

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

Максакова Ольга Василівна

УДК 539.25;539.26;620.18

**ДИСЕРТАЦІЯ**

Структура та фізико-механічні властивості композитних покриттів на основі  
ZrN/CrN

01.04.07 – Фізика твердого тіла

Фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук  
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і  
текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



О.В. Максакова

Науковий керівник: Погребняк Олександр Дмитрович, д.ф.-м.н., професор

## АНОТАЦІЯ

**Максакова О. В.** Структура та фізико-механічні властивості композитних покриттів на основі ZrN/CrN. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми, 2021.

Дисертаційна робота присвячена встановленню взаємозв'язку структури, хімічного складу та напруженого стану з термодинамічними і механічними властивостями композитних покриттів на основі ZrN/CrN.

Для досягнення поставленої мети та задач дослідження були застосовані наступні методи дослідження: растрова електронна мікроскопія, рентгенівський мікроаналіз з використанням спектрометра з дисперсією за енергією, спектроскопія характеристичних втрат енергії електронів, спектроскопія резерфордівського зворотного розсіювання, рентгеноструктурний аналіз, просвічуюча електронна мікроскопія із застосуванням мікродифракції електронів, сканувальна просвічуюча електронна мікроскопія, диференційна сканувальна калориметрія, мікро- та наноіндентування.

За результатами електронно-мікроскопічних досліджень встановлено, що морфологія поверхні експериментальних композитів сформована щільними локальними областями, які за формою схожі на сферичні кластери різного розміру, а їх утворення пов'язане з нерівномірним розпиленням окремих ділянок поверхні покриттів в процесі їх осадження. Показано, що при застосуванні потенціалу зміщення на підкладці високоенергетичні іони забезпечують очистку й активацію поверхні підкладки, у результаті чого відбувається перемішування атомів підкладки з покриттям та покращення адгезії в зоні «підкладка-покриття».

Виявлено, що кількість та розмір крапельної фази в багатошарових покриттях ZrN/CrN у першу чергу залежить від величини потенціалу зміщення. Зокрема, збільшення  $U_{зм}$  призводить до суттєвого зменшення вмісту крапельних включень на поверхні і в об'ємі зразків та покращує їх структурну досконалість. Підвищення тиску

робочого газу під час осадження сприяє утворенню на поверхні катодів нітридних з'єднань із вищими температурами плавлення, що також веде до зменшення вмісту крапельної фракції.

На електронно-мікроскопічних зображеннях поперечного перерізу багат шарових покриттів ZrN/CrN спостерігається їх чітка шарувата архітектура, у якій темний відтінок шарів CrN виразно контрастує зі світлими шарами ZrN. Виявлено, що геометрія шарів безпосередньо залежить від шорсткості підкладки. З'ясовано, що при малих товщинах бішару ( $53 \div 90$ ) нм покриття мають чіткі межі розподілу між шарами, а збільшення товщини бішару ( $182 \div 732$ ) нм призводить до розмиття міжшарових меж внаслідок хімічної взаємодії.

Величина тиску робочого газу у камері осадження є вирішальним фактором, що впливає на атомну концентрацію азоту в покриттях, зокрема, максимальна концентрація азоту ( $50,5 \div 54,3$  ат. %) виявлена у зразках, отриманих в діапазоні тиску ( $0,16 \div 0,43$ ) Па, а мінімальна (34 ат. %) – при  $P_N = 0,029$  Па. Зі збільшенням концентрації цирконію в покриттях відбувається підвищення відносного вмісту азотної складової, що пов'язано з теплотою утворення з'єднань Zr-N та Cr-N.

Аналіз результатів рентгеноструктурних досліджень показав, що фазовий склад багат шарових покриттів ZrN/CrN, відповідає системі ГЦК-ZrN/ГЦП-Cr<sub>2</sub>N + ГЦК-CrN. При низьких значеннях тиску робочого газу ( $0,029 \div 0,16$ ) Па дифракційні спектри вказують на утворення переважних орієнтацій кристалітів з віссю (200). Зі збільшенням тиску робочого газу ( $0,2 \div 0,43$ ) Па відбувається формування орієнтації кристалітів з віссю (111). Встановлено залежність середнього розміру кристалітів багат шарових покриттів ZrN/CrN від періоду модуляції. Так, при збільшенні товщини бішару від 53 до 732 нм середній розмір кристалітів зростає приблизно вдвічі.

Для багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) встановлено формування двофазового стану CrN і ZrN структурного типу NaCl з переважною орієнтацією з віссю (200). Поява осі текстури [100] пов'язується з термодинамічним мінімумом поверхневої енергії для цієї площини в кристалічних ґратках нітридів перехідних металів. Розраховані параметри ґраток 0,419 нм та 0,461 нм відповідають CrN

( $a_0 = 0,414$  нм, ICSD: 04-015-3258) і ZrN ( $a_0 = 0,460$  нм, ICSD: 03-065-0961). Середній розмір кристалітів композиту складає ( $9 \div 13$ ) нм.

Уперше за даними рентгенограм розраховано текстурний коефіцієнт  $T_C$  для багатошарових покриттів ZrN/CrN, величина якого змінюється в межах ( $1,320 \div 2,975$ ) та залежить від періоду модуляції. Високі значення коефіцієнта текстури вказують на високий рівень текстурування досліджених зразків та формування у них досконалої субструктури.

Рентгенографічне дослідження напруженого стану композитів на основі ZrN/CrN показало розвиток деформацій, характер та величина яких залежить енергії іонів, вмісту азоту та товщини бішару. Для покриттів ZrN/CrN, осаджених при низькому потенціалі зміщення  $-70$  В, у шарах відбувається формування напружень розтягнення до  $2,3$  ГПа із максимальною величиною мікродеформацій  $0,8$  %. З ростом потенціалу зміщення до  $-150$  В покриття зазнають структурних змін, зокрема, відбувається формування напружень стиснення до  $3,4$  ГПа. Мікродеформаційний діапазон цих зразків складає  $-(0,44 \div 1,12)$  %. Для багатошарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) виявлено утворення стискаючих мікродеформацій величиною  $\sim 0,8$  %.

Мікроструктурні дослідження показали, що багатошарові покриття ZrN/CrN характеризуються дрібнодисперсною структурою з зернами овальної форми, розмір яких складає ( $6 \div 18$ ) нм у поперечному та ( $10 \div 20$ ) нм у повздовжньому напрямках. Границі зерен розмиті, але екстинційні контури відсутні, що свідчить про утворення достатньо низького рівня внутрішніх напружень. Аналіз електроннограм підтверджує наявність в покриттях ГЦК-фаз ZrN та CrN та ГЦП-фази Cr<sub>2</sub>N.

Структура багатошарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) є нанокристалічною із зернами овальної форми розмір яких змінюється в межах ( $8 \div 20$ ) нм у одному із взаємо перпендикулярних напрямків. Очевидним є утворення зони перемішування атомів підкладки з покриттям із розміром в межах ( $50 \div 70$ ) нм. Електроннографічні дослідження покриття підтверджують формування переважаючих ГЦК-фаз ZrN та CrN. Розрахований параметр ґратки  $a = 0,461$  нм чисельно є найближчим до табличного значення ГЦК-ZrN  $a_0 = 0,460$  нм.

Особливістю кристалічної структури багатошарового композиту (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) утворення великої кількості дислокацій на межі розподілу шарів, особливо в шарах ZrN, що дає змогу стверджувати про складніші структурні трансформації кристалічної ґратки ZrN. На електронно-мікроскопічних зображеннях покриття можна спостерігати муаровий ефект, інтервал якого змінюється в межах  $(1,44 \div 1,68)$  нм. Встановлено, що основними дефектами кристалічної структури покриття є повні та часткові дислокації і дефекти пакування.

За результатами аналізу профілю інтенсивності розсіяних електронів багатошарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) встановлено, що товщина багатошарового прошарку (CrN/ZrN) складає 1100 нм, а кількість періодичних шарів рівна 40. Товщина багатошарового прошарку (Cr/Zr) становить 100 нм та має 7 шарів у періоді.

Уперше проведене дослідження впливу процесу високотемпературного відпалу на структурний стан покриттів ZrN/CrN показало, що в композитах можливі два види теплових реакцій: екзо- та ендотермічна. З аналізу розшифровки термограм витікає, що структурні зміни у покриттях відбуваються в температурних діапазонах  $(830 \div 950)$  К та  $(1390 \div 1480)$  К. У процесі відпалювання спочатку відбувається впорядкування структури покриттів. З підвищенням температури у зразках, осаджених за високих значень потенціалу зміщення ( $-150$  В), відбувається екзотермічна реакція, що свідчить про довпорядкування структури. Однак у композитах, отриманих за низького негативного потенціалу зміщення ( $-70$  В), відбувається ендотермічна реакція, що вказує на знеміцнення структури.

Уперше досліджена кінетика структурних змін для багатошарових покриттів ZrN/CrN. Розрахована енергія активації структурних змін у покриттях в інтервалі температур  $(1350 \div 1550)$  К варіюється в межах  $E_a = (1,92 \div 2,1)$  еВ. Зроблено висновок про те, що найбільш стійкими до високотемпературного відпалу та придатними до багаторазового термічного навантаження є покриття стехіометричного складу, осаджені при  $P_N = (0,16 \div 0,2)$  Па та  $U_{ЗМ} = -150$  В. Нестійким до високотемпературного відпалу є покриття, осаджене при максимальному значенні тиску робочого газу ( $P_N = 0,43$  Па) та низькому потенціалі

зміщення на підкладці ( $U_{3M} = -70$  В). Зафіксована температура знеміцнення такого покриття становить  $1470 \pm 10$  К.

У механічних властивостях багат шарових систем важливу роль одночасно відіграють технологічні параметри отримання покриттів та процеси їх структуроутворення. Результати досліджень свідчать, що найбільше значення мікро- та нанотвердості і модуля пружності ( $H_V = 24,6$  ГПа,  $H = 26,8$  ГПа та  $E = 315$  ГПа) досягнуто при найвищому значенні  $U_{3M}$  ( $-150$  В) і високому тиску робочого газу  $P_N$  ( $0,2$  Па), що забезпечує надстехіометричний склад покриття за азотом ( $54,3$  ат. % N). Для зразків, осаджених за низького потенціалу зміщення на підкладці ( $U_{3M} = -70$  В), високі значення твердості та модуля пружності ( $H_V = 24,3$  ГПа,  $H = 25,5$  ГПа та  $E = 296$  ГПа) досягаються для покриття стехіометричного складу ( $51$  ат. % N). Індекс в'язкопластичності та пружне відновлення покриттів з високою твердістю змінюється в межах  $H/E = (0,081 \div 0,085)$  та  $W_e = (0,30 \div 0,31)$  відповідно, що характеризує їх як зносостійкі.

Мікро- та нанотвердість багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) становлять відповідно  $29$  та  $34$  ГПа. Ріст твердості цього композиту у порівнянні з багат шаровими ZrN/CrN обумовлений взаємодією різних механізмів деформації: пластичної (у шарах Cr/Zr) та пружної (у шарах CrN/ZrN).

**Ключові слова:** композити, багат шарові покриття, морфологія, елементний склад, фазовий стан, субструктура, кристалічна структура, лінійні дефекти, високотемпературний відпал, твердість.

### Список публікацій за темою дисертації

#### 1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Study of advanced nanoscale ZrN/CrN multilayer coatings / **O. Maksakova**, A. Pogrebnyak, V. Beresnev, V. Stolbovoy, S. Simoës, D. Yerbolatuly // East European Journal of Physics. – 2019. – № 2. – P. 27 – 32.
2. Multilayered ZrN/CrN coatings with enhanced thermal and mechanical properties / **O.V. Maksakova**, S. Simoës, A.D. Pogrebnyak, O.V. Bondar, Ya.O. Kravchenko,

T.N. Koltunowicz, Zh.K. Shaimardanov // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V.776. – P. 679 – 690.

3. Triple sandwich design of multilayered (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) hard coating with nanoscale architecture: microstructure and composition / **O.V. Maksakova**, A.D. Pogrebnyak, G. Yerbolatova, V.M. Beresnev, A.I. Kupchishin, L.S. Baymoldanova // Materials Research Express. – 2019. – V.6, № 10. – P. 106438 – 106450.
4. **Maksakova O.V.** Features of investigations of multilayer nitride coatings based on Cr and Zr / O.V. Maksakova, O.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev // Uspehi Fiziki Metallov. – 2018. – V.19, № 1. – P. 25 – 48.
5. The influence of deposition conditions and bilayer thickness on physical-mechanical properties of CA-PVD multilayer ZrN/CrN coatings / **O.V. Maksakova**, S. Simoães, A.D. Pogrebnyak, O.V. Bondar, Y.O. Kravchenko, V.M. Beresnev, N. Erdybaeva // Materials Characterization. – 2018. – V.140. – P. 189 – 196.
6. High-temperature in-situ DSC studies of multilayer ZrN/CrN coatings obtained by CA-PVD / **O.V. Maksakova**, A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev, S. Plotnikov, S. Simoães // High Temperature Material Processes An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2019. – V.23, № 3. – P. 221 – 237.

## 2. Наукові праці апробаційного характеру

7. Experimental and theoretical studies of physical and mechanical properties (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) nanocomposites / A.D. Pogrebnyak, **O.V. Maksakova**, V.I. Ivashchenko, R.F. Webster // Proceedings of the International Conference of Advanced Coatings and Materials for Cutting Tools ICACMCT-2019. – Taizhou, Zhejiang, 21–23 November. – Taizhou, Zhejiang, China, 2019. – P. 14.
8. **Maksakova O.V.** Morphology, structure and thermal properties of multilayer ZrN/CrN coatings / O.V. Maksakova, A.D. Pogrebnyak, S. Simoes // Proceedings of the 38th International Conference “Electronics and Nanotechnology” ELNANO-2018. Kyiv, 24–26 April 2018. – Kyiv, 2018. – P. 106 – 109.
9. **Максакова О.В.** Физико-механические свойства многослойных ZrN/CrN покрытий в зависимости от технологических параметров процесса их

формирования / О.В. Максакова, О.В. Бондар, А.Д. Погребняк // 6-я Международная Самсоновская конференция “Материаловедение тугоплавких соединения”. – Киев, 22–24 мая 2018. – Киев, 2018. – С. 157.

10. Microstructure and physical-mechanical properties of nanosized ZrN/CrN coatings under different deposition conditions / **O.V. Maksakova**, A.D. Pogrebnyak, O.V. Bondar, A. Swic // Proceedings of the 12th International Conference “Ion implantation and other applications of ions and electrons” ION-2018. – Kazimierz Dolny, 18–21 June. – Kazimierz Dolny, Poland, 2018. – P. 121.
11. Characterization of multilayered ZrN/CrN coatings deposited by vacuum arc technology / **O.V. Maksakova**, A.D. Pogrebnyak, Ya.O. Kravchenko, S. Simoes // Proceedings of the 7th international conference on Nanomaterials: Applications & Properties, NAP-2017. – Zatoka, 10–15 September 2017. – Zatoka, 2017. – P. 01PCSI09-1 – 01PCSI09-4.
12. Microstructural characterization of ZrN/CrN nanoscale multilayer / **O.V. Maksakova**, S. Simoes, A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev // Proceedings of the 8th International Symposium on Materials. – Aveiro, 9–12 April 2017. – Aveiro, Portugal, 2017. – P. 387.
13. Characterization of vacuum-arc deposited multilayer ZrN/CrN coatings / **O.V. Maksakova**, S. Simoes, A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev // Proceedings of the 2nd Doctoral Congress in Engineering “Symposium on Materials Science and Engineering”. – Porto, 8–9 June 2017. – Porto, Portugal, 2017. – P. 10 – 11.
14. Microstructure and performance analysis of ZrN/CrN coatings produced by vacuum arc deposition / **O.V. Maksakova**, S. Simoes, A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev // Proceedings of the 10th International Conference “New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation” NEET 2017. – Zakopane, 27–30 June 2017. – Zakopane, Poland, 2017. – P. 93.



## SUMMARY

**Maksakova O. V.** Structure and physical-mechanical properties of composite coatings based on ZrN/CrN. Manuscript.

PhD thesis submitted for the degree of candidate of physical and mathematical (doctor of philosophy), specialty 01.04.07 – Solid state physics. – Sumy State University, Sumy, 2021.

The thesis is devoted to the establishment of the relation between structure, chemical composition and stress state with thermodynamic and mechanical properties of composite coatings based on ZrN/CrN.

To achieve the goal and objectives of the research, the following investigation methods were used: scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, electron energy loss spectroscopy, Rutherford backscattering spectroscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscopy with selected area electron diffraction, scanning transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry, and micro- and nanoindentation.

According to the results of electron microscopic studies, the surface morphology of experimental composites is formed by dense local areas, which are similar in shape to spherical clusters of different sizes, and their formation is associated with uneven spraying of individual surface areas of coatings during their deposition. It is shown that when the bias potential is applied to the substrate, high-energy ions provide cleaning and activation of the substrate surface, resulting in mixing of the coated substrate atoms and improved adhesion in the “substrate-coating” zone.

It was found that the amount and size of the droplet phase in multilayer ZrN/CrN coatings primarily depends on the value of the bias potential. In particular, the increase in  $U_b$  leads to a significant reduction in the content of droplet inclusions on the surface and in the volume of the samples and improves their structural perfection. Increasing the pressure of the working gas during deposition promotes the formation of nitride

compounds on the surface of the cathodes with higher melting points, which also leads to a decrease in the content of the droplet fraction.

Electron microscopic cross-sectional images of ZrN/CrN multilayer coatings show a clear layered architecture in which the dark hue of CrN layers contrasts sharply with the light ZrN layers. It was found that the geometry of the layers directly depends on the roughness of the substrate. It was found that at small bilayer thicknesses ( $53 \div 90$  nm) the coatings have clear boundaries between the layers, and an increase in the bilayer thickness ( $182 \div 732$ ) nm leads to blurring of the interlayer boundaries due to chemical interaction.

The value of the working gas pressure in the deposition chamber is a decisive factor influencing the atomic concentration of nitrogen in the coatings, in particular, the maximum nitrogen concentration ( $50.5 \div 54.3$  at. %) was found in the samples obtained in the pressure range ( $0.16 \div 0.43$ ) Pa, and the minimum (34 at. %) – at  $P_N = 0.029$  Pa. As the concentration of zirconium in the coatings increases, the relative content of the nitrogen component increases, which is associated with the heat of formation of Zr-N and Cr-N compounds.

Analysis of the results of XRD studies showed that the phase composition of the multilayer coatings ZrN/CrN corresponds to the system of fcc-ZrN/hcp-Cr<sub>2</sub>N + fcc-CrN. At low values of the working gas pressure ( $0.029 \div 0.16$  Pa), the diffraction spectra indicate the formation of the predominant orientations of the crystallites with the (200) axis. As the working gas pressure increases ( $0.2 \div 0.43$ ) Pa, the orientation of the crystallites with the (111) axis is formed. The dependence of the average size of crystallites of multilayer ZrN/CrN coatings on the modulation period is established. Thus, with increasing of the bilayer thickness from 53 to 732 nm, the average size of the crystallites increases approximately twice.

For the multilayer (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) coating, the formation of a two-phase state of CrN and ZrN of the structural type NaCl with a predominant (200) axis orientation was established. The appearance of the [100] texture axis is associated with the thermodynamic minimum of surface energy for this plane in the crystal lattices of transition metal nitrides. The calculated lattice parameters of 0.419 nm and 0.461 nm correspond to CrN

( $a_0 = 0.414$  nm, ICCD: 04-015-3258) and ZrN ( $a_0 = 0.460$  nm, ICCD: 03-065-0961), respectively. The average crystallite size of the composite is ( $9 \div 13$ ) nm.

For the first time, based on diffraction spectra, the texture coefficient  $T_C$  for multilayer coatings ZrN/CrN was calculated. Its value varies within ( $1,320 \div 2,975$ ) and depends on the modulation period. High values of the texture coefficient indicate a high level of texturing of the studied samples and the formation of a perfect substructure.

The investigation of the stress state of composites based on ZrN/CrN showed the development of deformation, the nature and level of which depend on the ion energy, nitrogen content and bilayer thickness. For ZrN/CrN coatings deposited at a low bias potential of  $-70$  V, the tensile stresses up to 2.3 GPa are formed in the layers with a maximum microdeformation value of 0.8 %. As the bias potential increases to  $-150$  V, the coatings undergo structural changes, in particular, the formation of compression stresses up to 3.4 GPa takes place. The microdeformation range of these samples is  $-(0.44 \div 1.12)$  %. For a multilayer coating (CrN/ZrN)/(Cr/Zr), the formation of compressive microdeformations of  $\sim 0.8$  % was detected.

Microstructural studies showed that multilayer ZrN/CrN coatings are characterized by a fine structure with oval grains, the size of which is ( $6 \div 18$ ) nm in the transverse and ( $10 \div 20$ ) nm in the longitudinal directions. Grain boundaries are blurred, but extinction contours are absent, which indicates the formation of a sufficiently low level of internal stresses. The analysis of electrograms confirms the presence of fcc ZrN and CrN phases and hcp  $\text{Cr}_2\text{N}$  phase in the coatings.

The structure of the multilayer coating (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) is nanocrystalline with oval-shaped grains whose size varies within ( $8 \div 20$ ) nm in one of the mutually perpendicular directions. The formation of a mixing zone of the coated substrate atoms with a size in the range ( $50 \div 70$  nm) is obvious. The SAED studies of the coating confirm the formation of the predominant fcc phases ZrN and CrN. The calculated lattice parameter  $a = 0.461$  nm is numerically the closest to the tabular value of fcc-ZrN  $a_0 = 0.460$  nm.

A peculiarity of the crystal structure of a multilayer composite (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) is the formation of a large number of dislocations at the boundary of the layer distribution, especially in the ZrN layers, which allows us to assert more complex structural

transformations of the ZrN crystal lattice. On electron microscopic images of the coating, a moire effect can be observed, the interval of which varies within  $(1.44 \div 1.68)$  nm. It is established that the main defects of the crystal structure of the coating are complete and partial dislocations and packaging defects.

According to the results of analysis of the intensity profile of scattered electrons of the multilayer coating (CrN/ZrN)/(Cr/Zr), it is found that the thickness of the multilayer interlayer (CrN/ZrN) is 1100 nm, and the number of CrN/ZrN periods is 40. The thickness of the multilayer interlayer (Cr/Zr) is 100 nm and contains 7 periods of Cr/Zr.

The influence of the high-temperature annealing on the structural state of ZrN/CrN coatings has been studied for the first time, which showed that there are two types of thermal reactions in composites: exothermic and endothermic. From the analysis of the interpretation of thermograms, it follows that the structural changes in coatings occur in the temperature ranges  $(830 \div 950)$  K and  $(1390 \div 1480)$  K. During annealing, the structure of the coatings is first ordered. With the increasing temperature in the samples deposited at high values of the bias potential ( $-150$  V), an exothermic reaction occurs, which indicates the ordering of the orientation of the grains. However, in composites obtained at low bias potential ( $-70$  V), the endothermic reaction occurs that results in the structure disordering.

For the first time the kinetics of the structural changes for multilayer ZrN/CrN coatings has been investigated. The calculated activation energy the structural changes in coatings in the temperature range  $(1350 \div 1550)$  K varies within  $E_a = (1,92 \div 2,1)$  eV. It is concluded that the most resistant to high-temperature annealing and suitable for multiple thermal loads are coatings of stoichiometric composition, deposited at  $P_N = (0.16 \div 0.2)$  Pa and  $U_S = -150$  V. Unstable to high-temperature annealing is a coating deposited at the maximum value of the working gas pressure ( $P_N = 0.43$  Pa) and low substrate bias potential ( $U_S = -70$  V). The recorded decomposition temperature of such a coating is  $1470 \pm 10$  K.

The technological parameters of coatings' deposition and the processes occurring during their structure formation play a simultaneous important role in the mechanical properties of multilayer systems. The research results show that the highest values of micro- and nanohardness and elastic modulus ( $H_V = 24.6$  GPa,  $H = 26.8$  GPa and

$E = 315$  GPa) are achieved at the highest bias potential  $U_S$  ( $-150$  V) and high pressure of working gas  $P_N$  ( $0.2$  Pa), which provides a overstoichiometric composition of the coating ( $54.3$  at. % N). For samples deposited at a low substrate bias potential ( $U_S = -70$  V), high values of hardness and elastic modulus ( $H_V = 24.3$  GPa,  $H = 25.5$  GPa and  $E = 296$  GPa) are achieved for the coating of stoichiometric composition ( $51$  at. % N). The decrease in the hardness of the coatings with the decrease of working gas pressure is associated with the formation of vacancies in the sublattice of nitrogen as a result of reducing in its content in the coatings. The elastic strain to failure and elastic recovery of the coatings with high hardness varies within  $H/E = (0.081 - 0.085)$  and  $W_e = (0,30 \div 0,31)$ , respectively, which characterizes them as wear-resistant.

Micro- and nanohardness of the multilayer coating (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) were found to be  $29$  and  $34$  GPa, respectively. The increase in hardness of this composite compared to ZrN/CrN multilayers is due to the action of separate deformation mechanisms occurring during the loading: plastic deformation (in Cr/Zr layers) and elastic deformation (in CrN/ZrN layers).

**Keywords:** composites, multilayer coatings, morphology, elemental composition, phase state, substructure, crystal structure, linear defects, high-temperature annealing, hardness.

### **The publication list of the applicant of PhD thesis**

#### **1. Proceedings with the main scientific results published**

1. Study of advanced nanoscale ZrN/CrN multilayer coatings / **O. Maksakova**, A. Pogrebnyak, V. Beresnev, V. Stolbovoy, S. Simoães, D. Yerbolatuly // East European Journal of Physics. – 2019. – № 2. – P. 27 – 32.
2. Multilayered ZrN/CrN coatings with enhanced thermal and mechanical properties / **O.V. Maksakova**, S. Simoães, A.D. Pogrebnyak, O.V. Bondar, Ya.O. Kravchenko, T.N. Koltunowicz, Zh.K. Shaimardanov // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V.776. – P. 679 – 690.
3. Triple sandwich design of multilayered (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) hard coating with nanoscale architecture: microstructure and composition / **O.V. Maksakova**, A.D. Pogrebnyak,

G. Yerbolatova, V.M. Beresnev, A.I. Kupchishin, L.S. Baymoldanova // *Materials Research Express*. – 2019. – V.6, № 10. – P. 106438 – 106450.

4. **Maksakova O.V.** Features of investigations of multilayer nitride coatings based on Cr and Zr / O.V. Maksakova, O.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev // *Uspehi Fiziki Metallov*. – 2018. – V.19, № 1. – P. 25 – 48.
5. The influence of deposition conditions and bilayer thickness on physical-mechanical properties of CA-PVD multilayer ZrN/CrN coatings / **O.V. Maksakova**, S. Simoães, A.D. Pogrebnyak, O.V. Bondar, Y.O. Kravchenko, V.M. Beresnev, N. Erdybaeva // *Materials Characterization*. – 2018. – V.140. – P. 189 – 196.
6. High-temperature in-situ DSC studies of multilayer ZrN/CrN coatings obtained by CA-PVD / **O.V. Maksakova**, A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev, S. Plotnikov, S. Simoães // *High Temperature Material Processes An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. – 2019. – V.23, № 3. – P. 221 – 237.

## **2. The scientific works of an approbatory character**

7. Experimental and theoretical studies of physical and mechanical properties (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) nanocomposites / A.D. Pogrebnyak, **O.V. Maksakova**, V.I. Ivashchenko, R.F. Webster // *Proceedings of the International Conference of Advanced Coatings and Materials for Cutting Tools ICACMCT-2019*. – Taizhou, Zhejiang, 21–23 November. – Taizhou, Zhejiang, China, 2019. – P. 14.
8. **Maksakova O.V.** Morphology, structure and thermal properties of multilayer ZrN/CrN coatings / O.V. Maksakova, A.D. Pogrebnyak, S. Simoes // *Proceedings of the 38th International Conference “Electronics and Nanotechnology” ELNANO-2018*. Kyiv, 24–26 April 2018. – Kyiv, 2018. – P. 106 – 109.
9. **Maksakova O.V.** Physical-mechanical properties of multilayer ZrN/CrN coatings depending on the technological parameters of their deposition process / O.V. Maksakova, O.V. Bondar, A.D. Pogrebnyak // *6th International Samsonov Conference “Materials Science of Refractory Compounds”*. – Kyiv, 22–24 May 2018. – Kyiv, 2018. – P. 157.

10. Microstructure and physical-mechanical properties of nanosized ZrN/CrN coatings under different deposition conditions / **O.V. Maksakova**, A.D. Pogrebnjak, O.V. Bondar, A. Swic // Proceedings of the 12th International Conference “Ion implantation and other applications of ions and electrons” ION-2018. – Kazimierz Dolny, 18–21 June. – Kazimierz Dolny, Poland, 2018. – P. 121.
11. Characterization of multilayered ZrN/CrN coatings deposited by vacuum arc technology / **O.V. Maksakova**, A.D. Pogrebnjak, Ya.O. Kravchenko, S. Simoes // Proceedings of the 7th international conference on Nanomaterials: Applications & Properties, NAP-2017. – Zatoka, 10–15 September 2017. – Zatoka, 2017. – P. 01PCSI09-1 – 01PCSI09-4.
12. Microstructural characterization of ZrN/CrN nanoscale multilayer / **O.V. Maksakova**, S. Simoes, A.D. Pogrebnjak, V.M. Beresnev // Proceedings of the 8th International Symposium on Materials. – Aveiro, 9–12 April 2017. – Aveiro, Portugal, 2017. – P. 387.
13. Characterization of vacuum-arc deposited multilayer ZrN/CrN coatings / **O.V. Maksakova**, S. Simoes, A.D. Pogrebnjak, V.M. Beresnev // Proceedings of the 2nd Doctoral Congress in Engineering “Symposium on Materials Science and Engineering”. – Porto, 8–9 June 2017. – Porto, Portugal, 2017. – P. 10 – 11.
14. Microstructure and performance analysis of ZrN/CrN coatings produced by vacuum arc deposition / **O.V. Maksakova**, S. Simoes, A.D. Pogrebnjak, V.M. Beresnev // Proceedings of the 10th International Conference “New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation” NEET 2017. – Zakopane, 27–30 June 2017. – Zakopane, Poland, 2017. – P. 93.

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ .....</b>	<b>18</b>
<b>ВСТУП.....</b>	<b>19</b>
<b>РОЗДІЛ 1 ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ СПОЛУК ПРОНИКНЕННЯ: ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТІ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД) .....</b>	<b>255</b>
1.1 Особливості формування нітридних сполук та покриттів на їх основі .....	25
1.2 Вплив методів отримання нітридних покриттів на їх структурно-фазовий стан та властивості.....	29
1.3 Особливості дослідження структури та властивостей композитних покриттів на основі ZrN/CrN.....	33
Висновки до розділу 1 .....	42
<b>РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ ПОКРИТТІВ ТА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ.....</b>	<b>44</b>
2.1 Архітектура та параметрів одержання покриттів .....	45
2.2 Методи та обладнання для дослідження структури та властивостей покриттів.....	46
2.2.1 Застосування електронної мікроскопії для дослідження морфології покриттів .....	46
2.2.2 Дослідження елементного складу .....	49
2.2.3 Дослідження фазового складу.....	54
2.2.4 Методика проведення термодинамічних досліджень .....	59
2.2.5 Механічні властивості покриттів .....	62
Висновки до розділу 2 .....	67
<b>РОЗДІЛ 3 СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН КОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ZrN/CrN .....</b>	<b>69</b>
3.1 Фазовий склад та структура багатошарових покриттів на основі ZrN/CrN.....	70
3.2 Морфологія та елементний склад багатошарових покриттів на основі ZrN/CrN .....	76
3.3 Структурно-напружений стан композитних покриттів на основі ZrN/CrN.....	90
Висновки до розділу 3 .....	95
<b>РОЗДІЛ 4 МІКРОСТРУКТУРНА ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ZrN/CrN.....</b>	<b>97</b>



	17
4.1 Мікроструктура та дефектний стан багат шарових покриттів ZrN/CrN .....	98
4.2 Мікроструктура та дефектний стан багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) .....	101
Висновки до розділу 4 .....	108
<b>РОЗДІЛ 5 ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ZrN/CrN.....</b>	<b>110</b>
5.1 Дослідження термодинамічних властивостей багат шарових ZrN/CrN покриттів .....	110
5.2 Дослідження механічних властивостей багат шарових покриттів на основі ZrN/CrN .....	116
Висновки до розділу 5.....	123
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>125</b>
<b>ПРИМІТКИ .....</b>	<b>127</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>128</b>
<b>ДОДАТОК А.....</b>	<b>145</b>

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

РЕМ – растрова електронна мікроскопія;

ПЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія;

СПЕМ – сканувальна просвічуюча електронна мікроскопія;

ЕДС, ЕДА – енергодисперсійна спектроскопія, аналіз;

СРЗР, РЗР – спектроскопія резерфордівського зворотного розсіювання;

СХВЕЕ – спектроскопія характеристичних втрат енергії електронів;

ДСК – диференційна сканувальна калориметрія;

ГЦК – гранецентрована кубічна ґратка;

$a$  – параметр ґратки;

$d$  – міжплощинна відстань;

$U_{3M}$  – потенціал зміщення на підкладці;

$P_N$  – тиск робочого газу;

$I_D$  – струм дуги;

$\mu$  – товщина покриття;

$L$  – товщина фрагменту покриття;

$\lambda$  – товщина бішару, товщина шарів у періоді;

$L$  – середній розмір кристалітів;

$T_C$  – коефіцієнт текстурності;

$\Delta H$  – теплота реакції, ентальпія;

$E_a$  – енергія активації;

$E$  – модуль пружності, модуль Юнга;

$H_V$  – мікротвердість, твердість за Віккерсом;

$H$  – нанотвердість, твердість за наноіндентуванням;

$H/E$  – індекс в'язкопластичності;

$W_e$  – пружне відновлення;

$\varepsilon$  – деформація;

$\sigma$  – напруження.

## ВСТУП

**Актуальність теми.** На сучасному етапі розвитку технологічного прогресу удосконалення надійності та довговічності покриттів різного призначення все більше набуває стратегічного значення. У залежності від сфери застосування покриттів до них висувають різні експлуатаційні вимоги: стійкість структурно-фазового стану в умовах підвищених температур, стабільність робочих характеристик при навантаженні та деформації, стійкість до окислення, зносостійкість тощо. Аналіз науково-технічної літератури показав [1–4], що виконання поставлених вимог можливе шляхом використання композитних покриттів, до складу яких входять нітриди перехідних металів із високими фізико-механічними властивостями. У зв'язку з цим зацікавленість викликають нітридні з'єднання хрому та цирконію. Введення нітриду хрому до складу такого покриття підвищить його витривалісні характеристики, оскільки CrN володіє високою корозійною та хімічною стійкістю [5–7]. Використання у складі композитного покриття нітриду цирконію, який характеризується високою твердістю та термостійкістю [8–10], призведе до покращення його міцнісних характеристик. Таким чином поєднання вищезазначених нітридів у структурі композитного покриття є прогресуючим напрямком, оскільки веде до комплексного покращення його фізико-механічних та експлуатаційних властивостей. Формування композитного покриття багат шаровим відкриває додаткові перспективи зміцнення структури, оскільки дозволяє зменшувати його дефектність за рахунок розбіжності каналів пор у шарах, підвищувати його зносостійкість завдяки збільшенню кількості меж розподілу, що перешкоджають переміщенню дислокацій при пластичній деформації, та досягати необхідну товщину покриття, не збільшуючи його крихкість.

Із вищезазначеного випливає доцільність комплексного дослідження композитних покриттів на основі ZrN/CrN для визначення взаємозв'язку кристалічної структури, елементного складу, структурно-фазового і напружено-деформованого стану таких покриттів з їх фізико-механічними і термодинамічними властивостями,

що є актуальним з точки зору подальшого їх практичного використання в промислових технологіях модифікації поверхні виробів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** У даній дисертаційній роботі представлені результати досліджень, виконаних відповідно до тематичних планів Сумського державного університету в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт: «Багатошарові і багатокомпонентні покриття з адаптивною поведінкою в умовах зносу та тертя» (2018 – 2020 рр., № 0118U003579) та «Імплантація іонів низьких та високих енергій у багатокомпонентні та багатошарові покриття: мікроструктура та властивості» (2019 – 2021 рр., № 0119U100787), у яких дисертантка брала участь як виконавець наукових досліджень. Також здобувачка отримала індивідуальний грант за програмою Європейського Союзу Erasmus Mundus та проходила наукове стажування на кафедрі металургії та матеріалознавства інженерного факультету Університету Порто (м. Порто, Португалія) у 2016 – 2017 рр.

**Мета і завдання досліджень.** Мета дисертаційної роботи полягає у встановленні взаємозв'язку структури, хімічного складу та напруженого стану з термодинамічними і механічними властивостями композитних покриттів на основі ZrN/CrN.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі **завдання** та провести ряд досліджень у галузі наноматеріалознавства та модифікації властивостей твердих тіл:

- вивчити морфологію, елементний склад і структурно-фазовий стан багатошарових композитних покриттів ZrN/CrN та (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) з нанометровою товщиною шарів;

- визначити субструктурні характеристики композитних покриттів, а саме, розмір кристалітів, текстурний коефіцієнт та густину дислокацій;

- дослідити напружено-деформований і дефектний стан одержаних покриттів;

- провести дослідження впливу температури відпалювання багатошарових покриттів ZrN/CrN на їх структурний стан, установити межу температурної

стабільності одержаних покриттів та розрахувати основні термодинамічні характеристики (температуру, теплоту та енергію активації структурних змін);

– визначити механічні характеристики композитних покриттів, зокрема твердість, модуль пружності, індекс в'язкопластичності та пружне відновлення.

– провести узагальнення отриманих результатів з точки зору взаємозв'язку структурно-фазового стану покриттів з їх фізико-механічними та термодинамічними властивостями.

**Об'єкт дослідження** – процеси формування структури, складу й властивостей покриттів на основі ZrN/CrN.

**Предмет дослідження** – кристалічна структура, субструктура, дефектний стан, елементний склад, напружено-деформований стан, термодинамічні і механічні властивості багат шарових покриттів ZrN/CrN та (CrN/ZrN)/(Cr/Zr).

**Методи дослідження:** растрова електронна мікроскопія (РЕМ), рентгенівський мікроаналіз з використанням спектрометра з дисперсією за енергією (ЕДС), спектроскопія резерфордівського зворотного розсіювання (РЗР), спектроскопія характеристичних втрат енергії електронів (СХВЕЕ), рентгеноструктурний аналіз (РСА), просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ) із застосуванням мікродифракції електронів, сканувальна просвічуюча електронна мікроскопія (СПЕМ), диференційна сканувальна калориметрія (ДСК), мікро- та наноіндентування.

**Наукова новизна отриманих результатів.** Проведені в роботі дослідження дозволили одержати такі нові наукові результати:

1. Дослідження дефектного стану композитних покриттів на основі ZrN/CrN методом просвічуючої електронної мікроскопії високої роздільної здатності вперше показали, що основними дефектами кристалічної будови покриттів є повні та часткові дислокації, які виявлені на межі розподілу шарів, межі різноорієнтованих у відношенні один до одного зерен та всередині зерен.

2. Уперше на основі даних рентгеноструктурного аналізу для досліджених зразків визначено величини, що характеризують ступінь досконалості структури, а саме, коефіцієнт текстури та густину дислокацій. Встановлено, що зі зменшенням

періоду модуляції від 732 до 53 нм відбувається істотне збільшення коефіцієнту текстури від 1,320 до 2,975. Зменшення значення густини дислокацій від  $1,2 \cdot 10^{16}$  до  $2 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$  вказує на формування досконалої субструктури, зокрема, утворення великого числа кристалітів, що мають мінімальну кількість дефектів будови.

3. Експериментально встановлено, що покриття ZrN/CrN осаджені при низькому значенні потенціалу зміщення на підкладці  $-70 \text{ В}$  знаходяться під напруженням розтягнення величиною  $(2,1 \div 2,3) \text{ ГПа}$ . Збільшення потенціалу до  $-150 \text{ В}$  призводить до формування у покриттях ZrN/CrN напруженого стану стиснення в межах  $(1,4 \div 3,4) \text{ ГПа}$ . Найвищий рівень деформованого стану стиснення багат шарових покриттів ZrN/CrN припадає на концентраційний інтервал  $(35 \div 45) \text{ ат. \% N}$ , а підвищення тиску робочого газу під час осадження призводить до протікання релаксаційних процесів у конденсатах.

4. Уперше показано, що найбільш стійкими до високотемпературного відпалу та придатними до багаторазового термічного навантаження є покриття стехіометричного складу, осаджені при  $P_N = (0,16 \div 0,2) \text{ Па}$  та  $U_{3M} = -150 \text{ В}$ . Нестійким до відпалу є покриття, осаджені при низькому потенціалі зміщення на підкладці ( $U_{3M} = -70 \text{ В}$ ). Показано, що температура знеміцнення таких покриттів складає  $1470 \pm 10 \text{ К}$ .

5. Встановлено два основних механізми локалізованої деформації покриттів ZrN/CrN під час випробування на твердість: негомогенний і змішаний. З'ясовано, що покриття, мікротвердість яких складає  $(21,7 \div 24,6) \text{ ГПа}$ , демонструють негомогенний механізм деформації, а покриття меншої твердості – змішаний механізм деформації.

**Практичне значення отриманих результатів.** Отримані результати досліджень поглиблюють розуміння про закономірності формування елементного складу, фазового стану, кристалічної структури, напруженого та деформованого стану багат шарових нітридних покриттів, отриманих вакуумно-дуговим методом, та можуть бути використані в подальших фундаментальних і прикладних дослідженнях. Крім того, встановлені під час досліджень закономірності структуроутворення композитів мають практичний інтерес з точки зору прикладних розробок для зміцнення металевих поверхонь.

**Особистий внесок дисертантки** полягає у самостійному проведенні пошуку та аналізу експериментальних та теоретичних літературних джерел, пов'язаних з темою дисертаційної роботи та виконанні наукових експериментів. Дисертантка особисто проводила дослідження кристалічної структури, елементного складу, фазового, напруженого та дефектного стану, термодинамічних та фізико-механічних властивостей експериментальних зразків, здійснила обробку та інтерпретацію отриманих результатів. Узагальнення результатів зроблено спільно з науковим керівником д. ф.-м. н, проф. Погребняком О.Д. До обговорення наукових результатів було залучено д. т. н., проф. Береснева В.М. та проф. Simoes S. Здобувачкою особисто підготовлені статті [1–3, 6], розгорнуті доповіді за матеріалами конференції [8, 11] і тези доповідей [9, 10, 12]; статті [4, 5] та тези доповідей [7, 13, 14] підготовлені в співавторстві. Основні наукові результати були представлені особисто здобувачкою на всеукраїнських та міжнародних конференціях. Усі наукові положення і висновки, що винесені на захист, обговорені з усіма співавторами опублікованих робіт та науковим керівником і належать авторці дисертації.

