

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА НАНОЕЛЕКТРОНІКИ ТА МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ

БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА
зі спеціальності 153 – «Мікро- та наносистемна техніка»

На тему:
«Структура та фізико-механічні властивості багатошарових нанокompозитних покриттів TiAlSiYN/CrN нанометрового розміру»

Ворона Дмитро Віталійович

Завідувач кафедру

Науковий керівник

_____ проф. О.Д. Погребняк

_____ проф. О.Д. Погребняк

«__» _____ 2022 р.

«__» _____ 2022 р.

Суми – 2022

РЕФЕРАТ

Мета роботи – дослідження механічних та трибологічних властивостей TiAlSiYN/CrN покриттів для різального обладнання експериментальними та теоретичними методами.

Робота присвячена дослідженню структури та впливу інтерфейсів, невідповідності кристалічних решіток шарів і багатошарової архітектури на кінцеві властивості системи нанокompозитних покриттів.

В даній роботі бакалавра було проведено наукове дослідження з даної теми. Для виконання завдання були розглянуті теоретичні основи матеріалознавства, а саме матеріали для трибологічних застосувань, основні типи захисних покриттів, а також було розглянуто особливості багатошарових структур. У даній роботі було осаджено нанокompозитні покриття системи TiAlSiYN/CrN, експериментально досліджено їх мікроструктуру, поверхневу морфологію, елементний та фазовий склад, вивчено вплив іонів Cr or Ar, якими бомбардували (травили) поверхню підкладок перед процесом осадження, виміряно нанотвердість, модуль пружності, коефіцієнт тертя і швидкість зносу, а також проведені експерименти з різання при нанесенні покриттів на фрезу з PCBN без фаски. Також було проведено теоретичні розрахунки перших принципів твердого розчину TiAlN і гетероструктури TiAlN/CrN з використанням методу псевдопотенціалу, реалізованого в квантовому коді ESPRESSO.

Робота викладена на 41-й сторінках, зокрема містить 14 рисунків, 1 таблицю та список цитованої літератури із 68 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: НАНОКОМПОЗИТ, ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ, НАНОТВЕРДІСТЬ, ШВИДКІСТЬ ЗНОСУ, ХІМІЧНІ ЗВ'ЯЗКИ, ЕНЕРГІЯ ФОРМУВАННЯ, КРИСТАЛІЧНА РЕШІТКА, ІНТЕРФЕЙСИ

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	6
1.1.Особливості захисних покриттів	7
1.2.Типи твердих нітридних покриттів	8
1.3.Дизайн багат шарового покриття	9
2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	13
2.1.Осадження та модифікація поверхні	13
2.2.Методи експериментальних досліджень покриттів.....	14
3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ	18
3.1.Ключові експерименти	18
3.2.Розрахунки з перших принципів.....	24
3.3.Трибологічні властивості	27
4. ОПРАЦЮВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ	31
4.1.Роль складових елементів і фазова структура.....	31
4.2.Вплив попередньої обробки основи на механічні властивості	32
ВИСНОВКИ	34
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	35

ВСТУП

Гетерофазні багатокomпонентні покриття мають тенденцію до підвищення твердості внаслідок спотворення решітки та процесів змішування/заміщення атомів інтерметалу. Проте включення м'яких атомів призводить до накопичення залишкових напружень, що робить покриття крихким [1-4]. Багатошарова композитна архітектурана основі модульованої комбінації $Ti_{1-x}Al_xSiN/MeN$ (Me - метал) здатна демонструвати структурну досконалість з нанотвердістю до 50 ГПа, водночас ефективно протистояти пластичній деформації та термічним напруженням [5-9]. Під час релаксації покриття на підкладці утворює дислокаційну структуру, яка визначає розподіл і концентрацію зональних напружень відповідно до впливу енергії поверхневої деформації [10].

У широкому спектрі наукових статей, присвячених вивченню функціональних властивостей, ефекту мікроструктури та кінетики осадження-зростання, встановлені основні знання. Показано взаємозв'язок між формуванням структури, розміром нанозерен, дифузією на межі розділу (між шарами різного складу) зі зміною фізико-механічних властивостей багатошарових нанокомполитних покриттів. Також необхідно відзначити серію експериментальних і теоретичних досліджень нанорозмірних багатошарових покриттів на основі простих бінарних нітридних систем, де досліджено комплексний вплив поверхневої енергії, напрямку росту, анізотропії енергії деформації та варіації структури розділу [11- 16]. Щоб зрозуміти нано-поведінку міцності, застосовується співвідношення Холла-Петча, але воно дуже обмежене. Багато твердих матеріалів, інтегрованих у багатошарові плівки, мають міцний механізм ковалентного зв'язку. Крім того, існує багато проблем, пов'язаних з деформацією матеріалів, таких як утворення і поширення тріщин, зниження енергії тріщини та механізми руйнування. З огляду на зазначені факти, стає зрозумілим, що застосування теоретичних розрахунків та моделювання є обов'язковим для побудови повного розуміння процесів, що відбуваються в депонованій багатошаровій архітектурі.

Досліджуючи систему $TiAlSiYN/CrN$ [17], було виявлено, що когерентне (111) посилення призводить до дуже високої нанотвердості (35,5 ГПа). Але тільки

явна твердість сама по собі не відкриває горизонти для потенційного застосування. Деякі цінні параметри описують стійкість до пластичної деформації при циклічних обробних навантаженнях, а саме зчеплення з підкладкою та зносостійкість [18]. Міцність адгезії в умовах високошвидкісної обробки відіграє важливу роль у придушенні розтягуючих напруг між окремими шарами та покриттям-прошарку-підкладкою. Джерело кращої адгезії пов'язане з застосовуваним методом, але не менш важливим є первинна обробка поверхні, яку часто пропускають. Чанг та ін. [2] показали, що TiAlN/CrN демонструють явну стійкість до подряпин (50 Н) у порівнянні з одношаровими TiAlN (36 Н) і CrN (45Н). Було виявлено, що структурні та механічні властивості перебувають у хорошому співвідношенні, але до теперішнього часу не було розроблено жодних теоретичних підходів для опису такої поведінки. Механічна обробка – це термічний процес, при якому коефіцієнт тертя (COF) і хімічний склад поверхні змінюються з часом. Отже, цевносить певні зміни в швидкість і механізм зносу. Інструменти, покриті товстим покриттям AlCrN/TiAlN, мають тенденцію знижувати швидкість зношування та забезпечують гладку поверхню зрізу заготовки [19,20]. Підвищена в'язкість (стійкість до пластичної деформації) забезпечувалася в основному високим модулем Юнга локальних областей складу, тобто нітриди перехідних металів. Тому розуміння механічних і трибологічних властивостей покриттів на основі комбінації фаз AlN, TiN і CrN має велике значення.

