворення різних кристалічних решіток і фаз в шарах MoN та CrN, спостерігається збільшення крихкості та більш високого зносу покриттів, на відміну від контр-тіла. Зі збільшенням тиску азоту  $p_N$  до 0,4 Па та появою кубічних решіток у (111) CrN/(111)  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N шару, зносостійкість збільшується до 2 разів.

На рис.12 показана поверхня покриття після взаємодії з контр-тілом, траєкторія зносу та її профілограма. Порівняння результатів трибологічних випробувань чітко демонструє механізм зносу при високому тиску  $pN = 0,4$  Па. Він характеризується перенесенням матеріалу з однієї поверхні в іншу та однорідним зносом покриття з симетричною формою профілю зносу, подібною до форми контр-тіла (рис.12 (c)). У цьому випадку кількість переданого матеріалу залежить від міцності адгезивних зв'язків, яка безпосередньо пов'язана з електронною структурою контр-тіла  $Al_2O_3$  та покриття  $MoN/CrN$ , а також їх сумісність з утворенням твердих розчинів або інтерметалевих сполук один з одним [25, 26-31].

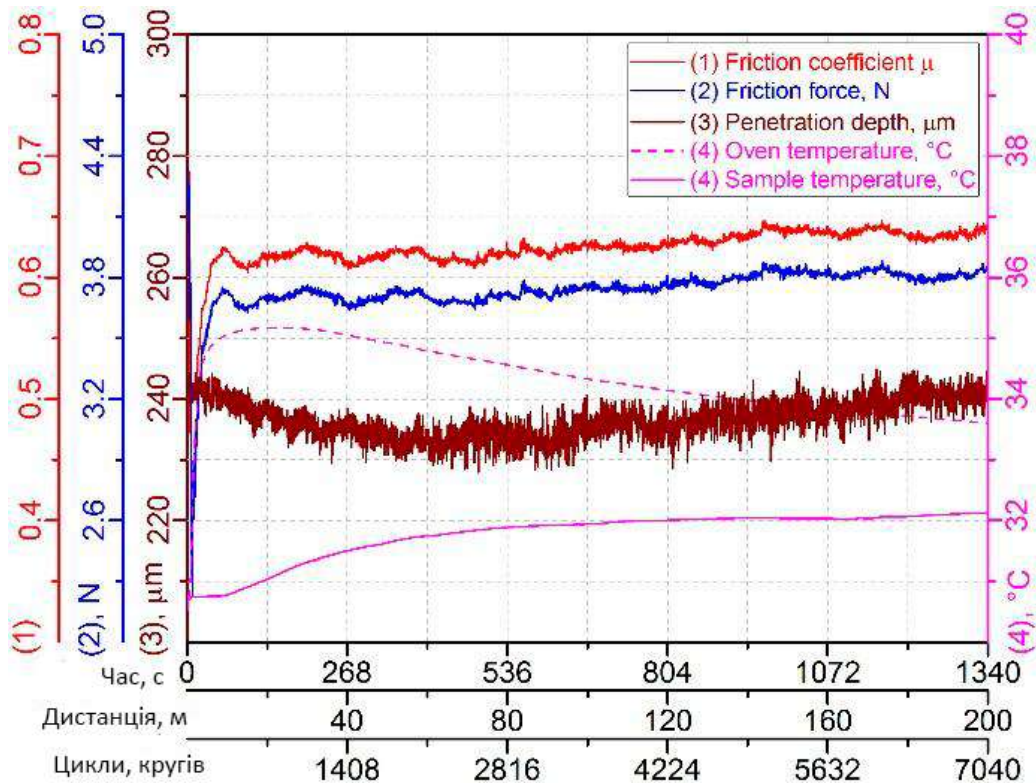
Для покриттів, що осаджувались при нижчому тиску азоту  $pN = 0,09$  Па, був розглянутий механізм абразивного зносу. Процес саморуйнування є досить однорідним, що характеризується відсутністю значних розривів і тріщин на всіх стадіях зносу. Збільшення адгезії можливе через мікротріщини, які з'являються в основному поблизу поверхні, і, в свою чергу, міжшарові інтерфейси можуть істотно змінювати напрям початкового розповсюдження тріщини, коли він проникає глибоко в покриття. Отже, багатошарові та багатокомпонентні структури покращують механічні властивості поверхні, оскільки інтерфейси блокують поширення дислокацій, деформації локалізуються у приповерхневій зоні.