**Апробація результатів дисертації.** Основні наукові й практичні результати дисертаційної роботи оприлюднені та обговорені на восьми міжнародних конференціях: 7-й Міжнародній конференції «Nanomaterials: Application & Properties, NAP-2017» (Затока, Україна, 2017 р.), 8-му Міжнародному симпозиумі MATERIAIS 2017 (Авейро, Португалія 2017 р.), 2-му Міжнародному конгресі з інженерії «Symposium on Materials Science and Engineering, DCE-2017» (Порто, Португалія, 2017 р), 10-й Міжнародній конференції «New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation, NEET-2017» (Закопане, Польща, 2017 р.), 38-й Міжнародній конференції «Electronics and Nanotechnology, ELNANO-2017» (Київ, Україна, 2018 р.), 6-й Міжнародній Самсонівській конференції «Матеріалознавство тугоплавких з'єднань» (Київ, Україна, 2018 р.), 12-й Міжнародній конференції «Ion Implantation and other Applications of Ions and Electrons, ION-2018» (Казімеж-Дольний, Польща, 2018 р.) та Міжнародній

конференції «Advanced Coatings and Materials for Cutting Tools, ICACMCT-2019» (Taizhou, Zhejiang, China, 2019 р.).

**Публікації.** Результати дисертаційної роботи опубліковані в 14 наукових працях, з яких 6 статей у періодичних виданнях, що індексуються наукометричними базами Scopus та/або Web of Science Core Collection (з яких 4 у зарубіжних виданнях, які входять до кватилів Q1 та Q2, і 2 у фахових виданнях України), і 2 статті за матеріалами наукових конференцій, що індексуються наукометричними базами Scopus та/або Web of Science Core Collection, та 6 тез доповідей.

**Структура й зміст роботи.** Дисертаційна робота складається із вступу, 5 основних розділів, висновків і списку використаних джерел, що налічує 157 найменувань. У цілому дисертаційна робота викладена на 147 друкованих аркушах, з яких 90 – основного тексту, і містить 46 рисунків, 8 таблиць та 1 додаток.



## РОЗДІЛ 1

### ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ СПОЛУК ПРОНИКНЕННЯ: ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТІ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

#### 1.1 Особливості формування нітридних сполук та покриттів на їх основі

На сьогоднішній день нітриди перехідних металів привертають увагу широкого кола науковців, оскільки вони є перспективними для використання в якості багатофункціональних покриттів. Нітриди – це хімічні сполуки азоту з металами більшої електронегативності, ніж азот [11]. Вони характеризуються термодинамічною стабільністю, інертністю в агресивних середовищах, високими показниками твердості і зносостійкості, широким діапазоном теплофізичних властивостей [12].

На стійкість формування нітридних сполук впливає велика кількість чинників, серед яких різниця в електронегативності атомів взаємодіючих елементів посідає особливе місце. Згідно періодичної системи хімічних елементів, азот третій за ступенем електронегативності неметал після кисню і фтору. У молекулі азоту реалізується потрійний зв'язок ( $N \equiv N$ ), що діє на відстані 0,110 нм, а його енергія становить 940 кДж/моль. Саме ці дані й обумовлюють той факт, що молекула  $N_2$  є однією з найміцніших молекул, а сполуки на основі нітриду характеризуються дуже сильним ковалентним полярним зв'язком [13]. Варто відзначити, що найбільша різниця електронегативності елементів спостерігається в сполуках Cr-N = 1,74 eV, V-N = 1,77 eV, Nb-N = 1,79 eV, Zr-N = 1,83 eV, Ti-N = 1,86 eV та Hf-N = 2,09 eV, що безумовно робить їх потенційно привабливими, насамперед для одержання функціональних матеріалів [13].

Наступним чинником, що сприяє формуванню стійких нітридних сполук, є співвідношення радіусів атомів взаємодіючих елементів. Згідно з дослідженням Хегга [14], відношення радіусів атомів неметалу та металу ( $r_x/r_{Me}$ ) відіграє ключову роль у становленні стійких нітридних сполук. За критично малого

значення цього співвідношення, що складає менше 0,59, відбувається формування простих структур: гранецентрованої кубічної (ГЦК), об'ємноцентрованої кубічної (ОЦК), гексагональної щільно-пакованої (ГЦП) та простої гексагональної (ПГ). У таких структурах атоми легких елементів розміщуються у найбільших міжвузловинах досить простих структур металу, причому міжвузловина обов'язково повинна бути меншою за прониклий у неї атом, інакше зв'язок між атомами металу та неметалу буде недостатньо сильний, а структура виявиться нестабільною. Однак міжвузловина не може бути набагато меншою за атом неметалу, бо його проникнення спричинить таке розширення первинної ґратки металу, що взаємодія «метал-метал» стане слабкою, а структура втратить міцність.

Якщо співвідношення перевищує 0,59, то утворюються сполуки з більш складною структурою. У такому випадку розміри пустот виявляються недостатніми для розміщення атомів неметалу, що призводить до спотворення структури. До елементів, атоми яких можуть проникати в міжвузловини ґратки металу, відносять водень, кисень, азот, вуглець та бор, а їх атомні радіуси становлять:  $r_H = 0,053$  нм,  $r_O = 0,06$  нм,  $r_N = 0,075$  нм,  $r_C = 0,077$  нм,  $r_B = 0,08$  нм. Очевидно, що азот займає особливе положення: його атоми мають не такий малий розмір як атоми водню, але і не настільки великий, як атоми бору. Саме завдяки оптимальному розміру атомів відбувається формування стійкого структурного зв'язку між атомами металу та азоту.

При взаємодії азоту з металом відбувається адсорбція азоту, при цьому швидкість дифузії азоту залежить від ступеня спорідненості металу з ним [14]. Саме фізична і хімічна спорідненість атомів металу як розчинника і неметалу як елемента, що розчиняється, є таким чинником. На рис. 1.1 показано відношення розчинності атомів азоту в металі з урахуванням атомного номеру металу. Очевидною є залежність ступеня розчинності від кристалічної структури металу (див. рис. 1.1). Також, аналізуючи поведінку металів з однаковою структурою, можна спостерігати поступове зменшення розчинності зі збільшенням атомного номера при проходженні вздовж обраного ряду періодичної системи елементів.

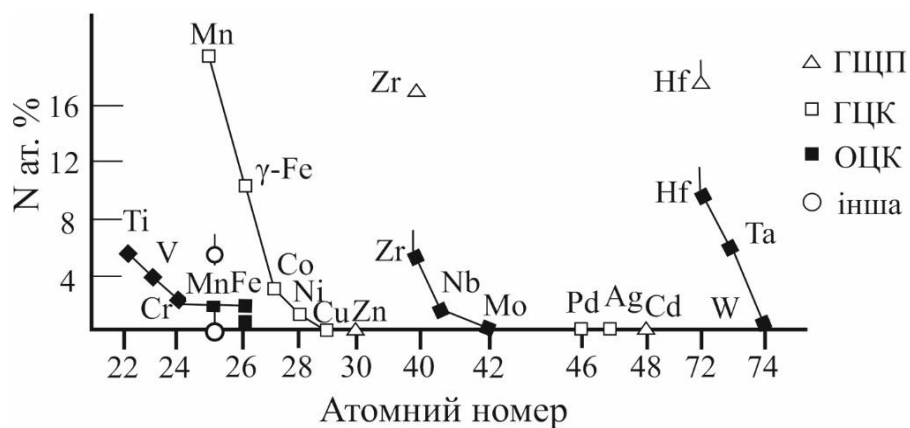


Рис. 1.1. Залежність розчинності азоту від атомного номера перехідного металу. Адаптовано з роботи [14]

У залежності від електронної структури взаємодіючих елементів нітридні сполуки поділяють на такі основні категорії [15, 16]: нітриди на основі перехідних металів, нітриди з проміжним типом зв'язку, ковалентні нітриди та солеподібні нітриди. З урахуванням вищезазначених категорій впливає останній чинник, що впливає на стійкість нітридної сполуки, а саме – тип хімічного зв'язку: іонний, металевий чи ковалентний.

Згідно з літературними даними [17, 18] у сполуках «метал-неметал» нестехіометричного складу хімічний зв'язок має змішаний ковалентно-металево-іонний характер. При цьому із збільшенням частки ковалентної складової хімічного зв'язку сполуки збільшується рухливість носіїв струму. Збільшення іонної складової призводить до зворотного ефекту. Переважання металічної складової зв'язку зменшує ширину забороненої зони, і в цьому відношенні металічний зв'язок протилежний іонному. Комбінуючи сполуки з різним характером хімічного зв'язку, можна здійснювати цілеспрямований синтез перспективних функціональних матеріалів з необхідними властивостями [19, 20].

Аналіз типу хімічного зв'язку та зміни властивостей нітридів перехідних металів здійснюється на основі електронної будови їх атомів. Вибіркові енергетичні характеристики атомів сполук, що розглядаються у роботі, наведено у таблиці 1.1.

**Енергетичні характеристики атомів елементів, які входять до складу досліджених матеріалів [13]**

Елемент	Електронна будова атому	Електро-негативність*	Іонні радіуси, нм	Ковалентні радіуси атомів, нм
Zr	[Kr] 4d2 5s2	1,33	Zr <sup>4+</sup> 0,073 (4); 0,080 (5); 0,086 (6); 0,092 (7); 0,098 (8); 0,103 (9)	0,145
Cr	[Cr] 3d5 4s1	1,66	Cr <sup>2+</sup> 0,073 (6); Cr <sup>3+</sup> 0,0615 (6); Cr <sup>4+</sup> 0,041 (4); 0,055 (6) Cr <sup>5+</sup> 0,0345 (4); 0,049 (6); 0,057 (8); Cr <sup>6+</sup> 0,026 (4); 0,044 (6)	0,118
N	[He] 2s2 2p3	3,04	N <sup>3-</sup> 0,132 (4); N <sup>3+</sup> 0,030 (6); N <sup>5+</sup> 0,004 (3); 0,027 (6)	0,075

\* – електронегативність атомів елементів за Полінгом

Нітриди перехідних металів належать до групи металево-твердих матеріалів, що мають виражені металеві властивості, такі як електропровідність, хороша адгезія і пластичність. Водночас їх властивості додатково доповнюються деякими властивостями ковалентного та іонного типів зв'язку, наприклад, твердістю і стабільністю фаз.

Перспективні фізичні, теплові, механічні та трибологічні властивості багатьох нітридних сполук, такі як висока температура топлення, абразивна здатність, твердість, тугоплавкість, обумовлюють широкий і безперервний інтерес до функціональних покриттів на їх основі. За визначенням, нітридним покриттям називають нанесений на основний матеріал (підкладку) поверхневий шар з нітридної сполуки [21].

Відповідно до літературних даних [22, 23], одержання перспективного нітридного покриття можливе за рахунок виконання наступних вимог до його структурних елементів: перехідна зона повинна формувати міцний зв'язок між атомами покриття та підкладки, а також мінімізувати теплове напруження між ними; покриття повинне мати твердість, втомну міцність та в'язкість; поверхня покриття повинна демонструвати стійкість до зношування (як адгезивного, так і абразивного), корозії та окислення.

Можливість одержання функціональних покриттів, які мають якісно нові та потенційні структурні, фізичні, механічні та інші властивості, є складним і в повній мірі актуальним завданням. Тенденції до поліпшення структури та зменшення розміру покриттів сприяють розвитку та вдосконаленню методів їх осадження, в результаті чого досягаються значні успіхи в отриманні покриттів з необхідними властивостями. Тому реалізація перспективних нітридних покриттів суттєво залежить не лише від урахування особливостей формування нітридних сполук (фізичний фактор), але від вибору методів формування покриттів (технологічний фактор), які будуть розглянуті в наступному підрозділі.

## **1.2 Вплив методів отримання нітридних покриттів на їх структурно-фазовий стан та властивості**

Більшість методів, що використовуються для отримання нітридних покриттів, є нерівноважними за своєю природою, тому структура, фазовий склад та властивості створених покриттів цілком залежать від методу осадження та його технологічних параметрів [23, 24].

На даний час існують три основні групи методів отримання нітридних покриттів: термічне випаровування, хімічне осадження з газової фази та фізичне осадження з газової фази [25–27], а також їхні похідні модифікації.

Першу групу складають різноваріантні методи термічного випаровування (звичайне, електронним або лазерним променем). Структура і властивості одержаних покриттів в значній мірі визначаються умовами осадження, природою матеріалу, що випаровується, структурою підкладки, ступенем вакууму, швидкістю випаровування речовини, кутом падіння атомного пучка та товщиною покриття [28, 29].

До переваг методів термічного випаровування можна віднести можливість осадження покриттів з високою швидкістю, відносно простий спосіб контролю швидкості осадження, варіацію форми джерела випаровування, відносно дешевизну витратної частини методу і простоту його реалізації. Головними недоліками, що обмежують даний метод, є неможливість осадження багатьох сплавів і сполук, високе

теплове навантаження в результаті обробки, наявність паразитного рентгенівського випромінювання і невелика кількість керованих параметрів осадження, що впливають на властивості покриттів.

До хімічного осадження з газової фази належать різноманітні методи, серед яких варто виокремити хімічне осадження з парової фази, стимульоване плазмою [30], атомно-шарове осадження [31] та вакуумне хімічне осадження з газової фази [32]. По суті ці методи полягають в тому, що підкладку піддають впливу сполук (однієї чи декількох, які є компонентами осаджуваного матеріалу) або реакційних газів. Продукт хімічної реакції, що протікає поблизу підкладки або на її поверхні, виділяється у вигляді твердої фази і конденсується на підкладці. Для активації хімічної реакції застосовують тепловий вплив, високочастотне електромагнітне поле, світлове або рентгенівське випромінювання, електричний дуговий розряд, іонне бомбардування або використовують підкладки з каталітично активною поверхнею [33, 34].

Найбільш вагомими перевагами методів хімічного осадження полягають у відносній простоті реалізації, високій швидкості процесу осадження, можливості здійснювати легування плівок, контролюючи кількість введеної домішки і проведенні хімічного травлення підкладок безпосередньо перед процесом осадження. Однак даний метод має і низку недоліків, серед яких висока складність (з точки зору термодинаміки і кінетики реакцій) протікаючих процесів, що відбуваються при осадженні плівки; необхідність високотемпературного нагріву підкладки; висока токсичність; вибухонебезпечність і корозійна активність реакційних газів, що використовуються в процесі осадження, і продуктів хімічних реакцій; обмежений вибір матеріалів підкладки і елементів реакції через неможливість ввести останні у вигляді газової фази. Також в разі синтезу багатокomпонентних покриттів процес осадження є трудомістким.

Метод фізичного осадження покриттів характеризується найбільшою кількістю технологій, серед яких основними є: магнетронне розпилення, іонне осадження, іонно-променеве асистоване осадження, вакуумно-дугове випаровування [35].

Магнетронний метод нанесення покриттів ґрунтується на розпиленні матеріалу мішені в плазмі в схрещених електричному і магнітному полях в атмосфері робочого газу й осадженні вибитих атомів на підкладці. До переваг даного методу можна віднести: високу швидкість осадження покриттів, що сприяє підвищенню продуктивності самого процесу осадження і поліпшенню адгезії, малу кількість дефектів, що виникають на поверхні і в об'ємі матеріалу, а також оптимальну щільність одержуваних структур, що досягається завдяки прикладеній на мішень енергії [36–39].

Метод іонного осадження спочатку використовувався для поліпшення адгезії і стану поверхневої частини покриттів, отриманих фізичними газофазними методами. Пізніше в дослідженнях було показано, що іонне бомбардування може бути використане для управління такими характеристиками покриттів, як щільність і залишкові напруження. Важливими перевагами даного методу є відмінна відтворюваність елементного складу у покритті, можливість проведення очищення поверхні підкладки, можливість проведення нагріву і регулювання дефектоутворення в межах декількох поверхневих шарів, протікання реакцій і дифузії для досягнення високої адгезії покриття до підкладки. Серед наявних недоліків можна виділити наступні: велика кількість технологічних параметрів, які необхідно контролювати, надмірне нагрівання підкладки, десорбція забруднень в результаті взаємодії плазми з поверхнею підкладки [40, 41].

З достатньою впевненістю можна стверджувати, що на сьогодні найбільш гнучким і практичним методом нанесення покриттів є використання вакуумно-дугового осадження. Метод характеризується високим струмом і низькою напругою, на поверхні мішені (катода) формується низка емісійних зон з надзвичайно високою температурою, що ініціює активне випаровування й іонізацію матеріалу катода. Дугове випаровування забезпечує більшу швидкість випаровування і високоенергетичне розпилення іонів для очищення покриттів і модифікації їх властивостей, а також високий рівень безпеки за рахунок застосування джерела низької напруги [42–45].

В якості матеріалу катода можна використовувати будь-який електропровідний матеріал: метал, сплав або композит на основі металів. При наявності в розрядному проміжку реакційного газу на підкладці синтезується шар на основі сполук елементів матеріалу катода і робочого газу (нітриди, оксиди, карбіди). Високий ступінь іонізації вакуумно-дугової плазми (20 – 100 %) і можливість регулювання параметрів процесу синтезу покриттів в широкому діапазоні (тиск робочого газу, струм дуги, потенціал зміщення та ін.) дають можливість цілеспрямовано впливати на структурні, фазові, фізико-механічні та теплові характеристики одержуваних конденсатів [46, 47].

Важливими перевагами даного методу є [48]: практично повне відтворення хімічного складу матеріалу, який випаровується з катода, у складі покриття; висока адгезія та щільність отриманих покриттів; можливість розпилювати метали і складні металеві сплави; обладнання для вакуумно-дугового випаровування забезпечує високі швидкості осадження, зберігаючи при цьому хорошу продуктивність матеріалу.

Серед недоліків даного методу найвагомішими є наявність в потоці плазми крапельних частинок, які призводять до зниження якості осадженого покриття. Число крапель і їхній характер залежить від теплофізичних властивостей матеріалу катода, а саме теплопровідності і температури плавлення. Частка крапельних включень також залежить від теплового режиму катода і швидкості руху катодних плям по робочій поверхні. Проблема крапельної фази вирішується шляхом використання спеціальних фільтрів, що забезпечують сепарацію потоку плазми.

Наразі застосування іонно-плазмових технологій зростає і розвивається швидкими темпами, оскільки сучасне виробництво вимагає створення універсальних захисних матеріалів, що характеризуються комбінацією таких властивостей як: стійкість до високих температур, ударна в'язкість, високі оптичні, магнітні і електричні властивості, міцність, стійкість до зношування, корозійна стійкість тощо. Безсумнівно саме різносторонність вакуумно-дугового методу осадження робить його перспективним для отримання захисних покриттів різних структур (надгратки, наноламінати, нанотрубки, нанокompозити), які мають виняткові властивості та є перспективними для різних сфер.



### 1.3 Особливості дослідження структури та властивостей композитних покриттів на основі ZrN/CrN

Процес удосконалення нітридних покриттів пройшов етапи розвитку від простих моношарів, що створювалися на основі поєднання нітриду з металом, до багатокомпонентних і багатошарових композитів [49, 50]. Спочатку розвиток архітектури покриттів на основі нітридних сполук пов'язаний з переходом від однокомпонентних покриттів MeN-типу (наприклад, TiN, CrN, ZrN, NbN і інші [51]) до багатокомпонентних систем – (Ti,Al)N [52], (Ti,Zr)N [53], (Ti,Nb)N, Ti(C, N) [54], (Ti,Hf)N [55], (Ti,Mo)N [56], (Ti,Al,V)N, (Ti,Zr,Al)N, (Ti,Zr,Si)N [57–59], Ti-B-C-N, Cr-Ni-B-C-N [60, 61] тощо. Але сьогодні застосування покриттів такої простої одношарової структури в умовах високих температур, навантажень і агресивних середовищ перестало повноцінно задовольняти необхідний комплекс вимог, що висувуються сферами їхнього використання. У зв'язку з цим інтенсивно розвивається напрямок створення покриттів різних архітектур, що мають покращені функціональні властивості.

Увага дослідників спрямована до інженерії багатошарової архітектури покриттів завдяки її перевагам [62]. У першу чергу багатошарове покриття, що складається з тонких шарів різної твердості, що чергуються, здатне гальмувати утворення та розповсюдження тріщин завдяки створенню напружень стиснення (у випадку, коли твердіші шари чергуються з м'якшими) і бар'єру на шляху їх розповсюдження, у ролі якого виступають шари з меншою твердістю. Багатошаровість покриття призводить до зниження його модуля пружності, що в свою чергу зменшує залишкові напруження структури і, відповідно, зменшує градієнт напружень на межі розподілу покриття та підкладки. Таким чином, помітно знижується ймовірність відшаровування покриття при його експлуатації. Багатошарова архітектура покриття забезпечує підвищену енергоємність поверхневих шарів матеріалу внаслідок їх розсіювання на межі розподілу, що в цілому запобігає розповсюдженню тріщин і руйнуванню системи «покриття-підкладка».

З огляду на важливість першої переваги особливий інтерес учених спрямований на дослідження багатошарових композицій на основі нітриду металів різної твердості, наприклад ZrN та CrN. Такий підбір складових компонент багатошарової системи не є випадковим і ґрунтується на важливих чинниках, розглянутих нижче.

У даний час відомо, що плівки ZrN мають високу енергоємність, здатність поглинати енергію деформації і підвищувати дисипативні властивості поверхневих шарів, а також здатність ефективно розсіювати енергію деформації в процесі зовнішнього тертя [63, 64]. Також ZrN характеризується високою температурою плавлення, високим модулем пружності, хімічною інертністю і твердістю, хорошою термо- і радіаційною стійкістю та опором до термічних ударів [65–67].

У свою чергу плівки CrN демонструють стійкість до окислення, хорошу зносостійкість і високу температурну стабільність [68–71]. Однак одношарове покриття з нітриду хрому не має достатньої твердості і значною мірою піддається абразивному зносу [72–75]. Аналіз літературних даних [76] свідчить, що високі механічні властивості ZrN плівок добре доповнюються корозійними властивостями CrN, а їх композиційне поєднання в багатошаровій структурі ZrN/CrN є перспективним і потребує детальних досліджень.

На даний час існує достатньо велика кількість робіт, присвячених дослідженню багатошарових покриттів ZrN/CrN, отриманих методом магнетронного розпилення [77–84].

Авторами робіт [77–80] було проведено осадження багатошарових структур ZrN/CrN на кремнієвих підкладках методом прямого магнетронного розпилення та досліджено вплив складу реакційного газу на структурні та механічні властивості плівок. Товщина плівок складала 1 – 1,2 мкм, а товщина бішару варіювалася в межах 1,5 – 3,6 нм. В якості реакційного газу застосовували  $N_2$  і комбінацію  $N_2 + NH_3$ , швидкість потоку яких змінювалася в межах 0,6 – 1  $см^3/хв$ . Було показано, що при швидкості потоку  $N_2 = 0,6$   $см^3/хв$ , формуються покриття зі структурою NaCl-типу з переважною орієнтацією (111), при незначному збільшенні значення швидкості потоку до 0,8  $см^3/хв$  переважною

стає орієнтація (200). Коли ж значення зростає до  $1 \text{ см}^3/\text{хв}$ , дифракційні рефлекси не спостерігаються. Це свідчить, що при високій швидкості потоку газу  $\text{N}_2$  відбувається формування аморфних багат шарових плівок. Авторами було зроблено припущення про те, що додавання деякої кількості газу  $\text{NH}_3$  до складу реакційного газу  $\text{N}_2$  в процесі осадження плівок забезпечить структурні зміни покриттів. Для перевірки цього в камеру осадження був введений газ  $\text{NH}_3$ , швидкість потоку якого варіювалася від  $0,15$  до  $0,55 \text{ см}^3/\text{хв}$ , при цьому швидкість потоку азоту залишалася незмінною ( $0,6 \text{ см}^3/\text{хв}$ ). На рентгенограмах від покриттів, показаних на рис. 1.2, чітко спостерігаються зміни фазового складу досліджуваних зразків в залежності від складу реакційного газу. Отримані в потоці  $\text{N}_2 + \text{NH}_3$  покриття мали полікристалічну структуру.

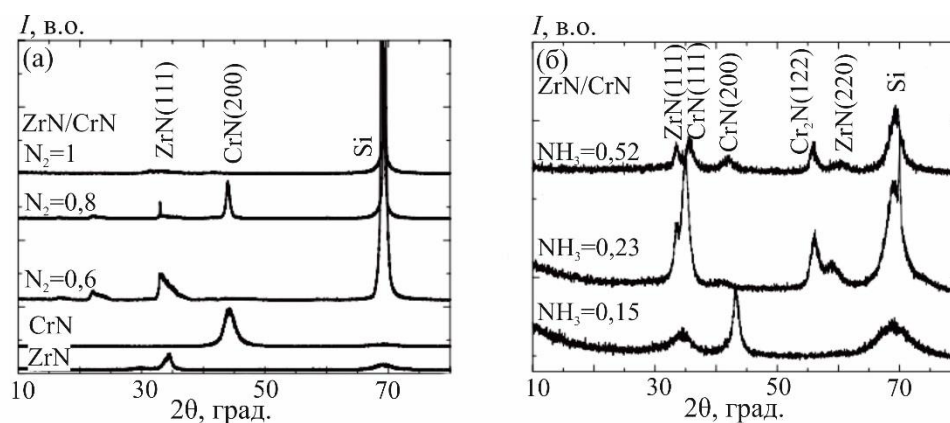


Рис. 1.2. Рентгенограми від покриттів  $\text{ZrN/CrN}$  отриманих за реакційних газів  $\text{N}_2$  (а) та  $\text{N}_2 + \text{NH}_3$  (б). Адаптовано з роботи [79]

Результати наноіндентування плівок показали, що зразки, осаджені в потоці суміші газів  $\text{N}_2 + \text{NH}_3$ , мають значно вищі показники твердості (до  $31,46 \text{ ГПа}$ ), ніж покриття, осаджені за реакційного газу  $\text{N}_2$ .

Робота [81] присвячена дослідженню хімічного складу, кристалічної структури та морфології багат шарових  $\text{ZrN/CrN}$  покриттів, отриманих незбалансованим магнетронним розпиленням за фіксованих технологічних умов ( $P_N = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ Торр}$ ,  $T_{II} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_{3M} = -100 \text{ В}$ ). Змінним параметром була лише швидкість обертання тримача підкладки (3, 6, 15 об/хв). Зразки осаджувалися на

підкладках зі сталі AISI H13. Товщина бішару отриманих покриттів складала 2,1 – 7,1 нм. У ході дослідження розподілу хімічних елементів по глибині покриття, проведеного з застосуванням Оже-спектроскопії, було встановлено, що концентрація складових елементів N, Cr і Zr незалежно від швидкості обертання тримача підкладки залишається незмінною для всієї товщини покриттів. Середнє значення атомного складу в плівках описується рівнянням  $(Cr + Zr)/N = 1$ .

За результатами рентгеноструктурного аналізу було відзначено, що незалежно від швидкості обертання тримача підкладки формуються покриття з переважною орієнтацією кристалітів (111), але з різним рівнем внутрішніх напружень в них. Встановлено, що зі зменшенням товщини бішару до 2,1 нм відбувається збільшення внутрішніх напружень стиснення до 2,7 ГПа. Також встановлено відповідність середнього розміру кристалітів покриттів (6,2 – 9,4 нм) від напівширини дифракційних піків. За результатами наноіндентування максимальні значення твердості і модуля пружності багат шарових систем, що склали 31,8 та 321 ГПа, відповідно, очевидно перевищують відповідні величини, визначені для CrN плівок (23 ГПа та 250 ГПа). Під час трибологічних досліджень ZrN/CrN покриттів спостерігалось помірне абразивне зношування, коефіцієнт якого не перевищував  $0,74 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Нм, у той час як CrN покриття демонстрували інтенсивніше абразивне зношування, а коефіцієнт тертя досяг значення  $8,51 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Нм. Мікроснімки поверхні багат шарового ZrN/CrN та CrN покриттів після трибологічних досліджень зображено на рис. 1.3.

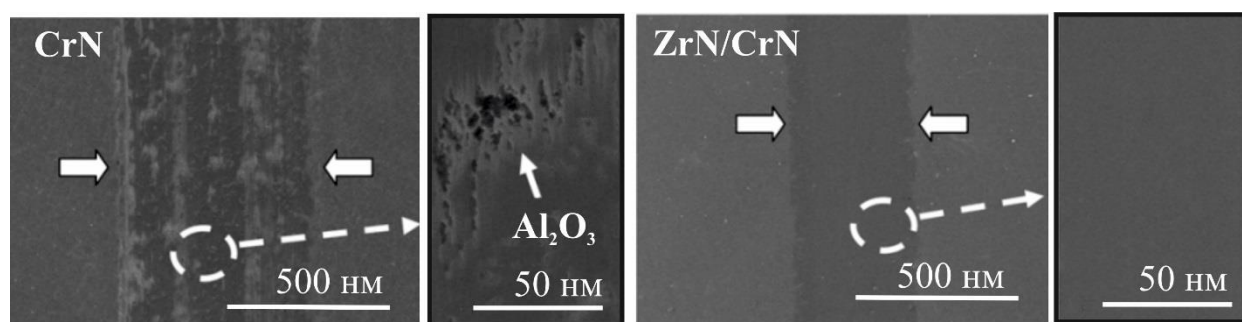


Рис. 1.3. Електронно-мікроскопічні зображення поверхонь покриттів CrN та ZrN/CrN після трибологічних досліджень. Адаптовано з роботи [81]

Авторами роботи [82] було досліджено морфологію, опір до руйнування, коефіцієнт тертя і електрохімічні властивості CrN/ZrN покриттів, отриманих методом високочастотного магнетронного розпилення на сталевих підкладках AISI 420. Товщина бішару покриттів варіювалася від 100 нм до 3 мкм. Оцінка структури покриттів проводилася за мікрознімками поверхонь, отриманими з використанням атомного силового мікроскопа. Зображення засвідчили, що покриття мають досить високу однорідність і практично не мають пористості, відшарувань чи крапельних включень. Покриття з товщиною бішару 200 нм мало оптимальне на думку авторів поєднання розміру зерна (49 нм) і шорсткості поверхні (3,2 нм).

Електрохімічна поведінка покриттів в 3,5 % розчині NaCl досліджена за допомогою електрохімічної імпедансної спектроскопії, на основі результатів якої було побудовано поляризаційні криві Тафеля, представлені на рис. 1.4.

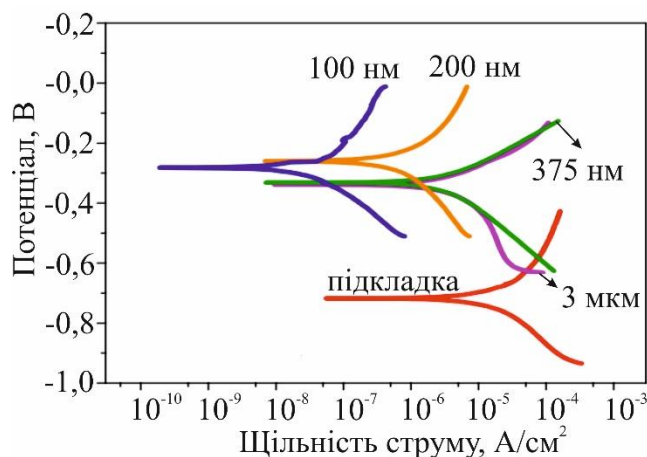


Рис. 1.4. Поляризаційні криві Тафеля від багат шарових покриттів ZrN/CrN. Адаптовано з роботи [82]

У результаті аналізу електрохімічних параметрів встановлений вплив періоду модуляції на стійкість покриттів до корозії. Зокрема, зразок із найменшою товщиною бішару демонстрував найкращу стійкість до корозії ( $V_{\text{кор}} = 2,209$  миль/рік). Криві Тафеля, показані на рис. 1.4, підтверджують, що зі зменшенням товщини бішару корозійна стійкість зразків зростає за рахунок збільшення кількості меж розподілу нітридних шарів при збереженні загальної товщини покриття.

У роботі [83] проведені дослідження впливу товщини бішару на мікроструктуру, механічні та трибологічні властивості нанорозмірних покриттів ZrN/CrN. Плівки були отримані методом реактивного магнетронного розпилення на сталеві (AISI M2) та кремнієві підкладки. Загальна товщина плівок становила 1,9 – 2,1 мкм, а товщина бішару варіювалася в межах 11,7 – 66,7 нм. Авторами було встановлено, що зі зменшенням товщини бішару до 11,7 нм спостерігається переважне орієнтування зростання кристалітів з віссю [111], яка перпендикулярна площині зростання покриття. Дифракційні піки від CrN зазнали зсуву в бік менших значень кута дифракції, що вказувало на формування напруженого стану у покриттях. Результати просвічуючої електронної мікроскопії зразка CrN/ZrN з найменшим періодом модуляції представлено на рис. 1.5.

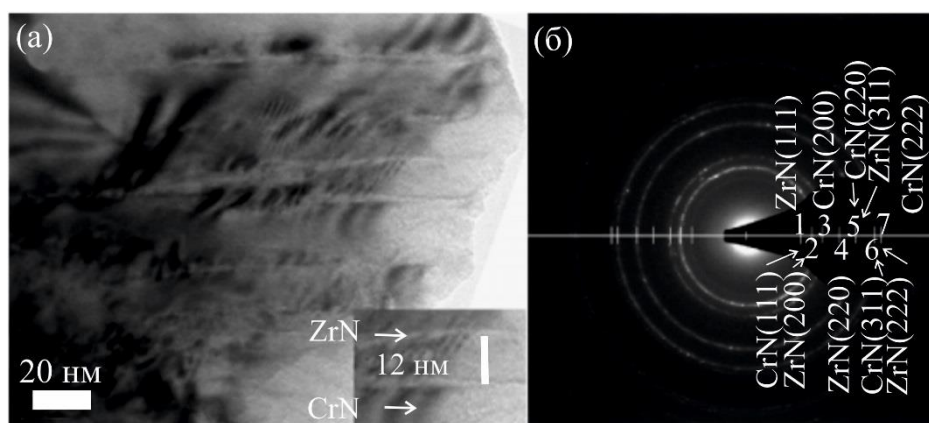


Рис. 1.5. Зображення поперечного перерізу (а) та відповідна електронограма (б) від багат шарового покриття ZrN/CrN. Адаптовано з роботи [83]

Зображення мікроструктури підтверджує формування багат шарової архітектури покриття. Шари CrN та ZrN можна розрізнити завдяки різному електронному контрасту, який очевидний із вставки на рис. 1.5а. Дифракційне зображення, показане на рис. 1.5б, підтверджує формування двофазової структури з ГЦК ґраткою. Характер кілець вказує на формування дрібнокристалічної структури покриттів.

Механічні властивості покриттів, отриманих магнетронним методом, а саме: твердість, визначена наноіндентуванням, і модуль пружності – незалежно від зміни

товщини бішару залишалися майже незмінними і становили 29 ГПа і 250 ГПа відповідно. Трибологічні випробування показали, що значення коефіцієнта тертя й інтенсивності зношування суттєво залежать від періоду модуляції. Найбільші значення цих параметрів зафіксовані для зразка з найменшим періодом модуляції ( $\lambda = 11,7$  нм) і становлять 0,54 і  $5,5 \cdot 10^{-7}$  мм<sup>3</sup>/м, відповідно. За результатами досліджень автори роботи [83] рекомендують використання багатошарових ZrN/CrN покриттів в якості зміцнюючих для поверхонь металевих деталей і різального інструмента.

Робіт, присвячених вивченню структури та властивостей багатошарових покриттів ZrN/CrN, отриманих методом вакуумно-дугового осадження налічується набагато менше. Зокрема, у наукових працях [84, 85] досліджено можливості структурної інженерії вакуумно-дугових покриттів ZrN/CrN шляхом зміни товщини наношарів у діапазоні 40 – 600 нм, від'ємного потенціалу зміщення на підкладці  $U_{ЗМ}$  від 0 до –150 В та застосування імпульсної стимуляції осадження  $U_i = -800$  В. Авторами показано, що використання постійного потенціалу зміщення під час осадження призводить до формування твердого розчину (Zr,Cr)N на межі розподілу шарів. Твердість таких покриттів не перевищує 30 ГПа. Використання імпульсного високовольтного потенціалу зміщення замість постійного зумовлює впорядкування атомів та дозволяє мінімізувати дифузію на межі розподілу шарів покриття. Саме для таких імпульсно-стимульованих багатошарових покриттів було досягнуто максимальне значення твердості 42 ГПа, при цьому період модуляції покриття становив 40 нм, кількість шарів складала 564.

У ще одній роботі цього ж авторського колективу [86] було досліджено вплив тиску робочої атмосфери на формування фазово-структурного стану і фізико-механічних властивостей ZrN/CrN покриттів. Було встановлено, що при тиску робочого газу  $P_N$  в межах ( $2,2 \cdot 10^{-4} \div 12 \cdot 10^{-4}$ ) Торр у шарах CrN відбувається утворення фази ГЦП-Cr<sub>2</sub>N, а в шарах ZrN формується стехіометрична за азотом фаза ГЦК-ZrN. Найбільшу твердість 39 ГПа мало покриття, отримане при  $P_N = 1,2 \cdot 10^{-3}$  Торр, а зі збільшенням тиску робочого газу твердість покриттів не перевищувала 33 ГПа.

Вплив співвідношення елементів Cr/Zr на механічні властивості багатошарових покриттів CrN/ZrN, отриманих катодно-дуговим методом, досліджено у роботах [87, 88]. Плівки були осаджені на кремнієві та TiC підкладки у потоці суміші газів N<sub>2</sub> + Ar. З метою покращення адгезивності покриттів спочатку на підкладки був осаджений перехідний шар CrZr, товщина якого складала 60 нм. Товщина плівок становила (400 ÷ 577) нм, товщина бішару складала 16 нм, а атомне співвідношення Cr/Zr змінювалося в межах (1 ÷ 2,5). Встановлено, що оптимальні механічні властивості були у покриття з атомним співвідношенні компонент Cr/Zr = 2,1, а саме  $H = 28$  ГПа,  $E_r = 267$  ГПа та  $H/E_r = 0,11$ . Оптимальні трибологічні властивості встановлені для покриття із співвідношенням Cr/Zr = 2,5: коефіцієнт тертя становив 0,41, швидкість зносу становила  $3,62 \cdot 10^{-7}$  мм<sup>3</sup>/Нм.

Наявність експериментальних робіт, присвячених дослідженню композитних багатошарових покриттів, в об'ємі яких чергуються тверді нітридно-металеві та м'які металеві фази, є малою. Встановлено, що широко дослідженими серед багатошарових структур «метал/нітрид» на основі перехідних металів можна вважати прості Ti/TiN, Hf/HfN, W/WN, TiN/Ni, TiN/NiCr, Mo/NbN, W/NbN та Zr/ZrN системи [89–92]. Але покриття ускладненої багатошарової архітектури наразі залишаються майже не дослідженими.

Так у роботі [93] було осаджено вакуумно-дугові покриття Ti-TiN-Zr-ZrN та досліджено вплив періоду модуляції на їх мікроструктуру та механічні властивості. Встановлено, що збільшення кількості періодичних шарів і зменшення товщини бішару призводить до значного зменшення кількості крапельної фази на поверхні покриттів, зменшення середнього розміру зерна, покращенню структурних характеристик поверхні (шорсткості та щільності), підвищення твердості поверхні і ерозійної стійкості, посиленню адгезії на межі розподілу покриття та підкладки.

Робота [94] присвячена дослідженню втомної міцності тонких твердих плівок TiCr/TiN/CrN, отриманих магнетронним осадженням. За результатами експериментів вдалося встановити, що витривалість покриттів покращується на 101 % та 34 % при високій і низькій діях циклічної втоми відповідно. За результатами індентування покриття твердість приповерхневого шару, тобто CrN, складала 920HV.



У роботі [95] структурними методами досліджено можливості інженерії багатоперіодних вакуумно-дугових покриттів типу  $(Me_1N/Me_2N)/(Me_1/Me_2)$  на основі нітридів перехідних металів Ti, Mo, Zr та Cr. Авторами встановлено формування фаз з кубічною кристалічною ґраткою для мононітридів. Введення тонких металевих шарів, товщина яких складала близько 10 нм, призводило до зменшення досконалості текстури [111] та зумовлювало формування текстури [100]. Такі зміни автори пов'язують із зміною напружено-деформованого стану багатоперіодних плівок. Значення твердості для покриттів  $(TiN-CrN)/(Ti-Cr)$  та  $(ZrN-TiN)/(Zr-Ti)$  становило 29 та 27 ГПа відповідно, що перевищувало твердість  $MeN/Me$  систем.

У рамках проведеного літературного огляду робіт [96], присвячених дослідженню багат шарових покриттів на основі  $ZrN/CrN$ , отриманих методами фізичного осадження, можна стверджувати, що незалежно від обраного методу осадження багат шарова архітектура покриттів дійсно поліпшує фізико-механічні, корозійні і трибологічні властивості  $ZrN/CrN$  плівок у порівнянні з  $ZrN$  і  $CrN$  моноплівками та Zr і Cr елементами. Вибір у якості робочого газу сумішей  $N_2 + NH_3$  чи  $N_2 + Ar$  при магнетронному розпиленні покращує твердість, модуль пружності та зносостійкість  $ZrN/CrN$  покриттів. Покриття, у яких досягнуто оптимальне співвідношення шорсткості поверхні, розміру зерна та товщини бішару, демонструють хороші електрохімічні властивості. У багатоперіодних системах «метал/нітрид» шари чистого металу здатні забезпечувати пластичність матеріалу без погіршення твердості таких покриттів.

Враховуючи порівняно велику кількість робіт, присвячених аналізу багат шарових  $ZrN/CrN$  покриттів, отриманих методами магнетронного розпилення, та малочисельність робіт з вивчення вакуумно-дугових  $ZrN/CrN$  покриттів, можна зробити висновок, що дослідження композитних покриттів на основі  $ZrN/CrN$ , отриманих вакуумно-дуговим методом, є перспективним напрямком та таким, що потребує ґрунтовного вивчення з метою встановлення морфологічних, структурних, субструктурних та фазових характеристик, а також дослідження термодинамічних та механічних властивостей конденсатів.

## Висновки до розділу 1

1. Встановлено особливості формування нітридних покриттів, які полягають у наступному: наявності різниці електронегативності атомів взаємодіючих елементів, фізичній і хімічній спорідненості атомів взаємодіючих елементів, типу хімічного зв'язку (металевий, іонний чи ковалентний). Сформульовано основні вимоги до структурних частин системи «покриття-підкладка».