Характерною особливістю TiAlN є спінодальний розпад, викликаний сегрегацією атомів Ti і Al, що утворюють ізоструктурну межу розділу. Аналіз літературних даних показує, що дослідження впливу інтерфейсів та неузгодженості ґраток у багатошарових системах на основі CrN на характер їх розкладання досі не досліджували. Для прояснення цього питання та розуміння термодинаміки змішування нанесених багатошарових покриттів порівняльним шляхом у рамках підходу перших принципів було досліджено тверді розчини (сплави) $Ti_{1-x}Al_xN$ та гетероструктури $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$. Таким чином, у цьому дослідженні було досліджено вплив такої термодинаміки змішування та ефекту розкладання в поєднанні з наночисловою архітектурою $(TiAlSiY)N/CrN$ покриття, нанесеного катодною дугою.

1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Протягом всього часу для виробництва інженерних компонентів основним процесом формування була механічна обробка. При будь-якій технології механічної обробки інструменти повинні мати тривалий термін служби, безперебійну роботу та забезпечувати необхідну якість продукту, наприклад, гладку поверхню та стабільність розмірів. Таким чином, ріжучі інструменти є незамінними в будь-якій операції вироблення основних металевих компонентів та деталей. Через високу конкурентоспроможність від інструментів потребується збільшення терміну служби, продуктивності, якості продукції та зменшення витрат мастила. Ці цілі можуть бути частково досягнуті шляхом зміни геометрії інструменту, параметрів обробки або поліпшення матеріалу інструменту [21]. Останній підхід має досить серйозні обмеження, так як інструмент повинен бути пластичним, щоб запобігти зламу та важко зменшити знос інструменту. Однак висока пластичність і висока твердість є суперечливими вимогами, тому що матеріал або твердий і з поганою пластичністю, або пластичний, але більш м'який. Рішенням цієї проблеми є нанесення на поверхню інструменту з пластичного матеріалу (інструментальної сталі) твердого покриття для його захисту з метою збільшення часу експлуатації. Таким чином забезпечується стійкість до руйнування і ріжуча кромка захищається від абразивного зносу матеріалу. Тверде покриття також знижує температуру інструменту, зменшуючи тертя між стружкою та передньою поверхнею інструменту. Крім того, відносно низька хімічна реакційна здатність покриття з матеріалами заготовки забезпечує захист від зварювання і, таким чином, зменшує адгезійне зношення. Результатом усіх цих ефектів є те, що інструмент з покриттям може працювати з більшою швидкістю різання та більшою подачею. Таким чином, тверде покриття розширює безпечну зону ріжучих інструментів, мінімізуючи утворення нарощування і утворення кратерів на поверхні. Тверді захисні покриття з високою твердістю, гарною стійкістю до зношування та окислення — це переважно нітриди перехідних металів з товщиною покриття в кілька мікрометрів, які зазвичай наносяться шляхом фізичного осадження з парової фази (PVD) або хімічного осадження з парової фази (CVD) [22].

1.1. Особливості захисних покриттів

Тверді захисні покриття - це тонкі плівки, які наносять на інструменти (підкладки) з метою покращення їх функціональних властивостей, таких як твердість, тертя, зносостійкість та корозійна стійкість, не змінюючи при цьому властивостей самого матеріалу. З функціональної точки зору найважливішими властивостями покриття є висока твердість, хороша адгезія до основи та хімічна стабільність. Ефективність покриття може бути додатково покращена за рахунок підбору його оптимальної товщини, мікроструктури та залишкових напружень стискання. Ці властивості можуть забезпечити тільки керамічні матеріали. На практиці вибір обмежується нітридами перехідних металів або частково карбідами та оксидами. Такі матеріали можуть бути ефективно осаджені у формі тонкої плівки за допомогою PVD методів [21]. Вихідним матеріалом для процесу PVD є тверда речовина (наприклад, метал титан), тоді як леткі елементи зазвичай додаються у вигляді газу (наприклад, азот). Тверді PVD-покриття мають певні переваги: їх можна застосовувати до гострих ріжучих кромek, залишкова напруга стискання пригнічує появу мікротріщин, вони мають менше зерно (більш гладку поверхню), вищу мікротвердість, нерівноважний елементний склад, а також процес їх отримання є екологічно чистим. Існує багато методів, як звільнити атоми з твердої мішені. При випаровуванні атоми вивільнюються з мішені шляхом нагрівання. У процесі випаровування цільовий матеріал випаровується одним із різних методів, хоча частіше всього використовують магнетронне осадження та катодно-дугове випаровування. При цьому немає необхідності досягати точки кипіння цільового матеріалу. Замість цього тиск пари матеріалу мішені має бути достатньо високим, щоб забезпечити тиск пари приблизно на рівні одиниці, який у стандартних металах переважно досягається нижче температури плавлення. Цей процес називається «випаровуванням». PVD – це процес прямої видимості, таким чином покриваються лише поверхня, що знаходяться безпосередньо у напрямку джерела, при затіненні будь-якої ділянки, остання, як правило, не покриваються покриттям [21, 23].

Відповідно до матеріалу ріжучого інструменту, матеріалу оброблюваної деталі та способу обробки, елементи, які будуть використовуватися в покритті,

визначаються з метою підвищення продуктивності ріжучого інструменту. Загальні властивості захисного покриття, які повинні виконуватися в умовах експлуатації при впливі високих напружень і температур є наступними:

- висока твердість при робочій температурі (гаряча твердість) інструменту, що сприяє підвищенню абразивної зносостійкості,
- хороша адгезія до основи та між шарами у випадку багат шаровості, яка є необхідною умовою для задовільної роботи інструментів з покриттям,
- висока в'язкість, що відповідає за міцність покриття,
- дрібнозерниста мікроструктура, так як розмір зерен, їх структура і межі зерен і фаз впливають на механічні властивості покриття,
- висока стійкість до окиснення,
- хімічна стабільність та інертність щодо оброблюваного матеріалу, тобто низька розчинність матеріалу покриття в матеріалі заготовки при підвищених температурах,
- низький коефіцієнт теплопровідності для розсіювання тепла в оброблюваний матеріал,
- низький коефіцієнт тертя,
- низька шорсткість поверхні,
- наявність напруги стиснення для уповільнення утворення тріщин,
- оптимальна товщина для забезпечення гостроти ріжучої кромки та достатнього об'єму зносу.