**Рис. 4.11** - зображення кратера від кулі в багатошаровому покритті  $CrN/MoN$  (a), доріжка тертя (b), та її профілограма (серія 3, № 5) (c)

Результати трибологічних випробувань покриттів, що осаджуються при високому тиску  $pN = 0,4$  Па та напрузі зміщення  $U_b = -20$  В, представлені на

рис.13. Можна оцінити швидкість зносу відносно об'єму стертого матеріалу. Більш високий рівень зношування вказує на те, що покриття більш ефективно протидіє руйнуванню, викликаному пластичною деформацією або мікротріщинами під час проникнення. Швидкість зносу зростає з зменшенням товщини бішару [7,13,14].



**Рис. 4.12** - Параметри трибологічного випробування для покриття CrN/MoN (серія 1) зі сферичним контр-тілом  $Al_2O_3$ .

В результаті спостерігається поступове збільшення коефіцієнта тертя (0,62-0,65) відповідно до зростання прикладеного навантаження (3,65-3,82 Н). Максимальне збільшення коефіцієнта досягне наприкінці шляху (200 м) з проникненням контр-тіла в покриття. Зі збільшенням глибини спостерігається перенесення матеріалу з покриття в контр-тіло, тому реєструється адгезійний механізм зносу.

## **Розділ 5 Правила техніки безпеки при роботі за комп'ютером**

*Під час роботи на комп'ютерах можуть діяти такі небезпечні та шкідливі фактори, як:*

- фізичні;
- психофізіологічні.

*Електробезпека при роботі.*

Заходи щодо усунення небезпеки ураження електричним струмом зводяться до правильного розміщення устаткування та електричних кабелів. Інші заходи щодо забезпечення електробезпеки, збігаються з загальними заходами пожежо- та електробезпеки.

В якості профілактичних заходів для забезпечення пожежної безпеки слід використовувати скриту електромережу, надійні розетки з пожежобезпечних матеріалів, силові мережі живлення устаткування виконувати кабелями, розрахованими на підключення в 3-5 разів більшого навантаження, включати й виключати живлення обладнання за допомогою штатних вимикачів. Треба регулярно робити очистку внутрішніх частин комп'ютерів, іншого устаткування від пилу, розташовувати комп'ютери на окремих неспалюваних столах. Для запобігання іскріння необхідно рідше встромляти і виймати штепсельні вилки з розеток.

*Освітлення.*

*Система освітлення повинна відповідати таким вимогам:*

- освітленість на робочому місці повинна відповідати характеру зорової роботи, який визначається трьома параметрами: об'єктом розрізнення - найменшим розміром об'єкта, що розглядається на моніторі ПК; фоном, який характеризується коефіцієнтом відбиття; контрастом об'єкта і фону;
- необхідно забезпечити достатньо рівномірне розподілення яскравості на робочій поверхні монітора, а також в межах навколишнього простору;
- на робочій поверхні повинні бути відсутні різкі тіні;
- в полі зору не повинно бути відблисків (підвищеної яскравості поверхонь, які світяться та викликають осліплення);

- величина освітленості повинна бути постійною під час роботи;
- слід обирати оптимальну спрямованість світлового потоку і необхідний склад світла.

#### *Вимоги до монітору.*

Основним обладнанням робочого місця користувача комп'ютера є монітор, системний блок та клавіатура.

Робочі місця мають бути розташовані на відстані не менше 1,5 м від стіни з вікнами, від інших стін на відстані 1 м, між собою на відстані не менше 1,5 м. Відносно вікон робоче місце доцільно розташовувати таким чином, щоб природне світло падало на нього збоку, переважно зліва.

Робочі місця слід розташовувати так, щоб уникнути попадання в очі прямого світла. Джерела освітлення рекомендується розташовувати з обох боків екрану паралельно напрямку погляду. Для уникнення світлових відблисків екрану, клавіатури в напрямку очей користувача, від світильників загального освітлення або сонячних променів, необхідно використовувати антиполюсківі сітки, спеціальні фільтри для екранів, захисні козирки, на вікнах - жалюзі.