2. З'ясовано, що найбільш технологічно універсальними методами осадження є методи фізичного осадження з газової фази, зокрема метод вакуумно-дугового осадження, який здатний забезпечувати якісне формування захисних покриттів на підкладках з різних матеріалів, а за регулювання його технологічних параметрів існує можливість досягнення високих фізико-механічних, теплових та трибологічних властивостей покритих матеріалів.

3. Огляд наявних робіт, присвячених дослідженню багатошарових покриттів на основі ZrN/CrN, дозволяє стверджувати:

- основними параметрами, які впливають на структуру, фазовий стан та властивості покриттів, осаджених методами фізичного осадження з газової фази, є потенціал зміщення на підкладці, склад робочого газу та швидкість його потоку.

- вплив температури підкладки на структурно-фазовий стан покриттів чи їх властивості не виявлений.

- зменшення товщини бішару у покритті впливає на значення твердості та рівень внутрішніх напружень.

- підвищення зносостійкості покриттів пов'язане зі зменшенням коефіцієнту тертя, формуванням покриттів з низьким рівнем напружень стиснення та високою адгезією покриття та підкладки.

4. Для композитних покриттів на основі ZrN/CrN, отриманих вакуумно-дуговим методом, виявлено наступні проблемні питання, що залишилися недостатньо дослідженими чи недослідженими взагалі:

- мікроструктурний та дефектний стан покриттів методом просвічуючої електронної мікроскопії із застосуванням мікродифракції електронів.

- структура меж розподілу шарів покриттів методами електронної мікроскопії та рентгенівським мікроаналізом з використанням спектрометра з дисперсією за енергією.

- субструктурні характеристики покриттів на основі результатів рентгеноструктурного аналізу, зокрема, коефіцієнт текстури, густину дислокацій, деформації та напруження.

- термодинамічні властивості покриттів при високотемпературному відпалі методом диференційної сканувальної калориметрії.

Сформульовані вище проблемні питання покладені в основу ідеї дисертаційного дослідження.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ ПОКРИТТІВ ТА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Аналіз та узагальнення даних літературного огляду дозволили поставити та вивчити мету наших експериментальних досліджень. Вона полягала у встановленні взаємозв'язку структури, хімічного складу та напруженого стану з термодинамічними і механічними властивостями композитних покриттів на основі ZrN/CrN.

Експериментальна частина роботи пов'язана з вивченням елементного складу і структурно-фазового стану та субструктурних характеристик багатошарових покриттів ZrN/CrN та (CrN/ZrN)/(Cr/Zr), дослідженням їх напружено-деформованого і дефектного станів, проведенням високотемпературного відпалу та виявленням впливу температури відпалювання багатошарових покриттів ZrN/CrN на їх структурний стан і встановленням термодинамічних характеристик, вивченням ряду механічних властивостей експериментальних зразків, зокрема твердості, модуля пружності, індексу в'язкопластичності та пружного відновлення.

Сучасні світові тенденції реалізації подібних задач полягають у використанні наступних методів для вивчення властивостей покриттів:

- методи рентгенографії та електроннографії для здійснення аналізу фазового складу, розрахунку субструктурних характеристик, оцінки напружено-деформованого стану;

- растрова електронна мікроскопія, просвічуюча електронна мікроскопія для дослідження кристалічної структури та дефектного стану;

- енергодисперсійний аналіз, спектроскопія характеристичних втрат енергії електронів та метод резерфордівського зворотного розсіювання для визначення хімічного складу, концентрації елементів та побудови карт їх розподілу;

- диференційна сканувальна калориметрія для дослідження термодинамічних властивостей;

- методи мікро- та наноіндентування для вимірювання механічних характеристик.

Детальний опис вищезазначених методик, які використовувалися під час експериментальних досліджень, наведений нижче.

## 2.1 Архітектура та параметри одержання покриттів

Композитні покриття, досліджені в даній дисертаційній роботі, мають багатшарову періодичну структуру двох типів: звичайну ( $\mu = m_i/n_i/\dots/m_2/n_2/m_1/n_1$ , де  $i \geq 2$ ) та «багатшар в багатшарі» ( $\mu = [d_i/c_i/\dots/d_2/c_2/d_1/c_1/b_i/a_i/\dots/b_2/a_2/b_1/a_1]$   $m_i/n_i$ , де  $i \geq 2$ ), схема яких показана на рис. 2.1.

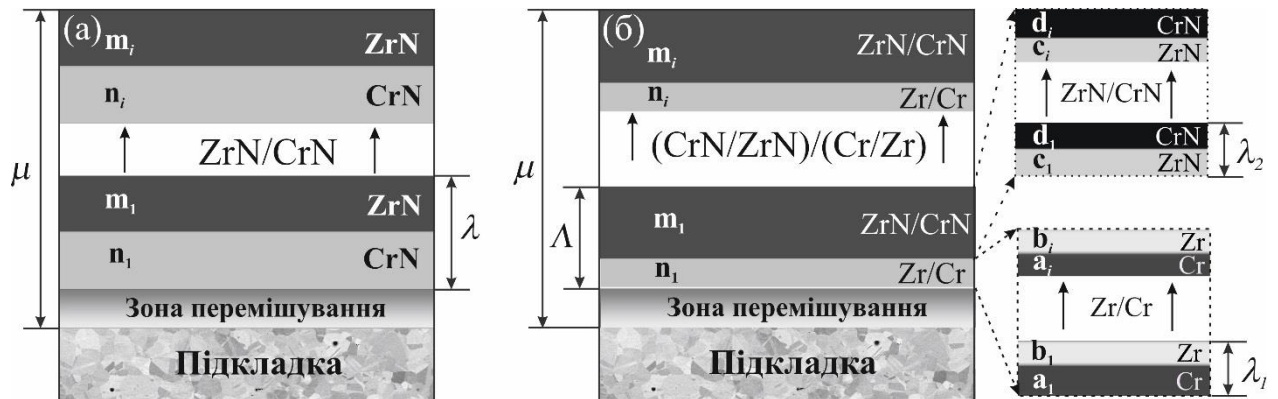


Рис. 2.1. Архітектура досліджених композитних покриттів: ZrN/CrN (а) та (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) (б).  $\mu$  – товщина покриття,  $n$ ,  $m$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  та  $d$  – номер шару,  $\lambda$  – товщина бішару,  $\Lambda$  – товщина фрагменту

Багатшарові покриття отримувалися на комплексній автоматизованій установці «Булат-6», що знаходиться у Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України (м. Харків, Україна) [85, 86].

Покриття наносилися на підкладки із сталі (марка AISI 321) товщиною 2 мм, які попередньо механічно шліфувалися дрібнозернистим наждаковим папером для усунення грубих нерівностей та отримання рівної і відносно гладкої поверхні.

Архітектура покриттів ZrN/CrN складалася з послідовно нанесених шарів, загальна кількість яких становила 354 для покриттів, осаджених при  $U_{3M} = -70$  В,  $P_N = 0,037$  Па (серія 1);  $U_{3M} = -70$  В  $P_N = 0,43$  Па (серія 2);  $U_{3M} = -150$  В,  $P_N = 0,16$  Па (серія 3);  $U_{3M} = -150$  В,  $P_N = 0,08$  Па (серія 4) та  $U_{3M} = -150$  В,  $P_N = 0,029$  Па (серія 5). 196 шарів мали покриття, осаджені при  $U_{3M} = -150$  В,  $P_N = 0,16$  Па (серія 6). Покриття, осаджені при  $U_{3M} = -150$  В і  $P_N = 0,2$  Па (серія 7 та серія 8), мали відповідно 88 та 44 шари. Струм дуги при осадженні всіх зразків становив 100 А

Архітектура композиту (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) мала структуру «багатошар в багатошарі», тобто складалася з періодично нанесених багатошарових нітридних та металевих плівок (фрагментів). Загалом у покритті (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) нараховувалося 47 фрагментів у періоді. Нітридний фрагмент утворювався багатошаровою плівкою CrN/ZrN із 40 шарів у періоді. Металій фрагмент сформований багатошаровою плівкою Cr/Zr із 7 періодично нанесених шарів. Параметри, за яких створено композит були наступними:  $I_D = 100$  А,  $U_{ЗМ} = -20$  В,  $P_N$  (Cr/Zr) = 0,003 Па,  $P_N$  (CrN/ZrN) = 0,53 Па.

## 2.2 Методи та обладнання для дослідження структури та властивостей покриттів

### 2.2.1 Застосування електронної мікроскопії для дослідження морфології покриттів

Растровий електронний мікроскоп FEI Quanta 400FEG ESEM (рис. 2.2а), який знаходиться у Матеріалознавчому Центрі Університету Порто (СЕМUP, м. Порто, Португалія), був використаний для вивчення морфології багатошарових покриттів ZrN/CrN. На рис. 2.2б показано поперечні перерізи зразків, підготовлених для РЕМ-досліджень стандартними методами шліфування та полірування.

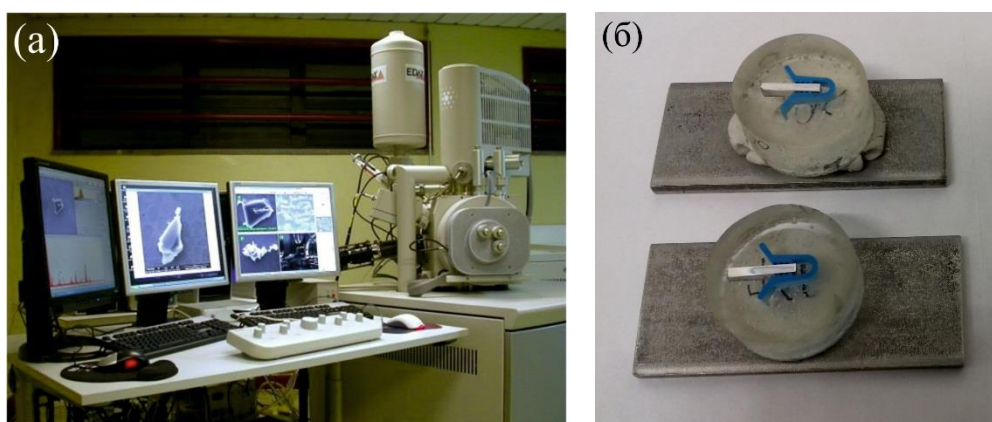


Рис. 2.2. Зовнішній вигляд растрового електронного мікроскопа FEI Quanta 400FEG ESEM (а) та шліфи зразків підготовлених для аналізу методом РЕМ (б)

Діапазон збільшень растрового електронного мікроскопа дозволив коректно отримати зображення, а програмний комплекс Quanta Application Suite – виміряти структурні параметри досліджуваних покриттів, зокрема загальну товщину, товщину бішару, товщину зони перемішування, розмір крапельних включень. Для отримання чітких зображень від покриттів також використовувалася функція фокусування Extended Focus, яка дозволяла скомпонувати цілісне зображення з декількох фрагментів. Кадри отримувалися у різних фокусних позиціях, а потім автоматично поєднувалися в одне зображення високої роздільної здатності.

Мікроснімки досліджуваних покриттів були отримані в режимі пружно-відбитих електронів (BSE). Діапазон прискорюючої напруги мікроскопа змінювався в межах 20 – 30 кВ, а діапазон збільшень складав до 100 000 крат. Максимальна роздільна здатність растрового мікроскопа становить 2,5 нм при прискорюючій напрузі 30 кВ. За отриманими РЕМ-зображеннями охарактеризовано структуру поверхні та перерізу покриття вцілому, структуру шарів, стан меж розподілу між покриттям та підкладкою та між шарами, виміряно загальну товщину покриттів та товщину бішару.

Високороздільні дослідження кристалічної структури багат шарових покриттів ZrN/CrN виконувалися за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа FEI Теспаі G2, який знаходиться в Центрі Машинобудівництва, Матеріалів та Процесів Університету Коїмбри (СЕММРЕ, м. Коїмбра. Португалія), загальний вигляд якого представлений на рис. 2.3а.

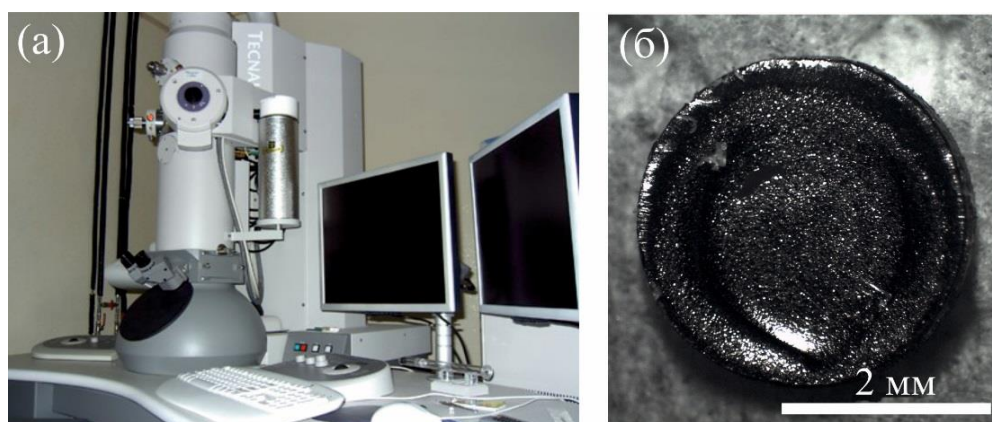


Рис. 2.3. Зовнішній вигляд просвічуючого електронного мікроскопа FEI Теспаі G2 (а) та ламель, підготована для дослідження методом ПЕМ (б)

Підготовка ламелей (рис. 2.3б) із покриттів ZrN/CrN для дослідження методом ПЕМ відбувалася у два етапи: спочатку зразки стоншувалися до товщини 150 – 200 мкм механічним шліфуванням з використанням шліфувальних кругів різної зернистості на установці Pedemax-2 Struers, яка знаходиться в Університеті Порто (м. Порто, Португалія). Далі проводилося електролітичне полірування зразків на установці TenuPol-3 (Університет Порто, м. Порто, Португалія) при напрузі 40 В в електроліті наступного хімічного складу: 75 мас. % C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (етиловий спирт) і 25 мас. % HNO<sub>3</sub> (концентрована азотна кислота). Стоншення проводилося до моменту утворення в зразку мікроотворів, по краях яких є зони, прозорі для проходження електронів з енергією 100 – 200 кеВ (тобто тонші за 0,15 мкм). Після полірування зразки промивалися в етиловому спирті і піддавалися сушці.

Електронно-мікроскопічний аналіз структури багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) був виконаний на багатофункціональному сканувальному просвічуючому електронному мікроскопі JEOL JEM-F200 FEG- S/TEM, який знаходиться в Аналітичному Центрі Марка Уейнрайта при Університеті Нового Південного Уельсу (MWAC, UNSW, м. Сідней, Австралія).

Дана модель мікроскопа має ряд потужних технічних можливостей, які дозволяють якісно візуалізувати кристалічну структуру матеріалу, визначати його структурні параметри на нанорівні та виконувати лабораторну модифікацію матеріалів за допомогою сфокусованого іонного пучка (FIB). Серед таких характеристик варто виділити розширені діапазони прискорюючої напруги (80 – 200 кВ) і масштабних збільшень (до 150 000 000 крат), роботу у режимі надвисокої роздільної здатності за точками до 0,19 нм, а за ґраткою до 0,1 нм.

Мікроскоп укомплектований автоемісійною («холодною») електронною гарматою, яка забезпечує на сьогоднішній день найвищу яскравість, стабільність, енергетичну когерентність пучка і мінімальний рівень сферичних аберацій. Нова схема сканування в JEM-F200 дозволила провести сканування зразків електронним пучком не тільки за допомогою системи формування пучка, але і за допомогою системи формування зображення, що дозволило отримати ширококутні СПЕМ-зображення покриттів високої роздільної здатності.



Ламель для дослідження покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) методом ПЕМ/СПЕМ на зрізі витравлювалася з використанням сфокусованого іонного пучка (FIB) мікроскопу JEOL JEM-F200 S/TEM. Принцип отримання ламелей полягав у наступних кроках. Іонна гармата ПЕМ формує сфокусований пучок іонів, джерелом яких, є плазма різних газів (Xe, Ar, O, N, Ga). Іони, прискорившись електричним полем, зіштовхуються з досліджуванним зразком і «вибивають» атоми його матеріалу. Таким чином іонна гармата забезпечує вирізання, або ж витравлювання частини досліджуваного зразка. Роздільна здатність при таких маніпуляціях складала близько 2 – 3 нм.

За електронно-мікроскопічними зображеннями покриттів, отриманими методом ПЕМ та СПЕМ, була досліджена кристалічна структура та встановлено середній розмір зерен у повздовжньому та поперечному напрямках, що визначалися як довжина взаємно перпендикулярних ліній, проведених через середину виділеної області (зерна). Для кожного зразка проводилося близько 20 вимірювань. Кінцеве значення середнього розміру визначалося усередненням проведених вимірювань.

### **2.2.2 Дослідження елементного складу**

Метод рентгеноспектрального аналізу був використаний для визначення елементного складу та концентрації компонентів досліджуваних покриттів. Енергодисперсійні спектри від покриттів отримувалися на растровому електронному мікроскопі FEI Quanta 400FEG ESEM, який знаходиться в Центрі Матеріалів при Університеті Порто (м. Порто, Португалія), за допомогою енергодисперсійного аналізатора EDAX Genesis X4M.

Блок-схема спектрометра з дисперсією за енергією приведена на рис. 2.4. Принцип роботи спектрометра полягає в наступному: рентгенівське випромінювання, яке виникає при взаємодії пучка електронів із зразком, проходить через тонке берилієве вікно усередину кріостата, що непроникний для світла. У вакуумному середовищі кріостата знаходиться охолоджений напівпровідниковий детектор – кристал кремнію з власним типом провідності. Такий детектор ще називають PIN-

діодом, так як по його краях знаходяться ділянки  $n$ - та  $p$ - типу, до яких підводиться напруга в оберненому напрямку. Нейтралізація центрів рекомбінації електронів і дірок, що дозволяє створити велику область з власною провідністю, досягається легуванням кремнію літієм.

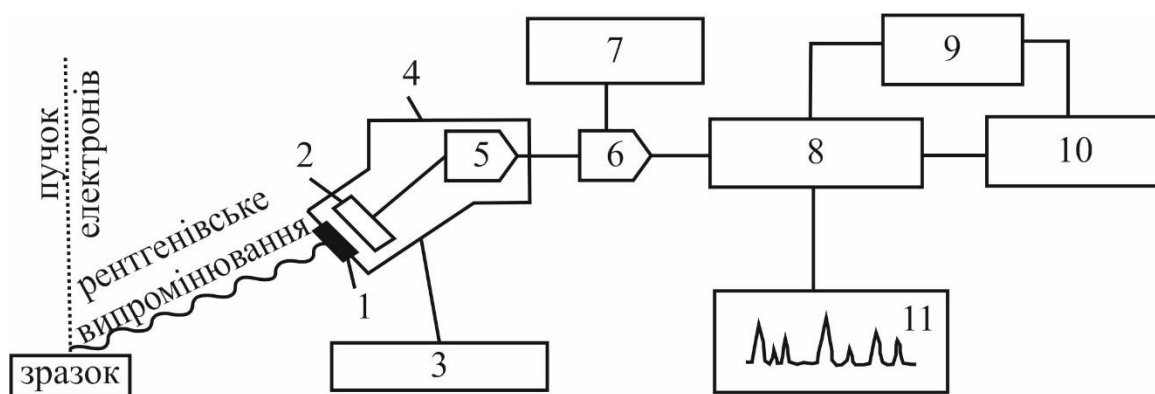


Рис. 2.4. Схема спектрометра з дисперсією за енергією: 1 – берилієве вікно; 2 – детектор; 3 – джерело зміщення; 4 – криостат; 5 – попередній підсилювач; 6 – підсилювач; 7 – схема подавлення накладення імпульсів; 8 – багатоканальний аналізатор; 9 – блок виведених даних; 10 – ПК; 11 – блок візуальної індикації

При поглинанні кожного фотона рентгенівського випромінювання утворюється високоенергетичний фотоелектрон, який більшу частину своєї енергії витрачає на утворення електронно-діркових пар. Після цього пари розділяються прикладеною напругою і формують імпульс заряду, який посилюється у попередньому підсилювачі та перетворюється в імпульс напруги. Таким чином, амплітуди імпульсів, що виробляються детектором, пропорційні енергії вхідного рентгенівського кванту.

Далі сигнал знову посилюється та поступає у багатоканальний аналізатор, де відбувається розподіл імпульсів по амплітуді. Розділення імпульсів по амплітуді надходить безпосередньо до комп'ютера та підлягає подальшій обробці, наприклад, отримується зображення спектральних ліній та аналізується елементний склад дослідженого матеріалу [97, 98].

Спектроскопія характеристичних втрат енергії електронів (СХВЕЕ) є одним із методів, що ефективно доповнюють результати рентгеноспектрального аналізу, адже

призначена для визначення не тільки атомного складу, характеру хімічних зв'язків, валентності атомів, властивостей валентної зони, але і поверхневих властивостей твердих тіл. СХВЕЕ є надійною при аналізі легких хімічних елементів, аналітичні піки яких лежать в області енергій до 2 кеВ. Роздільна здатність при аналізі методом СХВЕЕ визначається діаметром електронного пучка і може складати пару нанометрів. Спектр ХВЕЕ формується в результаті взаємодії непружно-розсіяних електронів з твердим тілом і відображає процеси збудження його елементів.

Застосування СХВЕЕ під час СПЕМ багат шарових покриттів дає можливість проводити їх локальний елементний аналіз в нанометровому масштабі (1 – 2) нм, тобто отримувати достовірні дані щодо елементного складу окремих наночастинок, та їх меж розподілу. На основі отриманих профілів концентрації можна визначити величину характеристичних втрат елементів в напрямку зростання структури. Якщо використовувати спектрометр як фільтр енергій електронних втрат, то можливо отримувати карти розподілу елементів та фаз по поперечному зрізі та встановлювати хімічні зв'язки, що відбулися в матеріалі. Однак перед тим як інтерпретувати отримані зображення необхідно їх обробити від неінформаційних сигналів, які виникають через делокалізацію непружного розсіювання, хроматичні аберації об'єктивної лінзи, дифракційну межу, що задається об'єктивною апертурою, сферичні аберації, статистичний шум, що виникає через слабкий сигнал, радіаційне руйнування зразка та «інструментальні» нестабільності, наприклад, дрейф зразка.

Спектроскопія резерфордівського зворотнього розсіювання (СРЗР) дозволяє отримувати інформацію про структуру поверхні зразка, а також його хімічний склад і кристалічність в залежності від глибини. Для аналізу розподілу елементів за глибиною використовувалися напівпровідникові детектори з енергетичним розділенням 16 кеВ. Спектри РЗР було отримано на вимірювальному комплексі, створеному на базі електростатичного прискорювача часток AN-2500 HVE, який знаходиться в дослідно-технологічному центрі колективного користування унікальним науковим обладнанням при Інституті прикладних фізичних проблем імені А.Н. Севченко Білоруського державного університету (м. Мінськ, Білорусь). При аналізі використовували потік іонів  $He^+$  з енергією 1,4 меВ. Енергетичне

розрізнення спектрометра заряджених часток складало 16 кеВ. Глибина аналізу становила до 1 мкм, а чутливість 0,3 %.

Основною особливістю методу РЗР є використання високоенергетичних іонів, що проникають глибоко всередину твердого тіла і розсіюються у зворотному напрямку від атомів, що розташовуються в глибині. Енергія, втрачена іоном при цьому, являє собою суму двох процесів. Перший – це безперервні втрати енергії при русі іона вперед і назад в об'ємі твердого тіла (так звані втрати на гальмування). Швидкість втрати енергії на гальмування  $dE/dx$  для більшості матеріалів добре відома, що дозволяє перейти від шкали енергій до шкали глибин. Другий – це разова втрата енергії в процесі розсіювання, величина якої залежить від маси атома, на якому відбувається розсіювання. Для прикладу на рис. 2.5 показана схема формування спектра від зразка, що являє собою тонке покриття на підкладці.

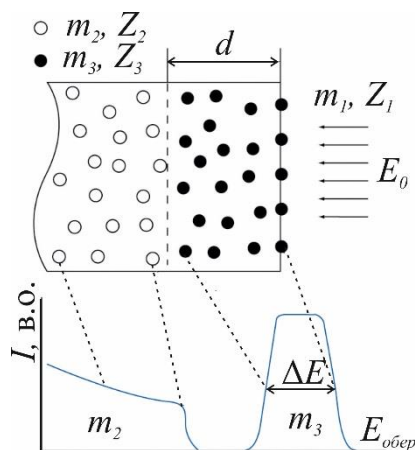


Рис. 2.5. Схематична діаграма формування спектра зворотного розсіювання для зразка. Адаптовано з роботи [99]

Спектр іонів з масою  $m_1$  і первинною енергією  $E_0$ , розсіяний від зразка утворений атомами підкладки з масою  $m_2$  і атомами покриття з масою  $m_3$  товщиною  $d$ . Покриття проявляє себе на спектрі у вигляді плато шириною  $\Delta E$ , де правий край плато відповідає іонам, пружно відбитим від поверхні, а лівий край – іонам, розсіяним від атомів покриття на межі розподілу покриття та підкладки. Розсіювання від атомів підкладки на межі розподілу відповідає правому краю сигналу від підкладки.

Аналізуючи дані спектру, можна визначити концентрацію елементів на поверхні, а також розподіл елементів покриття по глибині. Відношення кількості атомів одного елемента  $N_n$  від кількості атомів основного елемента  $N_{осн}$  має вид [99]:

$$\frac{N_n}{N_{осн}} = \frac{N_n}{H_{осн}} \left( \frac{Z_{осн}}{Z_n} \right)^2 \frac{[\varepsilon(E)]_m^{обер}}{[\varepsilon(E)]_{осн}^{обер}}, \quad (2.1)$$

де  $N_n$  та  $N_{осн}$  – висота енергетичного піку для  $n$ -го і основного елементів;

$Z_n$  та  $Z_{осн}$  – атомні номери  $n$ -го та основного елементів;

$[\varepsilon(E)]_m^{обер}$  та  $[\varepsilon(E)]_{осн}^{обер}$  – фактори ефективного перерізу гальмування для  $n$ -го та основного елементів.

За даним співвідношенням можна визначити частку складових елементів досліджуваного матеріалу за формулою:

$$C_n = \frac{N_n/N_{осн}}{\sum_n N_n/N_{осн} + 1}, \quad (2.2)$$

де  $C_n$  – атомна концентрація  $n$ -го елемента в матеріалі.

У резерфордівському зворотному розсіюванні для дослідження структури матеріалів використовується ефект каналювання. Він полягає в тому, що при орієнтації пучка іонів уздовж основних напрямків симетрії матеріалу ті іони, які уникли прямого зіткнення з атомами поверхні, можуть проникати глибоко в кристал на глибину до сотень нанометрів, рухаючись по каналах, утворених рядами атомів. Порівнюючи спектри, отримані при орієнтації пучка іонів уздовж напрямків каналювання і вздовж напрямків, відмінних від них, можна отримати інформацію про кристалічну структуру досліджуваного зразка. З аналізу величини так званого поверхневого піку, що є наслідком прямого зіткнення іонів з атомами поверхні, можна отримати інформацію про структуру поверхні, наприклад, про наявність на ній перебудов, релаксацій чи адсорбатів.

### 2.2.3 Дослідження фазового складу

Рентгеноструктурні дослідження фазового складу, структури, субструктурних характеристик і напружено-деформованого стану покриттів проводилися на дифрактометрах Panalytical X'Pert Pro MPD, який знаходиться в Університеті Порто (м. Порто, Португалія), та Rigaku MiniFlex 300/600, який знаходиться у науково-дослідному Національному Інституті Матеріалознавства (м. Цукуба, Японія).

Виміри проводилися за схемою вертикальної геометрії Брегга-Брентано (див. рис. 2.6). Зйомка спектрів проводилася в режимі сканування за кутом  $2\theta$  з використанням випромінювання  $\text{Cu-K}\alpha$ . Крок сканування у всіх експериментах становив  $2^\circ$ .

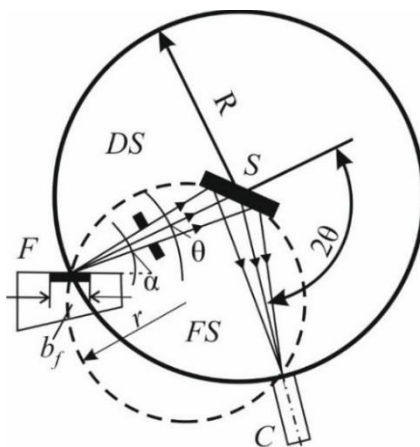


Рис. 2.6. Фокусування за схемою Брегга-Брентано: F – рентгенівська трубка; S – зразок, C – детектор, DS – окружність гоніометра, FS – фокусна окружність

Кожна кристалічна фаза у зразку описується характерним набором піків на рентгенограмі. У свою чергу кожній такій системі дифракційних максимумів відповідає певний набір міжплощинних відстаней, що підпорядковуються рівнянню Вульфа-Брегга:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda, \quad (2.3)$$

де  $d_{hkl}$  – міжплощинна відстань;

$\theta$  – кут ковзання первинного рентгенівського пучка;

$n$  – порядок дифракції (ціле число);

$\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання.

Відносна інтенсивність цих ліній залежить від структури фази і її частки в зразку. Для ідентифікації фаз використовувалися довідкові картки банку еталонів дифракційних спектрів ICDD (The International Centre for Diffraction Data) та вказані у них дані, зокрема, міжплощинна відстань і відносна інтенсивність дифракційних максимумів. Визначивши за експериментальною рентгенограмою набір значень відношення  $d/n$  і зіставивши їх з даними в ICDD, встановлений фазовий склад досліджуваних зразків.

Розшифрування рентгенограм від частково кристалічних зразків має низку особливостей. Характерні піки таких зразків є суперпозицією дифузного максимуму від аморфної фази і дифракційного піку від кристалічної. При цьому інтенсивність піків від кожної фази залежить від її об'ємної частки в зразку. У такому випадку завдання ідентифікації фаз за такими рентгенограмами потребує розкладання дифракційних піків на відповідні складові, і аналізу окремого внеску кожної з них.

Програмний продукт Origin було використано для аналізу рентгенограм. Зокрема були здійснені обробка сигналу, згладжування і видалення фону, обраховано число дифракційних піків та встановлено положення їх максимумів, обчислено величину розширення дифракційного піку та його інтенсивність.

Середній розмір кристалітів визначався з рентгенограм за шириною на половині висоти дифракційного рефлексу за формулою Дебая-Шеррера [100]:

$$L = \frac{R \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (2.4)$$

де  $L$  – розмір кристаліту;

$R$  – коефіцієнт сферичності, що для розглянутих матеріалів дорівнює 0,94;

$\beta$  – ширина дифракційного піка на піввисоті;

$\theta$  – кут ковзання первинного рентгенівського пучка.

Характеристикою кількості дислокацій є їх густина, яка суттєво впливає не тільки на пластичність та міцність, але і на інші фізичні властивості матеріалів. Наприклад, зі збільшенням густини дислокацій змінюються фізичні властивості, зокрема, підвищується електроопір, збільшується середня швидкість дифузії, зменшується хімічна стійкість тощо. Під густиною дислокацій розуміють сумарну довжину ліній дислокацій в одиниці об'єму матеріалу. Густиною дислокацій  $\delta$  в об'ємі зерна було розраховано використовуючи формулу [101]:

$$\delta = 1/L^2, \quad (2.5)$$

де  $\delta$  – густина дислокацій;

$L$  – розмір кристаліту.

За результатами рентгеноструктурних досліджень також був визначений ступінь досконалості текстури – коефіцієнт текстури  $T_{c(hkl)}$ . Для багат шарового покриття цей коефіцієнт може бути розрахований для кожної кристалографічної площини окремо, використовуючи рівняння текстури Харріса [102]:

$$T_{c(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{(1/N) \cdot \left[ \sum_N I_{(hkl)}/I_{0(hkl)} \right]}, \quad (2.6)$$

де  $T_{c(hkl)}$  – коефіцієнт текстури для площини  $(hkl)$ ;

$I_{(hkl)}$  – виміряна інтенсивність піка від площини  $(hkl)$ ;

$I_{0(hkl)}$  – інтенсивність піка від площини  $(hkl)$ , відповідно до картотеки банку еталонів дифракційних спектрів ICCD;

$N$  – число піків від площини  $(hkl)$ .

Важливим параметром, що впливає на структуру та функціональні властивості нітридних покриттів, є рівень внутрішніх напружень. За класифікацією Давиденкова



існує три типи внутрішніх напружень. Напруження першого роду  $\sigma^I$ , які врівноважуються в макроскопічних об'ємах, сумірних з об'ємом покриття, та призводять до зміщення дифракційних піків. Напруження другого роду  $\sigma^{II}$ , що зрівноважуються в мікроскопічних об'ємах, сумірних з окремими групами зерен, і спричиняють уширення дифракційних піків. Напруження третього роду  $\sigma^{III}$ , які врівноважуються в субмікроскопічних об'ємах, сумірних з параметром кристалічної ґратки, та призводять до зменшення інтенсивності дифракційних піків і збільшення дифузійного фону на рентгенограмі. Такі напруження формуються внаслідок порушення періодичності будови кристалічної ґратки: наявності вакансій, домішок у вузлах і між вузлами ґратки, механічно напружених ділянок тощо [103, 104].

У цілому будь-які напруження, зрештою, викликають однаковий ефект – створюють пружні деформації та викривлення кристалічної ґратки покриттів, тим самим зумовлюючи зменшення їх конструкційної міцності. Оцінка напружено-деформованого стану експериментальних покриттів рентгеноструктурним методом ґрунтувалася на експериментальному визначенні відносної зміни міжплощинних відстаней, тобто величини деформації кристалічної ґратки, і, у припущенні, що ця деформація є пружною, становленні величини напруження за законом Гука [105-107].

Основними задачами електроннографічного аналізу як і для рентгеноструктурного є визначення кристалічної структури, фазовий аналіз і знаходження орієнтацій та текстури в матеріалах. Однак електроннографічний метод має ряд переваг над рентгеноструктурним, особливо коли об'єктами вивчення є нанокompозити. Зокрема, мала довжина хвилі та велика інтенсивність дифракції дозволяє одержати різкі й інтенсивні рефлекси для кристалітів з розміром у декілька нанометрів. Чутливість електроннографії до малої кількості матеріалу дозволяє ефективно виявляти в зразках присутність кристалічних домішок, твердих розчинів, поверхневих сполук тощо, які можуть дати власні дифракційні рефлекси. Завдяки малій довжині хвилі електронів можливим є отримання деталізованого дифракційного зображення від зразка, що є моно-, полі- чи нанокристалічним, за будь-якого його розташування відносно первинного пучка.

На рис. 2.7 показана схема утворення електронogram та її вид від гранецентрованої кубічної ґратки. Варто зазначити, що кожному типу кристалічної ґратки притаманний своєрідний характер взаємного розміщення кілець на електронogramах. Зокрема, у випадку ОЦК структури характерним є розрив між кільцями (110) і (200) з подальшим зближенням інших кілець при збільшенні кута відбиття.

Електронogramа від ГЦК структури (рис. 2.7б) також має свою особливість – парне розташування кілець із постійним зменшенням відстані між ними зі збільшенням кута відбиття. Для коректного розшифрування необхідно враховувати зазначені особливості розподілу кілець та їх інтенсивностей.

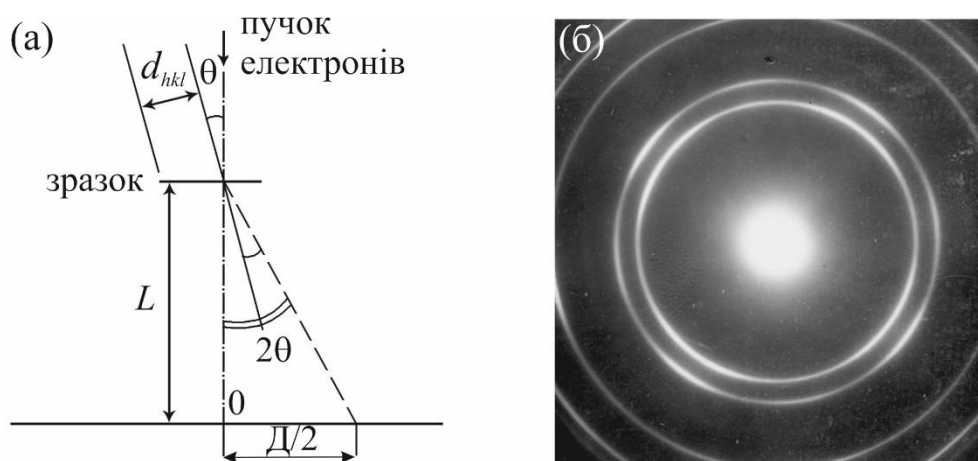


Рис. 2.7. Схема утворення електронogramи (а) та вигляд електронogramи від гранецентрованої кубічної ґратки (б). Адаптовано з роботи [108]

Розшифрування електронogram отриманих від досліджених покриттів дав змогу ідентифікувати їх фазовий склад та кристалічну структуру. Аналіз отриманих електронogram зводився до вимірювання діаметрів дифракційних кілець та розрахунку відповідних їм міжплощинних відстаней і параметрів ґраток за формулами:

$$d_{hkl} = \frac{C}{d}, \quad (2.7)$$

$$a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2.8)$$

де  $d_{hkl}$  – міжплощинна відстань;

$C$  – стала приладу, яка не залежить від номера дифракційного кільця;

$d$  – діаметр дифракційного кільця.

$a_{hkl}$  – параметр ґратки;

$h, k, l$  – індекси Міллера.

Подальша ідентифікація фазового складу покриттів проводилася порівнянням отриманих значень міжплощинних відстаней і параметрів ґраток з відповідними величинами, сказанми у довідкових картках банку еталонів дифракційних спектрів ICSD.

#### **2.2.4 Методика проведення термодинамічних досліджень**

Дослідження багат шарових покриттів методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) дає можливість отримати термодинамічні характеристики структурних змін, а також визначити їх теплоту за зміною теплового потоку.

Дослідження проводилося з використанням калориметра TG-DTA/DSC Labsys, який знаходиться в Університеті Порто (м. Порто, Португалія) та функціонує під управлінням програмного забезпечення SETSOFT 2000. Програмне забезпечення дозволяє здійснювати калібрування приладу, задання параметрів експерименту, реєстрацію, обробку та зберігання результатів.

Загалом для ДСК-методу необхідна невелика кількість досліджуваного матеріалу, а відпал матеріалу проводять в потоці інертного газу, щоб мінімізувати його окислення та отримати достовірні дані. Підготовлені до відпалу зразки ZrN/CrN мали масу 40 – 60 мг, а відпал проводився в атмосфері аргону в інтервалі температур (300 ÷ 1670) К зі швидкістю нагрівання 10 °С/хв.

Типовий диференційний сканувальний калориметр складається з двох герметичних тиглів, як це показано на рис. 2.8. Принцип його роботи полягає в реєстрації відмінності теплових потоків від досліджуваного зразка і зразка-еталона, який зазвичай порожній, при їх нагріванні з постійною швидкістю [109].

У методі ДСК експериментально отримують криві нагрівання та охолодження, які представляють собою зміну теплоти, яка передається тиглю із досліджуваним зразком і тиглю, що містить зразок-еталон, в залежності від температури нагрівання зразка або від часу нагрівання.

У результаті термічного впливу в зразку відбуваються структурні й енергетичні зміни, які пов'язані з теплою реакції. Як відомо, хімічні реакції можуть супроводжуватися виділенням або поглинанням тепла. Реакції виділення тепла називають екзотермічними, а поглинання – ендотермічними. Мірою теплоти служить зміна ентальпії  $\Delta H$ , яка відповідає теплообміну при постійному тиску. У разі екзотермічної реакції система втрачає тепло і  $\Delta H$  – від'ємна величина. У разі ендотермічної реакції система поглинає тепло і  $\Delta H$  – додатна величина.

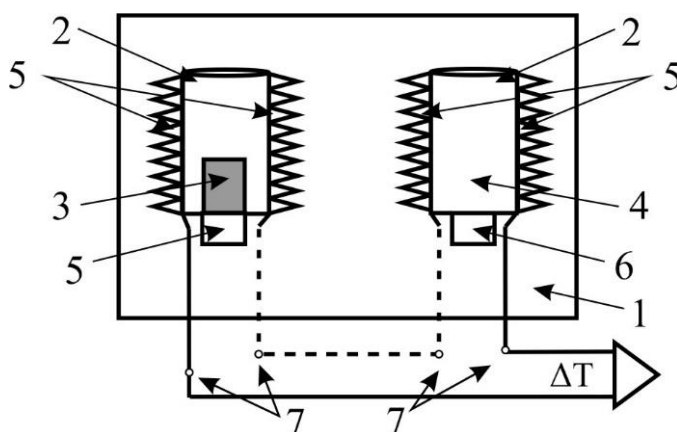


Рис. 2.8. Блок-схема установки диференційного сканувального калориметра: 1 – калориметричний блок, 2 – тиглі, 3 – зразок, 4 – еталон, 5 – нагрівачі, 6 – датчики зміни теплового потоку, 7 – датчики температури. Адаптовано з роботи [109]

Якщо в процесі відпалу в зразку відбуваються процеси, пов'язані з виділенням або поглинанням теплоти, що відповідають хімічним реакціями та структурним змінам, то на кривих нагрівання чи охолодження утворюються піки. Щоб охарактеризувати пік на термограмі, використовують три характеристичні температури  $T_{П}$ ,  $T_T$  і  $T_K$  та теплоту процесу  $Q$  (див. рис. 2.9). Початкова  $T_{П}$ , і кінцева  $T_K$  температура відповідають перетину екстрапольованої в області піку базової лінії і дотичних, проведених через точку піку. Базовою лінією називається віртуальна лінія, проведена через інтервал, у якому відбувається реакція або фазовий перехід, при цьому зроблено припущення, що теплота процесу в цьому випадку дорівнює нулю.

Температуру структурних змін позначають як  $T_{II}$ , оскільки температура екстремуму на кривій більшою мірою залежить від конструкції приладу і умов експерименту. Час, за який відбувається структурна зміна у зразку, залежить від властивостей зразка і тигля (теплопровідність, теплоємність, маса речовини), швидкості зміни температури в камері відпалу (один і той же час переходу розтягується на різні температурні інтервали) та виду і швидкості потоку газу [109].