Немає твердого покриття, яке б задовольняло всім цим критеріям і володіло одразу всіма властивостями. Залежно від умов застосування, деякі з перелічених властивостей є більш або менш важливими.

1.2. Типи твердих нітридних покриттів

Виділяють декілька типів захисних покриттів, які використовуються у промисловості. На рис. 1.1 показані основні види. У найпростішому випадку за основною концепцією покриття наноситься на підкладку однорідним шаром (рис. 1.1a). Такі покриття називаються одношаровими. Якщо покриття складається із

двох різних шарів, то його називають двошаровим (рис. 1.1б). Таким чином можливо поєднати, наприклад, нижній шар, що має високу твердість і зносостійкість з відносно м'яким верхнім шаром, який має низький коефіцієнт тертя. Замість двох дискретних шарів також можна використовувати градієнтне покриття (рис. 1.1в). Прикладом такого покриття може слугувати TiCN, в якому співвідношення між атомами вуглецю та азоту змінюється під час процесу осадження. При повторюванні такої двошарової структури декілька разів буде отримано багатошарове покриття (рис. 1.1г). При зменшенні товщину окремого шару до 10 нм і менше та збільшення загальної кількості шарів до кількох сотень можна сформуванати наношарове покриття (рис. 1.1д). Можлива й інша концепція, коли під час процесу осадження утворюється двофазна структура, яка ще називається наноконкомпозитом (рис. 1.1е). У цих покриттях одна фаза відокремлюється до межі зерен другої фази, де розмір зерен знаходиться в нанометровому діапазоні. Наприклад, нанокристалічний TiN, вбудований в аморфний SiN_x, є класичним прикладом наноконкомпозитних покриттів. Наноструктурні покриття зазвичай мають вищу твердість порівняно зі звичайними об'ємними покриттями.



Рис. 1.1. Різні типи захисних покриттів [21].

1.3. Дизайн багатошарового покриття

Багатошарові покриття є ефективним методом покращення трибологічних властивостей твердих захисних покриттів у порівнянні з одношаровим покриттям разом із взаємодією різних структур і гетерошарів. Завдяки нанесенню багатошарових покриттів шляхом створення відповідних комбінацій матеріалів покращується зносостійкість, корозійна та окислювальна стійкість твердих

покриттів. Перше багатошарове покриття було виготовлено методом CVD, а потім PVD [24]. У наш час багатошарова структура використовується в більшості покриттів, що використовуються в промисловості. Мета багатошарових покриттів полягає в тому, щоб підвищити властивості та експлуатаційні характеристики покриття шляхом поєднання позитивних характеристик різних шарів. Оскільки багатошарова сендвіч-структура забезпечує підвищення в'язкості покриття за рахунок відхилення і розгалуження енергії тріщини між шарами, використання цієї структури є корисним у процесах різання та фрезеруванні, де існують високі динамічні навантаження. Використовуючи багатошарову структуру, можна запобігти утворенню стовпчастої структури в одношарових покриттях і запобігти швидкому розповсюдженню тріщин [25]. На рис. 1.2 наглядно показано поведінку тріщини, яка бере початок із поверхні у напрямку підкладки.

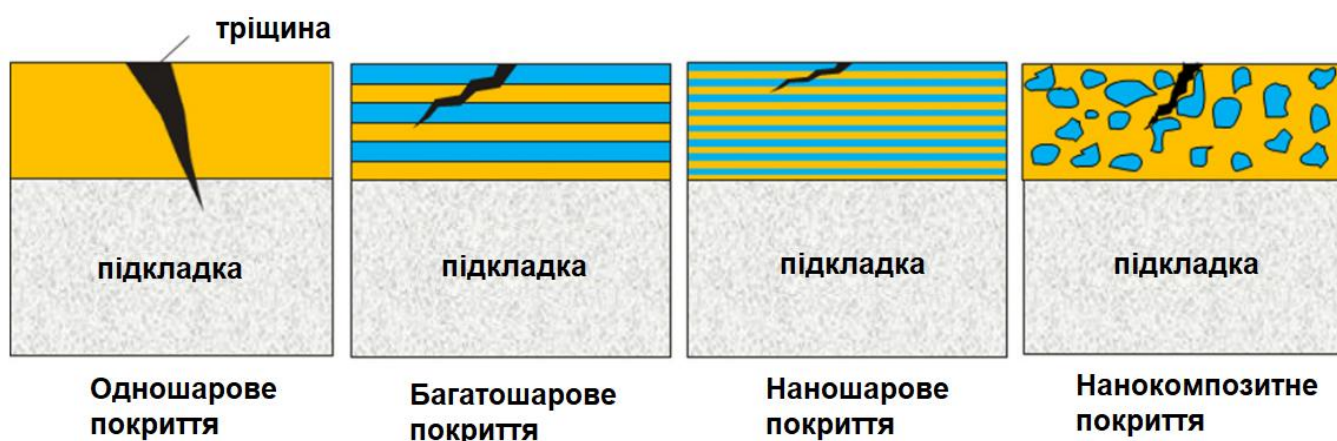


Рис. 1.2. Різна поведінка розповсюдження тріщини в одношарових, багатошарових, наносхарових і нанокмпозитних покриттях [21].

Основними перевагами багатошарових покриттів є: (1) адгезію покриття до основи можна підвищити, а інтерфейсні шари можна використовувати для забезпечення м'якого переходу від властивостей покриття до властивостей підкладки; (2) послідовне нанесення кількох тонких шарів з різними механічними властивостями, концентрацією напружень та умовами поширення тріщини; (3) при нанесенні на поверхню різних шарів покриття, які мають індивідуально різні властивості, наприклад, корозійну стійкість, зносостійкість, теплоізоляцію, електропровідність, дифузійний бар'єр та адгезію до основи, властивості кінцевого покриття можуть бути значно покращені. У разі утворення тріщини на поверхні

покриття її енергія зменшується за рахунок відхилення та розгалуження, тоді як одношарові покриття демонструють меншу стійкість до росту тріщин [21,24].

У випадку нанощарового покриття, коли товщина бішару менше 10 нм, спостерігається надтвердість (> 40 ГПа). Вона зазвичай спостерігається при товщині шару 3–10 нм і не спостерігається при значеннях товщини вище 10 нм. Підвищення твердості нанощарових покриттів забезпечується за рахунок інтерфейсів, кількість яких значно більше. Було запропоновано декілька теорій збільшення твердості: блокування дислокацій межами розділу шарів, зміцнення Холла–Петча та деформаційні ефекти на поверхнях розділу шарів. Серед них, блокування дислокацій прийнято вважати домінуючим фактором значного збільшення твердості. Тому для бакалаврської роботи було обрано осадження покриттів з шарами товщиною декілька нм [25].