Екран дисплея повинен бути розташованим перпендикулярно до напрямку погляду. Якщо він розташований під кутом, то стає причиною сутулості. Відстань від дисплея до очей повинна трохи перевищувати звичну відстань між книгою та очима. Перед екраном монітора, особливо старих типів, повинен бути спеціальний захисний екран. При його відсутності треба сидіти на відстані витягнутої руки від монітора.

Фільтри з металевої або нейлонової сітки використовувати не рекомендується, тому що сітка спотворює зображення через інтерференцію світла. Найкращу якість зображення забезпечують скляні поляризаційні фільтри. Вони усувають практично всі відблиски, роблять зображення чітким і контрастним.

Ще одним моментом, який стосується зору, є необхідність створення неоднорідного поля зору. Для цього можна розвісити на поверхнях (стінах)

плакати та картини, виконані у спокійних тонах. Наприклад, пейзажі. При роботі з текстовою інформацією (в режимі введення даних та редагування тексту, читання з екрану) найбільш фізіологічним правильним є зображення чорних знаків на світлому (чорному) фоні.

Монітор повинен бути розташований на робочому місці так, щоб поверхня екрана знаходилася в центрі поля зору на відстані 400-700 мм від очей користувача. Рекомендується розміщувати елементи робочого місця так, щоб витримувалася однакова відстань очей від екрана, клавіатури, тексту.

#### *Робоча поза.*

Зручна робоча поза при роботі з комп'ютером забезпечується регулюванням висоти робочого столу, крісла та підставки для ніг. Раціональною робочою позою може вважатися таке положення, при якому ступні працівника розташовані горизонтально на підлозі або підставці для ніг, стегна зорієнтовані у горизонтальній площині, верхні частини рук - вертикальні. Кут ліктьового суглоба коливається в межах 70-90°, зап'ястя зігнуті під кутом не більше ніж 20°, нахил голови 15-20°.

Важливою є форма спинки крісла, яка повинна повторювати форму спини. Висота крісла повинна бути такою, щоб користувач не почував тиску на куприк або стегна. Крісло бажано обладнати бильцями. Його потрібно встановити так, щоб не треба було тягтися до клавіатури. Періодично користувачу необхідно рухатися, вчасно змінювати положення тіла і робити перерви у роботі.

При напруженій роботі за комп'ютером щогодини необхідно робити перерву на 15 хвилин через кожну годину і треба займатися іншою справою. Декілька разів на годину бажано виконувати серію легких вправ для розслаблення.

Для нейтралізації зарядів статичної електрики в приміщенні, де виконується робота на комп'ютерах, в тому числі на лазерних та світлодіодних принтерах, рекомендується збільшувати вологість повітря за допомогою



кімнатних зволожувачів. Не рекомендується носити одяг з синтетичних матеріалів.

*Комп'ютерні хвороби.*

Наслідками регулярної роботи з комп'ютером без застосування захисних засобів можуть бути: захворювання органів зору (60% користувачів); хвороби серцево-судинної системи (20%); захворювання шлунково-кишкового тракту (10%); шкірні захворювання (5%); різноманітні пухлини.

*Вимоги безпеки перед початком роботи:*

- увімкнути систему кондиціонування в приміщенні;
- перевірити надійність встановлення апаратури на робочому столі.

Повернути монітор так, щоб було зручно дивитися на екран - під прямим кутом (а не збоку) і трохи зверху вниз, при цьому екран має бути трохи нахиленим, нижній його край ближче до оператора;

- перевірити загальний стан апаратури, перевірити справність електропроводки, з'єднувальних шнурів, штепсельних вилок, розеток, заземлення захисного екрана;

- відрегулювати освітленість робочого місця;

- відрегулювати та зафіксувати висоту крісла, зручний для користувача нахил його спинки;

- приєднати до системного блоку необхідну апаратуру. Усі кабелі, що з'єднують системний блок з іншими пристроями, слід вставляти та виймати при вимкненому комп'ютері;

- ввімкнути апаратуру комп'ютера вимикачами на корпусах в послідовності: монітор, системний блок, принтер (якщо передбачається друкування);

- відрегулювати яскравість свічення монітора, мінімальний розмір світної точки, фокусування, контрастність. Не слід робити зображення надто яскравим, щоб не втомлювати очей.