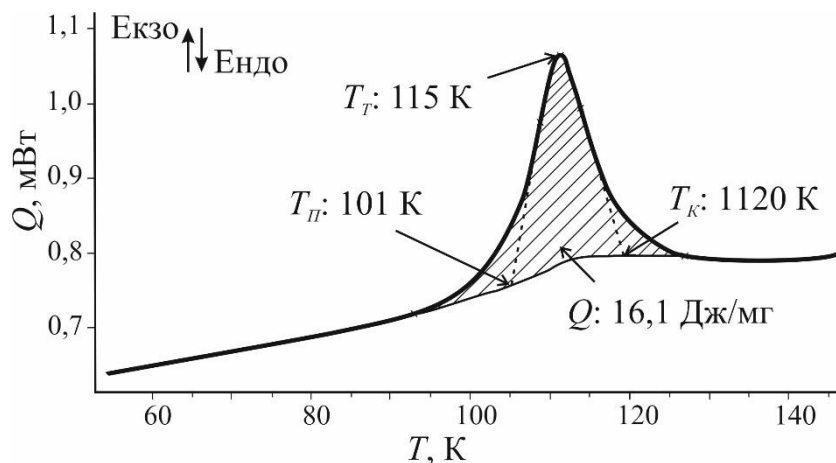


Рис. 2.9. Основні характеристики піка на кривій ДСК: експериментальна крива (жирна лінія), базова лінія (тонка лінія). Адаптовано з роботи [109]

Фазові діаграми відображають умови стабільності фаз рівноважної системи. Метод ДСК, як правило, використовують для визначення виду ізобарних перетинів фазових діаграм. На фазових діаграмах полями називають області з двома ступенями свободи (в межах поля на ізобарному перетині можна змінювати температуру і елементний склад без зміни фазового складу системи), моноваріантами – області з одним ступенем свободи (зміна температури обумовлює зміну складу матеріалу і навпаки), нонваріантами називають точки, у яких ступені вільності відсутні. Зміна структурного складу системи відповідає перетину моноваріанта на перетині фазової діаграми. При цьому в системі відбувається одна із рівноважних структурних змін першого роду (плавлення, кристалізація, поліморфне перетворення тощо). Будь-яка зміна в структурі супроводжується виділенням або поглинанням тепла при певній температурі. Відповідно, методика ДСК дозволяє знайти координати моноваріант на перетині фазової діаграми, тобто визначити температуру структурних змін для досліджуваних матеріалів.

## 2.2.5 Механічні властивості покриттів

Визначення твердості та модуля пружності багатошарових покриттів виконувалися на вимірювальних приладах Duramin-5 і HNV-G Series Micro Vickers Hardness Testers (Shimadzu), які розташовані в Університеті Порто (м. Порто, Португалія), та NanoTest (Micro Materials Ltd.), який знаходиться в Центрі Машинобудівництва, Матеріалів та Процесів Університету Коїмбри (CEMMPRE, м. Коїмбра, Португалія). Твердоміри Duramin-5 та HNV-G Series призначені для визначення механічних характеристик методом мікроіндентування, де індентором виступає алмазна пірамідка Віккерса, а діапазон навантаження складає (100 ÷ 2000) Н. Мікротвердість за Віккерсом розраховується за результатами вимірювання діагоналей відбитків, які залишаються на поверхні досліджуваного зразка після вдавлювання алмазної чотиригранної пірамідки з кутом при вершині  $\alpha = 136^\circ$ . На рис. 2.10 представлена схема розрахунку значення мікротвердості за Віккерсом.

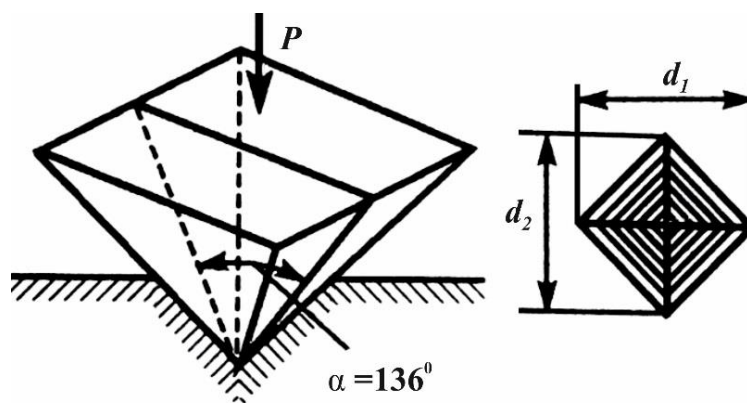


Рис. 2.10. Схема визначення твердості за Віккерсом. Адаптовано з роботи [110]

Після припинення дії навантаження вдавлювання на поверхні матеріалу вимірюються діагоналі пірамідального відбитку  $d_1$  та  $d_2$ . Значення твердості за Віккерсом являє собою навантаження, яке припадає на одиницю площі відбитку і визначається за формулою [111]:

$$H_V = \frac{2P \cdot \sin(\alpha/2)}{d^2} = 1,854 \frac{P}{d^2} \quad (2.9)$$

де  $H_V$  – твердість за Віккерсом;

$P$  – величина навантаження;

$d = (d_1 + d_2)/2$ , де  $d_1$  та  $d_2$  – діагоналі відбитку.

Згідно з [110] товщина досліджуваного матеріалу повинна перевищувати глибину вдавлювання пірамідки, тому сила навантаження (245,2 та 490,3 мН) підбиралася таким чином, щоб діагоналі відбитку становили не більше третини товщини покриття. Час витримки навантаження для покриттів складав 15 с та був обраний з урахуванням рекомендацій щодо проведення індентування у [110].

У нанотвердомірі NanoTest для визначення нанотвердості матеріалу використовують трикутну пірамідку Берковича з кутом при вершині  $\alpha = 65,03^\circ$ . Добре відомо, що з метою уникнення впливу підкладки на показання величини нанотвердості глибина проникнення індентора в покриття повинна бути не більше ніж  $(10 \div 12) \%$  від його товщини [112]. Для вимірювання твердості та модуля пружності на різних глибинах до індентора додатково прикладається навантаження форми трапецевидного синусу з покроковим збільшенням навантаження у межах  $(0,05 \div 10)$  мкН. Загальна тривалість навантаження тривала 11 с: час сегменту навантаження становив 5 с, витримка тривала протягом 1 с, розвантаження – 5 с.

Принцип роботи нанотвердоміра полягає в наступному. Індентування поверхні досліджуваного зразка реалізується в рівновіддалених точках по осях  $X$  та  $Y$ . У заданій точці індентор вдавлюється в покриття при безупинній зміні рівня навантаження та розвантаження. Програмне забезпечення реєструє глибину проникнення індентора  $h$  та профіль навантаження  $P$ . Отримані залежності зміни кривих навантаження-розвантаження від глибини проникнення можуть мати один із варіантів (див. рис. 2.11). Під час проведення експерименту реєструється декілька кривих навантаження-розвантаження з поступовим збільшенням величини проникнення індентора.

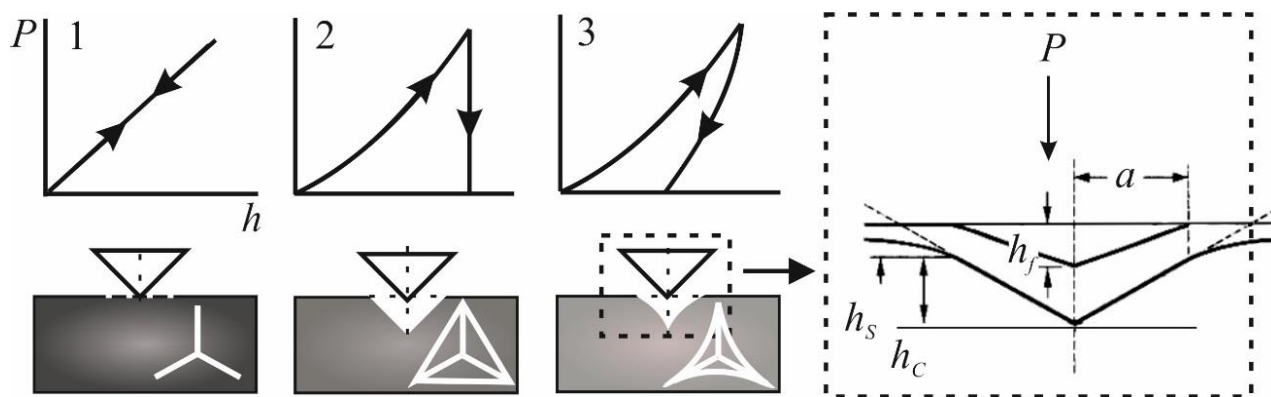


Рис. 2.11. Вид кривих навантаження-розвантаження, поверхні під навантаженням та відбиток індентора у випадку еластичного (1), жорстко-пластичного (2) та еластично-пластичного матеріалу (3). Адаптовано з роботи [113]

За результатами проведених вимірювань виконуються розрахунки за допомогою програми Nano Test Materials Testing Platform. Нанотвердість і модуль пружності визначається за методикою Олівера і Фарра, що відповідає твердості індентування згідно стандарту ISO 14577-4:2007 [112]. Під час наноіндентування прилад реєструє значення переміщення індентора  $h$ , яке є сумою чотирьох отриманих глибин:

$$h = h_c + h_s + h_f + h_{td}, \quad (2.10)$$

$h_c$  – величина глибини контакту;

$h_s$  – значення пружного прогину поверхні зразка на краю контакту з індентором;

$h_f$  – пружний прогин силової рами;

$h_{td}$  – теплове розширення стрижня, на якому фіксується індентор.

Для того, щоб встановити значення нанотвердості й модуля пружності, за проведеним експериментом необхідно встановити глибину контакту  $h_c$ , яка досягається при максимальній величині навантаження  $P_{MAX}$ , що застосовується до індентора. Параметри прогину силової рами  $h_f$  та теплового розширення стрижня



$h_{td}$  є в переліку специфікацій приладу вимірювання, тому їх встановити легко. Величину пружного прогину поверхні зразка на краю контакту з індентором  $h_s$  можна розрахувати за формулою:

$$h_s = \frac{\varepsilon \cdot P_{\max}}{S}, \quad (2.11)$$

де  $\varepsilon$  – коефіцієнт, що залежить від геометрії відбитка індентора (дорівнює 1 у випадку плоского відбитку або 0,72, якщо індентор має форму гострого конуса);

$P_{\max}$  – максимальне навантаження;

$S$  – жорсткість контакту, що виражається відношенням  $dP/dh$ .

Для знаходження нанотвердості  $H$  необхідно встановити площу проекції поверхні контакту індентору з матеріалом  $A$ , яка визначається із заздалегідь заданої функції форми індентора  $A(h)$ . Функція форми наконечника визначається залежністю площі перетину індентора  $A$  від відстані вздовж осі індентора  $h$ . Для індентора Берковича вона розраховується за наступним рівнянням:

$$A = 24,56 \cdot h_c^2, \quad (2.12)$$

Зрештою нанотвердість  $H$  за глибиною відбитку  $h$  та максимальним навантаженням на індентор  $P_{\max}$  розраховується як:

$$H = \frac{P_{\max}}{A}, \quad (2.13)$$

Для розрахунку модуля пружності  $E$  спочатку необхідно знайти значення наведеного модуля пружності  $E_r$  згідно рівняння:

$$S = \frac{dF}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot E_r \cdot \sqrt{A}, \quad (2.14)$$

де  $\frac{dF}{dh}$  – жорсткість верхньої частини кривої розвантаження;

$E_r$  – наведений модуль пружності.

Значення модуля пружності (модуля Юнга)  $E$  розраховується за наступною формулою:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-v^2)}{E} + \frac{(1-v_i^2)}{E_i}, \quad (2.15)$$

де  $v$  – коефіцієнт Пуассона досліджуваного матеріалу;

$E_i$  – модуль пружності для індентора;

$v_i$  – коефіцієнт Пуассона для індентора.

До пружних властивостей покриттів відносять пружне відновлення  $W_e$ , що спричиняється релаксацією енергій, накопичених у процесі пружно-пластичної деформації при вдавненні. Значення пружного відновлення розраховується за формулою:

$$W_e = \frac{(h_{\max} - h_g)}{h_{\max}}, \quad (2.16)$$

де  $h_{\max}$  – глибина максимального вдавлювання індентора;

$h_g$  – глибина проникнення індентора після припинення навантаження.

Якщо значення  $W_e$  прагне до нуля, то в покритті переважають пружні властивості, тобто матеріал має високу здатність до пружного відновлення. В іншому випадку покриття втрачає пластичність та є схильним до крихкого руйнування, що призводить до швидкого поширення тріщин.

## Висновки до розділу 2

1. Відповідно до задач досліджень необхідним є комплексне застосування наступних методів аналізу композитних покриттів на основі ZrN/CrN: растрової електронної мікроскопії, просвічуючої електронної мікроскопії та сканувальної просвічуючої електронної мікроскопії для дослідження кристалічної структури та дефектного стану; методи рентгенографії і електронографії для дослідження фазового складу та розрахунку на основі отриманих даних субструктурних характеристик; енергодисперсійний спектральний аналіз, спектроскопія характеристичних втрат енергії електронів та спектрометрія резерфордівського зворотного розсіювання для визначення елементного складу і концентрації компонентів, вивчення дифузійних процесів на межах розподілу «підкладка-покриття» і шарів, отримання просторового розподілу атомів хімічних елементів за допомогою карт; диференційної сканувальної калориметрії для дослідження термодинамічних властивостей; методи мікро- та наноіндентування для вимірювання механічних характеристик.

2. Описано архітектуру досліджених покриттів та технологічні параметри за яких вони формувалися. Зокрема, для багат шарових ZrN/CrN зразків потенціал зміщення на підкладці  $U_{зМ}$  варіювався в межах від  $-70$  до  $-150$  В, а тиск робочого газу  $P_N$  змінювався в діапазоні  $(0,027 \div 0,43)$  Па, струм дуги залишався незмінним і становив 100 А. Для осадження багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) технологічні умови були наступними: тиск робочого газу при осадженні нітридних шарів складав 0,53 Па, а для металевих шарів знижувався до 0,003 Па, негативний потенціал зміщення на підкладці становив  $-20$  В, струм дуги дорівнював 100 А.

3. Встановлення взаємозв'язку структури, хімічного складу та напруженого стану з термодинамічними і механічними властивостями композитних покриттів на основі ZrN/CrN може бути проведено за умови комплексних досліджень фізичних, термодинамічних та механічних властивостей покриттів, з урахуванням методу осадження, його технологічних умов та розмірних характеристик (товщини покриття, товщини бішару, розміру кристалітів).

4. Виходячи з специфіки експериментальних покриттів вирішено, що особливої уваги потребує дослідження їх мікроструктури і кристалічної будови на мікро- та нанорівнях, визначення субструктурних характеристик, встановлення напружено-деформованого стану та вивчення термодинамічних і механічних властивостей, оскільки з'ясування саме цих даних сприятиме глибшому розумінню багатьох аспектів формування багатошарових нітридних систем та розширить області їх ефективного функціонування.

### РОЗДІЛ 3

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН КОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ZrN/CrN

Як було зазначено в літературному огляді, методи фізичного осадження з газової фази, зокрема вакуумно-дугове, характеризуються нерівноважними умовами одержання конденсатів. Тому при формуванні багатошарових покриттів, у залежності від методу отримання та його технологічних параметрів, можна реалізувати їх різні структурний, хімічний та фазовий стани. Зокрема, можливо досягти збереження індивідуальності структурно-фазового стану окремих шарів або утворення неупорядкованих твердих розчинів як на межі розподілу шарів, так і по всій товщині покриття. Формування різного фазового стану у процесі осадження покриттів може суттєво вплинути на їх термодинамічні та механічні характеристики. Отже, перш ніж перейти до безпосереднього вивчення вказаних властивостей конденсатів, необхідно розширити вже існуючі результати досліджень особливостей структурно-фазового стану композитних покриттів на основі ZrN/CrN за допомогою сучасного обладнання. Отримана нова інформація про можливі фази дозволить детальніше установити кореляцію між структурно-фазовим станом покриттів та їх функціональними властивостями.

Зазначимо також, що аналіз структурних характеристик багатошарових покриттів ZrN/CrN проводився в широкому інтервалі товщини бішару  $\lambda = (53 \div 732)$  нм та змінному потенціалі зміщення на підкладці  $U_{зм} -70$  та  $-150$  В для того, щоб урахувати зміни структурно-фазового стану, які відбуваються внаслідок зміни ефективної товщини шарів та енергії іонів, що бомбардували підкладку. Описані у розділі дослідження проводилися лише на зразках у вихідному стані, а відповідне вивчення впливу високотемпературного відпалу на структурно-фазовий стан та механічні властивості, не проводилося.

### 3.1 Фазовий склад та структура багат шарових покриттів на основі ZrN/CrN [114–123]

На рис. 3.1 показано рентгенограми, отримані від багат шарових покриттів ZrN/CrN, із яких бачимо, що в зразках незалежно від потенціалу зміщення на підкладці відбувається формування двофазового структурного стану: ZrN фази з гранецентрованою кубічною граткою (ГЦК) (ICCD: 03-065-0961) та дуплету фаз Cr<sub>2</sub>N з гексагональною щільно-пакованою граткою (ГЦП) (ICCD: 04-014-1025) і CrN з гранецентрованою кубічною граткою (ICCD: 04-015-3258). Тобто в суміжних нітридних шарах досліджених покриттів формується неізоstrukturний фазовий стан з домінуючими ГЦК (ZrN, просторова група Fm3m) та ГЦП (Cr<sub>2</sub>N, просторова група R31m) кристалічними гратками. Розраховані на підставі рентгенограм субструктурні параметри багат шарових покриттів ZrN/CrN представлені у таблиці 3.1.

Із рентгенограм з'ясовано, що найінтенсивнішими дифракційними рефlekсами є ZrN(200), який зафіксований при  $2\theta$  в діапазоні  $39,0^\circ - 39,2^\circ$ , Cr<sub>2</sub>N(111), що розташований при  $2\theta$  у межах  $42,4^\circ - 43,0^\circ$ , і CrN(200), який ідентифіковано при  $2\theta$   $43,6^\circ - 44,0^\circ$ . Варто відмітити, що енергія активації процесу росту фаз ГЦП-Cr<sub>2</sub>N та ГЦК-CrN різняться несуттєво ( $-122,88$  кДж/моль та  $-123,98$  кДж/моль), що вказує на однакову ймовірність їх формування. Але так як умови, за яких синтезуються вакуумно-дугові покриття, далекі від рівноважних, концентраційний інтервал, у якому відбувається утворення фази Cr<sub>2</sub>N, може розширюватися в залежності від параметрів процесу осадження.

Встановлено, що для зразків серії 1 та 2, осаджених при низькому потенціалі зміщення на підкладці  $-70$  В, відбувається формування інтенсивного дифракційного максимуму ZrN(200), тобто утворення структурного стану з переважною орієнтацією площини (200). Решта утворених дифракційних рефлексів належать ZrN(111), CrN(111), Cr<sub>2</sub>N(111) + CrN(200), ZrN(220), ZrN(311) та ZrN(222). Зі збільшенням потенціалу зміщення до  $-150$  В (серії 3 – 6) спостерігається посилення інтенсивності дифракційних піків ZrN(200) та Cr<sub>2</sub>N(111) + CrN(200) та відповідне послаблення інтенсивності піку ZrN(111). Дифракційний рефлекс від CrN(111) зникає.

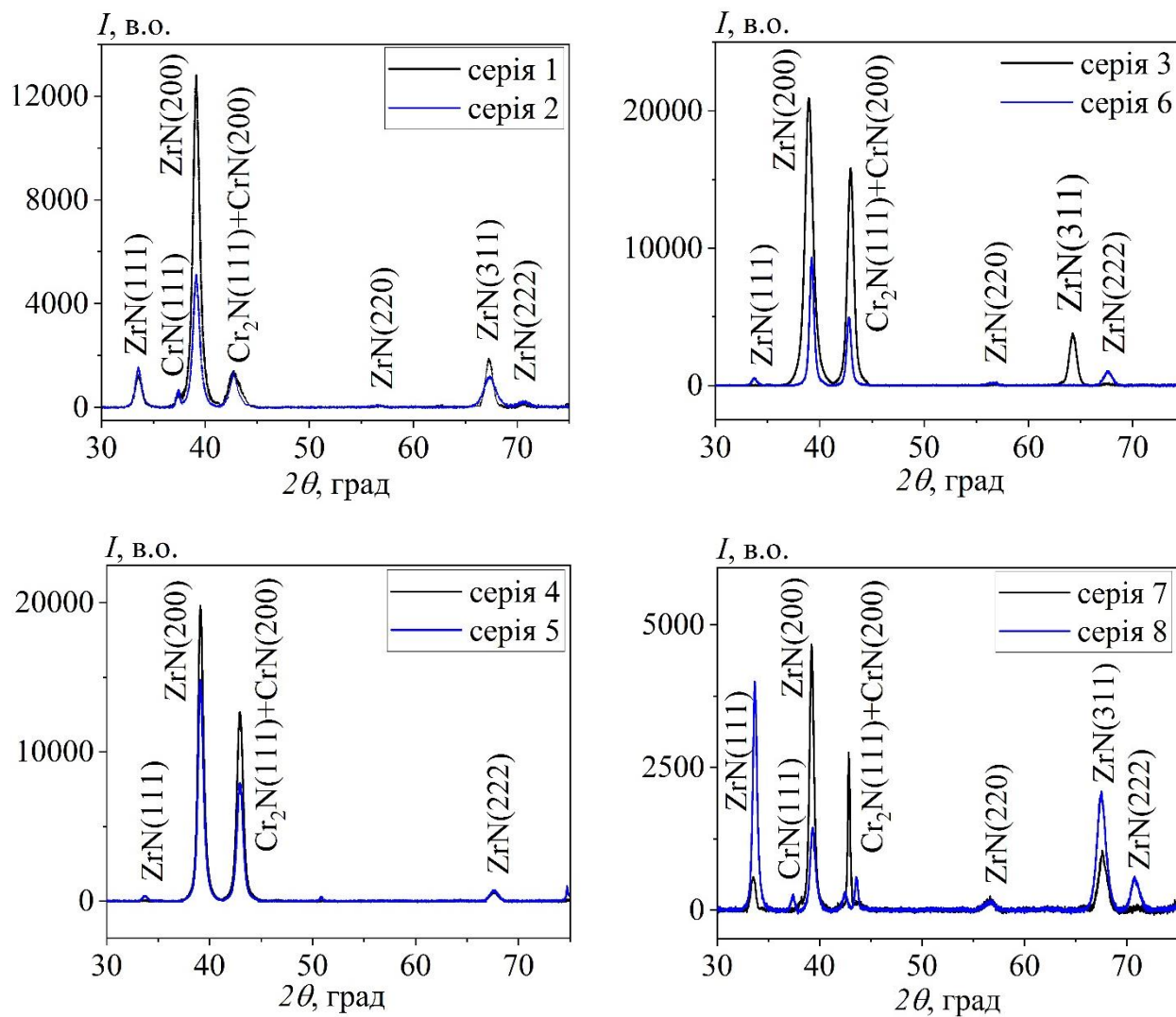


Рис. 3.1. Рентгенограми від багатшарових покриттів ZrN/CrN

Таблиця 3.1

**Субструктурні параметри багатшарових покриттів ZrN/CrN**

№ серії	$d$ , нм (ZrN(200))	$T_C$	$L$ , нм	$\delta$ , м <sup>-2</sup>
1	0,2346	2,012	10	$1,0 \cdot 10^{16}$
2	0,2341	1,512	9	$1,2 \cdot 10^{16}$
3	0,2263	2,450	14	$5 \cdot 10^{15}$
4	0,2244	2,563	13	$6 \cdot 10^{15}$
5	0,2235	2,975	12	$7 \cdot 10^{15}$
6	0,2267	2,310	16	$4 \cdot 10^{15}$
7	0,2272	1,780	17	$3 \cdot 10^{15}$
8	0,2278	1,320	20	$2 \cdot 10^{15}$

Однак, для зразка серії 8, отриманого при високих значеннях тиску робочого газу 0,2 Па та потенціалі зміщення на підкладці  $-150$  В, відбувається зміна вісі переважної орієнтації кристалітів з  $[100]$  на  $[111]$ . Відзначимо, що утворення текстури такого типу обумовлене відносним збільшенням вмісту азоту в покритті (54,3 ат. %). На рентенограмі від цього зразка також з'являються низькоінтенсивні рефлекси від  $\text{CrN}(111)$  та  $\text{ZrN}(220)$ .

Аналізуючи причини формування різних текстурних станів зазначимо, що за даними робіт [124, 125], в нітридних покриттях на основі перехідних металів переважна орієнтація  $[100]$  зумовлюється нестачею азоту, а перехід до текстури  $[111]$  спостерігається при зростанні азотної складової в конденсаті. Зокрема, в роботі [125] для  $\text{TiN}$  покриттів це досягалося шляхом використання суміші  $\text{Ar} + \text{N}_2$  в якості реакційного (робочого) газу.

Формування нанокристалічної структури у багат шарових покриттях  $\text{ZrN}/\text{CrN}$  пов'язано з їх методом осадження, зокрема, утворення конденсатів в потоці високоенергетичних частинок сприяє підвищенню рухливості атомів на їх поверхні, що забезпечує їх нанокристалічну структуру.

Аналіз субструктурних характеристик  $\text{ZrN}/\text{CrN}$  покриттів, отриманих за різних умов осадження, показав залежність середнього розміру кристалітів  $L$  від товщини бішару  $\lambda$  (див. рис. 3.2). У випадку тонких бішарів ( $< 90$  нм) середній розмір кристалітів у покриттях  $\text{ZrN}/\text{CrN}$  становить  $(9 \div 14)$  нм. Збільшення товщини бішару ( $182 \div 732$  нм) призводить до поступового збільшення середнього розміру кристалітів до  $(16 \div 20)$  нм.

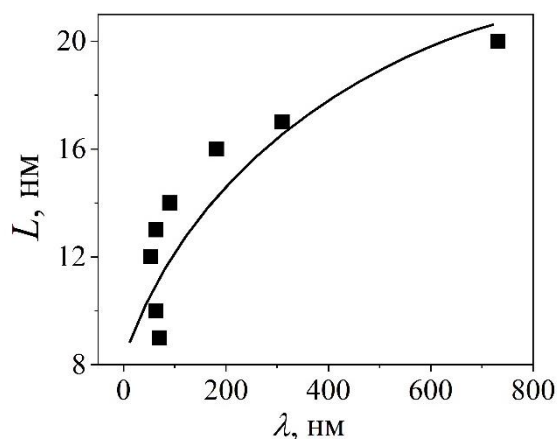


Рис. 3.2. Залежність середнього розміру кристалітів  $L$  від товщини бішару  $\lambda$  у багат шарових покриттях  $\text{ZrN}/\text{CrN}$



Аналізуючи взаємозв'язок середнього розміру кристалітів  $L$  та параметрів осадження покриттів, очевидно також стає залежність  $L$  від потенціалу зміщення на підкладці а саме, із зменшенням  $U_{зм}$  від  $-70$  В до  $-150$  В відбувається подрібнення кристалітів від  $(12 \div 14)$  нм до  $(9 \div 10)$  нм. Відповідно до літературних даних [126], вплив потенціалу зміщення на розмір кристалітів обумовлений протидією двох механізмів. З одного боку, підвищення енергії розпилених іонів призводить до збільшення концентрації дефектів в покритті, що уповільнює рухливість адатомів. У результаті цього кількість місць переважного зародкоутворення збільшується, що призводить до подрібнення зерен. З іншого боку, збільшення енергії частинок спричиняє нагрів поверхні конденсату, що збільшує рухливість адатомів. Виходячи з цього, припускається, що внаслідок протікання першого механізму на початку процесу осадження відбувається ріст кристалітів малих розмірів, але по мірі осадження покриття з підвищенням потенціалу зміщення у результаті другого механізму кристаліти укрупнюються [126].

Із літературних даних [127] відомо, що величина коефіцієнта текстури пропорційна кількості кристалітів, які зорієнтовані у певному кристалографічному напрямку. Розрахований коефіцієнт текстури покриттів ZrN/CrN представлено в таблиці 3.1, з якої очевидно, що зразок серії 5 має максимальне значення  $T_C = 2,975$ , отже, дане покриття характеризується найвищим рівнем текстурування з поміж інших, що пов'язано з формування найбільш досконалої субструктури (найбільша кількість кристалітів, що практично не містять дефектів). Встановлено залежність коефіцієнта текстури  $T_C$  від товщини бішару  $\lambda$  (див. рис. 3.3). Так, зі збільшенням товщини бішару до 732 нм (серія 8) відбувається зменшення коефіцієнта текстури до 1,320.

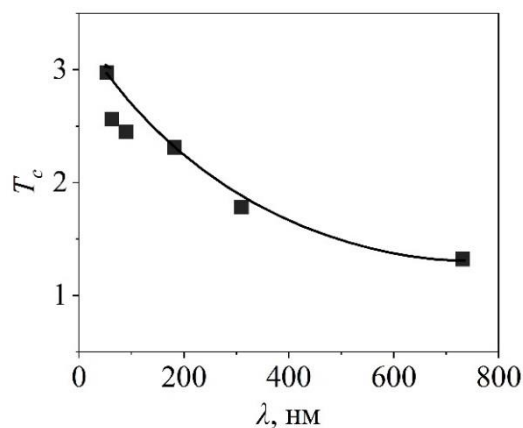


Рис. 3.3. Залежність коефіцієнта текстури  $T_C$  фази ZrN від товщини бішару  $\lambda$  у багатошарових покриттях ZrN/CrN

На рис. 3.4. наведено рентгенограму від багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr). Очевидно, що у зразку відбувається формування двофазового стану CrN (ICCD: 04-015-3258) і ZrN (ICCD: 03-065-0961) структурного типу NaCl з переважною орієнтацією з віссю [100]. Поява осі текстури [100] пов'язується з термодинамічним мінімумом поверхневої енергії для цієї площини в кристалічних ґратках нітридів перехідних металів [128]. Окрім того низький вміст азоту у покритті також може послугувати причиною домінування текстури з віссю [100].

Найбільша інтенсивність дифракційного рефлексу ZrN(200) і його мала ширина вказують на високий рівень досконалості текстури покриття, а саме, малий розмір кристалітів та низький рівень дефектності їх структури. Менш інтенсивними є рефлекси ZrN(111) при  $2\theta = 33,5^\circ$ , CrN(200) при  $2\theta = 43,7^\circ$ , ZrN(311) при  $2\theta = 68,2^\circ$  та ZrN(222) при  $2\theta = 71,8^\circ$ . Формування на рентгенограмі великої кількості дифракційних максимумів від фази ZrN обумовлено значно сильнішим міжатомним зв'язком з'єднання Zr-N порівняно з Cr-N (теплота утворення ZrN і CrN становлять  $-370$  кДж/моль та  $-123$  кДж/моль відповідно).

Оскільки дифракційні кути на яких утворюються піки від цирконію та нітриду цирконію співпадають, низькоінтенсивні рефлекси від Zr перекриваються піками ZrN вищої інтенсивності. Фаза Cr представлена рефлексом (110), що вказує на формування монотекстурного стану у шарах хрому.

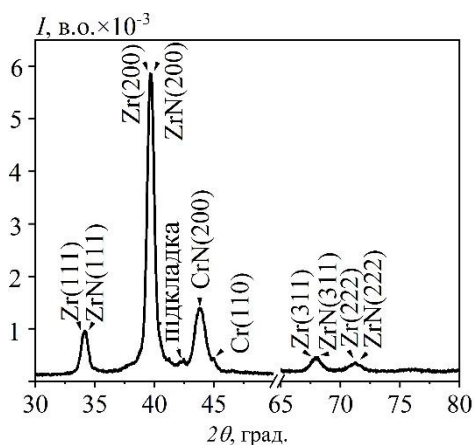


Рис. 3.4. Рентгенограма від багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr)

Варто зазначити, що на рентгенограмі (див рис. 3.4) існує зсув дифракційних піків в напрямку менших кутів дифракції, що свідчить про наявність дефектів пакування та формування напружено-деформованого стану у цьому покритті. На це також скаже збільшення дифузійного фону на рентгенограмі.

Розраховані на підставі рентгенограм субструктурні параметри багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) представлені в таблиці 3.2. Із таблиці очевидно, що у покритті відбувається формування нанокристалічного стану із середнім розміром кристалітів (9 – 13) нм. Величина коефіцієнта текстури перевищує 1 та засвідчує високий рівень текстурування дослідженого зразка.

Таблиця 3.2

**Субструктурні параметри нітридних шарів багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) визначені по рентгенограмі**

Пік	$2\theta$ , град	$d$ , нм	$a$ , нм	$T_c$	$L$ , нм	$\delta$ , м <sup>-2</sup>
CrN(200)	43,7	0,2070	0,419	1,023	9	0,012
ZrN(111)	34,1	0,2625	0,461	1,642	13	$6 \cdot 10^{15}$
ZrN(200)	39,6	0,2272				
ZrN(311)	67,8	0,1379				
ZrN(222)	71,1	0,1323				

Отримані параметри ґратки  $a = 0,419$  нм та  $a = 0,461$  нм відповідають CrN ( $a_0 = 0,414$  нм, ICSD: 04-015-3258) і ZrN ( $a_0 = 0,460$  нм, ICSD: 03-065-0961). Невелика розбіжність параметрів пов'язана зі збільшенням концентрації дефектів у кристалічній структурі. Ймовірно, низька концентрація атомів азоту в покритті обумовлює формування у ньому дефектів. Зафіксовано зменшення міжплощинних відстаней, що вказує на утворення напружено-деформованого стану у дослідженому покритті.

Отже, проведені рентгеноструктурні дослідження та спеціальне програмне забезпечення для ідентифікації фазового складу дали змогу визначити особливості формування фазового стану, текстури, а також розрахувати субструктурні параметри для композитних покриттів на основі ZrN/CrN.

### 3.2 Морфологія та елементний склад багат шарових покриттів на основі ZrN/CrN [114–118, 121, 122, 129, 130]

Відомо, що мікроструктура покриттів, осаджених вакуумно-дуговим методом, цілком визначається технологічними умовами осадження [48]. Аналіз структури багат шарових покриттів ZrN/CrN показав, що на їх поверхні утворюються щільні локальні області, які за формою схожі на сферичні кластери різного розміру (рис. 3.5).

З літературних даних відомо, що такий тип поверхні покриттів пов'язаний з особливостями методу осадження [42]. При цьому структура та форма локальних областей залежить не тільки від технологічних умов процесу синтезу (температури підкладки, потенціалу зміщення на підкладці, тиску робочого газу), а й від розмірного фактору (загальної товщини покриття). Наприклад, автори роботи [88] показали, що при загальній товщині багат шарових ZrN/CrN плівок менше 1,9 мкм на електронно-мікроскопічних зображеннях їх поверхні спостерігаються малорозмірні локальні області, що мають форму сферичних кластерів з розміром 1 – 3 мкм. Поступове збільшення товщини покриттів до 3,2 мкм призводить до розростання таких локальних областей майже у 2 рази. Аналіз електронно-мікроскопічних зображень поверхонь зразків ZrN/CrN підтвердив залежність розміру локальних областей від товщини покриття, зокрема, зі збільшенням загальної товщини від 9,4 нм (серія 5) до 16,1 нм (серія 8) відбувається збільшення розміру кластерів у ~1,5 рази.

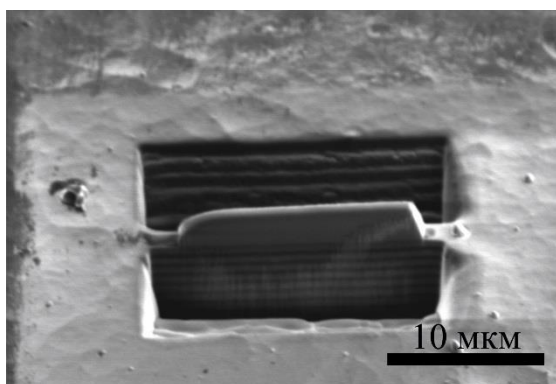


Рис. 3.5. Зображення поверхні багат шарового покриття ZrN/CrN серії 8 отримане методом РЕМ

Під час вакуумно-дугового осадження розряд в парах матеріалу катода створює потоки плазми, які містять електрони, іони, нейтральні атоми і краплі розплавленого матеріалу катода (макрочастинки). Відомо, що розмір і кількість крапельної фракції у вакуумно-дугових покриттях залежить від теплофізичних та механічних властивостей матеріалу катода, швидкості пересування катодної плями поверхнею катода, тиску реакційного газу та ступеня іонізації плазми під час розпилення катода [42]. Розміри макрочастинок можуть змінюватися в межах  $(0,1 \div 100)$  мкм, але в середньому не перевищують  $(10 \div 15)$  мкм. Розподіл крапель за розмірами в плазмовому потоці має експонентний характер, тобто кількість макрочастинок зменшується в міру збільшення їх розмірів.

На рис. 3.6 показано макрочастинки металів Zr та Cr у поперечному перерізі, які потрапили у об'єм покриттів під час їх осадження. Виявлено, що краплі на основі цирконію маю більшу кількість та розмір у порівнянні з краплями на основі хрому. Це пов'язано з тим, що при постійному струмі дуги маси макрочастинок, що вилітають з катодів, головним чином пов'язані з механічною міцністю матеріалу катодів, їх знеміцненням при нагріві і теплопровідністю. Температури плавлення цирконію та хрому практично рівні (2128 і 2176 К відповідно), однак їх коефіцієнти теплопровідності різняться (29,5 і 88,6 Вт/(м·К)). Тому при застосуванні однакової величини постійного струму під час осадження ( $I_D(\text{Zr}) = 100 \text{ A}$  і  $I_D(\text{Cr}) = 100 \text{ A}$ ), кількість і розмір макрочастинок на основі цирконію на поверхні та в об'ємі покриттів будуть на порядок більшими, ніж хрому.

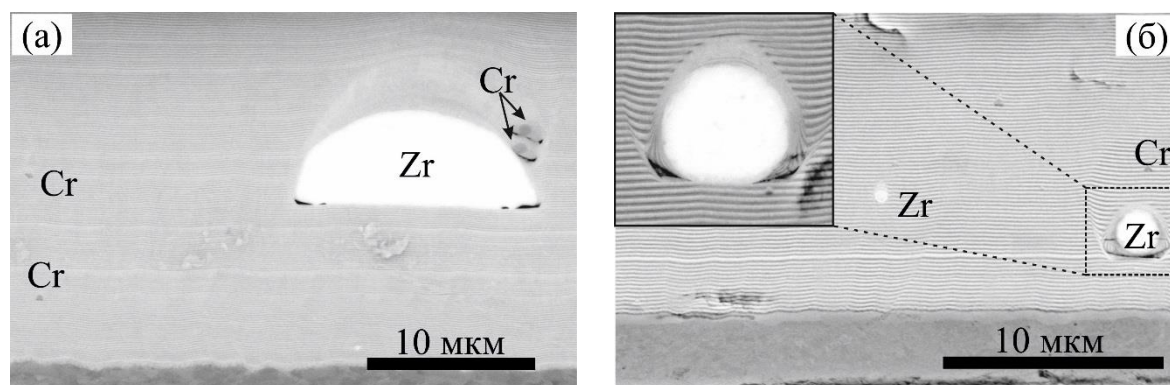


Рис. 3.6. Зображення крапельної фракції у поперечному перерізі багатoshарових покриттів ZrN/CrN отримане методом РЕМ для: серії 4 (а) та серії 6 (б)

З літературних джерел [3, 4] відомо, що генерація крапель суттєво залежить від технологічних режимів нанесення, а саме, тиску робочого газу  $P_N$  та потенціалу зміщення на підкладці  $U_{зм}$ . У роботі [131] показано, що застосування високого тиску робочого газу сприяє активізації процесів утворення хімічних сполук на поверхні катода, а склад крапель в потоці плазми залежить від теплофізичних властивостей катода. У результаті напуску в камеру осадження хімічно активного газу (азоту) відбувається формування на поверхні катода нітридного шару на основі з'єднання, яке має вищу температуру плавлення, що в свою чергу веде до зменшення його частки в крапельній фазі.

Згідно з дослідженнями роботи [131], з ростом потенціалу зміщення на підкладці відбувається збільшення температури поверхні конденсації, що обумовлює часткове розплавлення дрібних крапель. У результаті кількість крапельної складової зменшується внаслідок розпилення високоенергетичними іонами, а також за рахунок процесів випаровування.

Залежність кількості крапель матеріалу катодів від їх розмірів для багат шарових покриттів ZrN/CrN серій 1 та 7 і відповідні зображення їх поперечного перерізу представлені на рис. 3.7. Виявлено, що збільшення потенціалу зміщення на підкладці від  $-70$  В до  $-150$  В та тиску робочого газу в камері від  $0,037$  Па до  $0,2$  Па призводять до суттєвого зменшення вмісту крапельних включень в об'ємі багат шарових покриттів ZrN/CrN, що покращує структурну досконалість композитів.

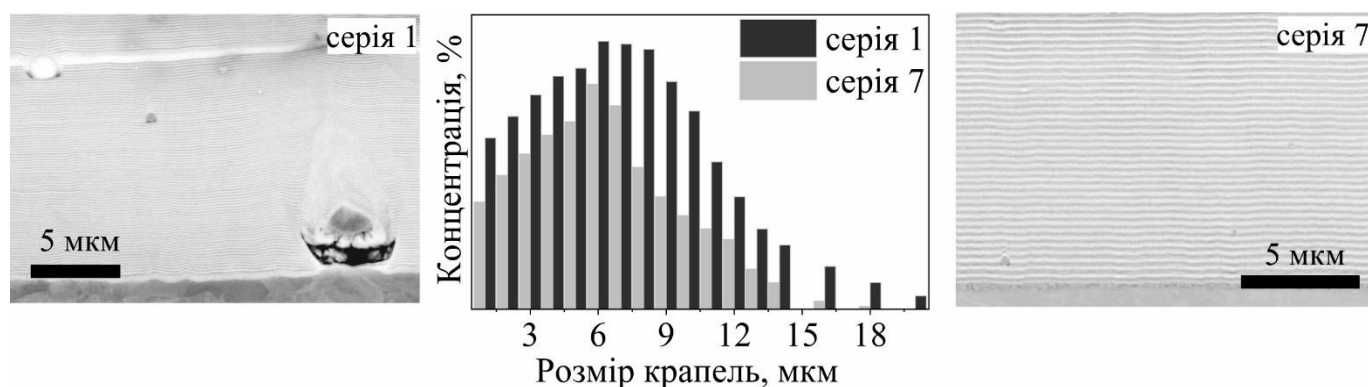


Рис. 3.7. Гістограма концентрації крапель від їх розміру та зображення поперечного перерізу багат шарових покриттів ZrN/CrN отримані методом РЕМ

На електронно-мікроскопічних зображеннях поперечного перерізу покриттів ZrN/CrN, представлених на рис. 3.8, можна побачити чітку шарувату архітектуру зразків, де темний відтінок шарів CrN виразно контрастує зі світлими шарами ZrN. Очевидно, що їх геометрія безпосередньо залежить від шорсткості підкладки. На початку процесу осадження перші 10 – 20 шарів (шари, що прилягають до сталеві підкладки) мають хвилеподібний вигляд, що тотожний геометрії поверхні підкладки. Подальше осадження більшої кількості шарів поступово вирівнює їхню форму, і вони набувають планарності. Причиною такої перебудови є те, що по мірі осадження покриття розмір зерен збільшується, а це зменшує вплив шорсткості підкладки на геометрію шарів. Слід зазначити, що шари ZrN є трохи товщими, ніж шари CrN, оскільки швидкість випаровування цих елементів різняться. Особливо чітко це проявляється у зразку серії 6 (див. рис. 3.8в). За електронно-мікроскопічними зображеннями поперечного перерізу покриттів було виміряно їх структурні характеристики, а саме, загальну товщину та товщину бішару (таблиця 3.3).