TiN, CrN, TiAlN, CrAlN, AlTiN, TiSiN, TiCrN і TiAlSiN є найбільш часто використовуваними керамічними твердими покриттями, нанесеними товщиною до 5 мкм і з типовим коефіцієнтом тертя від 0,2 до 0,6 []. Раннє покоління PVD покриттів (TiN, CrN) все ще ефективно при нормальних умовах обробки вуглецевих і легованих сталей. Але зі збільшенням швидкості слід застосовувати модифіковані покриття типу TiAlN через їх кращу стабільність при високій температурі. Покриття TiAlN має високу стійкість до окислення та термічну стабільність, а оптимальні властивості були отримані при вмісті Al 60–70%. Оскільки покриття AlTiN мають тенденцію для перетворення в кубічну гексагональну фазу при концентрації Al вище 65%, ці покриття стають метастабільними. Тобто додавання Al привело до покращення властивостей базового TiN покриття. Так, наприклад, додавання Cr та Y забезпечують підвищення стійкості до окислення та корозії. Y також призводить до зниження залишкової напруги, сприяючи формуванню дрібнозернистої структури. Твердість і хімічна інертність TiAl збільшуються також з додаванням Si [23].

Багатокомпонентні покриття TiSiN і TiAlSiN з нанокристалічною кубічною фазовою структурою, як правило, використовуються у високотемпературних застосуваннях понад 800 °C [26]. Крім того, покриття TiSiN і TiAlSiN, що містять

1/1 Ti/Al або Ti/Si стехіометричне співвідношення (також мають твердість від 30 до 60 ГПа), вважаються хорошим зносостійким покриттям для ріжучих інструментів. Додавання Y з формуванням TiAlSiYN покриття дозволило отримати твердість близько 49,5 ГПа, хорошу стійкість до зношування, при цьому значення критичної точки L_{C5} досягло 184,92 Н [27]. CrN має високу термостабільність і зменшує утворення відкладень при механічній обробці сплавів Ti з використанням покриттів на основі Ti. Таким чином, комбінація TiAlSiYN і CrN покриттів у наночаровій структурі може бути використана для поліпшення трибологічних властивостей при терті та підвищених температурах.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Осадження та модифікація поверхні

Зразки з нержавіючої сталі SUS321 були використані як основні тестові підкладки. Цей тип сталі характеризується високою в'язкістю і твердістю (HV200) з чудовою стійкістю до корозії та нагрівання. Тестові підкладки механічно полірували алмазною пастою (1 п.м.) та очищали ультразвуком в етанолі. Деталі експериментальної процедури наведено в таблиці 1. Перед осадженням деякі зразки бомбардували іонами Cr або Ag в якості остаточного процесу очищення (іонного травлення) для очищення поверхні від домішок і поліпшення адгезії до основи. Після травлення половину з них було покрито проміжним шаром Cr, щоб оцінити його вплив на механічні властивості. Багатошарові нанорозмірні покриття були розроблені системою катодно-дугового осадження (Bulat-6) з композиту TiAlSiY (19,37 ат. % Ti, 7,18 ат. % Al, 0,39 - 0,85 ат. % Si, 0,25 - 0,97 ат. % Y) і чистого Cr (99,98 ат. % чистоти) в атмосфері азоту (N = 54,35 - 54,84 ат. %). Опис вакуумної камери можна знайти в інших місцях [14,28]. Товщина покриття становила 16-17 нм.

Таблиця 2.1

Умови осадження досліджуваних зразків

№	Струм дуги TiAlSiY (I_{a1}) [A]	Струм дуги Cr (I_{a2}) [A]	Напруга дуги (U_a) [B]	Обробка поверхні перед осадженням	Деталі процесу осадження
SS0				Ag травлення протягом 30 хв. $U_S = 1000$ В. Без Cr шару.	Час осадження: 1 година,
SS1	90	90	280	Cr травлення протягом 30 хв. $U_S = 1000$ В. Без Cr шару.	Обертання: 3 грт; Температура підкладки: 250°C Загальний тиск: 4.5 · 10 ⁻³ Па
SS2				Ag травлення протягом 30 хв. $U_S = 1000$ В. Cr шар 5 хв.	Тиск Ag: 0.43 Па

SS3

Cr травлення
протягом 30 хв.
 $U_S = 1000$ В. Cr
шар 5 хв.

2.2. Методи експериментальних досліджень покриттів

Рентгенодифракційний (XRD) фазовий аналіз за допомогою дифрактометра ДРОН 4-07 (Буревестник, Росія), оснащеного джерелом випромінювання Cu-K α ($\lambda = 0,15406$ нм), проводили в геометрії Брег-Брентано (θ - 2θ сканування) при напругою 40кВ і струмом 15 мА. Розмір зерна визначали з інтегральної ширини лінії дифракції за методом Вільямсона-Холла [29]. Інструментальне розширення розраховували за стандартом Si з розміром частинок ~ 40 нм. Вимірювання залишкових напружень проведено методом $\sin^2\psi$ [30]. Оскільки зразки демонструють сильну текстуру, вибір похилих кутів зйомки здійснювався шляхом розрахунку кутів між віссю текстури та відображеннями в області точності.

Для просвічувальної мікроскопії зразки були вирізані плазмофокусованим іонним пучком FEI Helios G4 (PFIB), який використовує ксенонову плазму для фрезерування TEM-ламель. Ламелі були додатково стоншені в Fischione 1040 Nanomill, який використовує промінь іонів аргону потужністю 500 кВ для очищення поверхні зразка. Для характеристики S/TEM (сканувальна/трансмисійна електронна мікроскопія) використовувався JEOL F200 (робоча напруга 200 кВ). Аналіз складу проводили за допомогою кремнієвого дрейфового енергодисперсійного рентгенівського спектрометра (EDS) JEOL 100 мм². Усі дані EDS були відфільтровані, щоб видалити фонові підрахунки та гальмівне випромінювання.

Для характеристики поверхні нанесеного покриття використовували рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (РФЕС). В якості апарату використовувався електронний аналізатор SES 2002 (Omicron-Scienta), який в якості джерела збудження має монохроматизоване джерело рентгенівського випромінювання Al-K α . Основний рівень C 1s (284,8 еВ) був використаний як контрольна лінія. Сканування проводилося з площею аналізу 1 x 3 мм та енергією пропускання 500 кВ з кроком 0,2 кВ і часом 200 мс. Енергія зв'язку спектрометра

була відкалібрована за положенням рівня Фермі на чистому металевому зразку. Експерименти проводили в ультрависоко-вакуумній системі з базовим тиском $6 \cdot 10^{-8}$ Па. Для аналізу даних XPS використовували програмне забезпечення CasaXPS [31-33].