*Вимоги безпеки під час виконання роботи:*

- необхідно стійко розташовувати клавіатуру на робочому столі, не опускати її хитання. Під час роботи на клавіатурі сидіти прямо, не напружуватися;

- для забезпечення несприятливого впливу на користувача пристроїв типу "миша" належить забезпечувати вільну велику поверхню столу для переміщення "миші" і зручного упору ліктьового суглоба;

- не дозволяються сторонні розмови, подразнюючі шуми;

- періодично при вимкненому комп'ютері прибирати ледь змоченою мильним розчином бавовняною ганчіркою порох з поверхонь апаратури.

Екран ВДТ та захисний екран протирають ганчіркою, змоченою у спирті. Не дозволяється використовувати рідинні або аерозольні засоби чищення поверхонь комп'ютера.

*Забороняється:*

- класти будь-яку предмети на апаратуру комп'ютера;

- закривати будь-чим вентиляційні отвори апаратури, що може призвести до її перегрівання і виходу з ладу.

Для зняття статичної електрики рекомендується час від часу доторкатися до металевих поверхонь.

## ВИСНОВКИ

В роботі досліджено багат шарові наноструктурні покриття MoN/CrN, нанесені вакуумно-дуговим випаруванням катодів в атмосфері азоту. Елементний аналіз показав хорошу якість покриттів, а також чітке розділення шарів CrN і MoN. Аналізи РЕМ, ВІМС та ПЕМ підтверджують чітко визначені багат шарові структури та показують композиційну структуру плівок.

Всі осаджені покриття демонструють стовпчастий ріст з високим ступенем структурування. Збільшення величини напруги зміщення до -300 В призводить до змін у переважній кристалографічній орієнтації плівок з (311) на більш стабільну (111) орієнтацію. Зі зменшенням тиску азоту в камері, утворюється фаза  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N, що призводить до деякого погіршення трибологічних властивостей багат шарової системи. Зменшення товщини окремих шарів покриттів призводить до зменшення розмірів кристалітів до 12 нм, що добре видно з розширення дифракційних піків на рентгенодифракційних спектрах. Додаткові аналізи підтвердили наявність двох основних фаз  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N і CrN з кубічною кристалічною решіткою (типу NaCl). Практично еквівалентні міжплощинні відстані в контактних шарах нітридів хрому та молібдену вказують на взаємозв'язаний ріст цих двох структур, що відповідає рівноатомному співвідношенню Cr/Mo. Профілі розподілу елементів по глибині, отримані за допомогою спектроскопії резерфордівського зворотного розсіювання підтверджують однорідність шарів та хорошу якість покриттів.

Трибологічні випробування покриттів показали значний вплив тиску в робочій камері на зносостійкість: покриття, нанесені при високому тиску азоту, демонструють кращу довговічність і, отже, більш тривалий термін служби. Найвищі значення твердості до 42,3 ГПа були зареєстровані в покриттях, осаджених при найменшому потенціалі зміщення  $U_b = -20$  В в діапазоні товщини окремих шарів 60-20 нм.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- [1] J. An, Q.Y. Zhang, Structure, hardness and tribological properties of nanolayered TiN/TaN multilayer coatings, *Mater. Charact.* 58 (2007) 439–446.
- [2] T. An, M. Wen, L.L. Wang, C.Q. Hu, H.W. Tian, W.T. Zheng, Structures, mechanical properties and thermal stability of TiN/SiN<sub>x</sub> multilayer coatings deposited by magnetron sputtering, *J. Alloys Compd.* 486 (2009) 515–520.
- [3] V.M. Beresnev, O. V. Bondar, B.O. Postolnyi, M.O. Lisovenko, G. Abadias, P. Chartier, D.A. Kolesnikov, V.N. Borisyuk, B.A. Mukushev, B.R. Zhollybekov, A.A. Andreev, Comparison of tribological characteristics of nanostructured TiN, MoN, and TiN/MoN Arc-PVD coatings, *J. Frict. Wear.* 35 (2014) 374–382.
- [4] O. V. Bondar, B.A. Postol'nyi, V.M. Beresnev, G. Abadias, P. Chartier, O. V. Sobol, D.A. Kolesnikov, F.F. Komarov, M.O. Lisovenko, A.A. Andreev, Composition, structure and tribotechnical properties of TiN, MoN single-layer and TiN/MoN multilayer coatings, *J. Superhard Mater.* 37 (2015) 27–38.
- [5] J.C. Caicedo, C. Amaya, L. Yate, O. Nos, M.E. Gomez, P. Prieto, Hard coating performance enhancement by using [Ti/TiN]<sub>n</sub>, [Zr/ZrN]<sub>n</sub> and [TiN/ZrN]<sub>n</sub> multilayer system, *Mater. Sci. Eng. B.* 171 (2010) 56–61.
- [6] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, L. Hultman, The Mn<sub>1</sub>AX<sub>n</sub> phases: Materials science and thin-film processing, *Thin Solid Films.* 518 (2010) 1851–1878.
- [7] F.F. Klimashin, N. Koutná, H. Euchner, D. Holec, P.H. Mayrhofer, The impact of nitrogen content and vacancies on structure and mechanical properties of Mo–N thin films, *J. Appl. Phys.* 120 (2016) 185301.
- [8] G. Fox-Rabinovich, A. Kovalev, M.H. Aguirre, K. Yamamoto, S. Veldhuis, I. Gershman, A. Rashkovskiy, J.L. Endrino, B. Beake, G. Dosbaeva, D. Wainstein, J. Yuan, J.W. Bunting, Evolution of self-organization in nano-structured PVD coatings under extreme tribological conditions, *Appl. Surf. Sci.* 297 (2014) 22–32.
- [9] A. Gilewicz, B. Warcholinski, Tribological properties of CrCN/CrN multilayer coatings, *Tribol. Int.* 80 (2014) 34–40.