У роботі [132] встановлено, що величина періоду  $\lambda$  впливає на процес перемішування на міжшарових границях покриттів TiN/ZrN. Виявлена критична товщина перемішаного шару складала 4 – 7 нм при періоді модуляції 10 – 20 нм. З'ясовано, що ефект перемішування наночарів обумовлює формування твердого розчину (Zr,Ti)N та невеликої частки TiN фази у досліджених нанокompозитах.

Як видно з РЕМ-зображень поперечного перерізу досліджених покриттів (рис. 3.8), межі розподілу між нітридними шарами є достатньо вираженими. У випадку тонких бішарів 53 – 90 нм (зразки серії 1 – 5) спостерігаються чіткі межі. Однак для покриття серії 8 (рис. 3.8в) межі розподілу стають розмитими, що свідчить про процес міжшарової взаємодифузії. Товщина зони перемішування становила ~200 нм при товщині бішару 732 нм. Тобто ефект перемішування наночарів, виявлений для композитів TiN/ZrN у [132], спостерігається для покриття ZrN/CrN серії 8.

Очевидним також є формування в зразках ZrN/CrN зон перемішування на межі розподілу «покриття-підкладка» шириною в межах (0,3 ÷ 0,45) мкм. Концентрація елементів у них становить С – (34 ÷ 35) ат. %, N – (11 ÷ 15) ат. %, Zr – (17 ÷ 20) ат. %, Cr – (25 ÷ 28) ат. %, Fe – (13 ÷ 16) ат. %.

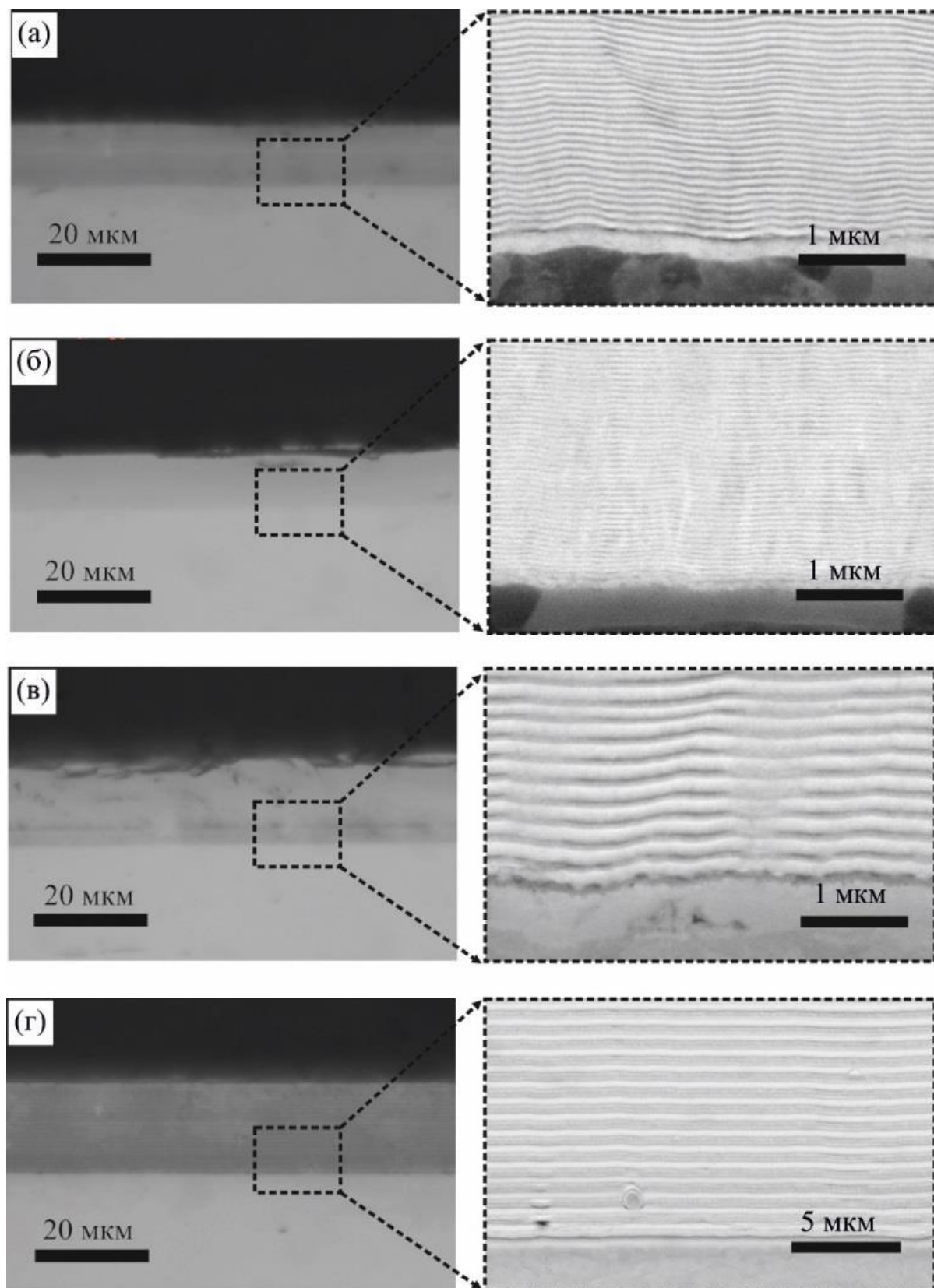


Рис. 3.8. Зображення поперечного перерізу багат шарових покриттів ZrN/CrN отримані методом РЕМ при різних збільшеннях для: (а) – серії 2; (б) – серії 5; (в) – серії 6; (г) – серії 8



Слід зазначити, що сформовані зони перемішування сприяють покращенню зчеплення підкладки з покриттям та ефективно впливають на механічні властивості покриття. Зокрема у роботі [133] було показано, що в осаджених вакуумно-дуговим методом покриттях TiN/ZrN перехідні (дифузійні) зони сприяють закриттю поверхневих мікротріщин у підкладці, що призводить до часткового зміцнення її поверхні та посилення адгезійних властивостей.

Енергодисперсійний спектр багатошарового покриття ZrN/CrN серії 4 представлений на рис. 3.9а. Подібні спектри були отримані для решти зразків: на спектрах присутні піки, що відповідають складовим елементам покриттів, та піки від елементів Fe та C, що входять до складу матеріалу підкладки. Домішкові елементи на спектрах не зафіксовані. Незначна перевага атомів цирконію у складі покриттів виникає в результаті розбіжності швидкостей розпилення катодів Zr і Cr.

Експериментальні результати визначення концентрації складових елементів покриттів ZrN/CrN, отримані методом ЕДС, з виключеними елементами підкладки (Fe та C), узагальнені в таблиці 3.3. Результати елементного аналізу свідчать, що зміна тиску робочого газу у камері осадження є вирішальним фактором, що впливає на атомну концентрацію азоту в покритті (див. рис. 3.9б). Так максимальна концентрація азоту (50,5 – 54,3 ат. %) наявна у зразках серії 2, 3, 7 і 8, отриманих при  $P_N = (0,16 - 0,43)$  Па, а мінімальна (34 ат. %) – у зразку серії 5, отриманому при  $P_N = 0,029$  Па.

Таблиця 3.3

**Структурні параметри та елементний склад покриттів ZrN/CrN  
отримані методом РЕМ-ЕДС**

№ серії	μ, мкм	λ, нм	$P_N$ , Па	Концентрація, ат. %		
				N	Zr	Cr
1	11,2	63	0,037	43,4	30,4	26,2
2	12,4	70	0,43	51,0	25,0	24,0
3	16,0	90	0,16	50,5	25,2	24,3
4	11,2	63	0,08	47,5	28,0	24,5
5	9,4	53	0,029	34,0	35,5	30,5
6	16,0	182	0,16	48,7	26,2	25,1
7	13,6	310	0,2	52,4	25,2	22,4
8	16,1	732	0,2	54,3	27,5	18,2

Згідно з літературними даними, для багатошарових плівок, отриманих методами фізичного осадження із газової фази [53], ще одним фактором, який впливає на концентрацію компонентів у покритті, є потенціал зміщення на підкладці  $U_{зм}$ . Так зі збільшенням енергії розпиленних частинок покриття втрачає легші елементи (N, Cr тощо) внаслідок процесів вторинного розпилення. Однак, якщо зміна значень потенціалу зміщення незначна (в діапазоні  $-(100 \div 200)$  В), енергія розпиленних іонів не впливає на концентрацію легших компонент. Очевидно, що дане твердження виконується для зразків ZrN/CrN, адже всі серії характеризуються поступовим зростанням концентрації атомів хрому в покриттях в межах  $(24 \div 30,5)$  ат. %.

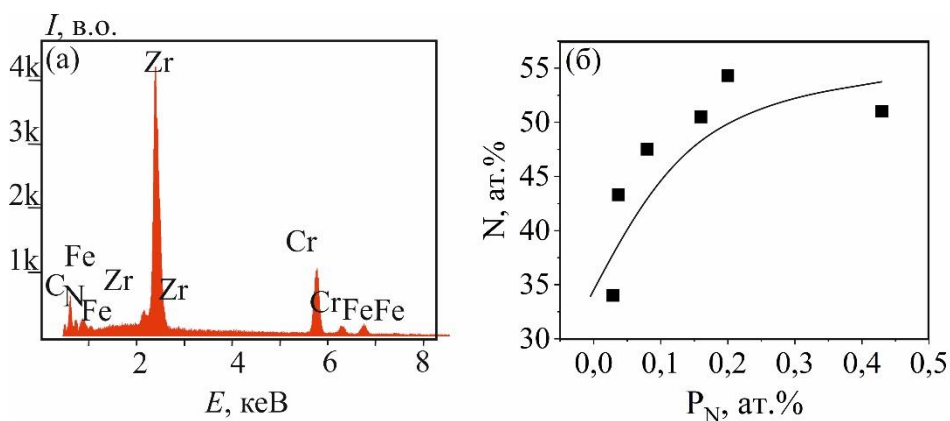


Рис. 3.9. Енергодисперсійний спектр від багатошарового покриття ZrN/CrN серії 4 (а) та залежність концентрації азоту в покриттях  $N$  ат. % від тиску робочого газу  $P_N$  (б)

З огляду на те, що теплота утворення хрому з азотом ( $-123$  кДж/моль) є меншою, ніж цирконію з азотом ( $-370$  кДж/моль), і атоми азоту слабкіше утримуються в міжвузловинах ґратки Cr за низького тиску робочого газу, тиск, за якого осаджуються покриття, можна вважати основним фактором, що впливає на концентрацію елементів у конденсатах.

Для зразка зразка серії 8 було виявлено ефект перемішування наночарів ZrN та CrN шириною  $\sim 200$  нм. Щоб з'ясувати деталі отриманого ефекту було виконано енергодисперсійний аналіз наночарів ZrN, CrN і області перемішування ZrN/CrN та аналіз розподілу елементів покриття за глибиною окремо. Електронно-мікроскопічне зображення із зонами проведення ЕДА та лінією сканування показано на рис. 3.10а. За

отриманими даними встановлено, що концентрація складових елементів у зоні 1 складає Zr – 57 ат. %, Cr – 18 ат. %, N – 25 ат. %, а в зоні 2 становить Zr – 19 ат. %, Cr – 48 ат. %, N – 33 ат. %. У зоні 3, що охоплює зону перемішування наночарів, концентрація компонентів наступна: Zr – 18,2 ат. %, Cr – 27,5 ат. %, N – 54,3 ат. %. Відзначимо, що переважним дифузантом є атоми хрому.

На представленому на рис. 3.10б профілі розподілу елементів за глибиною піки Cr і Zr мають хвилеподібний вигляд, тобто при зростанні концентрації хрому зменшується концентрація цирконію, однак концентрація жодного зі цих елементів не сягає нуля, що підтверджує перемішування атомів наночарів. Слід зазначити, що крива концентрації атомів N свідчить про більшу його частку в шарах CrN ніж у шарах ZrN.

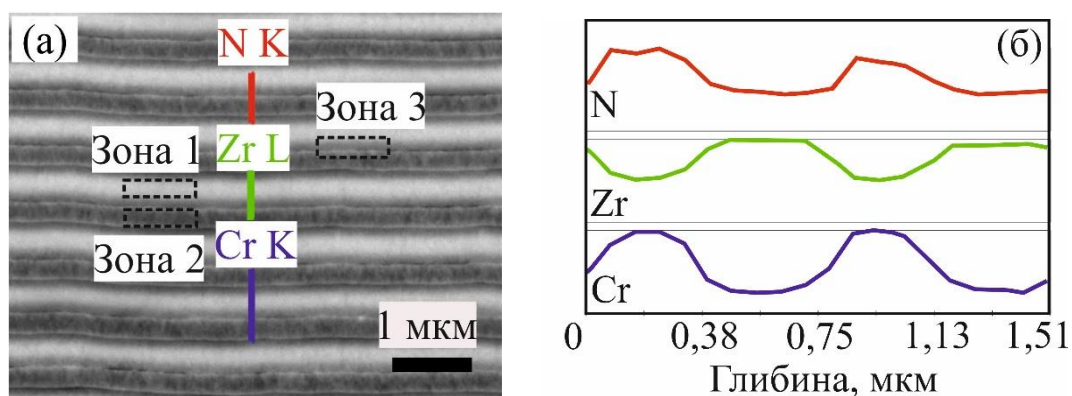


Рис. 3.10. Зображення поперечного перерізу покриття ZrN/CrN серії 8 із позначеними зонами аналізу (а) та відповідний профіль розподілу елементів за глибиною (б) отримані методом РЕМ-ЕДС

Особливість структури покриттів  $(Me_1N/Me_2N)/(Me_1/Me_2)$  полягає в ускладненій архітектурі, у якій поєднуються нітридні  $Me_1N/Me_2N$  та металеві  $Me_1/Me_2$  багатошарові плівки. Морфологія поверхні багатошарового покриття  $(CrN/ZrN)/(Cr/Zr)$ , показана на рис. 3.11а, має типовий вакуумно-дуговим покриттям вигляд [48]. Кластери різної форми і розмірів із добре вираженими межами утворилися ймовірно внаслідок нерівномірного розпилення окремих ділянок поверхні покриття в процесі його осадження. Середній розмір утворених кластерів не перевищує 15 мкм. Відмітимо також, що досліджуваний зразок має відносно невелику шорсткість. Білі кулясті включення на поверхні композиту є переважно

домішковими частинками з камери осадження. Кількість та розмір крапельних фракцій є незначними завдяки застосуванню спеціальної системи фільтрації у процесі осадження покриття (див. рис. 3.11б).

На рис. 3.12а можна нарахувати незначну кількість крапель матеріалу катодів в об'ємі зразка, розмір яких варіюється в межах (2 ÷ 7) мкм. Спостерігається достатньо виражена межа між покриттям та підкладкою через сильний металевий зв'язок, встановлений між сталеву підкладкою та металевим шаром Cr/Zr. Загальна товщина покриття, виміряна по РЕМ-зображенню, становить 56,5 мкм. Загалом в перерізі покриття щільне, однорідне без візуальних дефектів (тріщин, пор чи розривів), що дає підстави говорити про хорошу міцність його структури.

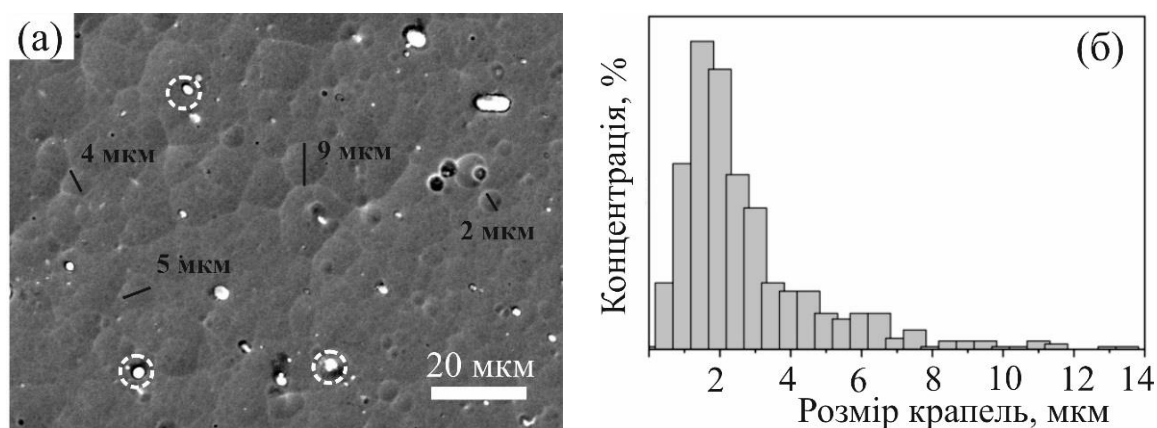


Рис. 3.11. Зображення поверхні (а) та гістограма розподілу крапель за їх розміром (б) для багатошарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr)

На рис. 3.12б показано електронно-мікроскопічне зображення поперечного перерізу багатошарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) у збільшеному вигляді. Оскільки хімічні елементи з вищим атомним номером передаються на РЕМ-мікроснімках світлішими кольорами, нітридні фрагменти композиту, утворені багатошаровими плівками CrN/ZrN, мають більші атомні номери та відображені шарами світлого контрасту. Відповідно металевий фрагмент, що складається з багатошарових плівок Cr/Zr з меншими атомними номерами представлені шарами темного кольору. Зображення поперечного перерізу, рис. 3.12б, підтверджує періодичне розташування нітридних та металевих фрагментів, їх досконалу

планарність, що засвідчує структурну особливість даного покриття. Дефекти відносно незначних розмірів, що обумовлені шорсткістю поверхні підкладки або малорозмірними краплями у об'ємі покриття, легко поглинаються та згладжуються його багатошаровою структурою.

Достатньо чіткі межі розподілу нітридного та металевого фрагментів покриття дали змогу виміряти товщину фрагментів у періоді  $\Lambda$ . З'ясовано, що фрагмент  $(\text{CrN}/\text{ZrN})/(\text{Cr}/\text{Zr})$  має товщину близько 1,2 мкм, у якому товщина нітридного фрагменту, представленого багатошаровою плівкою  $\text{CrN}/\text{ZrN}$ , складає 1100 нм, а металевого, сформованого багатошаровою плівкою  $\text{Cr}/\text{Zr}$ , становить 100 нм.

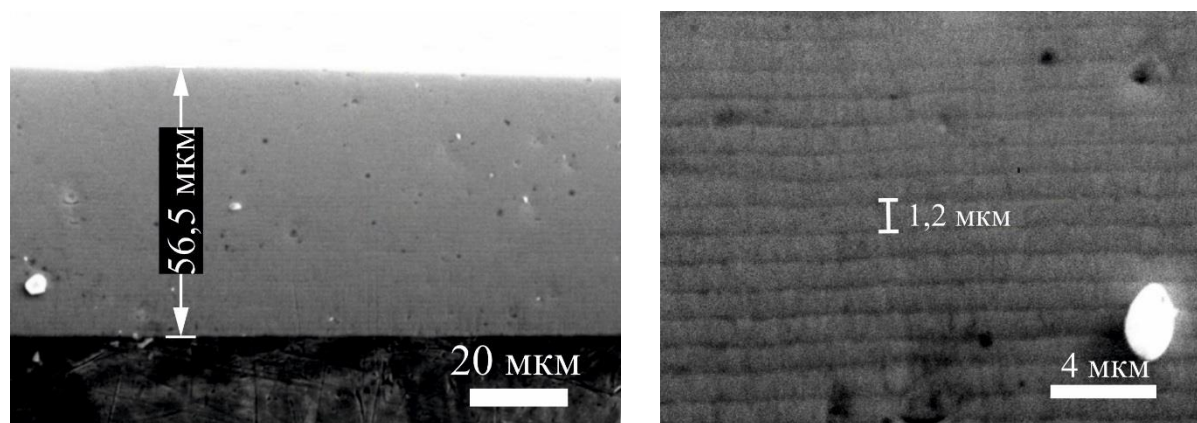


Рис. 3.12. Зображення поперечного перерізу багатошарового покриття  $(\text{CrN}/\text{ZrN})/(\text{Cr}/\text{Zr})$  отримані методом РЕМ при різних збільшеннях

За результатами енергодисперсійного аналізу елементний склад багатошарового покриття є наступним:  $\text{Cr}$  – 37 ат. % та  $\text{Zr}$  – 63 ат. %. Більша концентрація атомів цирконію може пояснюватися певною різницею у швидкостях випаровування катодів  $\text{Cr}$  та  $\text{Zr}$ . Відомо, що метод ЕДС добре ідентифікує хімічні елементи великої атомної маси ( $\text{Cr} = 51,99$  г/моль;  $\text{Zr} = 91,22$  г/моль), але є недостатньо чутливим до хімічних елементів малої атомної маси, до яких відносять азот ( $\text{N} = 14$  г/моль). Саме тому для дослідженого покриття ідентифіковано лише метали, а азот не виявлений.

З метою доповнення результатів енергодисперсійного аналізу багатошарового покриття  $(\text{CrN}/\text{ZrN})/(\text{Cr}/\text{Zr})$  додатково було проведено

спектроскопію резерфордівського зворотного розсіювання. Відомо, що РЗР-метод є достатньо поширеним для вимірювання концентрації атомів хімічних елементів малої атомної маси (радіусом атома) і дає достатньо високу точність результатів (до 0,1 нм), які можуть бути застосовані для попередньої оцінки товщини шарів чи покриття в цілому [103]. При цьому піки, які відповідають легким елементам (N), що істотно впливають на структуру та властивості тонких плівок, зсуваються на РЗР спектрі в сторону меншого номеру каналу, а піки від важчих елементів (Cr потім Zr) – у сторону більшого номеру каналу. Оскільки у процесі РЗР-аналізу пучок іонів має діаметр близько 1 мкм, можливим є визначення товщини декількох періодичних шарів, а вираховане усереднене значення можна вважати дійсним для решти шарів покриття.

Рис. 3.13. ілюструє енергетичний спектр отриманий методом РЗР для нітридних шарів багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr). Очевидно, що він має геометрію характерну для багат шарових плівок [134]. Перші чотири піки відповідають елементу з найбільшим атомним радіусом та високою концентрацією атомів, тобто Zr. Наступні піки, зміщені у бік нижчого номера каналу, відповідають Cr, бо його атомний радіус та концентрація у покритті менші порівняно з Zr. Чіткість піків від Cr і Zr на спектрі вказує на відсутність хімічної взаємодії між цими елементами, тобто відсутність ефекту атомного перемішування у нанощарах, яка спостерігалася для багат шарових покриттів ZrN/CrN.

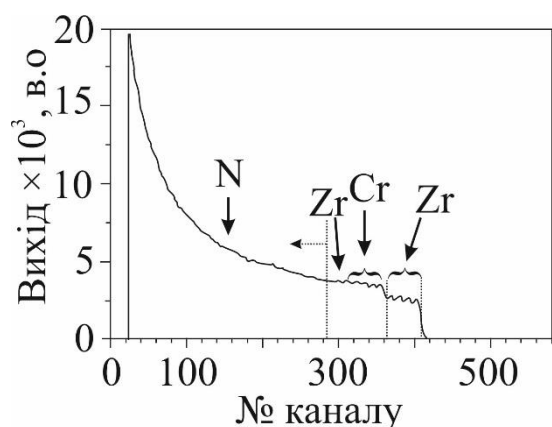


Рис. 3.13. Спектр зворотнього розсіювання для багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) отриманий методом РЗР

Із 160 каналу в сторону зменшення його номера ідентифікований азот, як хімічний елемент із найменшим атомним радіусом, однак протяжність його ідентифікації від 200 номеру каналу в сторону зменшення вказує на найвищу концентрацію саме атомів азоту у покритті.

На рис. 3.14 показано мікроснімок поперечного перерізу багатошарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) та відповідний профіль інтенсивності сигналу вздовж лінії. Довжина лінії сканування, за якою отримувався профіль та оцінювалася товщина фрагментів покриття, складала 1,5 мкм. З рисунка видно, що мікроструктура самого покриття є щільною, нітридні та металеві шари демонструють хорошу планарність та мають контрастні межі розподілу. Бомбардування підкладки іонами з високою енергією безпосередньо перед нанесенням покриття активувало її поверхню та створило передумови для хімічної взаємодії атомів підкладки та покриття, внаслідок чого відбулося формування зони перемішування на межі підкладки з покриттям шириною (70 ÷ 100) нм.

За даними профілю виявлено, що кращу електронощільність мають шари ZrN, оскільки сигнал максимуму піків відповідає ZrN. Тонка структура піків підтверджує нанометрову розмірність шарів у періоді, а незбалансованість у їх інтенсивності пов'язана з нерівномірною концентрацією атомів складових елементів у шарах. Зокрема, на глибині (400 – 900) нм концентрація азоту у шарах покриття зростає, що призводить до зменшення інтенсивності піків від шарів.

Із профілю з'ясовано, що товщина багатошарового металевих шарів становить ~110 нм, при цьому товщина металевих шарів у періоді – ~16 нм, а їх кількість – 7. Нітридний багатошаровий фрагмент CrN/ZrN має товщину 1100 нм, у якому товщина нітридних шарів у періоді складає ~24 нм, а їх кількість у періоді рівна 40.

На рис. 3.15 показані карти розподілу елементів покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) в зонах «підкладка-покриття» та «металеві-нітридні» шари. Застосування великих збільшень для картування було обмежено через швидке забруднення зразка. Отримані елементні карти практично не дозволяють розрізняти на них окремі атоми чи молекули, а тільки їх групи (агрегати). Це може бути пов'язано з рядом факторів:

недостатнім збільшенням, досить великим діаметром зонду (близько 15 нм), розширенням пучка електронів в зразку і, відповідно, збільшенням області генерації електронів, дрейфом зразка, а також недостатнім часом набору сигналу. У нашому випадку час набору становив близько півгодини, що, ймовірно, виявилось мало для вторинного сигналу.

З аналізу карт розподілу елементів поблизу підкладки (рис. 3.15а) встановлено, що зона перемішування між підкладкою та покриттям утворена атомами Fe (20,3 а. %), Cr (22,4 ат. %), Zr (47,5 ат. %) та N (9,8 ат. %). Зауважимо, що сигнали від заліза і хрому накладаються оскільки ці хімічні елементи мають близькі значення атомних мас ( $Fe = 55,84$  г/моль;  $Cr = 51,99$  г/моль), а сигнал від цирконію, атомна маса якого становить  $91,22$  г/моль, просторово відокремлений від них. Концентрація азоту у підкладці є незначною та не перевищує 0,5 – 1 ат. %.

Результати спектроскопії характеристичних втрат енергії електронів представлені у вигляді карт елементів нітридних та металевих шарів багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) (див. рис. 3.15б) містять слабкий сигнал від азоту інтенсивністю менше 10 в.о.). Дане явище є артефактом, що пов'язаний з методикою препарування зразків у перерізі. Схожі артефакти на картах розподілу елементів для плівок уже були описані в роботі [135].

Отримані карти дозволили встановити просторовий розподіл атомів хімічних елементів, що входять до складу шарів покриття. На рис. 3.15б також очевидно є нерівномірність шарів покриття по товщині. Це пов'язано з тим, що при застосуванні однакової величини струму дуги до катодів Cr та Zr кількість випаруваних частинок із катодів буде не однаковою, оскільки коефіцієнт теплопровідності цирконію майже вдвічі більший ніж у хрому ( $88,6$  і  $29,5$  Вт/(м·К) відповідно). Тому розбіжність у концентрації випаруваних частинок призводить до утворення шарів із різною товщиною. Отримані дані також засвідчують нерівномірність розподілу азоту у композиті, оскільки на його елементній карті розрізняються як атоми, так і їх групи (агрегати).



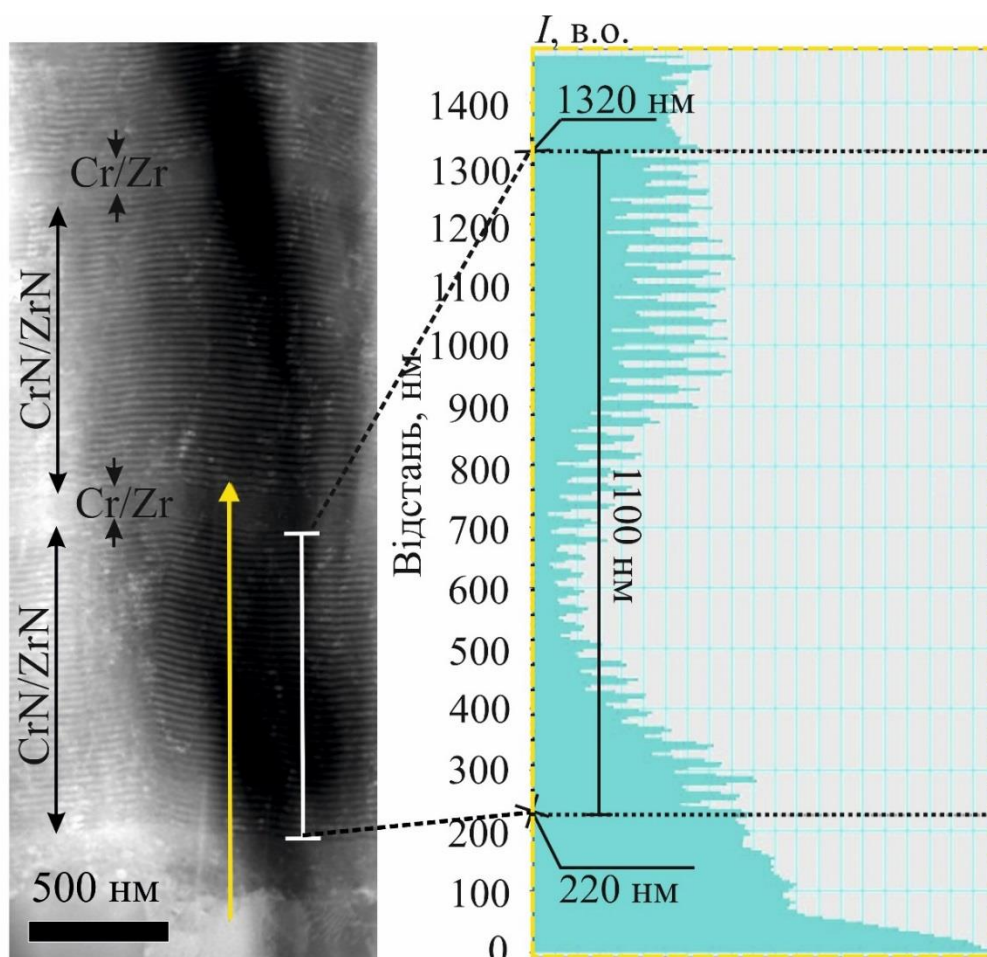


Рис. 3.14. Зображення поперечного перерізу та відповідний профіль інтенсивності від багат шарового покриття  $(\text{CrN}/\text{ZrN})/(\text{Cr}/\text{Zr})$  отримані методом СПЕМ та СХВЕЕ

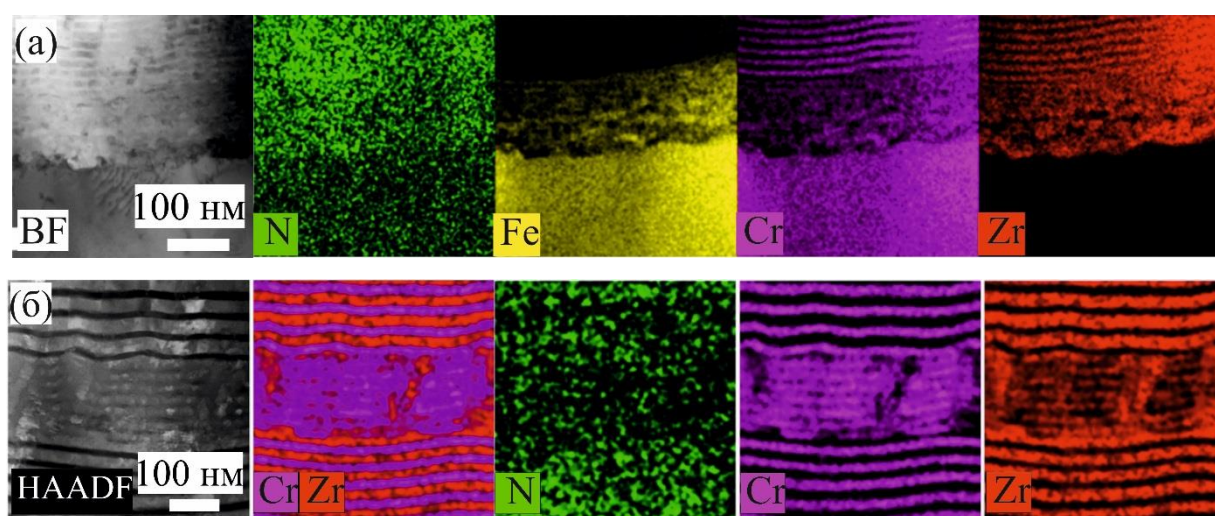


Рис. 3.15. Карті розподілу елементів в зонах «підкладка-покриття» (а) та «металеві-нітридні» шари (б) багат шарового покриття  $(\text{CrN}/\text{ZrN})/(\text{Cr}/\text{Zr})$  отримані методом СХВЕЕ

Просторовий розподіл атомів хімічних елементів на картах дозволив встановити їх концентрацію. Виявлено, що шари CrN складаються з 53,6 а. % Cr та 46,4 ат.% N, а шари ZrN – 46,4 а. % Cr та 51,5 ат.% N. Очевидним є більший вміст азоту у шарах ZrN, ніж CrN, через різницю у теплоті утворення з'єднань Zr-N та Cr-N ( $-370$  кДж/моль та  $-123$  кДж/моль відповідно). Отримані дані доповнюють результати ЕДС та РЗР методів.

### **3.3 Структурно-напружений стан композитних покриттів на основі ZrN/CrN [114–117]**

Відомо, що внутрішніми напруженнями вважають пружну деформацію і відповідне їй напруження в твердому матеріалі за відсутності зовнішніх механічних, теплових чи інших впливів [136]. У кристалічних матеріалах внутрішні напруження підпорядковуються закону Гука та врівноважуються практично по всьому об'єму матеріалу. Вони сприяють утворенню сітки корозійних тріщин на поверхні покриття в результаті дії напружень розтягнення в корозійному середовищі. Релаксація таких напружень в часі може приводити до зміни вихідної форми та розмірів плівок. Здебільшого наведені результати дії внутрішніх напружень характеризують його як негативне явище, однак при правильному використанні напруженого стану в покриттях можливо суттєво покращати їх структуру та вплинути на фізико-механічні, теплові та трибологічні властивості. Аналіз літературних даних [136] про механізми руйнування різного роду матеріалів доводить, що близько 70 % руйнувань мають утомний характер, тому створення напруженого стану на поверхні покриття, значно збільшує показник утомної міцності, особливо коли значення напруження є від'ємними.

Покриття, отримані методом вакуумно-дугового осадження, завжди характеризуються наявністю внутрішніх напружень. Їхній вплив на властивості покриттів є двояким. З одного боку внутрішні напруження сприятливо впливають на механічні та трибологічні властивості покриттів, а з іншого – у покриттів з високим рівнем внутрішніх напружень збільшується наявність дефектів структури

руйнівального характеру (утворення розломів, сколів та відшарування шарів покриття чи покриття від підкладки).

У багат шарових покриттях на основі ZrN/CrN основною причиною утворення внутрішніх напружень є безпосередньо технологія осадження – вакуумно-дугова, а зонами виникнення – межі розподілу шарів та зерен. За отриманими в результаті рентгеноструктурного аналізу даними було зроблено кількісну оцінку залишкових напружень у покриттях та охарактеризовано їх напружений стан відповідно до описаної нижче методики.

Рентгенівський метод визначення напруженого стану покриттів ґрунтується на вимірюванні значення їх пружної деформації, викликаной зовнішніми механічними діями. В основі даного методу визначення лежить припущення, що у всіх кристалітах міжплощинні відстані  $d_{hkl}$  кристалографічних площин ( $hkl$ ), однаково орієнтованих відносно діючих напружень, змінюються однаково. Зміна міжплощинних відстаней для площин ( $hkl$ ) на величину  $\Delta d = d - d_0$  спричинює зміщення кутового положення відповідного дифракційного піку на кут  $\Delta\theta = \theta - \theta_0$ . Тому відносну макродеформацію  $\varepsilon$  покриттів можна визначити як [106]:

$$\varepsilon = \frac{d_{hkl} - d_{0hkl}}{d_{0hkl}}, \quad (3.1)$$

де  $d_{hkl}$  – міжплощинна відстань експериментального зразка;

$d_{0hkl}$  – міжплощинна відстань відповідно до картотеки ICSD.

Якщо припустити, що ефект розширення дифракційних максимумів відбувається за рахунок деформації ґратки, величину мікродеформацій  $\langle\varepsilon\rangle$  покриттів можна визначити методом Стокса-Вільсона за формулою [137]:

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{\beta_i}{4 \cdot \operatorname{tg} \theta}, \quad (3.2)$$

де  $\beta_i$  – інтегральна ширина дифракційних ліній;

$\theta$  – кут ковзання первинного рентгенівського пучка.

Пряких методів безпосереднього визначення мікронапружень в нанокристалічних зразках немає, тому вони можуть бути розраховані із деформацій на основі застосування рівняння теорії пружності. У рамках цієї теорії передбачається, що прикладене навантаження не занадто велике, деформація являється пружною і деформований об'єкт буде приймати первинні розміри, коли навантаження буде знято. Використовуючи метод рентгеноструктурного аналізу деформацію визначають за зміною міжплощинних відстаней зразка, що знаходиться під напруженням. У загальному випадку для трансформації від деформації до пружних мікронапружень використовують закон Гука [105, 106]:

$$\sigma = E \cdot \frac{\varepsilon}{\nu}, \quad (3.3)$$

де  $E$  – модуль пружності;

$\nu$  – коефіцієнт Пуассона.

За результатами розрахунків згідно формул (3.1) – (3.3) встановлено, що для багат шарових покриттів ZrN/CrN серії 1 та 2, осаджених за низького потенціалу зміщення на підкладці  $-70$  В, формуються напруження розтягнення величиною  $(2,1 \div 2,3)$  ГПа. При цьому величина макро- та мікродоформацій цих зразків змінюється в межах  $(1,8 \div 2,0)$  % та  $(0,72 \div 0,8)$  % відповідно. Виникнення залишкових напружень розтягнення ймовірно відбулося в результаті нерівномірного протікання структурних перетворень в об'ємі зразків під час їх формування. Низьке значення потенціалу зміщення на підкладці  $-70$  В призводить до меншого ступеня нагріву поверхні шарів покриттів, що зменшує рухливість атомів та погіршує якість їх структури. З точки зору практичного використання дані зразки є найменш перспективним порівняно з іншими, оскільки існування напружень розтягнення може пришвидшувати поширення у них тріщин під час експлуатації та призвести до їх стрімкішого руйнування.

Загалом, формування напруженого стану покриттів обумовлено здебільшого наступними факторами: різницею значень коефіцієнтів термічного розширення підкладки та покриття; невідповідністю параметрів ґратки покриття і підкладки; наявністю структурних дефектів в покритті та підкладці; розвитком конденсаційних (структурних) напружень під час осадження.

Підвищення потенціалу зміщення на підкладці до  $-150$  В при формуванні покриттів призводить до розвитку у них напружено-деформованого стану стиснення. Розраховані значення напруження у цих зразках варіюються в межах  $(1,4 \div 3,4)$  ГПа, а величини макро- та мікродеформацій змінюються в інтервалах  $-(1,1 \div 2,8)$  % та  $-(0,44 \div 1,12)$  % відповідно. Зміна знаку деформацій пов'язана зі збільшенням кінетичної енергії частинок, що бомбардують підкладку, та ефектом іонного і атомного зміцнення структури, що відбувається під час такого бомбардування (atomic peening-ефект) [138, 139].

Варто відмітити, що напружений стан багатошарових покриттів у першу чергу залежить від їх структурного-фазового стану, що визначається параметрами осадження, а вже потім від розмірних ефектів, наприклад, товщини шарів та розміру зерна. Як відомо [3], збільшення тиску робочого газу під час осадження сприяє підсиленню зв'язку між атомами газу та металу, що забезпечує формування однорідної кристалічної структури, яка практично не містить дефектів. Тому встановлена залежність величини макродеформацій від атомної концентрації азоту для покриттів ZrN/CrN, що показана на рис. 3.16а, є цілком закономірною. Очевидним є факт, що збільшення вмісту атомів азоту, тобто формування композитів стехіометричного складу, призводить до зниження рівня деформацій. Із результатів очевидно, що найвищий рівень деформованого стану стиснення багатошарових покриттів ZrN/CrN припадає на концентраційний інтервал  $(35 \div 45)$  ат. % N, а підвищення тиску робочого газу під час осадження призводить до протікання релаксаційних процесів (зменшення величини напружень) у конденсатах. Отримані дані корелюються з роботою [86], де авторами виявлено підвищення рівня мікродеформацій до  $\sim 0,9$  % у вакуумно-дугових покриттях ZrN/CrN при пониженні тиску робочого газу до  $0,029$  Па.

Залежність величини макродеформацій від розмірних характеристик, зокрема, товщини бішару представлена на рис. 3.16б. Очевидно, що зі збільшенням товщини шарів у періоді відбувається суттєве зменшення рівня деформацій. Аналогічний взаємозв'язок було встановлено у роботі [80] для багат шарових покриттів ZrN/CrN із товщиною бішару в межах (1,5–4) нм, отриманих методом магнетронного розпилення. Пізніше автори праці [84] виявили цю закономірність для вакуумно-дугових плівок із товщиною шарів (20–200) нм. Очевидно зі збільшенням товщини шарів у періоді концентрація дислокацій на їх межах розподілу стає меншою, що призводить до зниження деформаційного рівня окремих шарів та по товщині покриття в цілому.