Випробування на сухий знос проводили на трибометрі CSM Instruments в повітряній атмосфері за схемою «шарик по диску» при температурі 20°C . Контртілом була кулька діаметром 6 мм з Si_3N_4 . Зразок готували у вигляді сталевого диска діаметром 50 мм і товщиною 5 мм. Випробувальне навантаження становило 6,0 Н, відстань ковзання – 600 м, швидкість ковзання – 15 см/с.

Для визначення адгезійно-когезивної міцності та механізму руйнування використовувався тестер скретч-тестерів Revetest (CSM Instruments). Момент руйнування покриття (метод Скретч) фіксували візуально за допомогою оптичного мікроскопа оснащеного цифровою камерою і одночасно за допомогою зміни акустичної емісії і коефіцієнта тертя. В кінцевому підсумку було визначено мінімальне(критичне) навантаження L_C , що призвело до перелому. Для отримання достовірних результатів на кожен зразок було нанесено кілька подряпин (від 3 до 5). Значення критичних навантажень вимірювали за зміною кривих коефіцієнта тертя та акустичної емісії від скрайбуючого навантаження: L_{C1} - момент появи першої тріщини в нижній частині подряпини; L_{C2} - момент поширення цієї тріщини по дну подряпини; L_{C3} - руйнування, що має когезійно-адгезійний характер; L_{C4} - локальне луцення зон покриття; L_{C5} - пластичне стирання покриття до основи (втрата адгезійної міцності).

Вимірювання міцності зчеплення проводили при обточуванні різців діаметром 84 мм із загартованих сталей: T31507 ($H_{RC} = 52-54$), 100Cr6 ($H_{RC} = 60-62$), HS6-5-2 ($H_{RC} = 62$) і HG40 ($H_{RC} = 86$). Використовували фрезу з PCBN (RNUN-070300) без фаски. Режими різання були такими: швидкості $v = 60 - 150$ м/хв, швидкість подачі $F = 0,06 - 0,10$ мм / об, передній кут ріжучих інструментів $\gamma = -10^\circ$ і глибина різку $D_{OC} = 0,20$ мм, що характерно для чистової обробки. Діапазон швидкостей різання підбирався на основі типу матеріалу інструменту - композитів з високим вмістом надтвердої фази ($\sim 98\%$). За допомогою мікроскопа,

встановленого на станині токарного верстату, вимірювали розмір фаски зношування вздовж бокової частини інструменту.

2.3.Обчислення з перших принципів

У процесі обчислення було використано 48-атомні суперелементи для гетероструктур (суперґраток) В1 (тип NaCl)- $Ti_{1-x}Al_xN$ /В1-CrN (111), побудованих з 24- атомних В1-CrN, В1-TiN, В1-AlN і В1-Ti1 Гексагональні осередки xAl_xN , вирівняні вздовж осі с, моделюють багат шарові покриття В1- $Ti_{1-x}Al_xN$ /В1-CrN з переважною орієнтацією кристалітів (111). Метод спеціальної квазівипадкової структури (SQS) [34] використовується для моделювання магнітного безладу парамагнітного $Cr^{\uparrow}_{0.5}Cr^{\downarrow}_{0.5}N$ (далі CrN) і структурного безладу випадкового В1- $Ti_{1-x}Al_xN$ (далі, $Ti_{1-x}Al_xN$) тверді розчини для $x = 0,25$ і $0,5$. Було використано код АТАТ для створення 12-атомних гексагональних SQS [35]. Таким чином, суперкомірки SQS містили 24 атоми, оскільки азотна підґратка неактивна.

Розрахунки з перших принципів проводилися за допомогою методу псевдопотенціалу, реалізованого в квантовому коді ESPRESSO [36] з урахуванням періодичних граничних умов. Узагальнена градієнтна апроксимація (GGA) Perdew, Burke та Ernzerhof [37] була використана для обмінно-кореляційної енергії та потенціалу, а ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта – для опису електронно-іонної взаємодії [38]. Критерій збіжності для повної енергії становив $1,36 \cdot 10^{-5}$ кВ/формульна одиниця. Кожне власне значення було згорнуто за допомогою гаусса шириною 0,272 кВ. Усі вихідні структури були оптимізовані шляхом одночасної релаксації векторів атомного базису та атомних позицій всередині елементарних комірок за допомогою алгоритму Бройдена-Флетчера-Голдфарба-Шанно (BFGS) [39]. Релаксацію вважали повною, коли атомні сили становили менше 25,7 меВ/А, напруження менше 0,1 ГПа, а зміна повної енергії під час структурної оптимізації становила менше 1,36 меВ.

Енергія змішування (E_{mix}) була розрахована як

$$E_{mix}(x) = 1/N \{E_T(Ti_{1-x}Al_xN) - (1-x)E_T(TiN) - xE_T(AlN)\}, \quad (1)$$

для випадкових сплавів $Ti_{1-x}Al_xN$, і

$$E_{mix}(x) = 1/N \{E_T(Ti_{1-x}Al_xN/CrN) - (1-x)E_T(TiN/CrN) - xE_T(AlN/CrN)\}, \quad (2)$$

для гетероструктур $Ti_{1-x}Al_xN(111)$. N – кількість атомів у $Ti_{1-x}Al_xN$. $E_T(M)$ – повна енергія матеріалу M (сплави TiN , AlN , $TiN-AlN$ та відповідні (111) гетероструктури). Позитивна енергія змішування означає, що структура буде розкладатися до кінцевих елементів, а стабільний сплав, навпаки, характеризується негативною енергією змішування. Кінцевими елементами є TiN і AlN для сплавів $Ti_{1-x}Al_xN(111)$ і $AlN/CrN(111)$ для гетероструктур $Ti_{1-x}Al_xN/CrN(111)$.