- [10] U. Helmersson, S. Todorova, S.A. Barnett, J. - E. Sundgren, L.C. Markert, J.E. Greene, Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 481–484.
- [11] V.I. Ivashchenko, S. Veprek, P.E.A. Turchi, V.I. Shevchenko, First-principles study of TiN/SiC/TiN interfaces in superhard nanocomposites, *Phys. Rev. B.* 86 (2012) 14110.
- [12] A.D. Pogrebnjak, A. V Pshyk, V.M. Beresnev, B.R. Zhollybekov, Protection of specimens against friction and wear using titanium-based multicomponent nanocomposite coatings: A review, *J. Frict. Wear.* 35 (2014) 55–66.
- [13] L.G. Parratt, Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays, *Phys. Rev.* 95 (1954) 359–369.
- [14] A. Medvedeva, J. Bergström, S. Gunnarsson, J. Andersson, High-temperature properties and microstructural stability of hot-work tool steels, *Mater. Sci. Eng. A.* 523 (2009) 39–46.
- [15] A.D. Pogrebnjak, D. Eyidi, G. Abadias, O.V. Bondar, V.M. Beresnev, O.V. Sobol, Structure and properties of arc evaporated nanoscale TiN/MoN multilayered systems, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 48 (2015) 222–228.
- [16] R.A. Koshy, M.E. Graham, L.D. Marks, Synthesis and characterization of CrN/Mo<sub>2</sub>N multilayers and phases of Molybdenum nitride, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2007) 1123–1128.
- [17] A.K. Kuleshov, V. V. Uglov, V. V. Chayevski, V.M. Anishchik, Properties of coatings based on Cr, Ti, and Mo nitrides with embedded metals deposited on cutting tools, *J. Frict. Wear.* 32 (2011) 192–198.
- [18] M. Nordin, M. Larsson, S. Hogmark, Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN coatings on cemented carbide, *Surf. Coatings Technol.* 106 (1998) 234–241.
- [19] R.A. Koshy, M.E. Graham, L.D. Marks, Temperature activated self-lubrication in CrN/Mo<sub>2</sub>N nanolayer coatings, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 1359–1365.