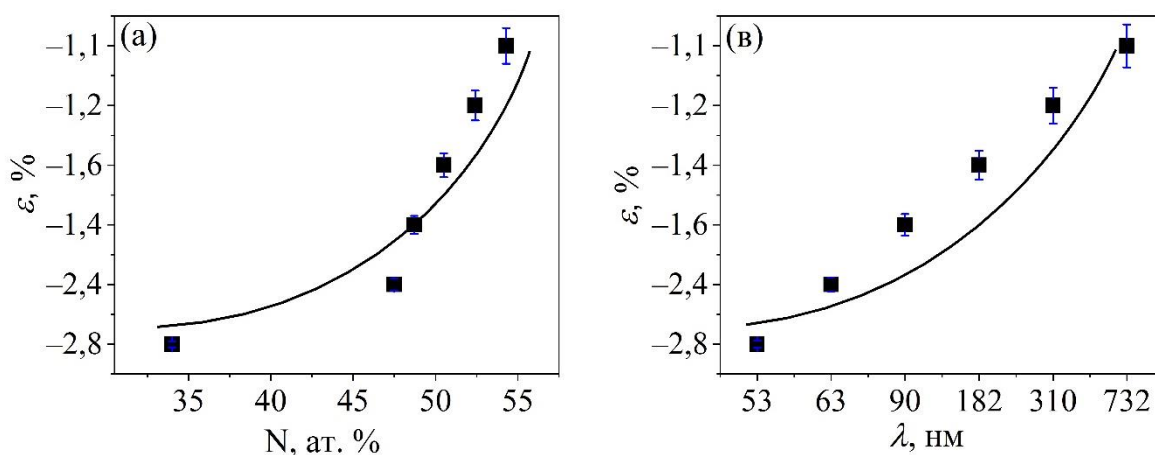


Рис. 3.16. Залежність макродеформацій  $\varepsilon$  від концентрації азоту  $N$  ат. % (а) та товщини бішару  $\lambda$  (б) для багат шарових покриттів ZrN/CrN

Оскільки величина напруження в нанокристалічних покриттях розраховується за деформацією на основі рівняння теорії пружності, виявлені залежності рівня деформації від тиску робочого газу та товщини бішару є діючими для напружень (рис. 3.17). Серед експериментальних результатів, що доводять дійсність вищезазначеного припущення можна навести роботи [80, 140], у яких рівень залишкових напружень у багат шарових покриттях на основі TiN, CrN та ZrN збільшується до  $-5,5$  ГПа зі зменшенням товщини окремих шарів до 1,5 нм у результаті зміни осі переважаючої текстури від [100] до [111].

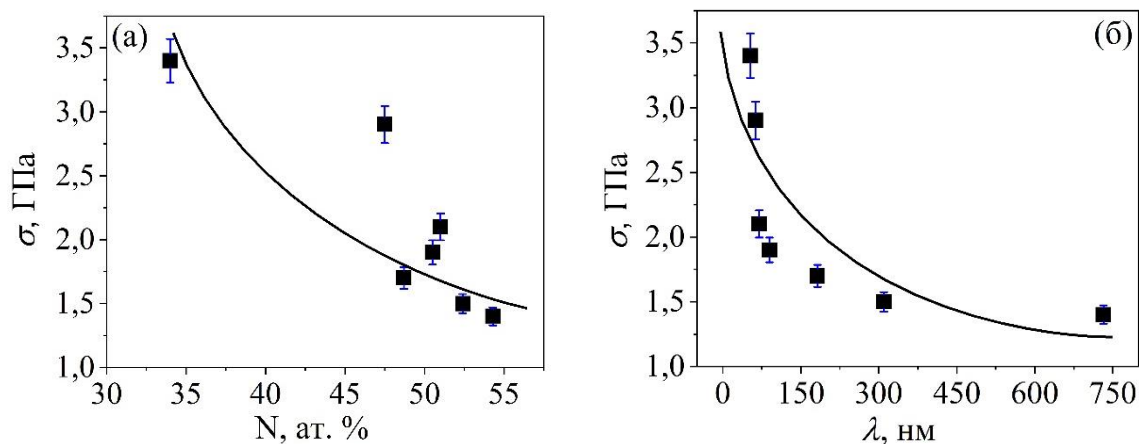


Рис. 3.17. Залежність напруження  $\sigma$  від концентрації азоту  $N$  ат. % (а) та товщини бішару  $\lambda$  (б) для багат шарових покриттів ZrN/CrN

Для багат шарового покриття  $(\text{CrN/ZrN})/(\text{Cr/Zr})$  величина макро- та мікродеформації у нітридних шарах складає відповідно  $-1,2\%$  та  $-0,8\%$ . Порівнюючи отримані значення деформацій для багат шарових покриттів ZrN/CrN та  $(\text{CrN/ZrN})/(\text{Cr/Zr})$  очевидно стає різниця їх напружено-деформованих станів, а саме, у шарах композиту  $(\text{CrN/ZrN})/(\text{Cr/Zr})$  відбуваються релаксаційні процеси, що не спостерігаються для ZrN/CrN покриттів. Введення тонких металевих багат шарових плівок у якості шарів, що чергуються, до структури покриття  $(\text{CrN/ZrN})/(\text{Cr/Zr})$  сприяє релаксації напружень, які сконцентрувалися на межах розподілу нітридних шарів, що в результаті знижує загальний рівень напружень по товщині покриття та попереджає утворення і поширення мікротріщин у ньому.

### Висновки до розділу 3

1. За результатами електронно-мікроскопічних досліджень встановлено, що морфологія поверхні досліджених композитів сформована щільними локальними областями, які за формою схожі на сферичні кластери різного розміру, а їх утворення пов'язане з нерівномірним розпиленням окремих ділянок поверхні покриттів в процесі їх осадження. Кількість та розмір крапельної фази в композитах у першу чергу залежить від величини потенціалу зміщення. Зокрема, збільшення  $U_{3M}$  призводить до суттєвого зменшення вмісту крапельних включень в об'ємі зразків та

покращує їх структурну досконалість. Підвищення тиску робочого газу під час осадження сприяє утворенню на поверхні катодів нітридних з'єднань із вищими температурами плавлення, що також веде до зменшення вмісту крапельної фракції.

2. Величина тиску робочого газу у камері осадження є вирішальним фактором, що впливає на атомну концентрацію азоту в покриттях, зокрема, максимальна концентрація азоту (50,5 – 54,3 ат. %) виявлена у зразках, отриманих в діапазоні тиску (0,16 – 0,43) Па, а мінімальна (34 ат. %) – при  $P_N = 0,029$  Па. Зі збільшенням концентрації цирконію в покриттях відбувається підвищення відносного вмісту азотної складової, що пов'язано з теплотою утворення з'єднань Zr-N та Cr-N.

3. З'ясовано, що незалежно від потенціалу зміщення на підкладці багат шарові покриття ZrN/CrN мають двофазну кристалічну структуру ГЦК ZrN/ГЦП-Cr<sub>2</sub>N + ГЦК-CrN. Вісь переважної орієнтації росту кристалітів є (200). При зростанні азотної складової до 54,3 ат. % N відбувається зміна вісі переважної орієнтації кристалітів з [100] на [111]. Середній розмір кристалітів у покриттях змінюється від 9 до 20 нм та залежить від товщини бішару.

4. Установлено, що зі зменшенням товщини шарів у періоді до 53 нм відбувається збільшення коефіцієнта текстури до 2,795, що пов'язується з формуванням досконалішої субструктури, зокрема, більшої кількості кристалітів з мінімальним числом дефектів кристалічної будови.

5. Рентгенографічне дослідження напруженого стану композитів на основі ZrN/CrN показало розвиток деформації, характер та величина яких залежить енергії іонів, вмісту азоту та товщини бішару. Для покриттів ZrN/CrN, осаджених при низькому потенціалі зміщення –70 В, у шарах відбувається формування напружень розтягнення до 2,3 ГПа із максимальною величиною мікродеформацій 0,8 %. З ростом потенціалу зміщення до –150 В покриття зазнають структурних змін, зокрема, відбувається формування напружень стиснення до 3,4 ГПа. Мікродеформаційний діапазон цих зразків складає  $-(0,44 \div 1,12)$  %. Для багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) виявлено утворення стискаючих мікродеформацій величиною  $\sim 0,8$  %.

Результати цього розділу добре узгоджуються та доповнюють існуючі експериментальні дані [77–88, 95].



## РОЗДІЛ 4

### МІКРОСТРУКТУРНА ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ZrN/CrN

У попередньому розділі з використанням растрової електронної мікроскопії, просвічуючої електронної мікроскопії, рентгенівського мікроаналізу з використанням спектрометра з дисперсією за енергією, спектроскопії резерфордівського зворотного розсіювання та рентгеноструктурного аналізу було досліджено морфологію, елементний склад та фазовий стан композитних покриттів на основі ZrN/CrN, проведено оцінку їх структурно-напруженого стану, узагальнено отримані дані та зроблено відповідні висновки. У даному розділі будуть описані результати вивчення багат шарових композитів ZrN/CrN та (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) методами просвічуючої електронної мікроскопії і сканувальної просвічуючої електронної мікроскопії, які дозволяють отримувати високоякісні електронно-мікроскопічні зображення кристалічної будови в режимі високої роздільної здатності. Зазначимо, що мікроструктурні дослідження проводилися лише на покриттях у вихідному стані, відповідні дослідження на відпалених зразках не здійснювалися. Отримані дані дозволили визначити важливі структурні характеристики, а саме, розмір зерна і кристалітів, параметр ґратки та міжплощинну відстань). Зображення кристалічної структури високої якості дали змогу виявити дефекти у кристалічній будові конденсатів, зокрема вигини кристалографічних площин, зумовлені дислокаціями.

Комплексність аналізу фазового стану покриттів полягала у розширенні даних рентгеноструктурного аналізу результатами електроннографічного методу. Оскільки у електроннографії інформацію про структуру досліджуваного об'єкта несе тільки інтенсивність когерентно розсіяного випромінювання, це дозволяє отримувати достовірніші дані про структурно-фазовий склад конденсатів. Вичерпність таких результатів сприятиме повноцінному встановленню закономірностей впливу фазового стану покриттів на їх термодинамічні і механічні властивості.

#### 4.1 Мікроструктура та дефектний стан багат шарових покриттів ZrN/CrN [117, 118, 120]

Високороздільна просвічуюча електронна мікроскопія із застосуванням мікродифракції електронів використовувалася для вивчення мікроструктури багат шарових покриттів ZrN/CrN серії 2 та серії 8, конденсованих при змінному потенціалі зміщення на підкладці  $U_{зм} -70$  та  $-150$  В та різній товщині бішару – 70 та 732 нм відповідно. Порівняння отриманих даних дозволить врахувати мікроструктурні зміни, які відбуваються внаслідок зміни ефективної товщини шарів та енергії бомбардуючих іонів. Мікроснімки кристалічної структури та відповідні електроннограми від досліджених покриттів показані на рис. 4.1.

На світлопольних зображеннях від зразка серії 2 (рис. 4.1а) помітні зерна овальної форми з розмитими, але без наявних екстинційних контурів границями, що свідчить про достатньо низький рівень внутрішніх напружень. Середній розмір зерен, оцінений за електронно-мікроскопічними зображеннями, становить  $(7 \div 15)$  нм у поперечному та  $(10 \div 20)$  нм у повздовжньому напрямках (в одному із двох взаємно перпендикулярних напрямків). Виміряні на мікроснімках міжплощинні відстані складають 0,2112 нм та 0,2302 нм та близькі до відповідних значень для  $Cr_2N(111)$  і  $ZrN(200)$ .

Електроннограма від зразка серії 2 зображена на рис. 4.1в представлена чіткими рефлексами з відносно рівномірним розподілом їх інтенсивності, що відповідає дрібнокристалічній орієнтованій структурі. Візуально спостерігається ефект уширення дифракційних кілець, обумовлений тим, що частинки від яких відбувається відбиття (кристаліти) є нанорозмірними. Величина уширення  $\Delta r$  пов'язана з розміром частинок  $d$  формулою Вульфа-Брегга для електроннографії швидких електронів:

$$\Delta r \cdot d = L \cdot \lambda, \quad (4.1)$$

де  $L$  – відстань від зразка до екрана;

$\lambda$  – довжина хвилі електронного пучка.

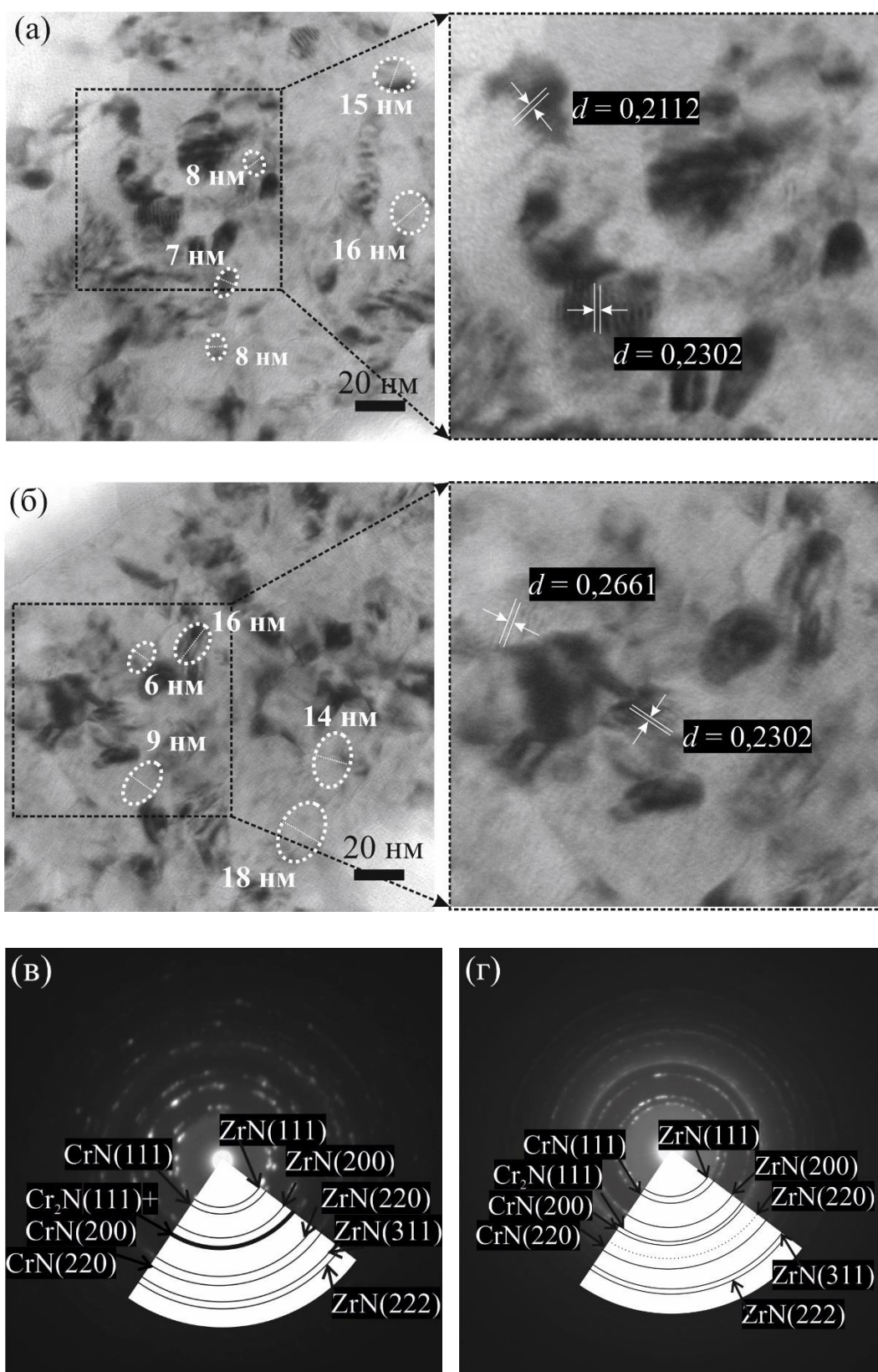


Рис. 4.1. Кристалічна структура (а, б) та відповідні їй електронограми (в, г) від багатшарових покриттів ZrN/CrN серії 2 та 8 отримані методом ПЕМ

Розрахований за формулою (4.1) розмір кристалітів зразка серії 2 складає ~8 нм. Аналіз геометрії рефлексів електроннограми свідчить про утворення покриття з переважаючою ГЦК кристалічної ґраткою. Визначені за електроннограмою значення міжплощинних відстаней відповідають значенням ZrN (ICCD: 03-065-0961), Cr<sub>2</sub>N (ICCD: 04-014-1025) та CrN (ICCD: 04-015-3258). Були ідентифіковані площини (111), (200), (220), (311) та (222).

Мікродифракційна картинка від покриття серії 8 являє собою сукупність рефлексів, зібраних до кілець, що свідчить про кращу зорієнтованість зерен вздовж переважаючої осі. Середній розмір кристалітів обчислений за формулою (4.1) становить 14 нм. Так як товщини бішару зразка серії 8 більша ніж зразка серії 2, в конденсаті почали проявлятися процеси кристалізації та упорядкування структури. Як наслідок цих процесів, розташування точкових рефлексів на електроннограмі стало щільнішим. Утворення більш чітких кілець дало можливість точніше інтерпретувати фазовий склад даного покриття. Ідентифіковані площини (111), (200), (220), (311) та (222) фази ГЦК-ZrN (ICCD: 03-065-0961), (111) фази ГЦП-Cr<sub>2</sub>N (ICCD: 04-014-1025) і (111), (200) і (220) фази ГЦК-CrN (ICCD: 04-015-3258). Отримані електроннографічні дані добре узгоджуються з результатами рентгеноструктурного аналізу для обох зразків.

Вимірний на світлопольному електронно-мікроскопічному зображенні середній розмір зерен зразка серії 8 змінюється від 6 до 18 нм у поперечному та від 10 до 20 нм у повздовжньому напрямках (в одному із двох взаємно перпендикулярних напрямків). Міжплощинні відстані складають 0,2661 нм та 0,2302 нм, що відповідає ZrN(200) та ZrN(111).

Якщо провести порівняльний аналіз мікроструктурного стану досліджених покриттів, то видно, що при пониженні потенціалу зміщення  $U_{зм}$  до -70 В розмір зерен зменшується до (7 – 8) нм. При цьому спостерігається гірша анізотрія (витягнутість) кристалітів з переважаючим зменшенням їх розміру вздовж напрямку росту. Появі анізотрії в кристалітах при високому потенціалі зміщення на підкладці сприяють діючі в площині росту кристалітів структурні напруження стиснення. У такому випадку стимулюються дифузійні потоки міжвузлових атомів із зони стиснення в зону розтягнення. У випадку характерного для вакуумно-дугових покриттів площинно-

напруженого стану це відповідає переважній дифузії міжвузлових атомів із напруженого об'єму в напрямку поверхні зростання. Саме це і стимулює переважний напрям росту кристалітів в напрямку падіння частинок, що формують покриття, та утворення кристалітів витягнутої форми.

Видно, що обидва зразки знаходяться в нанокристалічному стані, однак, враховуючи те, що за низького потенціалу зміщення на підкладці ймовірно формування покриттів із частково-аморфною структурою, багат шарове покриття серії 2 може містити аморфну складову. Можна зробити припущення, що утворилися дані зони внаслідок низької дифузійної рухливості атомів конденсованих речовин на підкладці. Відзначимо, що у зразку серії 2 відбувається суттєве збільшення дефектів кристалічної ґратки, про що свідчить розмиття рефлексів та їх слабка інтенсивність на електроннограмі. Дане твердження узгоджується з результатами, представленими у роботі [126].

Отримані результати електроннографічних та електронно-мікроскопічних досліджень є взаємоузгодженими та доповнюють дані рентгеноструктурного аналізу цих зразків.

#### **4.2 Мікроструктура та дефектний стан багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) [116, 123]**

Дослідження фазового складу і кристалічної структури багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) виконано з застосуванням сканувального просвічуючого електронного мікроскопа. Для отримання зображень високої якості додатково використовувався детектор кільцевої форми.

З мікрознімка кристалічної структури, отриманого з перерізу зразка (див. рис. 4.2.), видно, що його структура є дрібнокристалічною. Здебільшого зерна мають овальну форму, а їх розмір змінюється в межах (8 ÷ 20) нм у одному із взаємо перпендикулярних напрямків. За даними рентгеноструктурного аналізу середній розмір кристалітів покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) складав (9 ÷ 13) нм. Очевидно, що результати узгоджуються.

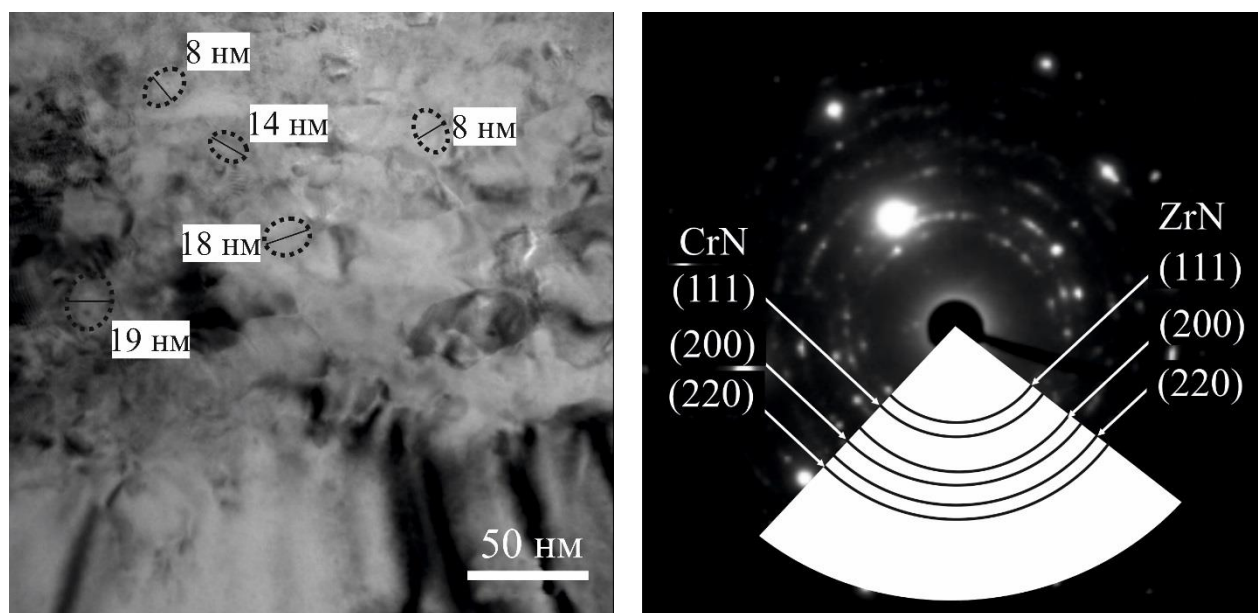


Рис. 4.2. Кристалічна структура поперечного перерізу та відповідна їй електронограма від багатошарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) отримані методом ПЕМ

Таблиця 4.1

**Розшифровка електронограми від багатошарового покриття  
(CrN/ZrN)/(Cr/Zr) показаної на рис. 4.2**

Рефлекс	$d$ , нм	$d_0$ ZrN, нм [ICCD: 03-065-0961]	$d_0$ CrN, нм [ICCD: 04-015-3258]
ZrN (111)	0,2656	0,2655	-
CrN(111)	0,2394	-	0,2390
ZrN(200)	0,2305	0,2300	-
CrN(200)	0,2072	-	0,2070
ZrN(220)	0,1638	0,1626	-
CrN(220)	0,1466	-	0,1463

На електронограмі від покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) (рис. 4.2) спостерігаються розривисті рефлекси. Розподіл їх інтенсивності є рівномірним. Взаємне розміщення дифракційних рефлексів відносно центру має притаманний ГЦК гратці вигляд, зокрема, спостерігаємо попарне зближення рефлексів від площин з однаковими індексами Міллера. Розшифровка отриманої електронограми представлена у таблиці 4.1, з якої очевидним є формування у покритті (111), (200) та (220) площин ГЦК ZrN та CrN. Про виражену переважну орієнтацію зерен вздовж осі [100] свідчить інтенсивний рефлекс ZrN(200). Варто відмітити, що на електронограмі дифракційні кільця є дещо розмитими, що свідчить не лише про дрібнокристалічну (нанокристалічну) структуру покриття, але й про формування у ньому напружено-деформованого стану.

Розраховані за електронограмою параметри ґратки  $a = 0,461$  нм та  $a = 0,419$  нм відповідають ГЦК ZrN ( $a_0 = 0,460$  нм, ICSD: 03-065-0961) та CrN ( $a_0 = 0,414$  нм, ICSD: 04-015-3258). Різниця у сталих ґратки ймовірно відбувається в результаті двох основних факторів: формування твердих розчинів у покритті, що відповідно до [78, 79] є типовим для багатошарових систем на основі Zr і Cr, осаджених методами фізичного осадження при низькому значенні потенціалу зміщення на підкладці, та дії внутрішніх напружень, обумовлених перш за все  $\sim 10\%$  невідповідністю параметрів ґраток ZrN та CrN.

На рис. 4.3 показано електронно-мікроскопічне зображення нітридних шарів покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) у збільшеному вигляді та відповідну електронограму. У шарах ZrN та CrN можна спостерігати нанорозмірні зерна, які у поперечному напрямі розмірні із товщиною шарів. Очевидно, що анізотропія зерен відбувається переважно у напрямку, що паралельний поверхні покриття. Виявлено дефекти кристалічної будови на міжзеренних межах (див. рис. 4.3, зони окреслені прямокутником).

На відповідній електронограмі спостерігаються утворені парами дифракційні рефлекси від ГЦК-фаз ZrN та CrN. Припускаємо, що парність рефлексів відбувається внаслідок формування однотипних структурних складових в шарах (CrN і ZrN фази одночасно належать до структурного типу NaCl) та може обумовлювати утворення на межі розподілу нітридних шарів зон з конгруентним характером росту.

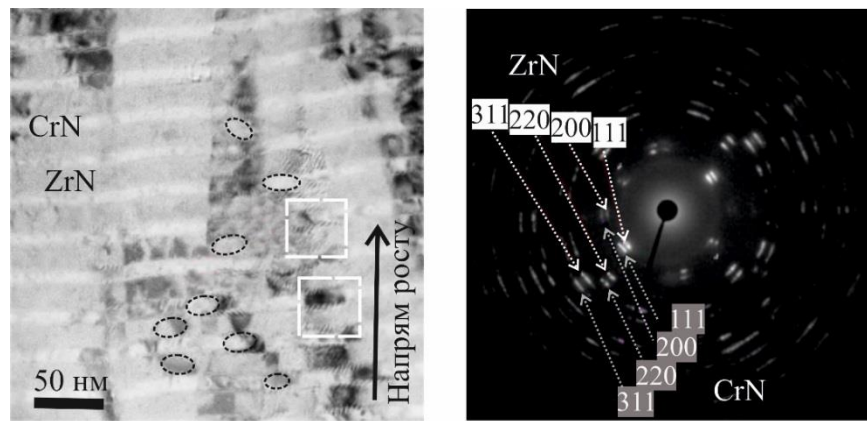


Рис. 4.3. Кристалічна структура (а) та відповідна електронограма (б) від нітридних шарів багатошарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr)

На електронно-мікроскопічному зображенні нітридних шарів покриття високої роздільної здатності, представленому на рис. 4.4а, очевидним є формування муарової картини на межі розподілу ZrN та CrN шарів. Утворення смуг Муару на мікроснімках є типовим явищем для двофазової системи, яке виникає в тому випадку, коли крім первинного пучка від однієї з кристалічних фаз двофазної системи через апертурну діафрагму проходять дифракційні пучки подвійної дифракції від іншої кристалічної фази тієї ж двофазної системи. Первинний та двічі продифрагувавший пучки є когерентними, тому внаслідок їхньої інтерференції з'являється муарова картина, яка несе інформацію про кристалічну структуру двох фаз одночасно [141, 142].

Генерація дислокацій, яка відбувається внаслідок суттєвої невідповідності параметрів ґраток ZrN та CrN, призводить до локального формування муарових смуг на межі розподілу нітридних шарів. Слід відмітити, що збільшена кількість муарових смуг характерна шарам нітриду цирконію, що свідчить про складніші структурні трансформації кристалічної ґратки ZrN. Інтервал між муаровими смугами  $D_0$  може бути розрахований за формулою [141]:

$$D_0 = d_1 d_2 / |d_1 - d_2|, \quad (4.1)$$

де  $d_1$  та  $d_2$  – сталі ґраток інтерференційних площин двох міжплощинних відстаней, відповідно.



Розрахований інтервал муарових смуг змінюється в межах  $(1,44 \div 1,68)$  нм.

Перетворення Фур'є використовується для виявлення кристалографічних орієнтацій і оцінки об'ємної частки кожної орієнтації. Перетворення Фур'є – це операція, яка співвідносить одну функцію іншій. Нова функція описує коефіцієнти («амплітуди») при розкладанні вихідної функції на елементарні складові – гармонійні просторові коливання з різними просторовими частотами. Таким чином, представляючи розподіл інтенсивності на будь-якому зображенні розмірами  $x$ ,  $y$  у вигляді деякої функції  $I(r)$ , де  $r$  – двовимірний вектор, яким описується положення на зображенні, його можна представити у вигляді набору періодичних функцій. Якщо застосовувати Фур'є перетворення до мікроснімку високої роздільної здатності, отриманого методом ПЕМ, отримується зображення, ідентичне дифракційному. Перевагою методу Фур'є-перетворення перед електроннографічним є те, що дифракційне зображення можна отримувати від ділянок, розміри яких складають одиниці нанометрів.

На рис.4.4б показано дифракційне зображення отримане в результаті застосування швидкого Фур'є перетворення до зони шару, показаної на рис. 4.4а. Інтенсивні колінеарні плями підтверджують формування ГЦК кристалічної будови. Рефлекси відповідають площинам  $(200)$  та  $(220)$ , тобто переважна орієнтація зростання кристалітів у дослідженій області відбувається у напрямку  $[100]$ .

Зображення високої роздільної здатності, показане на рис. 4.4в, підтверджує висунуте вище припущення про формування на межі поділу шарів ZrN та CrN зон з конгруентним характером росту. Як раніше зазначалося, різниця в параметрах ґраток ГЦК ZrN та CrN складає 10 % ( $a(\text{ZrN}) = 0,460$  нм,  $a(\text{CrN}) = 0,414$  нм), тому на фазовій межі ZrN/CrN повинна концентруватися значна кількість дефектів. Однак їх розподіл уздовж межі буде нерівномірним. Саме тому на мікроснімках кристалічної структури шарів ми маємо змогу спостерігати зони із накопиченим числом дефектів (наприклад зони із муаровим ефектом) та зони, позбавлені дефектів кристалічної будови. Із рис. 4.4в також очевидно, що представлена на ньому кристалічна структура зерен практично не містить дефектів ґратки.

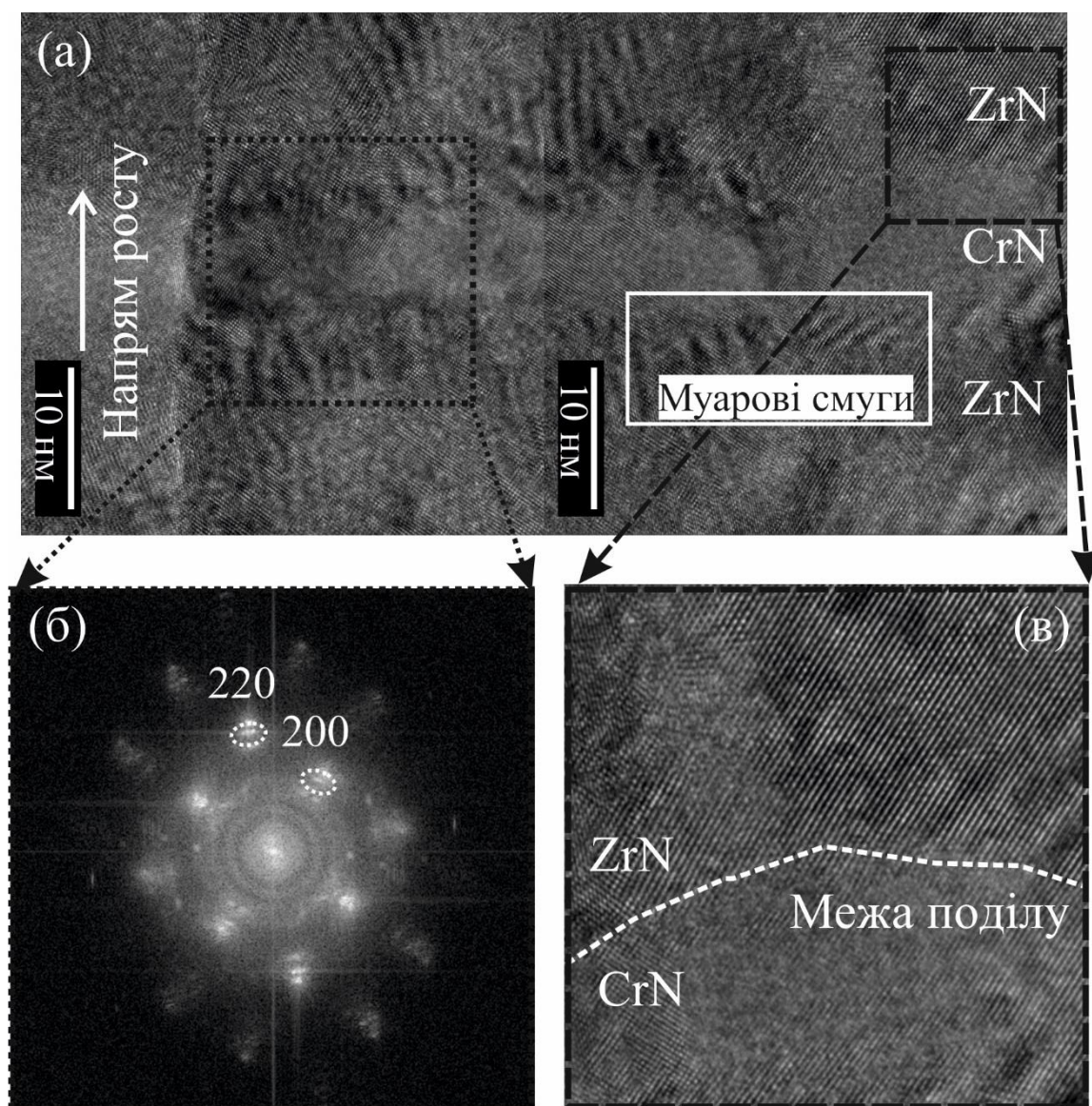


Рис. 4.4. Кристалічна структура (а) та дифракційне зображення, отримане методом перетворення Фур'є (б) та межа поділу шарів CrN/ZrN (в) багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr)

Зображення високої роздільної здатності кристалічної структури шарів CrN показане на рис. 4.5а ілюструє межу зерен із вказаними кутами орієнтування  $90^\circ$  та  $120^\circ$ . Очевидно, що зерна мають високу досконалість кристалічної структури. Кут розорієнтування одного зерна по відношенню до іншого складає  $30^\circ$ . Міжзеренна межа має зигзагоподібну геометрію, а у місцях згинання межі контакт площин частково порушується, внаслідок чого відбувається утворення крайових дислокацій. При цьому, чим більший кут згинання межі, тим менша відстань між дислокаціями. Вздовж межі також спостерігаються зони із повноцінним збереженням контактних площин між сусідніми зернами. У таких зонах межа практично не містить дефектів.

Виконання комп'ютерного моделювання є класичною процедурою якісної інтерпретації ПЕМ-зображень з високою роздільною здатністю. Загальний підхід до моделювання зображення з високою роздільною здатністю полягає в наступному. Передбачається деяка мікроструктура об'єкта, виконується розрахунок зображення, отриманий результат порівнюється з експериментальним зображенням. Початкова мікроструктура змодельованого об'єкта змінюється до тих пір, поки теоретичне зображення точно не співпадатиме з експериментальним. Рис.4.5б ілюструє схему зон повноцінного контакту атомних площин зерен з кутами орієнтування  $90^\circ$  та  $120^\circ$ , показаних на рис. 4.5а. У такому випадку два сусідніх зерна є симетрично нахиленими по відношенню до площини межі. При цьому ґратки сусідніх зерен пружно з'єднуються, а атоми на межі належать обом ґраткам.

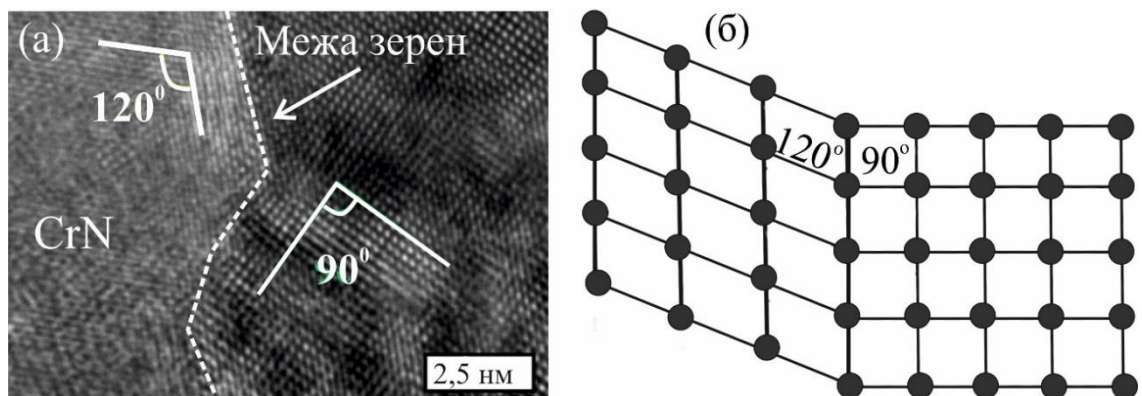


Рис. 4.5. Мікроснімок міжзеренної межі у шарах CrN багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) (а) та схема межі зерен з кутами орієнтування  $90^\circ$  та  $120^\circ$  (б).

На мікроснімку високої роздільної здатності (рис. 4.6) позначено лінійні дефекти кристалічної структури шарів ZrN. Виявлені дислокації різного типу: повна (I), при якій площини ґратки згинаються додатково введеною півплощиною; часткова (II), коли площини ґратки згинаються без введення додаткової півплощини; та Франка (III), які відбуваються в результаті видалення однієї площини, що призводить до зміни послідовності пакування.

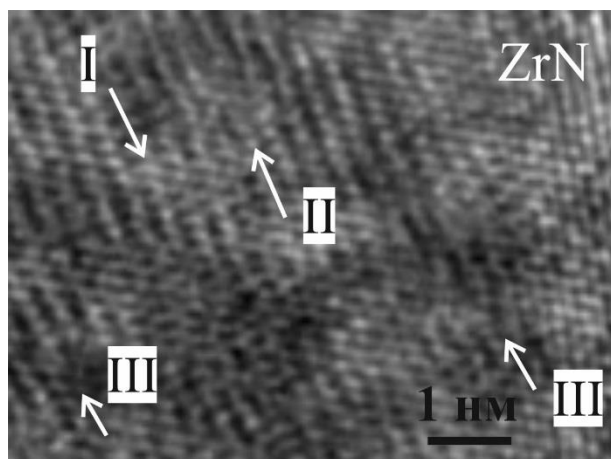


Рис. 4.6. Мікроснімок кристалічної структури шарів ZrN багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr). Стрілками показаний напрям за яким можна побачити дислокації

Отже, застосування взаємодоповнюючих методик дослідження кристалічної структури з використанням просвічуючого електронного мікроскопа та сканувального просвічуючого електронного мікроскопа, дало змогу визначити особливості формування кристалічної структури, текстури та дефектного стану багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr).

#### Висновки до розділу 4

1. У результаті дослідження кристалічної структури багат шарових покриттів ZrN/CrN встановлено, що всі покриття мають дрібнокристалічну структуру з зернами овальної форми. Незалежно від технологічних параметрів рівень внутрішніх напружень на межі зерен у досліджених покриттях відносно низький, про що свідчить відсутність екстинційних контурів на електронно-мікроскопічних зображеннях покриттів. Значення середнього розміру зерен покриттів знаходиться в межах

(7 ÷ 26) нм у поперечному та (10 ÷ 40) нм у повздовжньому напрямках (в одному із двох взаємно перпендикулярних напрямків).

2. Аналіз електроннограм свідчить про формування в покриттях ZrN/CrN ГЦК-фаз ZrN і CrN та ГЦП фази Cr<sub>2</sub>N. Ідентифіковані площини (111), (200), (220), (311) та (222). Висока інтенсивний рефлексу ZrN(200) вказує на переважну орієнтацію зерен вздовж осі [100]. Розмитимість дифракційних рефлексів свідчить про існування напружено-деформованого стану покриттів.

3. Особливістю кристалічної структури багатошарового композиту (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) є утворення великої кількості дислокацій на межі розподілу шарів, особливо в шарах ZrN, що дає змогу стверджувати про складніші структурні трансформації кристалічної ґратки ZrN. У результаті розорієнтованості кристалітів та їх накладання на електронно-мікроскопічних зображеннях виникає муаровий ефект, інтервал якого змінюється в межах (1,44 ÷ 1,68) нм. Встановлено, що основними дефектами кристалічної структури покриття є повні та часткові дислокації і дефекти пакування.

4. Електроннографічні дослідження багатошарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) підтверджують формування двофазного стану, який відповідає ГЦК-CrN та ГЦК-ZrN. Розрахований параметр ґратки  $a = 0,461$  нм відповідає параметру ґратки ГЦК-ZrN ( $a_0 = 0,460$  нм). Встановлено, що його мікроструктура є дрібнокристалічною з середнім розміром зерна близько 14 нм.

Отримані у даному розділі результати відповідають теоретичним та експериментальним даним робіт [77–88, 95] та узагальнюють їх результати.

## РОЗДІЛ 5

### ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ZrN/CrN

З метою встановлення впливу структури, елементного складу та напруженого стану багат шарових покриттів ZrN/CrN та (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) на їх експлуатаційні властивості (термодинамічні та механічні) нами було здійснено високотемпературний відпал композитів ZrN/CrN методом диференційної сканувальної калориметрії та розраховано енергію активації структурних змін на основі методу Кіссінджера, а також проведено мікро- і наноіндентування ZrN/CrN та (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) зразків пірамідками Віккерса та Берковича.

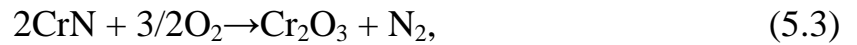
#### 5.1 Дослідження термодинамічних властивостей багат шарових ZrN/CrN покриттів [115, 121, 143]

Високотемпературний відпал в атмосфері аргону чи вакуумі є популярним сучасним методом встановлення термодинамічних характеристик покриття завдяки простоті своєї реалізації та істотним мікроструктурним змінам, що виникають в результаті його застосування.