Розраховані параметри решітки для кубічних TiN , AlN і CrN (4,231 Å, 4,054 Å та 4,100 Å відповідно) досить добре узгоджуються з експериментальними (4,241 Å, PDF [065-0565]; 4,045 Å, PDF [046-1200]); 4,135 Å, PDF [065-2899] відповідно) і теоретичні 4,29 Å [40], 4,256 [34] (TiN); 4.1 Å [40]. 4,07 Å [41] (AlN); 4,206 Å [40], 4,145 Å [42] (CrN) значення інших авторів. Ці результати частково підтверджують надійність обраних розрахункових схем та умов розрахунків.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1. Ключові експерименти

На рис. 1 показані основні рентгенівські дифрактограми, отримані після осадження. Зразок SS0 (рис. 3.1а), представлений 3 фазами: кубічний нітрид титану TiN (PDF [065-0565]), кубічний нітрид хрому CrN (PDF [065-2899]) і тетрагональний нітрид титану Ti₂N (PDF [17-0386] космічна група 136). Деякі лінії низької інтенсивності характеризують підкладку з нержавіючої сталі. Аналіз розподілу інтенсивності ліній вказує на наявність сильної (111) текстури в нітридах TiN і CrN, тобто зерна цих фаз переважно орієнтовані кристалографічними площинами (111), паралельними поверхні зразка. Параметри решітки FCC TiN, FCC CrN і Ti₂N становлять $a = 4,241 \text{ \AA}$, $a = 4,161 \text{ \AA}$, $a = 4,94 \text{ \AA}$ і $c = 2,98 \text{ \AA}$ відповідно, тоді як рівень залишкових напружень у зразку $\sigma_\varphi = -5,39 \text{ ГПа}$. Розмір CSR, розрахований за графіком W-Н, становить 14,6 нм при значному рівні мікродеформацій $\varepsilon = 5,81 \cdot 10^{-3}$. У зразку SS1 з попередньо нанесеним проміжним шаром Cr (рис. 3.1б) виявлено чотири фази, такі ж, як і SS0 з додатковими лініями Cr (110) та (211). Розподіл інтенсивності ліній вказує на наявність більш міцної (111) текстури в шарах TiN і CrN. Параметри решітки 4,243 Å для TiN, 4,126 Å для CrN і 2,872 Å для Cr. Параметр Ti₂N визначити не вдалося через малу кількість (показана лише одна розмита лінія). Залишкова напруга була збільшена $\sigma_\varphi = -5,47 \text{ ГПа}$, а також розмір CSR $D = 26,7 \text{ нм}$ з мікродеформацією $\varepsilon = 1,09 \cdot 10^{-2}$. Не було виявлено жодних піків, що відповідають фазі вюрциту (w-AlN), отже, TiAlN утворює метастабільну нанокompatитну структуру. (111) найвища інтенсивність площини є результатом кількох піків, що ідентифікують спрямоване когерентне зростання. Можливі когерентні решітки, що відповідають цьому піку, включають (111) B1-(Ti, Al)N/ (111) B1-CrN, (111) B1-TiN/(111) B1-AlN/ (111) B1-CrN та (002) w-AlN/(111) B1-CrN. Однак остання комбінація призводить до підвищення міжфазної енергії і робить злиття несприятливим. Ширина (111) свідчить про високу релаксацію внутрішнього напруження під час процесу СА-PVD. Все вищесказане свідчить про більш інтенсивну рухливість азоту, як було виявлено раніше в [43].

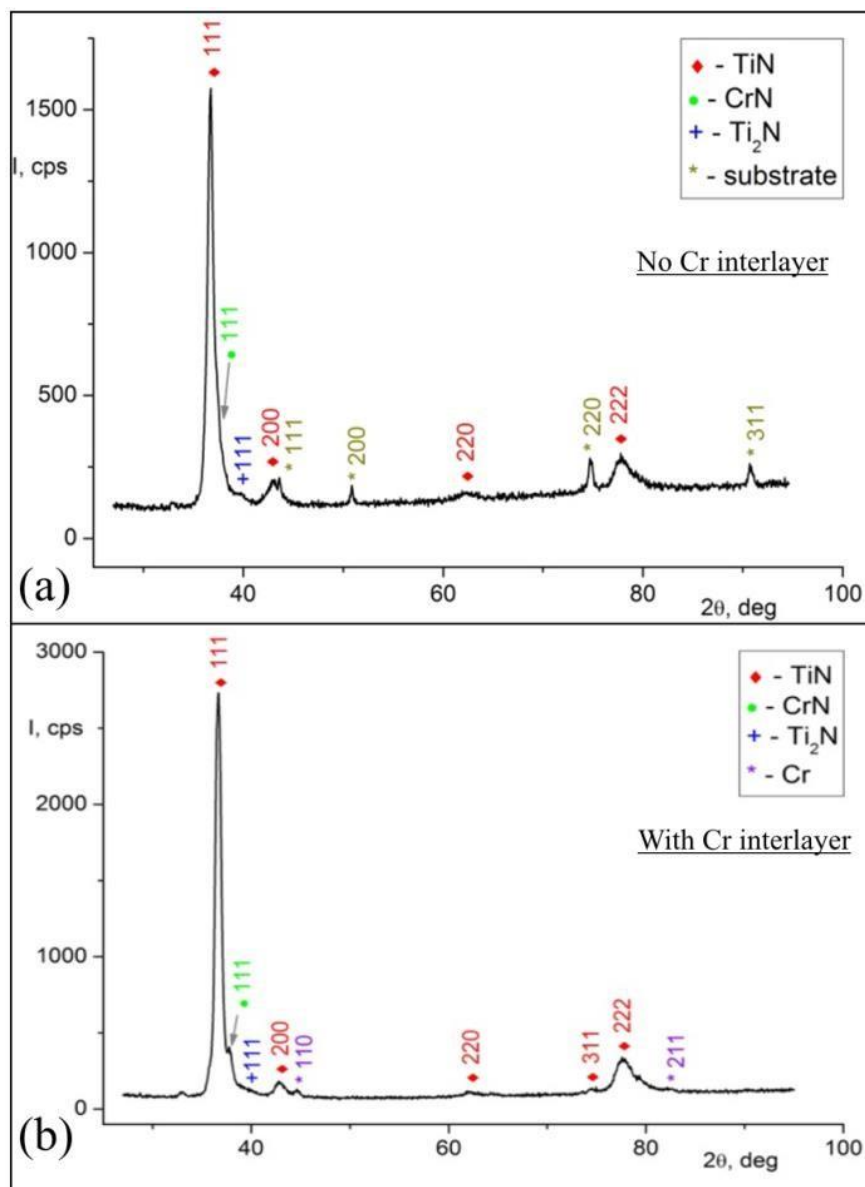


Рис. 3.1. Рентгенограми багатшарових плівок TiAlN/CrN, нанесених на сталеві підкладки: (а) без проміжки Cr і (б) з проміжковим шаром Cr. Швидкість сканування 1 град/15 хв.