- [20] B. Han, Z. Wang, N. Devi, K.K. Kondamareddy, Z. Wang, N. Li, W. Zuo, D. Fu, C. Liu, RBS Depth Profiling Analysis of (Ti, Al)N/MoN and CrN/MoN Multilayers, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017) 161.
- [21] G. Abadias, S. Dub, R. Shmegeera, Nanoindentation hardness and structure of ion beam sputtered TiN, W and TiN/W multilayer hard coatings, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 6538–6543.
- [22] M. Stueber, H. Holleck, H. Leiste, K. Seemann, S. Ulrich, C. Ziebert, Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films, *J. Alloys Compd.* 483 (2009) 321–333.
- [23] B. Navinšek, P. Panjan, I. Milošev, Industrial applications of CrN (PVD) coatings, deposited at high and low temperatures, *Surf. Coatings Technol.* 97 (1997) 182–191.
- [24] A.D. Pogrebnjak, O.M. Ivasishin, V.M. Beresnev, Arc-Evaporated Nanoscale Multilayer Nitride-Based Coatings for Protection Against Wear, Corrosion, and Oxidation, *Usp. Fiz. Met.* 17 (2016) 1–28.
- [25] A. Gilewicz, B. Warcholinski, Deposition and characterisation of Mo<sub>2</sub>N/CrN multilayer coatings prepared by cathodic arc evaporation, *Surf. Coatings Technol.* 279 (2015) 126–133.
- [26] I. Jauberteau, A. Bessaudou, R. Mayet, J. Cornette, J. Jauberteau, P. Carles, T. Merle-Méjean, Molybdenum Nitride Films: Crystal Structures, Synthesis, Mechanical, Electrical and Some Other Properties, *Coatings.* 5 (2015) 656–687.
- [27] Z.H. Xie, M. Hoffman, P. Munroe, R. Singh, A. Bendavid, P.J. Martin, Microstructural response of TiN monolithic and multilayer coatings during microscratch testing, *J. Mater. Res.* 22 (2007) 2312–2318.
- [28] M.I. Yousaf, V.O. Pelenovich, B. Yang, C.S. Liu, D.J. Fu, Effect of bilayer period on structural and mechanical properties of nanocomposite TiAlN/MoN multilayer films synthesized by cathodic arc ion-plating, *Surf. Coatings Technol.* 282 (2015) 94–102.
- [29] M.K. Samani, X.Z. Ding, N. Khosravian, B. Amin-Ahmadi, Y. Yi, G. Chen, E.C. Neyts, A. Bogaerts, B.K. Tay, Thermal conductivity of titanium nitride/titanium

aluminum nitride multilayer coatings deposited by lateral rotating cathode arc, *Thin Solid Films*. 578 (2015) 133–138.

[30] L.A. Rocha, E. Ariza, J. Ferreira, F. Vaz, E. Ribeiro, L. Rebouta, E. Alves, A.R. Ramos, P. Goudeau, J.P. Rivière, Structural and corrosion behaviour of stoichiometric and substoichiometric TiN thin films, *Surf. Coatings Technol.* 180–181 (2004) 158–163.

[31] P.C. Yashar, W.D. Sproul, Nanometer scale multilayered hard coatings, *Vacuum*. 55 (1999) 179–190.

[32] H. Hazar, Characterization of MoN coatings for pistons in a diesel engine, *Mater. Des.* 31 (2010) 624–627.

[33] S.H. Yao, Y.L. Su, The tribological potential of CrN and Cr(C,N) deposited by multi-arc PVD process, *Wear*. 212 (1997) 85–94.

[34] L. Shen, N. Wang, Effect of Nitrogen Pressure on the Structure of Cr-N, Ta-N, Mo-N, and W-N Nanocrystals Synthesized by Arc Discharge, *J. Nanomater.* 2011 (2011) 1–5.

[35] X.M. Xu, J. Wang, J. An, Y. Zhao, Q.Y. Zhang, Effect of modulation structure on the growth behavior and mechanical properties of TiN/ZrN multilayers, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 5582–5586.

[36] L. Rogström, L.J.S. Johnson, M.P. Johansson, M. Ahlgren, L. Hultman, M. Odén, Thermal stability and mechanical properties of arc evaporated ZrN/ZrAlN multilayers, *Thin Solid Films*. 519 (2010) 694–699.

[37] R. R Development Core Team, *Computational Many-Particle Physics*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008.

[38] B. Han, V.O. Pelenovich, M.I. Yousaf, S.J. Yan, W. Wang, S.Y. Zhou, B. Yang, Z.W. Ai, C.S. Liu, D.J. Fu, Properties of CrN/Mo<sub>2</sub>N nano-multilayer films synthesized by multi-cathodic arc ion plating system, *Thin Solid Films*. 619 (2016) 160–165.

[39] Q. Wang, F. Zhou, J. Yan, Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests, *Surf. Coatings Technol.* 285 (2016) 203–213.

## ДОДАТОК А

Перевірка на антиплагіат була виконана за допомогою ресурсу advego plagiatus та становить 99%-добрий рівень унікальності тексту. Скріншот перевірки доданий.