Відомо, що нітриди хрому та цирконію не є взаєморозчинними аж до 1703 К [144]. Саме тому відпал багат шарових покриттів ZrN/CrN було проведено в діапазоні від 300 К до 1670 К. Аналізуючи результати впливу термічного відпалу на структурні та фазові зміни у багат шарових покриттях ZrN/CrN необхідно враховувати діаграми фазових перетворень складових сполук покриття, тобто ZrN та CrN (рис. 5.1).

Відповідно до діаграми стану системи Cr-N (див. рис. 5.1a) нітрид хрому має невисоку температурну стабільність (1273 К). Розрив термічно нестабільних зв'язків між хромом та азотом призводить до втрати азоту, наслідком чого є утворення нижчої по вмісту азоту фази Cr<sub>2</sub>N.

Хімічні реакції, які відбуваються в шарах Cr у результаті нагріву описуються так [145]:



Структурні зміни, пов'язані з фазовими перетвореннями (реакції (5.1) і (5.2), відбуваються в об'ємі покриття, в результаті чого відбувається дифузія атомів азоту до поверхні покриття. Реакції (5.3) і (5.4) відбуваються в приповерхній зоні покриття та характеризуються окисненням та виділенням азоту з конденсату.

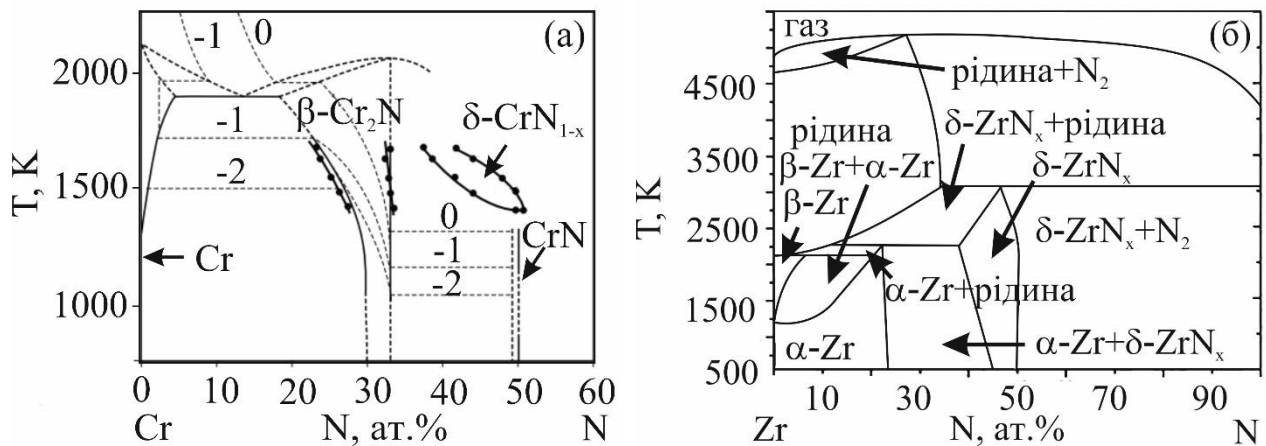


Рис. 5.1. Фазові діаграми стану систем Cr-N (а) та Zr-N (б). Адаптовано з робіт [146, 147]

Відповідно до фазової діаграми системи Zr-N (див. рис. 5.1б), нітрид цирконію показує стабільну фазу  $\sigma\text{-ZrN}_x$  ( $x = (45 \div 50)$  ат. %) в області високих температур. Тому структурні зміни у досліджуваних покриттях переважно відбуваються у шарах CrN.

На рис. 5.2 представлені термограми для багатошарових покриттів ZrN/CrN, які відображають залежність теплового потоку  $Q$  від температури  $T$ . Температура початку структурних змін визначається точкою перетину базової лінії, екстрапольованої в область відповідного піку, і дотичної в точках перегину кривої. Термограми містять декілька максимумів тепловиділення, що свідчить про багатостадійний характер структурних змін.

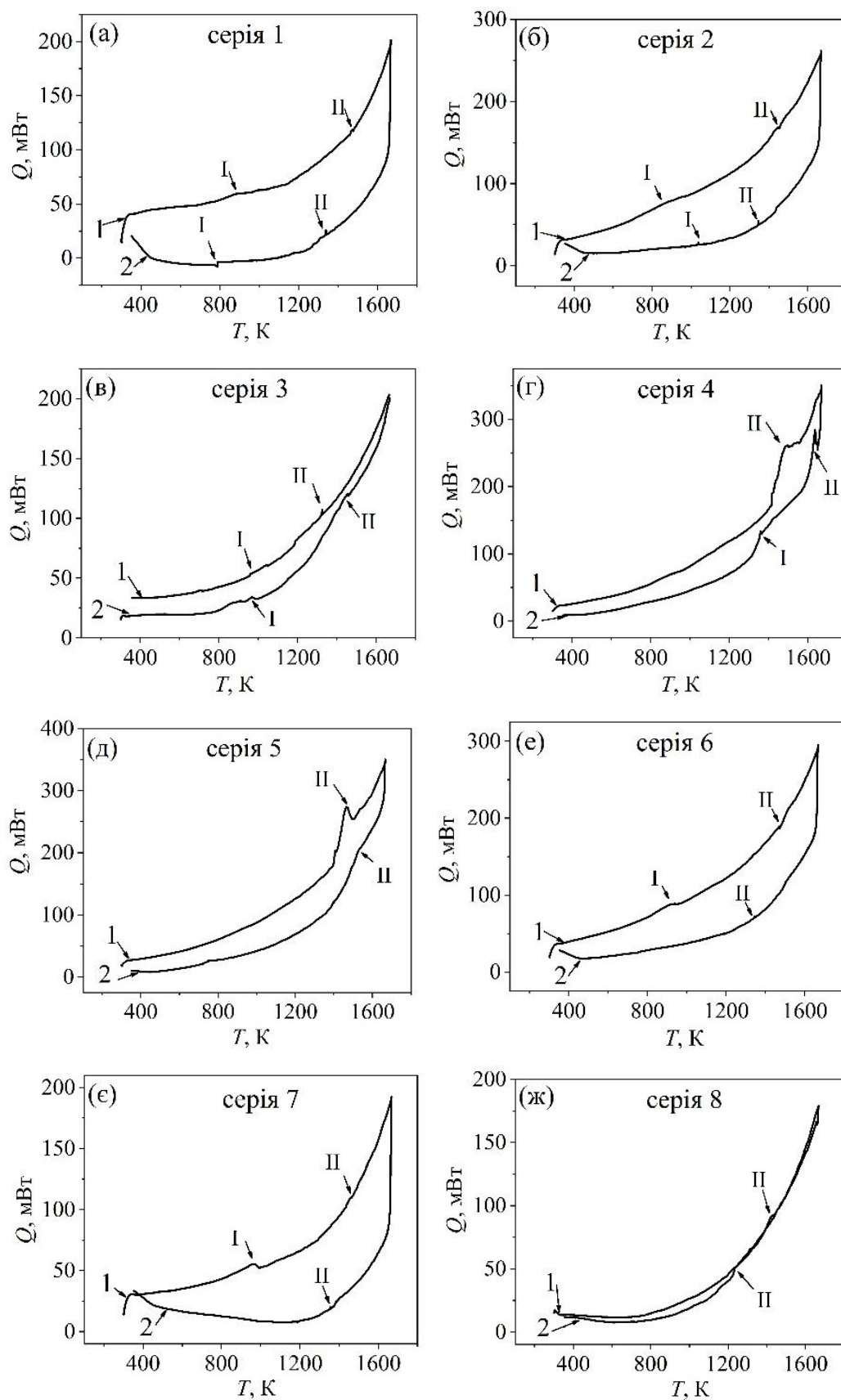


Рис. 5.2. Залежності теплових потоків  $Q$  від зміни температури  $T$  отримані методом ДСК під час нагріву (крива 1) та охолодження (крива 2) багат шарових покриттів ZrN/CrN. (I та II – номерація піків теплових реакцій)



Виходячи із отриманих кривих, було визначено температуру початку структурних змін ( $T_{II}$ ), температуру максимумів тепловиділення ( $T_T$ ), а також ентальпію ( $\Delta H$ ). Характерні значення температур та теплот узагальнені в таблиці 5.1.

За результатами, отриманих методом ДСК, встановлено, що під час нагріву (див. рис. 5.2. червоні криві) зразків перша стадія структурних змін починається в діапазоні температур (830 ÷ 950) К та відповідає ефекту кристалізації, коли лінійний розмір зерен зменшується, а ступінь їх впорядкованості у покриттях зростає. Особливістю першого екзотермічного піку є його асиметрична форма, що вказує на уповільнення швидкості реакції.

Таблиця 5.1

**Розшифровка термограм для багатошарових покриттів ZrN/CrN**

№ серії	Нагрів				Охолодження			
	$T_T$ , К	$T_{II}$ , К	$\Delta H$ , Дж/г	Ефект	$T_T$ , К	$T_{II}$ , К	$\Delta H$ , Дж/г	Ефект
1	926,8	922,6	-2,4	Екзо	787,7	790,3	-0,6	Екзо
	1485,4	1474,1	1,5	Ендо	1338,3	1339,3	-0,8	Екзо
2	905,2	897,4	-1,6	Екзо	1038,1	1039,5	-0,2	Екзо
	1473,5	1460,1	1,8	Ендо	1346,2	1347,6	-0,7	Екзо
3	966,0	947,3	-5,0	Екзо	954,8	936,2	-0,9	Екзо
	1448,6	1423,3	-5,4	Екзо	1323,8	1325,2	-0,06	Екзо
4	1494,8	1412,0	-286,9	Екзо	1498,7	1528,1	-3,1	Екзо
					1357,3	1365,2	-0,3	Екзо
5	1465,4	1398,5	-139,7	Екзо	1488,5	1538,3	-2,5	Екзо
6	884,3	867,3	-4,2	Екзо	-	-	-	-
	1466,7	1459,4	-1,7	Екзо	1344,2	1346,3	-0,02	Екзо
7	956,4	833,0	-24,3	Екзо	-	-	-	-
	1466,6	1459,7	-1,5	Екзо	1350,2	1365,2	-0,02	Екзо
8	1424,4	1398,6	-4,0	Екзо	1312,7	1313,8	-0,01	Екзо

Друга стадія структурних змін розпочинається в діапазоні температур (1390 ÷ 1480) К, але для зразків з різними параметрами осадження має різний характер. Зразки серії 3 – 8, осаджені при потенціалі зміщення на підкладці –150 В мають другий екзотермічний пік, який свідчить про довпорядкування структури покриттів. При цьому система втрачає тепло, а величина теплоти реакції має негативне значення.

Ендотермічний ефект на кривих ДСК зразків серії 1 та 2 свідчить про те, що внаслідок того, що покриття поглинає тепло, відбувається знеміцнення структури покриттів. Зафіксована температура знеміцнення покриттів складає  $1470 \pm 10$  К.

При охолодженні зразків (див. рис. 5.2 сині криві) видно, що теплові реакції у багатошарових покриттях ZrN/CrN мають різний характер. Це вказує на можливе протікання додаткових змін у структурі покриттів, які спричиняють її впорядкування (довпорядкування) чи розорієнтацію. Якщо в області робочих температур не спостерігаються термoeфекти, виявлені під час нагрівання, можна вважати, що процеси, які відбулися у структурі, є невідновними, а отже, такі покриття є жаростійкими та здатними до багаторазового використання під час експлуатації за високих термічних навантажень. Покриття серії 4 та 5 не можуть бути віднесені до термічно стабільних, оскільки криві охолодження зафіксували широкі термoeфекти з піками при 1498 та 1488 К, що співпадають із температурами термoeфектів цих зразків під час нагрівання. Зразки серії 1 та 2 мають стовпчикові термoeфекти в температурному діапазоні (1339 ÷ 1348) К з відхиленням  $>100$  К від температур ендотермічних реакцій, що може свідчити про незначне довпорядкування їх структури. Зразки серії 3, 7 – 8 характеризуються ледве вираженими екзoeфектами, а теплота реакції змінюється від  $-0,01$  до  $-0,06$  Дж/г. Тому ці покриття здатні витримувати багаторазові термічні навантаження.

Спираючись на дані ДСК-аналізу, можна також визначити кінетичні характеристики досліджуваних зразків, наприклад, значення енергії активації структурних змін  $E_a$  в покриттях в залежності від швидкості нагріву та температур максимумів тепловиділення. Кінетика процесів, що відбуваються під час відпалу нанокристалічних матеріалів, описується двома різними підходами: Кіссінджера [148] та Огіса і Беннета [149]. Однак до методу, що враховує повний та частковий

механізми процесу кристалізації, відноситься лише перший. Саме тому розрахунок значень енергії активації структурних змін  $E_a$  було здійснено за методом Кіссінджера за формулою [148]:

$$\ln\left(\frac{T^2}{\beta}\right) = \frac{E_a}{RT}, \quad (5.1)$$

де  $\beta$  – швидкість нагріву;

$E_a$  – енергія активації;

$R$  – газова стала;

$T$  – температура піку при сталій швидкості нагріву.

Для визначення енергії активації у багатошарових покриттях ZrN/CrN з допомогою описаного методу необхідно провести аналіз даних відпалу зразка при різних швидкостях нагріву. Як зазначалося вище, температури структурних змін, що відбуваються у матеріалі при нагріванні, залежать від швидкості нагрівання. Зміщення термограм вздовж температурного діапазону при різних швидкостях нагріву зразка серії 5 показано на рис. 5.3.

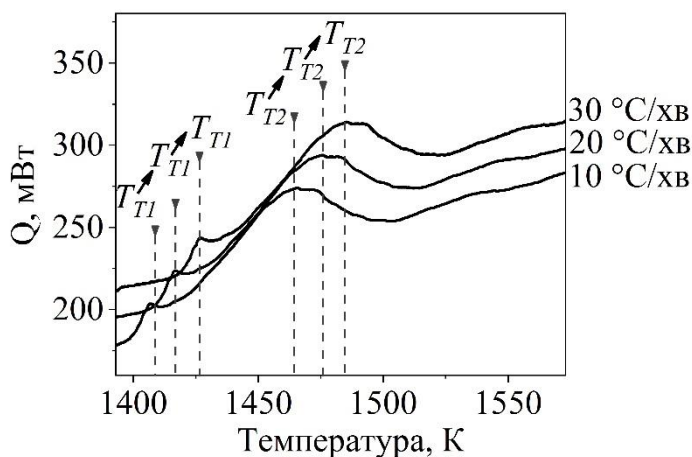


Рис. 5.3. ДСК криві покриття серії 5 зі швидкостями нагріву 10, 20 та 30 °C/хв

Визначення  $E_a$  відбувалося в інтервалі температур, де термограма для досліджуваного покриття містить найінтенсивніший пік. Це пов'язано з тим, що саме цей пік найкраще ілюструє структурні зміни, що відбуваються у покритті. При цьому при збільшенні швидкості нагріву піки термоефектів зсуваються в бік високих

температур. Для кожної швидкості нагріву були визначені термічні значення, представлені в таблиці 5.2 ( $T_{II}$  – температура початку структурної зміни,  $T_{T1}$  і  $T_{T2}$  – температура першого та другого тепловиділень відповідно) та розраховано значення енергії активації процесу кристалізації  $E_a$ .

Таблиця 5.2

**Розшифровка термограми та значення енергії активації  $E_a$  для багат шарових покриттів ZrN/CrN**

Термічні значення	ZrN/CrN серія 4			ZrN/CrN серія 5		
	10 °C/хв	20 °C/хв	30 °C/хв	10 °C/хв	20 °C/хв	30 °C/хв
$T_{II}$ , К	1412	1416	1494	1398	1406	1465
$T_{T1}$ , К	1422	1428	1506	1408	1421	1480
$T_{T2}$ , К	1432	1443	1518	1418	1436	1495
$E_a$ , еВ	1,92			2,1		
$E_a$ , кДж/моль	185			202		

Значення енергії активації структурних змін  $E_a$  в зразках серії 4 та 5 багат шарових покриттів ZrN/CrN становлять 1,92 еВ (185 кДж/моль) та 2,1 еВ (202 кДж/моль) відповідно. Невелика розбіжність у значеннях перш за все пов'язана з складом покриттів за азотом: зразок з більшою концентрацією атомів азоту (47,5 ат. %) має менше значення  $E_a = 1,92$  еВ. Розраховані значення добре узгоджуються із вже відомими значеннями  $E_a$  для нітридних плівок CrN (166 ÷ 189) кДж/моль та ZrN (198 ÷ 241) кДж/моль [150, 151].

**5.2 Дослідження механічних властивостей багат шарових покриттів на основі ZrN/CrN [114–117, 119–123, 129, 130]**

За визначенням, твердість – це властивість матеріалу чинити опір пружно-пластичному деформуванню чи крихкому руйнуванню при локальному навантаженні [111]. Твердість матеріалу, з одного боку, залежить від властивостей компонент, що складають матеріалу, а з іншого – від умов деформації: температури та швидкості процесу інденування, типу інденатора, часу витримки інденатора під

навантаженням тощо [152]. Визначення статичної твердості (мікротвердості) здійснювалося за методикою Віккерса, де індентором є правильна чотиригранна пірамідка з кутом між протилежними гранями при вершині  $\alpha = 136^\circ$ . Даний метод широко застосовується для визначення твердості покриттів із товщиною шарів порядку декілької сотень нанометрів, адже відбиток індентора має мікрометрові розміри, тому глибина його проникнення перевищує 0,2 мкм. Динамічна твердість (нанотвердість) визначалася із застосуванням пірамідки Берковича. Діапазон дослідження має нанометровий масштаб, адже глибина проникнення наноіндентора не перевищує 0,2 мкм [152]. Слід зазначити, що метод динамічного індентування дозволяє визначати нанотвердість та модуль пружності, а також здійснювати первинну оцінку деяких трибологічних характеристик.

У результаті проведеного мікроіндентування були розраховані значення мікротвердості покриттів за різних навантажень. Отримані значення механічних характеристик багат шарових покриттів ZrN/CrN та їх значення в рамках Міжнародної системи одиниць (SI) узагальнено в таблиці 5.3.

Відомо [152], що твердість покриття можна змінювати, регулюючи параметри процесу осадження, що дає можливість отримувати плівку з заздалегідь бажаними властивостями. Порівнюючи отримані результати для зразків серій 1 та 2, осаджених за низького значення потенціалу зміщення ( $U_{зМ} = -70$  В), видно, що зразок серії 2 має майже вдвічі більшу мікротвердість  $H_V = 24,3$  ГПа, яка досягається завдяки збільшенню тиску робочого газу в вакуумній камері до 0,43 Па, що забезпечує стехіометричний склад покриття за азотом (малу кількість вакансій в підґратці азоту).

Збільшення енергії іонів у результаті застосування негативного потенціалу зміщення  $-150$  В призводить до підвищення мікротвердості покриттів до  $H_V = 24,6$  ГПа (зразок серії 8), що, очевидно, пов'язано зі збільшенням розміру кристалітів (до 20 нм). Також варто відзначити, що внесок у підвищення міцності покриття серії 8 забезпечує збільшення концентрації атомів азоту (54,3 ат. %) та формуванням структури з сильною текстурою росту (111). Таким чином, аналіз наведених вище результатів свідчить про тенденцію до підвищення міцності у конденсатах в залежності від енергії розпиленних частинок.

**Результати розрахунків механічних властивостей багат шарових  
покриттів ZrN/CrN**

№ серії	$HV_{0.025}$	$H_V$ , ГПа	$HV_{0.5}$	$H_V$ , ГПа	$H$ , ГПа	$E$ , ГПа	$H/E$	$W_e$
1	2552	12,6	-	-	-	-	-	-
2	4875	24,3	-	-	25,5	296	0,081	0,30
3	3106	15,4	-	-	-	-	-	-
4	2791	13,8	-	-	-	-	-	-
5	2512	12,5	-	-	-	-	-	-
6	3915	19,5	1668	16,3	22,4	318	0,070	0,26
7	4384	21,7	-	-	-	-	-	-
8	4966	24,6	2426	22,7	26,8	315	0,085	0,31

На рис. 5.4 показано мікроскопічне зображення відбитків пірамідки Віккерса на покритті серії 8, до якого застосовували навантаження 245,2 та 490,3 мН. Зонами порівняння відбитків індентора стали сталеві підкладки та покриття. На рисунку видно, що краї відбитків є суцільними, утворення тріщин чи механічних руйнувань не спостерігається. Різниця у їх розмірах свідчить про значно більшу твердість покриття у порівнянні з підкладкою.

Для багат шарових покриттів ZrN/CrN встановлено два основних механізми локалізованої деформації під час випробування на твердість: негомогенний і змішаний. Негомогенний механізм деформації, що має кооперативну природу зміщення стовпчастих кристалітів внаслідок сильної енергії зв'язку між зернами, виявлений для зразків серії 2, 7 та 8. Змішаний механізм деформації, при якому поряд з кооперативним зміщенням стовпчастих кристалітів також виділяються зміщення окремих зерен, спостерігається для решти серій зразків.

Графіки залежності мікротвердості  $H_V$  від розміру зерна  $L$  та концентрації азоту  $N$  ат. % у покриттях серій 3 – 8 показані на рис. 5.5. Отримана залежність твердості покриттів від концентрації у них атомів азоту дозволяє стверджувати, що експериментальні покриття із концентрацією атомів азоту в діапазоні (50,5 ÷ 52,4) ат. % N мають вищу твердість, ніж покриття з концентрацією атомів

азоту (34 ÷ 48,7) ат. % N. Є доволі очікуваним те, що максимальну твердість має покриття з надстехіометричним складом за азотом (54,3 ат. % N), осаджене при високому тиску реакційного газу ( $P_N = 0,2$  Па) та високому потенціалі зміщення на підкладці  $U_{3M} = -150$  В.

Іноді твердість є практично єдиним показником механічних властивостей матеріалів, який використовують для оцінки якості покриттів, через це вона потребує високої точності визначення. Тому для багат шарових покриттів ZrN/CrN було додатково проведено визначення нанотвердості, що враховує як пружну, так і пластичну складову деформації. Метод наноіндентування проводиться на основі графо-аналітичних розрахунків, що підвищують точність визначення значень твердості. Відомо, що величина нанотвердості залежить від глибини вдавлення індентора, тобто навантаження. У залежності від навантаження значення нанотвердості будуть збільшуватися (зворотній розмірний ефект) або зменшуватися (прямий розмірний ефект).

За результатами наноіндентуванням зразків ZrN/CrN серії 2 та 8 були побудовані криві навантаження-розвантаження, зображені на рис. 5.6, а також розраховані нанотвердість  $H$ , модуль пружності  $E$ , індекс пластичної в'язкості  $H/E$  та величина пружного відновлення  $W_e$ . Отримані результати узагальнені в таблиці 5.3.

Цікавим з точки зору оцінки якості покриття є його стійкість до пружної деформації, яка називається індексом в'язкопластичності і виражається співвідношенням  $H/E$ . Відомо, що зносостійкість матеріалу пропорційна відношенню  $H/E$ : чим вище значення цього відношення, тим вища зносостійкість матеріалу [153]. Для отримання зносостійких покриттів не обов'язково досягати надвисокої твердості. У такому випадку важливо знижувати модуль пружності. Одним із способів досягнення такого результату є осадження композитного покриття в нанокристалічному стані [153]. Формування покриттів з нанокристалічною структурою призводить до більшого підвищення твердості і зниження модуля пружності в порівнянні з нанокомпозитними структурами. Осадження вакуумно-дугових композитних покриттів нанокристалічного стану забезпечується наступними шляхами: вибором елементного складу покриття та врегулюванням технологічних умов осадження, зокрема, тиску робочого газу  $P_N$  та потенціалу зміщення на підкладці  $U_{3M}$ .

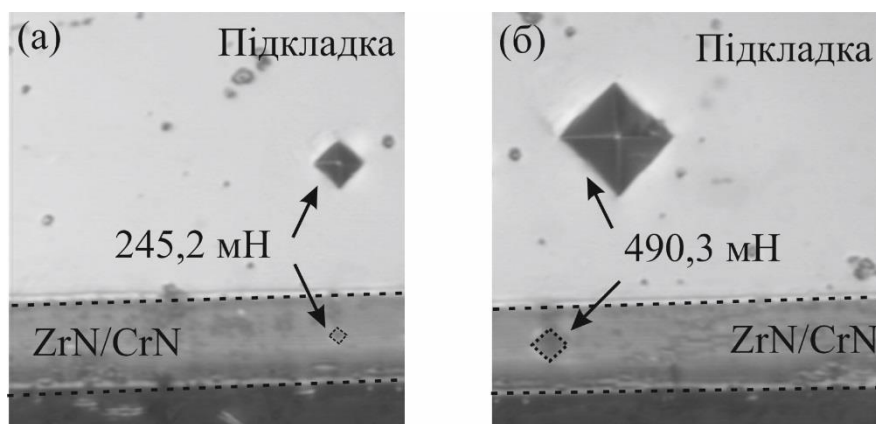


Рис. 5.4. Мікроскопічні зображення відбитків пірамідки Віккерса на підкладці та покритті ZrN/CrN серії 8 за навантаження 245,2 мН (а) та 490,3 мН (б)

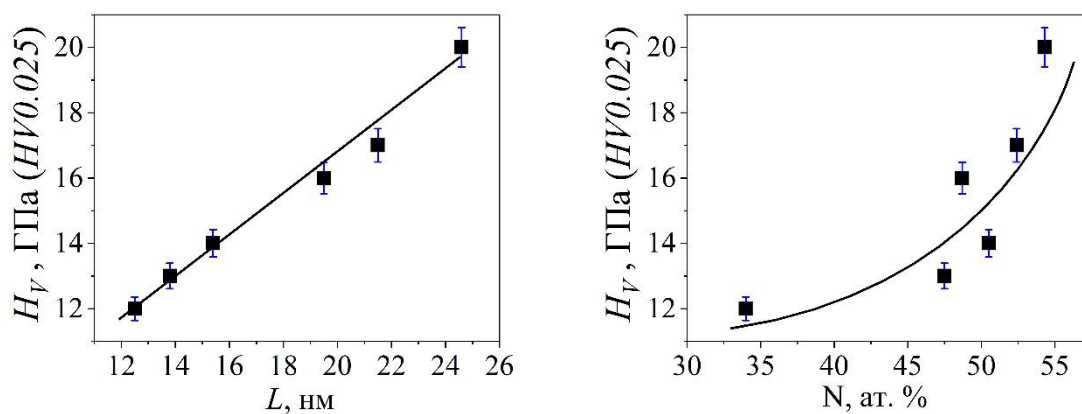


Рис. 5.5. Залежність мікротвердості  $H_V$  від розміру зерна  $L$  (а) та концентрації азоту  $N$  ат. % (б) для багатошарових покриттів ZrN/CrN серій 3 – 8

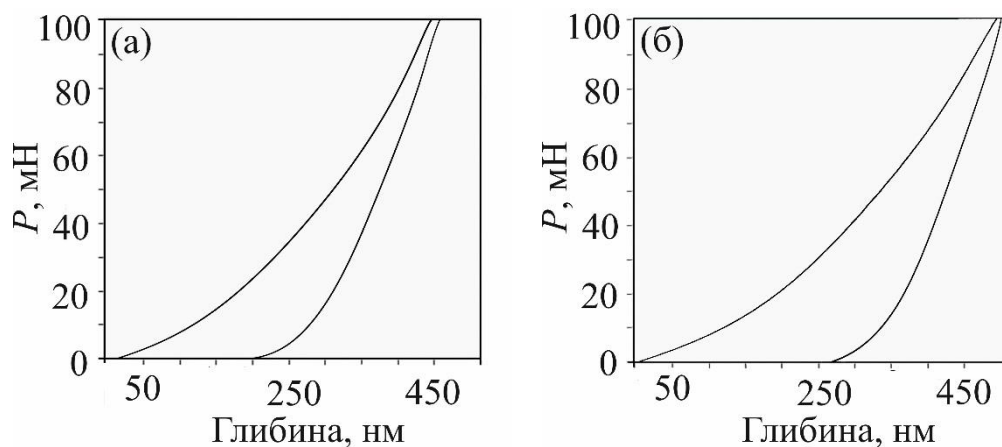


Рис. 5.6. Графіки інdentування багатошарових покриттів ZrN/CrN серії 2 (а) та серії 8 (б)



Для зразків ZrN/CrN отримані досить високі значення відношення  $H/E = (0,070 \div 0,085)$ . Порівняно з м'якими одношаровими Ti та TiN плівками, для яких співвідношення  $H/E$  складає відповідно 0,044 і 0,067 [154], показник  $H/E$  багатшарових покриттів ZrN/CrN вищий, що свідчить про їх стійкість до деформації та робить їх перспективним для використання в якості зносостійких покриттів.

Вимірювання механічних характеристик багатшарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) було проведено в умовах мікроіндентування при змінних значеннях навантаження в діапазоні  $(0,9807 \div 19,61)$  Н та наноіндентування. Отримані результати вимірювань представлені на рис. 5.7. В інтервалі прикладеного навантаження виявлена залежність значення мікротвердості від навантаження: зі збільшенням навантаження, а отже, і глибини проникнення індентора, покриття демонструє зниження мікротвердості (рис. 5.7а). Порівняно із середніми значеннями мікротвердості одношарових плівок CrN ( $10 \div 15$  ГПа) або ZrN ( $22 \div 24$  ГПа) досліджуваний зразок (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) має дещо кращу мікротвердість, що складає 29 ГПа. Зокрема, отримане значення на ~60 % вище за середній показник для CrN плівок та на ~20 % більше, аніж для ZrN плівок [64, 65, 74, 75].

На рис. 5.7б показані залежності глибини проникнення наноіндентора від навантаження  $P$  для покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr). Значення нанотвердості та модуля пружності для цього композиту склали відповідно 34 ГПа та 330 ГПа. Встановлено, що у зразку (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) шари з меншою твердістю (Cr/Zr) перешкоджають викришуванню твердих шарів (CrN/ZrN) під час роботи в умовах динамічних навантажень, оскільки м'якші металеві шари деформуються і спричиняють прогин твердих шарів.

Згідно з літературними даними [155], існує трирівневий поділ факторів, який визначає механічні властивості покриттів. Перша група факторів пов'язана з параметрами осадження: температура до якої нагрівається підкладка перед осадженням покриття, температура, яка застосовується до підкладки під час осадження конденсатів, взаємодії атомів елементів катодів з реакційним газом, механічних напружень, що виникають в покритті внаслідок іонно-атомного

бомбардування. До другої групи факторів відносять структурно-фазовий та напружено деформований стан підкладки, покриття та системи «підкладка-покриття» в цілому. Третя група факторів пов'язана з мікроструктурними параметрами покриття у вихідному стані, до яких відносять розмір та орієнтацію зерен, межі зерен тощо. Для оптимізації властивостей твердого покриття необхідно на практиці досягнути формування щільної нанокристалічної структури, когерентного зв'язку на межі розподілу фаз, стехіометричного складу за азотом, стійкого фазового стану із вираженою текстурою росту та збалансованого рівня залишкових напружень.

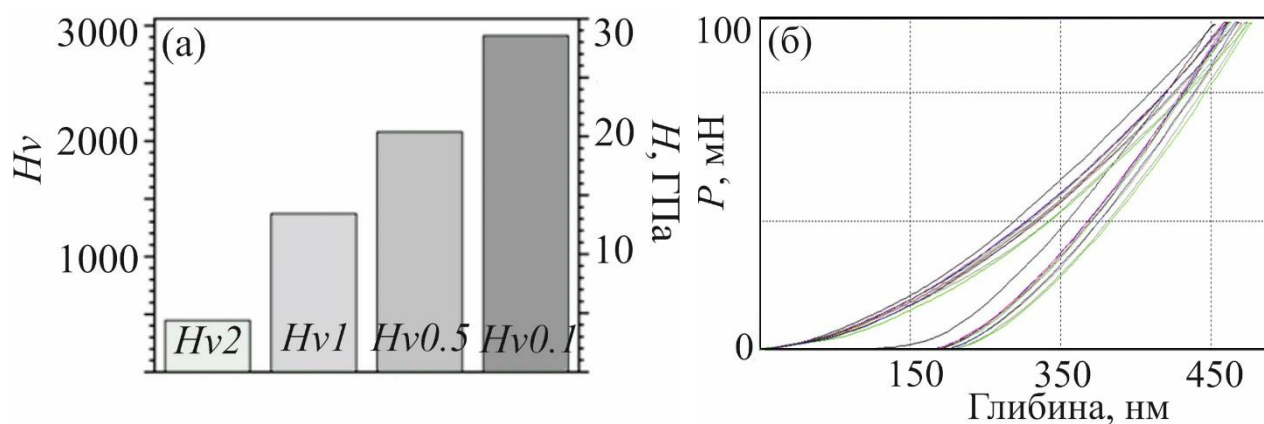


Рис. 5.7. Значення мікротвердості (а) та графік індентування (б) для багат шарового покриття  $(CrN/ZrN)/(Cr/Zr)$

Збільшення твердості багат шарових композитних покриттів на основі  $ZrN/CrN$  головним чином залежить від дрібнокристалічності структури і відношення параметрів ґратки. Відомо, що нанорозмірні зерна перешкоджають руху дислокацій в шарах. Так, дислокації з одного шару не можуть проникнути через межу розподілу до іншого, коли недостатньо енергії, яка ініціює переміщення дислокації. У результаті цього дислокації накопичуються поблизу межі розподілу. При певному їх накопиченні, часткові дислокації сприяють руху основної дислокації через межу розподілу шарів. У досліджених покриттях товщина нітридних шарів велика, і рух дислокацій виникає частіше в кожному окремому шарі.

Для покриття  $(CrN/ZrN)/(Cr/Zr)$  мала товщина шарів багат шаровому прошарку  $(Cr/Zr)$  також призводить до меншої кількості дислокаційних утворень і, відповідно,

їх меншого накопичення поблизу межі розподілу. Чим менше у прошарках накопичено дислокацій, тим менше часткових дислокацій змушує основну дислокацію рухатися через межу розподілу шарів. Відповідно рух дислокацій можливий завдяки, наприклад, прикладеному навантаженню. У результаті цього досліджені покриття здатні витримувати більші навантаження. Розбіжність параметрів ґратки також сприяє збільшенню твердості досліджених композитів, оскільки вона впливає на стан міжфазних дислокацій.

У роботі [156] висока твердість багатшарових покриттів на основі метал/нітрид пояснюється поєднанням двох окремих механізмів деформації, що відбуваються в шарах. Металеві шари деформуються в результаті пластичної деформації, що відбувається за рахунок двійникових дислокацій. Шари нітриду деформуються в результаті утворення дислокаційних петель (пружної деформації), що узгоджується з механізмами утворення дислокаційної петлі, запропонованими в роботі [157]. Можна припустити, що запропоновані механізми деформації діють в конденсаті (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) та сприяють підвищенню його твердості.

Таким чином, процес покращення механічних властивостей досліджених композитів на основі ZrN/CrN полягає у взаємодії декількох ефектів, зокрема, нанорозмірності зерна, формуванні щільноупакованої текстури кристалітів з віссю [111], стехіометричного складу покриття за азотом та виникненні внутрішніх напружень.

## **Висновки до розділу 5**

1. За результатами високотемпературного відпалу багатшарових покриттів ZrN/CrN встановлено, що у зразках відбуваються два види теплових реакцій – екзотермічна та ендотермічна. З'ясовано, що у процесі відпалювання в температурному діапазоні (830 ÷ 950) К відбувається впорядкування структури покриттів. У діапазоні вищих температур (1390 ÷ 1480) К у зразках, осаджених за високого значення потенціалу зміщення на підкладці –150 В, відбувається екзотермічна реакція, що продовжує впорядковувати структуру покриттів. Однак, для зразків, отриманих при низькому

потенціалі зміщення  $-70$  В, відбувається ендотермічна реакція, що призводить до знеміцнення структури.

2. Розрахована енергія активації структурних змін у покриттях становить  $(1,92 \div 2,1)$  еВ. Встановлено, що стійкими до високотемпературного впливу є покриття стехіометричного складу за азотом, осаджені при тиску робочого газу в межах  $(0,16 \div 0,2)$  Па та потенціалі зміщення на підкладці  $-150$  В. Дані покриття придатні до роботи в умовах багаторазового термічного навантаження.

3. За результатами дослідження механічних властивостей багат шарових покриттів  $ZrN/CrN$  встановлено, що їх мікротвердість варіюється в межах  $(12,6 \div 24,6)$  ГПа, а нанотвердість – в межах  $(22,4 \div 26,8)$  ГПа. Існує залежність величини твердості від товщини бішару, а також від складу покриття за азотом. Максимальна твердість отримана для зразка серії 8, осадженого при  $U_{3M} = -150$  В,  $P_N = 0,2$  Па, який має надстехіометричний склад за азотом (54,3 ат. % N) та найбільшу товщину бішару  $\lambda = 732$  нм. Розраховане значення відношення  $H/E$  для багат шарових покриттів  $ZrN/CrN$  з найвищою твердістю знаходиться в межах  $(0,081 \div 0,085)$  та вказує на високу стійкість зразків до зносу.

4. За результатами індентування з'ясовано, що мікро- та нанотвердість багат шарового покриття  $(CrN/ZrN)/(Cr/Zr)$  відповідно становлять 29 та 34 ГПа. Ріст твердості обумовлений дією двох окремих механізмів деформації, що протікають під час дії навантаження: пластичної у шарах  $Cr/Zr$  та пружної у шарах  $CrN/ZrN$ .

Отримані у цьому розділі результати відповідають експериментальним даним [81–88].

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливі науково-практичні задачі, а саме: встановлено взаємозв'язок структури, хімічного складу та напруженого стану з термодинамічними і механічними властивостями композитних покриттів на основі ZrN/CrN. Результати проведеного дослідження дозволяють зробити наступні висновки:

1. Вперше проведений для багат шарових зразків ZrN/CrN високотемпературний відпал методом диференційної сканувальної калориметрії показав, що в залежності від потенціалу зміщення на підкладці у зразках відбуваються два види теплових реакцій: екзо- та ендотермічна, а максимальна величина теплоти таких реакцій складає  $-286,97$  Дж/г та  $1,88$  Дж/г відповідно. Встановлено, що при збільшенні потенціалу зміщення на підкладці від  $-70$  до  $-150$  В відбувається впорядкування структури покриттів, про що свідчать екзо ефекти на термограмах в діапазонах температур  $(830 \div 950)$  К та  $(1390 \div 1480)$  К.

2. Встановлено, що мікротвердість покриттів ZrN/CrN зростає до  $24,6$  ГПа, а нанотвердість – до  $26,8$  ГПа. Досягнуто максимальне значення індексу в'язкопластичності багат шарових покриттів ZrN/CrN, що становить  $0,085$ . Значення мікро- та нанотвердості багат шарового конденсату (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) відповідно складають  $29$  та  $34$  ГПа. Отримана твердість підтверджує перспективність використання композитів на основі ZrN/CrN у якості захисних покриттів.

3. Аналіз геометрії рефлексів на електроннограмі від багат шарових покриттів на основі ZrN/CrN свідчить про утворення покриттів з переважаючою ГЦК структурою. Були ідентифіковані лінії ГЦК-фаз ZrN та CrN (111) (200), (220), (311) і (222). Розподіл інтенсивностей рефлексів засвідчує формування переважної орієнтації росту зерен у зразках вздовж осі [100].

4. Результати досліджень мікроструктури покриттів методом просвічуючої електронної мікроскопії свідчать про їх нанокристалічну структуру, з границями зерен без наявних контурів екстинції. Середній розмір зерна для покриттів ZrN/CrN змінюється від  $10$  до  $40$  нм у поздовжньому та від  $7$  до  $26$  нм у поперечному

напрямах. Для покриття  $(\text{CrN}/\text{ZrN})/(\text{Cr}/\text{Zr})$  розмір зерен змінюється від 8 до 20 нм у одному із перпендикулярних напрямків, а їх анізотрія відбувається переважно у напрямку паралельному поверхні покриття.

5. Вперше для багат шарового покриття  $(\text{CrN}/\text{ZrN})/(\text{Cr}/\text{Zr})$  виявлене формування лінійних дефектів виражених дислокаціями. Генерація дислокацій підтверджена на межі розподілу шарів у вигляді локальних утворень муарових смуг, інтервал яких змінюється в межах  $(1,44 \div 1,68)$  нм, на межі зерен CrN, кут розорієнтування яких складає  $30^\circ$  та всередині зерна ZrN, порушуючи періодичність розміщення атомів у його структурі.

6. Вперше проведений просторовий аналіз розподілу атомів хімічних елементів покриття  $(\text{CrN}/\text{ZrN})/(\text{Cr}/\text{Zr})$  методом спектроскопії характеристичних втрат енергії електронів у вигляді карт розподілу. Отримані дані засвідчують невірномірність розподілу азоту у композиті, оскільки на його елементній карті розрізняються як атоми, так і їх групи (агрегати).

7. У досліджених покриттях у залежності від величини енергії розпиленних іонів утворюються напруження розтягнення та стиснення. Отримана залежність мікродеформацій від товщини шарів у періоді та концентрації атомів азоту. У багат шарових покриттях ZrN/CrN формуються напруження стиснення в межах  $(1,4 \div 3,4)$  ГПа. Мікродеформації стиснення змінюються в діапазоні  $(0,44 \div 1,12)$  %. Величина мікродеформацій у покритті  $(\text{CrN}/\text{ZrN})/(\text{Cr}/\text{Zr})$  складає  $-0,8$  %.

## ПРИМІТКИ

На закінчення хотілося б висловити глибоку подяку:

Науковому керівнику, завідувачу кафедри наноелектроніки та модифікації поверхні, доктору фізико-математичних наук, професору Олександрові Дмитровичу Погребняку за мудре керівництво під час навчання в аспірантурі, за спільну плідну роботу при проведенні досліджень, за цінні поради при обговоренні результатів дисертаційної роботи. Саме його постійна підтримка допомогла здійснити даний дисертаційний проект.

Начальнику лабораторії розробки та дослідження інтенсивних іонно-плазмових технологій Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут», кандидату технічних наук Столбовому Вячеславу Олександровичу за реалізацію технологічного процесу отримання експериментальних зразків.

Професору кафедри матеріалів реакторобудування та фізичних технологій Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна Бересневу Вячеславу Мартиновичу за обговорення отриманих результатів та допомогу в написанні дисертації.

За надану всебічну допомогу у виконанні досліджень на експериментальному устаткуванні завдячую професору кафедри металургії та інженерії матеріалів Університету Порто Соні Сімойш.

Професору кафедри механічної інженерії Університету Коїмбри Албано Кавалейро за допомогу в проведенні наноіндентування та аналізі отриманих даних.