Подальше STEM-EDS та XPS профілювання зразків не виявило істотних відмінностей у мікроструктурі та складі верхніх шарів. Таким чином, структурні/композиційні дослідження вказані для ламелей SS1 як репрезентативних. На рис. 3.2 а-в показані мікрофотографії поперечного перерізу та електронографія вибраної площі (SAED) багатшарового покриття. Зрештою, наявність когерентного зростання (111) була підтверджена. Чітко відокремлені наноклонки були орієнтовані аксіально в напрямку (111). Стовпчики імовірно розділені межами зерен/дислокацій. Розрахований період подвійного шару

оцінюється в $\sim 18,6$ нм, де верхній шар є $(\text{TiAlSiY})\text{N}$, а нижній — CrN .

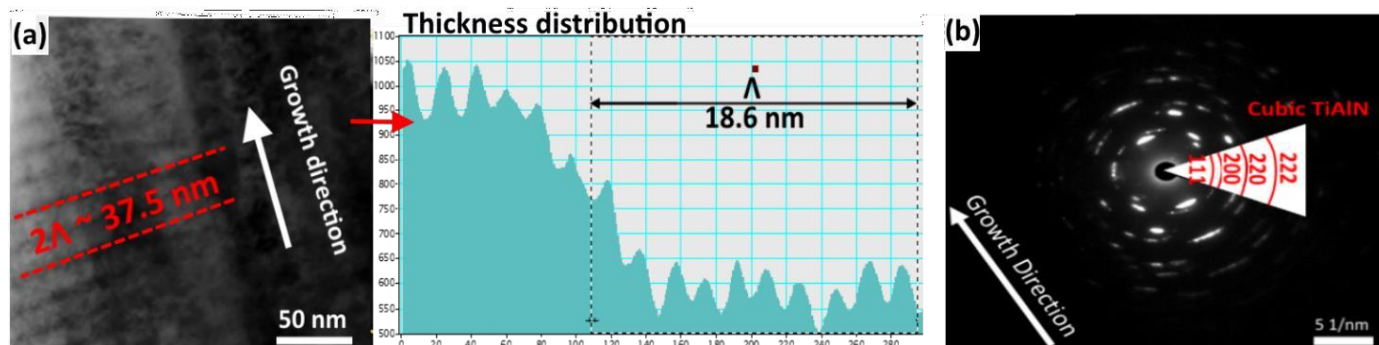


Рис. 3.2. Зображення S/TEM наплавленого зразка $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{CrN}$ (SS1) із лінійним скануванням товщини та (б) відповідного SAED.

Профіль глибини елемента в шарах $\text{TiAlSiYN}/\text{CrN}$ був взятий з виділеної ділянки (рис. 3.3). Якісний елементний аналіз за масою показав чітке розділення титану і хрому. Атомні концентрації азоту досягають 50 % (очевидно, за рахунок кращого поглинання рентгенівського випромінювання), коли титан і хром (28 – 32 %) перебувають у протилежних фазах з моноперіодом 7 – 8 нм. Іони кремнію та ітрію дають слабкий сигнал (без ознак локалізації всередині плівки), оскільки вони більш перерозподілені в об'ємі. Зразок виготовлено з катода TiAlSiY із співвідношенням Ti/Al 2,7/1, тоді як спектри EDS показують Ti/Al = 3,6/1. Майже 1,5-кратне падіння вмісту алюмінію свідчить про нелінійний розподіл у надгратці в результаті процесів масового потоку. Такими процесами є повторне розпилення, розсіювання та часткове випаровування елементів-мішеней. Тим не менш, їх вплив на склад має бути на порядок менше.

Для визначення фізико-хімічних властивостей необхідно отримати детальну інформацію про зв'язки твердого розчину та утворені аморфні фази там, де дифракційні методи недоступні. Таким чином, для дослідження елементного складу та хімічного стану в покритті використано XPS-аналіз. Оглядовий спектр самої верхньої частини поверхні зразків $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{CrN}$ (рис. 3.4) вказує на появу багатьох піків від 70 еВ до 1230 еВ, які були позначені відповідно. Пік $\text{Al } 2s$ визначає насиченість поверхні (~ 50 %) оксиду алюмінію як в окисленому, так і в металевому (нітридному) вигляді [44]. Дублет $\text{Pt } 4d$ в діапазоні 315 – 330 еВ вказує на залишковий кластер із захисної платинової плівки, яка була осаджена для

структурних досліджень PFIB-S/TEM. Дуже малі фракції ітрію були представлені чітко визначеними Y 3d лініями в діапазоні 155 – 152 еВ. Забруднення (C 1s) та окислення (O 1s) плівки були в межах норми для необробленої іонним пучком поверхні.