І на останок, всім співавторам статей за обговорення експериментальних результатів, опублікованих у наукових журналах та матеріалах конференцій, та допомогу у формулюванні висновків дисертаційного дослідження.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Аксенов И.И. Техника осаждения вакуумно-дуговых покрытий / И.И. Аксенов, Д.С. Аксенов, В.А. Белоус. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2014. – 280 с
2. Cavaleiro A. Nanostructured Coatings // A. Cavaleiro, J.T. de Hosson. – USA: Springer-Verlag, 2006. – 648 p.
3. Андреев А.А. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия: Монография / А.А. Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. – 236 с.
4. Аксенов И.И. Вакуумно-дуговые покрытия. Технологии, материалы, структура, свойства / И.И. Аксенов, Д.С. Аксенов, А.А. Андреев, В.А. Белоус, О.В. Соболев. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2015. – 379 с.
5. Mayrhofer P.H., Mitterer C. Structure/Properties Relations in PVD Hard Coatings / Ed. S.G. Pandalai // Recent Research Developments in Vacuum Science & Technology – Trivandrum: Transworld Research Network, 2000. – 309 p.
6. Закономерности формирования структуры покрытий CrN, полученных вакуумно-дуговым испарением в атмосфере азота / О.В. Соболев, А.А. Андреев, В.А. Столбовой, Н.В. Пинчук, А.А. Мейлехов // Журнал нано- та електронної фізики. – 2015. – Т.7, № 1. – С. 01026-1 – 01026-4.
7. Самсонов Г.В. Нитриды / Г.В. Самсонов – К: Наукова думка, 1969. – 380 с.
8. Daniel R., Musil J. Novel Nanocomposite Coatings: Advances and Industrial Applications / R. Daniel, J. Musil. – USA: CRC Press, 2014. – 344 p.
9. Mitterer C. PVD and CVD Hard Coatings / Ed. V.K. Sarin // Comprehensive Hard Materials – Oxford: Elsevier, 2014. – P. 449 – 467.
10. Hampshire S. Nitride Ceramics / Ed. R.W. Cahn // Materials Science and Technology Wiley – 2006.
11. Nitrogen-rich transition metal nitrides / A. Salamat, A.L. Hector, P. Kroll, P.F. McMillan // Coordination Chemistry Reviews. – 2013. – V.257. – P. 2063 – 2072.
12. Recent advances in new hard high-pressure nitrides / A. Zerr, R. Riedel, T. Sekine, J.E. Lowther, W.Y. Ching, I. Tanaka // Advanced Materials. – 2006. – V.18. – P. 2933 – 2948.



13. Petrman V. Trends in formation energies and elastic moduli of ternary and quaternary transition metal nitrides / V. Petrman, J. Houska // *Journal of Materials Science*. – 2013. – V.48, № 21. – P. 7642 – 7651.
14. Casati R. Metal matrix composites reinforced by nano-particles – A review / R. Casati, M. Vedani // *Metals*. – 2014. – V.4, № 1. – P. 65 – 83.
15. Pierson H. Handbook of refractory carbides and nitrides / H. Pierson. – USA: William Andrew, 1996. – 362 p.
16. Crystal structures of transition metal pernitrides predicted from first principles / R. Yu, E. Sun, L. Jiao, Y. Cai, H. Wang., Y. Yao // *RSC Advances*. – 2018. – V.8. – P. 36412 – 36421.
17. Coating of overstoichiometric transition metal nitrides (TMN<sub>x</sub>(x>1)) by magnetron sputtering / J. Musil., Š. Kos, M. Jaroš, R. Čerstvý, S. Haviar, S. Zenkin, Z. Číperová // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2019. – V.58. – P. SAAD10.
18. Mayrhofer P.H. Self-organized nanostructures in hard ceramic coatings / P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, H. Clemens // *Advanced Engineering Materials*. – 2015. – V.7, № 12. – P. 1071 – 1082.
19. Vacancy hardening and softening in transition metal carbides and nitrides / S. Jhi, S. Louie, M. Cohen, J. Ihm // *Physical Review Letters*. – 2001. – V.86, № 15. – P. 3348 – 3351.
20. Structure and physical-mechanical properties of a Nb–Ti alloy after different kinds of mechanical-thermal impacts / L.O. Chirkina, M.B. Lazareva, V.I. Sokolenko, V.S. Okovyt, V.V. Kalynovsky // *Progress in Physics of Metals*. – 2016. – V.17. – P. 343 – 373.
21. Boch P. Ceramic materials processes, properties and applications / P. Boch, J.-C. Niépce. – USA: ISTE Ltd, 2007. – 573 p.
22. Martin P.M. Handbook of deposition technologies for films and coatings / P.M. Martin. – Oxford: William Andrew, 2010. – 936 p.
23. Thermal stability of nanostructured superhard coatings: A review / A. Raveh, I. Zukerman, R. Shneck, R. Avni, I. Fried // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – V.201, № 13. – P.6136 – 6142.

24. Analysis of changes in the phase and structural state of an aluminum alloy 1933 surface layer, melted by a pulsed electron beam / D.E. Myla, V.V. Bryukhovetsky, V.V. Lytvynenko, V.P. Poyda, A.V. Poyda, V.F. Klepikov, V.T. Uvarov, Yu.F. Lonin, A.G. Ponomarev // *Problems of Atomic Science and Technology*. – 2020. – No.2. – P. 33 – 38.
25. Mechanisms, models and methods of vapor deposition / H.N.G. Wadley, X. Zhou, R.A. Johnson, M. Neurock / *Progress in Materials Science*. – 2001. – V.46. – P. 329 – 377.
26. Choy K.L. Chemical vapour deposition of coatings / K.L. Choy // *Progress in Materials Science*. – 2003. – V.48. – P. 57 – 170.
27. Henini M. Handbook of thin-film deposition processes and techniques / M. Henini // *Microelectronics Journal*. – 2000. – V.31. – P. 219.
28. Behavior of molybdenum target in condition of irradiation by the high current relativistic electron beam / S.E. Donets, V.V. Lytvynenko, Yu.F. Lonin, A.G. Ponomarev, N.Ya. Rokhmanov, R.I. Starovoytov, V.T. Uvarov // *Problems of Atomic Science and Technology*. – 2018. – № 6. – P. 229 – 232.
29. Singh S. Material issues in additive manufacturing: A review / S. Singh // *Journal of Manufacturing Processes*. – 2017. – V.25. – P. 185 – 200.
30. Martinu L. Plasma deposition of optical films and coatings: A review / L. Martinu, D. Poitras // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2000. – V.18, № 6. – P. 2619 – 2645.
31. George S.M. Atomic layer deposition: An overview / S.M. George // *Chemical Reviews*. – 2010. – V.110. – P. 111 – 131.
32. Comparison of poly-Si films deposited by UHVCVD and LPCVD and its application for thin film transistors / D. Peng, H. Zan, P. Shih, T. Chang, C. Lin, C. Chang // *Vacuum*. – 2002. – V.67, № 3-4. – P. 641 – 645.
33. Crowell J.E. Chemical methods of thin film deposition: Chemical vapor deposition, atomic layer deposition, and related technologies / J.E. Crowell // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2003. – V.21. – P. 88 – 95.

34. Pierson H.O. Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) / H.O. Pierson. – USA: William Andrew, 1999. – 506 p.
35. Mattox D.M. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) processing / D.M. Mattox – USA: William Andrew, 2010. – 792 p.
36. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends / J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K.H. Nam, J.G. Han // Thin Solid Films. – 2005. – V.475. – P. 208 – 218.
37. Alami J. High power pulsed magnetron sputtering: fundamentals and applications / J. Alami, S. Bolz, K. Sarakinos // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V.483. – P. 530 – 534.
38. Kelly P. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications / P. Kelly, R. Arnell // Vacuum. – 2000. – V.56. – P. 159 – 172.
39. Musil J. Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties / J. Musil, J. Vlček // Surface and Coatings Technology. – 2004. – V.142-144. – P. 142 – 144.
40. Mattox D.M. Fundamentals of Ion Plating / D.M. Mattox // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1973. – V.10. – P. 47.
41. Wasa K. Thin film materials technology / K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi. – Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2004. – 532 p.
42. Андреев А.А. Вакуумно-дуговые покрытия / А.А. Андреев, Л.П. Саблев, С.Н. Григорьев. – Харьков: НИЦ ХФТИ, 2010. – 318 с.
43. Effect of coating thickness on the properties of TiN coatings deposited on tool steels using cathodic arc PVD technique / A. Mubarak, P. Akhter, E. Hamzah, M. Mohd Toff, I. Qazi // Surface Review and Letters. – 2008. – V.15, № 4. – P. 401 – 410.
44. Inspektor A. Architecture of PVD coatings for metalcutting applications: A review / A. Inspektor, P.A. Salvador // Surface and Coatings Technology. – 2014. – V.257. – P. 138 – 153.
45. Mubarak A.M.A. Review of Physical Vapour Deposition (PVD) techniques for hard coating / A.M.A. Mubarak, E.H.E. Hamzah, M.T.M. Tofr // Jurnal Mekanikal. – 2005. – V.20. – P. 42 – 51.

46. Tracton A.A. Coatings technology: fundamentals, testing, and processing techniques / A.A. Tracton. – CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2007. – 408 p.
47. Thermophysical properties of fuel cladding with various vacuum-arc coatings / V.A. Belous, V.I. Sokolenko, A.A. Chupikov, A.S. Kuprin, O.P. Ledenyov, V.D. Ovcharenko // Problems of Atomic Science and Technology. – 2019. – №2. – P. 99 – 103.
48. Pogrebnjak A.D. Arc-evaporated nanoscale multilayer nitride-based coatings for protection against wear, corrosion, and oxidation / A.D. Pogrebnjak, O.M. Ivasishin, V.M. Beresnev // Uspehi Fiziki Metallov. – 2016. – V.17, № 1. – P. 1 – 28.
49. Bunshah R.F. Handbook of hard coatings deposition technologies, properties and applications / R.F. Bunshah. – USA: William Andrew, 2001. – 560 p.
50. Influence of deposition parameters on the structure and properties of nitride coatings / A.D. Pogrebnjak, N.A. Azarenkov, V.M. Beresnev, S.V. Litovchenko // Manufacturing Nanostructures. – 2015. – P. 293 – 320.
51. Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) coatings: a critical review on process improvement and market trend demands / A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez, G. Pinto // Coatings. – 2018. – V.8. – P. 402.
52. Characterization of (Ti,Al)N thin film coated by PVD cathodic arc using TiAl target / C. Chokwatvikul, S. Surinphong, C. Busabok, P. Termsuksawad, S. Larpkattaworn // Advanced Materials Research. – 2010. – V.93-94. – P. 276 – 279.
53. Structure and properties of nanocrystalline (TiZr)<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> thin films deposited by DC unbalanced magnetron sputtering / Y.-W. Lin, C.-W. Lu, G.-P. Yu, J.-H. Huang // Journal of Nanomaterials. – 2016. – V.2016. – P. 12.
54. Vancoille E. Mechanical properties of heat treated and worn PVD TiN, (Ti, Al)N, (Ti, Nb)N and Ti(C, N) coatings as measured by nanoindentation / E. Vancoille, J.P. Celis, J.R. Roos // Thin Solid Films . – 1993. – P. 168 – 176.
55. Tribological characteristics of nanocomposite vacuum-plasma Ti-Hf, Ti-Hf-N, and Ti-Hf-Si-N coatings / A.A. Andreev, V.M. Beresnev, M.A. Volosova, S.N. Grigor'ev, D.A. Kolesnikov, A.D. Pogrebnjak, I.V. Serdyuk, O.V. Sobol', P.V. Turbin // Journal of Friction and Wear. – 2013. – V.34. – P. 175 – 182.

56. Regent F. Magnetron sputtered Cr-Ni-N and Ti-Mo-N films: comparison of mechanical properties / F. Regent, J. Musil // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – V.142-144. – P. 146 – 151.
57. Application of novel vacuum-arc ion-plating technologies for the design of advanced wear resistant coatings / A.N. Panckow, J. Steffenhagen, D. Wegener, L. Dübner, F. Lierath // *Surface and Coating Technologies*. – 2001. – V.138. – P. 71 – 76.
58. Evolution of microstructure and macrostress in sputtered hard Ti(Al,V)N films with increasing energy delivered during their growth by bombarding ions / J. Musil, M. Jaroš, R. Čerstvý, S. Haviar // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 2017. – V.35. – P. 020601.
59. Thermal stability of TiZrAlN and TiZrSiN films formed by reactive magnetron sputtering / G. Abadias, A.Y. Daniliuk, I.A. Solodukhin, V.V. Uglov, S.V. Zlotsky // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2018. – V.9. – P. 418 – 426.
60. Characterization of Ti-B-C-N films deposited by dc magnetron sputtering of bicomponent Ti/B<sub>4</sub>C target / A.A. Onoprienko, V.I. Ivashchenko, I.I. Timofeeva, A.K. Sinelnitchenko, O.A. Butenko // *J. Superhard Mater.* – 2015. – V.37. – P. 14 – 20.
61. Вплив азоту на мікроструктуру, твердість та трибологічні властивості Cr-Ni-B-C-N плівок, одержаних магнетронним на постійному струмі розпиленням / О.О. Онопрієнко, В.І. Іващенко, П.Л. Скриньський, О.К. Синельниченко, А.О. Козак, А.М. Ковальченко, Е.О.І. Оліфан / *Надтверді Матеріали*. – 2020. – Т.42, № 2. – С. 24 – 35.
62. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites / S. Veprek, M. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka // *Thin Solid Films*. – 2005. – V.476. – P. 1 – 29.
63. Effect of deposition temperature on microstructure and corrosion resistance of ZrN thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering / D. Roman, C. de Amorim, F. de Souza, A. Spinelli, C. Giacomelli, C. Figueroa, I. Baumvol, R. Basso // *Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – V.130. – P. 147 – 153.

64. Nanoindentation induced plastic deformation in nanocrystalline ZrN coating / Z.T. Wu, Z.B. Qi, D.F. Zhang, Z.C. Wang // *Materials Letters*. – 2016. – V.164. – P. 120 – 123.
65. Microstructure, hardness and corrosion resistance of ZrN films prepared by inductively coupled plasma enhanced RF magnetron sputtering / F. Liu, Y. Meng, Zh. Ren, X. Shu // *Plasma Science and Technology*. – 2008. – V.10. – P. 170 – 176.
66. Atar E. Effect of oxidation on the wear behavior of a ZrN coating / E. Atar, H. Cimenoglu, E.S. Kayali // *Key Engineering Materials*. – 2005. – V.280-283. – P. 1459 – 1462.
67. Flexible hydrophobic ZrN nitride films / J. Musil, S. Zenkin, R. Kos R. Čerstvý, S. Haviar // *Vacuum*. – 2016. – V.131. – P. 34 – 38.
68. Multilayered chromium/chromium nitride coatings for use in pressure die-casting / A. Lousa, J. Romero, E. Martínez, J. Esteve, F. Montalà, L. Carreras // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – V.146-147. – P. 268 – 273.
69. Control of microstructures and properties of dc magnetron sputtering deposited chromium nitride films / Z.G. Zhang, O. Rapaud, N. Bonasso, D. Mercs, C. Dong, C. Coddet // *Vacuum*. – 2008. – V.82. – P. 501 – 509.
70. Microstructure of thick chromium–nitride coating synthesized using plasma assisted MOCVD technique // A. Dasgupta, P.A. Premkumar, F. Lawrence, L. Houben, P. Kuppusami, M. Luysberg, K.S. Nagaraja, V.S. Raghunathan // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – V.2001, № 3-4. – P. 1401 – 1408.
71. High temperature oxidation of a CrN coating deposited on a steel substrate by ion plating / D.B. Lee, M.H. Kim, Y.C. Lee, S.C. Kwon // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – V.141, № 2-3. – P. 227 – 231.
72. Mo J.L. Tribological characterization of chromium nitride coating deposited by filtered cathodic vacuum arc / J.L. Mo, M.H. Zhu // *Applied Surface Science*. – 2009. – V.255, № 17. – P. 7627 – 7934.
73. Evaluation of adhesive behaviors of chromium nitride coating films produced by arc ion plating method / R.-I. Murakami, Y.-H. Kim, K. Kimura, D. Yonekura, D.-H. Shin

// JSME International Journal Series A Solid Mechanics and Material Engineering. – 2006. – V.49, № 1. – P. 123 – 129.

74. Effect of chromium nitride coating on the corrosion and wear resistance of stainless steel / J. Jagielski, A.S. Khanna, J. Kucinski, D.S. Mishra, P. Racolta, P. Sioshansi, E. Tobin, J. Thereska, V. Uglov, T. Vilathong, J. Viviente, S.Z. Yang, A. Zalar // Applied Surface Science. – 2000. – V.156, № 1-4. – P. 47 – 64.
75. Preparation and characterization of CrN thin film by DC reactive magnetron sputtering / W. Siriprom, C. Chananonwathorn, S. Kongsriprapan, K. Teanchai, Herman, M. Horprathum // Materials Today: Proceedings. – 2018. – V.5. – P. 15224 – 15227.
76. Tribology of ZrN, CrN AND TiAlN thin films deposited by reactive magnetron sputtering / A. Ruden, J.M. González, J.S. Restrepo, M.F. Cano, F. Sequeda // DYNA. – 2013. – V.80, № 178. – P. 95 – 100.
77. Multilayered gradient CrN/ZrN coatings synthesized by magnetron sputtering / F. Liu, M.X. Wang, Q.X. Liu, D.J. Li // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2004. – V.14. – P. 243 – 246.
78. Magnetron sputtering deposition of polycrystalline CrN/ZrN superlattice coatings / M.X. Wang, J.J. Zhang, Q.X. Liu, D.J. Li // Surface Review and Letters. – 2006. – V.13, № 2-3. – P. 173 – 177.
79. Structural and mechanical properties of multi-layered gradient CrN/ZrN coatings / D.J. Li, F. Liu, M.X. Wang, J.J. Zhang, Q.X. Liu // Thin Solid Films. – 2006. – V.506-507. – P. 202 – 206.
80. Enhancing mechanical and tribological performance of multilayered CrN/ZrN coatings / J.J. Zhang, M.X. Wang, J. Yang, Q.X. Liu, D.J. Li // Surface and Coatings Technology. – 2007. – V.201, № 9-11. – P. 5186 – 5189.
81. Kim M.-K. Synthesis and characterization of multilayer CrN/ZrN coatings / M.-K. Kim, G.-S. Kim, S.-Y. Lee // Metals and Materials International. – 2008. – V.14, № 4. – P. 465 – 470.

82. Fracture resistant and wear corrosion performance of CrN/ZrN bilayers deposited onto AISI 420 stainless steel / N.A. Sanchez, H.E. Suarez, Z. Vivas, W. Aperador, C. Amaya, J.C. Caicedo // *Advanced Materials Research*. – 2008. – V.38. – P. 63 – 75.
83. Microstructures and tribological properties of CrN/ZrN nanoscale multilayer coatings / Z.G. Zhang, O. Rapaud, N. Allain, D. Mercs, M. Baraket, C. Dong, C. Coddet // *Applied Surface Science*. – 2009. – V.255, № 7. – P. 4020 – 4026.
84. Структурная инженерия вакуумно-дуговых многослойных покрытий ZrN/CrN / О.В. Соболев, А.А. Андреев, В.Ф. Горбань, А.А. Мейлехов, А.А. Постельник, В.А. Столбовой // *Журнал нано- та електронної фізики*. – 2016. – Т.8, № 1, с. 01042-1 – 01042-5.
85. Возможности структурной инженерии в многослойных вакуумно-дуговых ZrN/CrN-покрытиях путем изменения толщины нанослоев и подачи потенциала смещения / О.В. Соболев, А.А. Андреев, В.Ф. Горбань, В.А. Столбовой, А.А. Мейлехов, А.А. Постельник // *Журнал технической физики*. – 2016. – Т.86, № 7, с. 100 – 103.
86. Influence of pressure of working atmosphere on the formation of phase-structural state and physical and mechanical properties of vacuum-arc multilayer coatings ZrN/CrN / O.V. Sobol, A.A. Andreev, V.A. Stolbovoy, A.A. Meylekhov, A.A. Postelnyk, A.V. Dolomanov // *Problems of Atomic Science and Technology*. – 2016. – № 1, с. 134 – 139.
87. The effect of Cr/Zr chemical composition ratios on the mechanical properties of CrN/ZrN multilayered coatings deposited by cathodic arc deposition system / S.F. Chen, Y.C. Kuo, C.J. Wang, S.H. Huang, J.W. Lee, Y.C. Chan, H.W. Chen, J.G. Duh, T.E. Hsieh // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – V.231. – P. 247 – 252.
88. Mechanical and tribological properties evaluation of cathodic arc deposited CrN/ZrN multilayer coatings / S.-H. Huang, S.-F. Chen, Y.-C. Kuo, C.-J. Wang, J.-W. Lee, Y.-C. Chan, H.-W. Chen, J.-G. Duh, T.-E. Hsieh // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – V.206, № 7. – P. 1744 – 1752.



89. Shih K.K. Ti/Ti-N Hf/Hf-N and W/W-N multilayer films with high mechanical hardness / K.K. Shih, D.B. Dove // *Applied Physics Letters*. – 1992. – V.61. – P. 654 – 656.
90. Naghibi S.A. Corrosion and tribocorrosion behavior of Ti/TiN PVD coating on 316L stainless steel substrate in ringer's solution / S.A. Naghibi, K. Raeissi, M.H. Fathi // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – V.148. – P. 614 – 623.
91. Madan A. Enhanced mechanical hardness in epitaxial nonisostructural Mo/NbN and W/NbN superlattices / A. Madan, Y.-Y. Wang, S.A. Barnett // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – V. 84. – P. 776 – 785.
92. Hard coating performance enhancement by using [Ti/TiN]<sub>n</sub>, [Zr/ZrN]<sub>n</sub> and [TiN/ZrN]<sub>n</sub> multilayer system / J.C. Caicedo, C. Amaya, L. Yate, O. Nos, M.E. Gomez, P. Prieto // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. – 2010. – V.171. – P. 56 – 61.
93. Influence of modulation period on mechanical behavior of Ti-TiN-Zr-ZrN multilayered coatings / S. Lin, K. Zhou, M. Dai, Q. Shi, F. Hu, H. Hou, C. Wei, F. Li // *Journal of Vacuum Science and Technology*. – 2015. – V.35, № 1. – P. 114 – 118.
94. Zalnezhad E. Fretting fatigue life investigation of AL7075-T6 alloy coated by multilayer thin solid films of TiCr/TiN/CrN and Ti/Cr/TiN/Cr/CrN/TiCrN / E. Zalnezhad, G. Faraji // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*. – 2017. – V.231. – P. 686 – 692.
95. Structural engineering of the multilayer dacuum arc nitride coatings based on Ti, Cr, Mo and Zr / O.V. Sobol, A.A. Postelnyk, A.A. Meylekhov, A.A. Andreev, V.A. Stolbovoy, V.F. Gorban // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2017. – V.9, № 3 – P. 03003-1 – 03003-6.
96. Maksakova O.V. Features of investigations of multilayer nitride coatings based on Cr and Zr / O.V. Maksakova, O.D. Pogrebnjak, V.M. Beresnev // *Uspehi Fiziki Metallov*. – 2018. – V.19, № 1. – P. 25 – 48.
97. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis / J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael. – NY: Springer US, 2003. – 689 p.

98. Синдо Д. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия / Д. Синдо, Т. Оикава. – Москва: «Техносфера», 2006. – 255 с.
99. Verma H.R. Atomic and nuclear analytical methods / H.R. Verma. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2007. – 376 с.
100. Scherrer P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen / P. Scherrer // Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse. – 1918. – V.1918. – P. 98 – 100.
101. Williamson G. K. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum / G. K. Williamson, R. E. Smallman // Philosophical Magazine. – 1956. – V.1, № 1. – P. 34 – 46.
102. Structural and physical properties of sprayed copper–zinc oxide films / S. Nasser, H. Afify, S. El-Hakim, M. Zayed // Thin Solid Films. – 1998. – V.315, № 1-2. – P. 327 – 335.
103. Физическое материаловедение: Учебник для вузов: В 6 т. Москва: МИФИ, 2008. Т. 3, 808 с.
104. Фізичні методи вивчення властивостей матеріалів : підручник / Е.К. Посвятенко, Р.В. Будяк, О.В. Мельник, В.Г. Нікітін. – Київ: НТУ, 2019. 184 с.
105. Тейлор А. Рентгеновская металлография. – Москва, 1965. 663 с.
106. Анализ методами рентгеновской дифрактометрии градиента внутренних напряжений в никелиде титана после электронно-пучковой обработки поверхности / Мейснер Л.Л., Лотков А.И., Остапенко М.Г., Гудимова Е.Ю. // Физическая мезомеханика. – 2012. – Т.15, № 3. – с. 79 – 89.
107. Проценко І.Ю., Черноус А.М., Проценко С.І. Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів. Суми: СумДУ, 2007. 264 с.
108. Balzar D. Voigt-function modeling in Fourier analysis of size- and strain-broadened X-ray diffraction peaks / D. Balzar, H. Ledbetter // Journal of Applied Crystallography. – 1993. – V.26. – P. 97 – 103.
109. Menczel J.D. Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications / J.D. Menczel, R.B. Prime. – USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008. – 696 с.

110. Vander Voort G.F. Microindentation hardness testing / G.F. Vander Voort, G.M. Lucas // *Advanced Materials and Processes*. – 1998. – V.154. – P. 21 – 25.
111. Jönsson B. Hardness measurements of thin films / B. Jönsson, S. Hogmark // *Thin Solid Films*. – 1984. – V.114. – P. 257 – 269.
112. Oliver W.C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G.M. Pharr // *Journal of Materials Research*. – 1992. – V.7, № 6. – P. 1564 – 1583.
113. Golovin Y.I. Nanoindentation and mechanical properties of solids in submicrovolumes, thin near-surface layers, and films: A Review / Y.I. Golovin // *Physics of the Solid State*. – 2008. – V.50, № 12. – P. 2205 – 2236.
114. Study of advanced nanoscale ZrN/CrN multilayer coatings / O. Maksakova, A. Pogrebnyak, V. Beresnev, V. Stolbovoy, S. Simoës, D. Yerbolatuly // *East European Journal of Physics*. – 2019. – № 2. – P. 27 – 32.
115. Multilayered ZrN/CrN coatings with enhanced thermal and mechanical properties / O.V. Maksakova, S. Simoës, A.D. Pogrebnyak, O.V. Bondar, Ya.O. Kravchenko, T.N. Koltunowicz, Zh.K. Shaimardanov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V.776. – P. 679 – 690.
116. Triple sandwich design of multilayered (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) hard coating with nanoscale architecture: microstructure and composition / O.V. Maksakova, A.D. Pogrebnyak, G. Yerbolatova, V.M. Beresnev, A.I. Kupchishin, L.S. Baymoldanova // *Materials Research Express*. – 2019. – V.6, № 10. – P. 106438 – 106450.
117. The influence of deposition conditions and bilayer thickness on physical-mechanical properties of CA-PVD multilayer ZrN/CrN coatings / O.V. Maksakova, S. Simoës, A.D. Pogrebnyak, O.V. Bondar, Y.O. Kravchenko, V.M. Beresnev, N. Erdybaeva // *Materials Characterization*. – 2018. – V.140. – P. 189 – 196.
118. Maksakova O.V. Morphology, structure and thermal properties of multilayer ZrN/CrN coatings / O.V. Maksakova, A.D. Pogrebnyak, S. Simoes // *Proceedings of the 38th International Conference “Electronics and Nanotechnology” ELNANO-2018*. Kyiv, 24–26 April 2018. – Kyiv, 2018. – P. 106 – 109.

119. Максакова О.В. Физико-механические свойства многослойных ZrN/CrN покрытий в зависимости от технологических параметров процесса их формирования / О.В. Максакова, О.В. Бондар, А.Д. Погребняк // 6-я Международная Самсоновская конференция “Материаловедение тугоплавких соединения”. – Киев, 22–24 мая 2018. – Киев, 2018. – С. 157.
120. Microstructure and physical-mechanical properties of nanosized ZrN/CrN coatings under different deposition conditions / O.V. Maksakova, A.D. Pogrebnyak, O.V. Bondar, A. Swic // Proceedings of the 12th International Conference “Ion implantation and other applications of ions and electrons” ION-2018. – Kazimierz Dolny, 18–21 June. – Kazimierz Dolny, Poland, 2018. – P. 121.
121. Characterization of multilayered ZrN/CrN coatings deposited by vacuum arc technology / O.V. Maksakova, A.D. Pogrebnyak, Ya.O. Kravchenko, S. Simoes // Proceedings of the 7th international conference on Nanomaterials: Applications & Properties, NAP-2017. – Zatoka, 10–15 September 2017. – Zatoka, 2017. – P. 01PCSI09-1 – 01PCSI09-4.
122. Microstructural characterization of ZrN/CrN nanoscale multilayer / O.V. Maksakova, S. Simoes, A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev // Proceedings of the 8th International Symposium on Materials. – Aveiro, 9–12 April 2017. – Aveiro, Portugal, 2017. – P. 387.
123. Experimental and theoretical studies of physical and mechanical properties (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) nanocomposites / A.D. Pogrebnyak, O.V. Maksakova, V.I. Ivashchenko, R.F. Webster // Proceedings of the International Conference of Advanced Coatings and Materials for Cutting Tools ICACMCT-2019. – Taizhou, Zhejiang, 21–23 November. – Taizhou, Zhejiang, China, 2019. – P. 14.
124. Oh C. Effects of strain energy on the preferred orientation of TiN thin films / C. Oh, J.H. Je // Journal of Applied Physics. – 1993. – V.74. –P. 1692 – 1696.
125. Abadias G. Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings / G. Abadias // Surface and Coatings Technology. – 2008. – V.202. – P. 2223 – 2235.
126. Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности: монография / Н.А. Азаренков, О.В. Соболев, А.Д. Погребняк, В.М. Береснев,

С.В. Литовченко, О.Н. Иванов. – Сумы: Сумский государственный университет, 2012. – 683 с.

127. Singh A. Study of structural, morphological, optical and electroluminescent properties of undoped ZnO nanorods grown by a simple chemical precipitation / A. Singh, H.L. Vishwakarma // *Materials Science-Poland*. – 2015. V.33. – P. 751 – 759.
128. Sobol' O.V. Effect of the Preparation Conditions on the Phase Composition, Structure, and Mechanical Characteristics of Vacuum-Arc Zr-Ti-Si-N Coatings / O.V. Sobol', A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev // *Physics of Metals and Metallography*. – 2011. – V. 112. – P. 188 – 195.
129. Maksakova O.V. Characterization of vacuum-arc deposited multilayer ZrN/CrN coatings / O.V. Maksakova, S. Simoes, A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev // *Proceedings of the 2nd Doctoral Congress in Engineering “Symposium on Materials Science and Engineering”*. – Porto, 8–9 June 2017. – Porto, Portugal, 2017. – P. 10 – 11.
130. Microstructure and performance analysis of ZrN/CrN coatings produced by vacuum arc deposition / O.V. Maksakova, S. Simoes, A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev // *Proceedings of the 10th International Conference “New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation” NEET 2017*. – Zakopane, 27–30 June 2017. – Zakopane, Poland, 2017. – P. 93.
131. Boxman R.L. Vacuum arc deposition devices / R.L. Boxman, V.N. Zhitomirsky // *Review of Scientific Instruments*. – 2006. – V.77. – P. 1 – 15.
132. Structure and physics mechanical properties of multiperiod vacuum-arc coatings on the basis of two-layer system TiN<sub>x</sub>/ZrN<sub>x</sub> / O.V. Sobol, A.A. Andreev, T.V. Bochulia, V.A. Stolbovoy, V.F. Gorban, A.V. Yanchev, A.A. Meylekhov // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2017. – V.9. – P. 01032-1 – 01032-6.
133. Multilayered vacuum-arc nanocomposite TiN/ZrN coatings before and after annealing: structure, properties, first-principles calculations / A. Pogrebnyak, V. Ivashchenko, O. Bondar, V. Beresnev, O. Sobol, K. Załeski, S. Jurga, E. Coy, P. Konarski, B. Postolnyi // *Materials Characterization*. – 2017. – V.134. – P. 55 – 63.

134. Effect of modulation structure on the growth behavior and mechanical properties of TiN/ZrN multilayers / X.M. Xu, J. Wang, J. An, Y. Zhao, Q.Y. Zhang // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – V.201. – P. 5582 – 5586.
135. Korytár D. Crosssectional TEM study of subsurface damage in SPDT machining of germanium optics / D. Korytár, Z. Zápražný, C. Ferrari, C. Frigeri, M. Jergel, I. Matko, J. Kečkeš // *Applied Optics*. – 2018. – V.57. – P. 1940 – 1943.
136. Гладких А.И. Дифракционные методы анализа внутренних напряжений. Теория и эксперимент: Учебное пособие / А.И. Гладких, С.В. Малыхин, А.Т. Пугачев. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2006. – 304 с.
137. X-ray peak broadening analysis in ZnO nanoparticles / R. Yogamalar, R. Srinivasan, A. Vinu, K. Ariga, A.C. Bose // *Solid State Communication*. – 2009. – V.149, № 43-44. – P. 1919 – 1923.
138. Peculiarities of stress relaxation of nanostructured alloy Zr1Nb after various influences / V.I. Sokolenko, E.V. Karaseva, A.V. Mats, E.S. Savchuk, V.A. Frolov // *Problems of Atomic Science and Technology*. – 2017. – № 4. – P. 79 – 83.
139. Effect of Bias Voltage on Mechanical Properties of HiPIMS/RFMS Cosputtered Zr-Si-N Films / Y.-I. Chen, Y.-Z. Zheng, L.-C. Chang, Y.-H. Liu, // *Materials*. – 2019. – V.12. – P. 2658.
140. Influence of bi-layer thickness on the structure and properties of multilayered TiN/CrN coatings by cathodic arc plasma deposition / C.L. Chang, W.Y. Ho, W.J. Liu, J.J. Hwang, D.Y. Wang // *Key Engineering Materials*. – 2008. – V.373-374. – P. 192 – 195.
141. Androussi Y. Moiré-like fringes in transmission electron microscopy images of coherently strained semiconductor islands / Y. Androussi, T. Benabbas, A. Lefebvre // *Ultramicroscopy*. – 2002. – V.93. – P. 161 – 167.
142. Romanenko A.V. The use of nuclear scanning microprobe to study radiation-induced migration of impurities at the grain boundaries in construction materials / A.V. Romanenko, A.G. Ponomarev // *Journal of Nano- and Electronic Physics* – 2016. – Vol. 8, No.1. – P. 01014-1 – 01014-4.

143. High-temperature in-situ DSC studies of multilayer ZrN/CrN coatings obtained by CA-PVD / O.V. Maksakova, A.D. Pogrebnjak, V.M. Beresnev, S. Plotnikov, S. Simoães // High Temperature Material Processes An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2019. – V.23, № 3. – P. 221 – 237.
144. Investigation of structure and phase formation in multilayer coatings and their thermal stability / I.V.Blinkov, A.O. Volkhonskii, D.V. Kuznetsov, E.A. Skryleva // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V.586. – P. S381 – S386.
145. A Study of the Oxidation Behavior of CrN and CrAlN, Thin Films in Air Using DSC and TGA Analyses / J. Lin, B. Mishra, J. Moore, W.D. Sproul // Surface and Coatings Technology. – 2008. – V.202, № 14, – P. 3272 – 3283.
146. Phase equilibria and multiphase reaction diffusion in the Cr-C and Cr-N systems / W. Mayr, W. Lengauer, P Ettmayer, D. Rafaja, J. Baue, M. Bohr // Journal of Phase Equilibria. – 1999. – V.20, № 1. – P. 35 – 44.
147. Gribaudo L. The N-Zr (Nitrogen-Zirconium) system / L. Gribaudo, D. Arias, J. Abriata // Journal of Phase Equilibria. – 1994. – V.15, № 4, – P. 441 – 449.
148. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis / H.E. Kissinger // Analytical Chemistry. – 1957. – V.29, № 11. – P. 1702 – 1706.
149. Augis J.A. Calculation of avrami parameters for heterogeneous solid state reaction using a modification of Kissinger method / J.A. Augis, J.E. Bennett // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1978. – V.13. – P. 283 – 292.
150. A comparison of the oxidation behavior of CrN films deposited using continuous dc, pulsed dc and modulated pulsed power magnetron sputtering / J. Lin, N. Zhang, W.D. Sproul, J.J. Moore // Surface and Coatings Technology. – 2010. – V.206, № 14. – P. 3283 – 3290.
151. Harrison R.W. Mechanism and Kinetics of Oxidation of ZrN Ceramics / R.W. Harrison, W.E. Lee // Journal of the American Ceramic Society. – 2015. – V.98, № 7. – P. 2205 – 2213.
152. Kuhn H. Mechanical testing and evaluation / H. Kuhn, D. Medlin // USA: ASM International, 2000. – 998 p.

153. Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings / A.D. Pogrebnyak, A.P. Shpak, N.A. Azarenkov, V.M. Beresnev // *Physics-Uspekhi*. – 2009. – V.52, № 1. – P. 29.
154. Crystallographic aspects related to advanced tribological multilayers of Cr/CrN and Ti/TiN types produced by pulsed laser deposition (PLD) / L. Major, J. Morgiel, B. Major, J.M. Lackner, W. Waldhauser R. Ebner, L. Nistor, G. Van Tendeloo // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – V.200. – P. 6190 – 6195.
155. Leyland A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior / A. Leyland, A. Matthews // *Wear*. – 2000. – V.246. – P. 1 – 11.
156. Barnett S.A. Hardness and stability of metal-nitride nanoscale multilayers / S.A. Barnett, A. Madan // *Scripta Materialia*. – 2004. – V.50. – P. 739 – 744.
157. Chu X. Model of superlattice yield stress and hardness enhancements / X. Chu, S.A. Barnett // *Journal of Applied Physics*. – 1995. – V.77. – P. 4403.



## ДОДАТОК А

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

## 1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Study of advanced nanoscale ZrN/CrN multilayer coatings / **O. Maksakova**, A. Pogrebnyak, V. Beresnev, V. Stolbovoy, S. Simoëš, D. Yerbolatuly // East European Journal of Physics. – 2019. – № 2. – P. 27 – 32.
2. Multilayered ZrN/CrN coatings with enhanced thermal and mechanical properties / **O.V. Maksakova**, S. Simoëš, A.D. Pogrebnyak, O.V. Bondar, Ya.O. Kravchenko, T.N. Koltunowicz, Zh.K. Shaimardanov // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V.776. – P. 679 – 690.
3. Triple sandwich design of multilayered (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) hard coating with nanoscale architecture: microstructure and composition / **O.V. Maksakova**, A.D. Pogrebnyak, G. Yerbolatova, V.M. Beresnev, A.I. Kupchishin, L.S. Baymoldanova // Materials Research Express. – 2019. – V.6, № 10. – P. 106438 – 106450.
4. **Maksakova O.V.** Features of investigations of multilayer nitride coatings based on Cr and Zr / O.V. Maksakova, O.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev // Uspehi Fiziki Metallov. – 2018. – V.19, № 1. – P. 25 – 48.
5. The influence of deposition conditions and bilayer thickness on physical-mechanical properties of CA-PVD multilayer ZrN/CrN coatings / **O.V. Maksakova**, S. Simoëš, A.D. Pogrebnyak, O.V. Bondar, Y.O. Kravchenko, V.M. Beresnev, N. Erdybaeva // Materials Characterization. – 2018. – V.140. – P. 189 – 196.
6. High-temperature in-situ DSC studies of multilayer ZrN/CrN coatings obtained by CA-PVD / **O.V. Maksakova**, A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev, S. Plotnikov, S. Simoëš // High Temperature Material Processes An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2019. – V.23, № 3. – P. 221 – 237.

## 2. Наукові праці апробаційного характеру

7. Experimental and theoretical studies of physical and mechanical properties (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) nanocomposites / A.D. Pogrebnjak, O.V. Maksakova, V.I. Ivashchenko, R.F. Webster // Proceedings of the International Conference of Advanced Coatings and Materials for Cutting Tools ICACMCT-2019. – Taizhou, Zhejiang, 21–23 November. – Taizhou, Zhejiang, China, 2019. – P. 14.
8. **Maksakova O.V.** Morphology, structure and thermal properties of multilayer ZrN/CrN coatings / O.V. Maksakova, A.D. Pogrebnjak, S. Simoes // Proceedings of the 38th International Conference “Electronics and Nanotechnology” ELNANO-2018. Kyiv, 24–26 April 2018. – Kyiv, 2018. – P. 106 – 109.
9. **Максакова О.В.** Физико-механические свойства многослойных ZrN/CrN покрытий в зависимости от технологических параметров процесса их формирования / О.В. Максакова, О.В. Бондар, А.Д. Погребняк // 6-я Международная Самсоновская конференция “Материаловедение тугоплавких соединения”. – Киев, 22–24 мая 2018. – Киев, 2018. – С. 157.
10. Microstructure and physical-mechanical properties of nanosized ZrN/CrN coatings under different deposition conditions / **O.V. Maksakova**, A.D. Pogrebnjak, O.V. Bondar, A. Swic // Proceedings of the 12th International Conference “Ion implantation and other applications of ions and electrons” ION-2018. – Kazimierz Dolny, 18–21 June. – Kazimierz Dolny, Poland, 2018. – P. 121.
11. Characterization of multilayered ZrN/CrN coatings deposited by vacuum arc technology / **O.V. Maksakova**, A.D. Pogrebnjak, Ya.O. Kravchenko, S. Simoes // Proceedings of the 7th international conference on Nanomaterials: Applications & Properties, NAP-2017. – Zatoka, 10–15 September 2017. – Zatoka, 2017. – P. 01PCSI09-1 – 01PCSI09-4.
12. Microstructural characterization of ZrN/CrN nanoscale multilayer / **O.V. Maksakova**, S. Simoes, A.D. Pogrebnjak, V.M. Beresnev // Proceedings of the 8th International Symposium on Materials. – Aveiro, 9–12 April 2017. – Aveiro, Portugal, 2017. – P. 387.
13. Characterization of vacuum-arc deposited multilayer ZrN/CrN coatings / **O.V. Maksakova**, S. Simoes, A.D. Pogrebnjak, V.M. Beresnev // Proceedings of the 2nd

Doctoral Congress in Engineering “Symposium on Materials Science and Engineering”. – Porto, 8–9 June 2017. – Porto, Portugal, 2017. – P. 10 – 11.

14. Microstructure and performance analysis of ZrN/CrN coatings produced by vacuum arc deposition / **O.V. Maksakova**, S. Simoes, A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev // Proceedings of the 10th International Conference “New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation” NEET 2017. – Zakopane, 27–30 June 2017. – Zakopane, Poland, 2017. – P. 93.