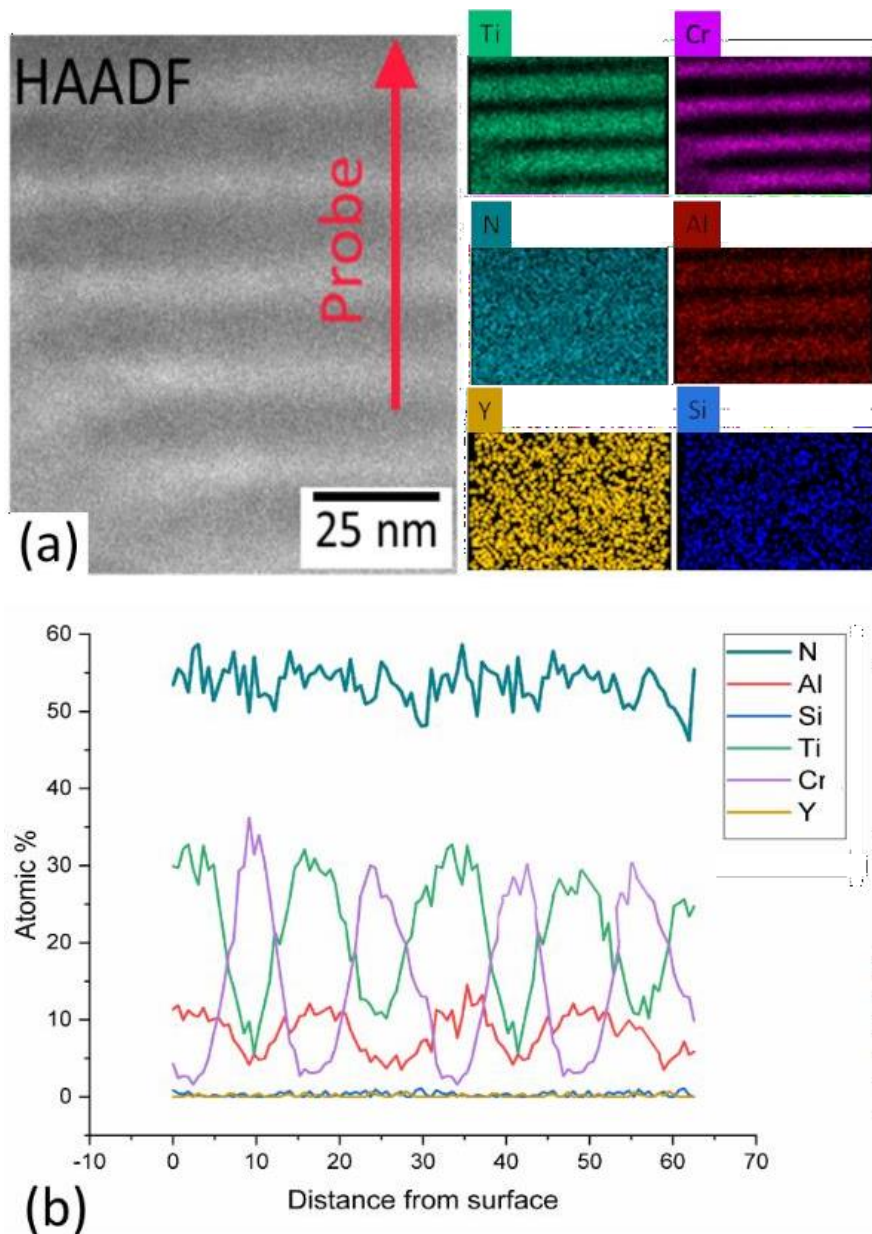


Рис. 3.3. Зображення S/TEM поперечного перерізу та елементного картування (а) Результати сканування лінії ЕЦП (б) для наплавленого покриття (TiAlSiY)N/CrN. Червона стрілка на зображенні HAADF показує слід сканування.

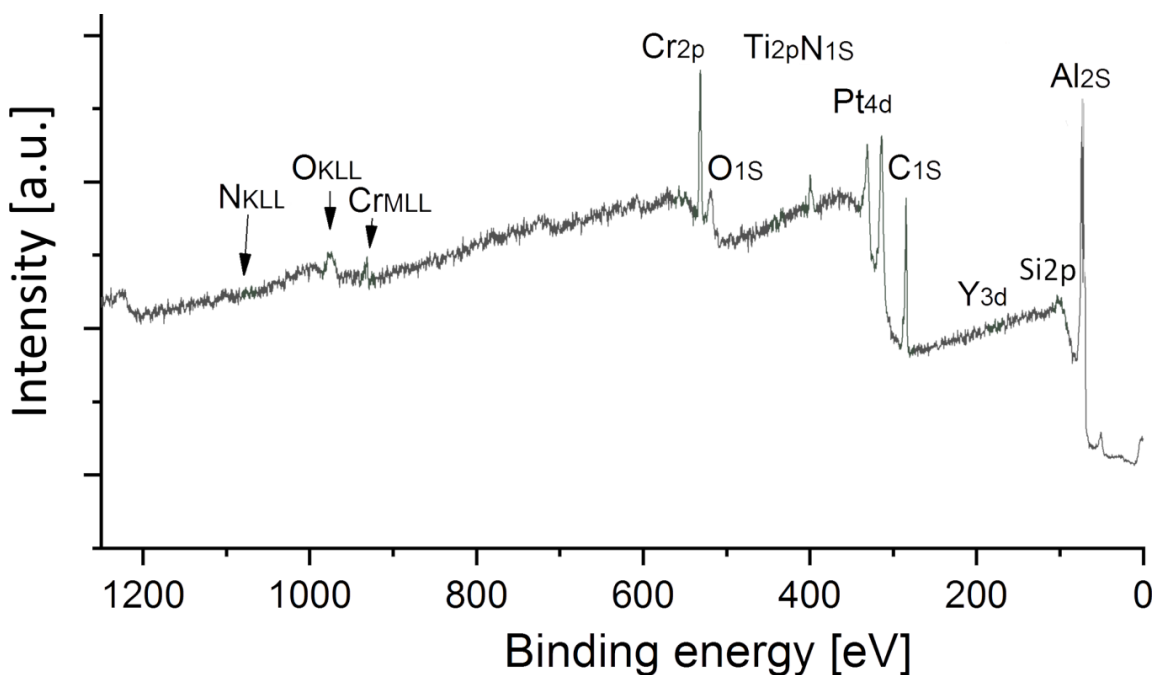


Рис. 3.4. Спектри XPS-обстеження багатошарового нанокompозитного покриття TiAlSiYN/CrN. Основні рівні ядра позначені.

Вичерпні спектри для Ti 2p, N 1s, Si 2p, O 1s та Al 2p наведені на рис. 3.5. Це допомагає визначити наявність титану ($E_b = 458,1$ eV) з відповідним піком струшування при 456,1 eV. Це значення енергії зв'язку більше підходить для зв'язків Ti–O [45], але через низьку інтенсивність піку та накладення фонового шуму правильне розділення піків є досить важким [46,47]. Деконволюція піку N 1s вказує на те, що він складається з трьох піків з центром на 396,74, 399,41 і 401,75 eV. Широкий пік Si_3N_4 при 396,74 eV підтверджений наявністю сигналів Si 2p і Si 1s, що добре узгоджуються з літературними даними [48,49].

Пік з центром при 399,41 eV відповідає AlN, а неінтенсивна суміш при 401,75 eV може відповідати нерівноважному розчину Al-Ti-N. За отриманими даними можна сказати, що азот має міцний зв'язок з алюмінієм, утворюючи кубічні та гексагональні фази AlN. Крім того, він утворює аморфну фазу Si_3N_4 (порошкові кластери в твердій матриці) в результаті взаємодії з Si. Окислення поверхні визначено за спектром O 1s. Найсильніший пік при 531,6 eV представляє переважну фазу Al_2O_3 через високу хімічну спорідненість Al до кисню. Інші піки при 530,23 eV і 533,22 eV пов'язані зі зв'язками Ti–O і Si–O відповідно [50].

Пік Al 2p, як звичайний, може бути пристосований як симетричний дублет зв'язків Al–O та Al–N (2p_{3/2} та 2p_{1/2} орбітальне розщеплення) з центрами при 73,62 та 70,32 еВ відповідно [51–53]. Поодинокий пік на лінії Si 2p з енергією, що відповідає фазі Si–N, Si_xN_x, знайдено при 101,96 еВ [54,55].

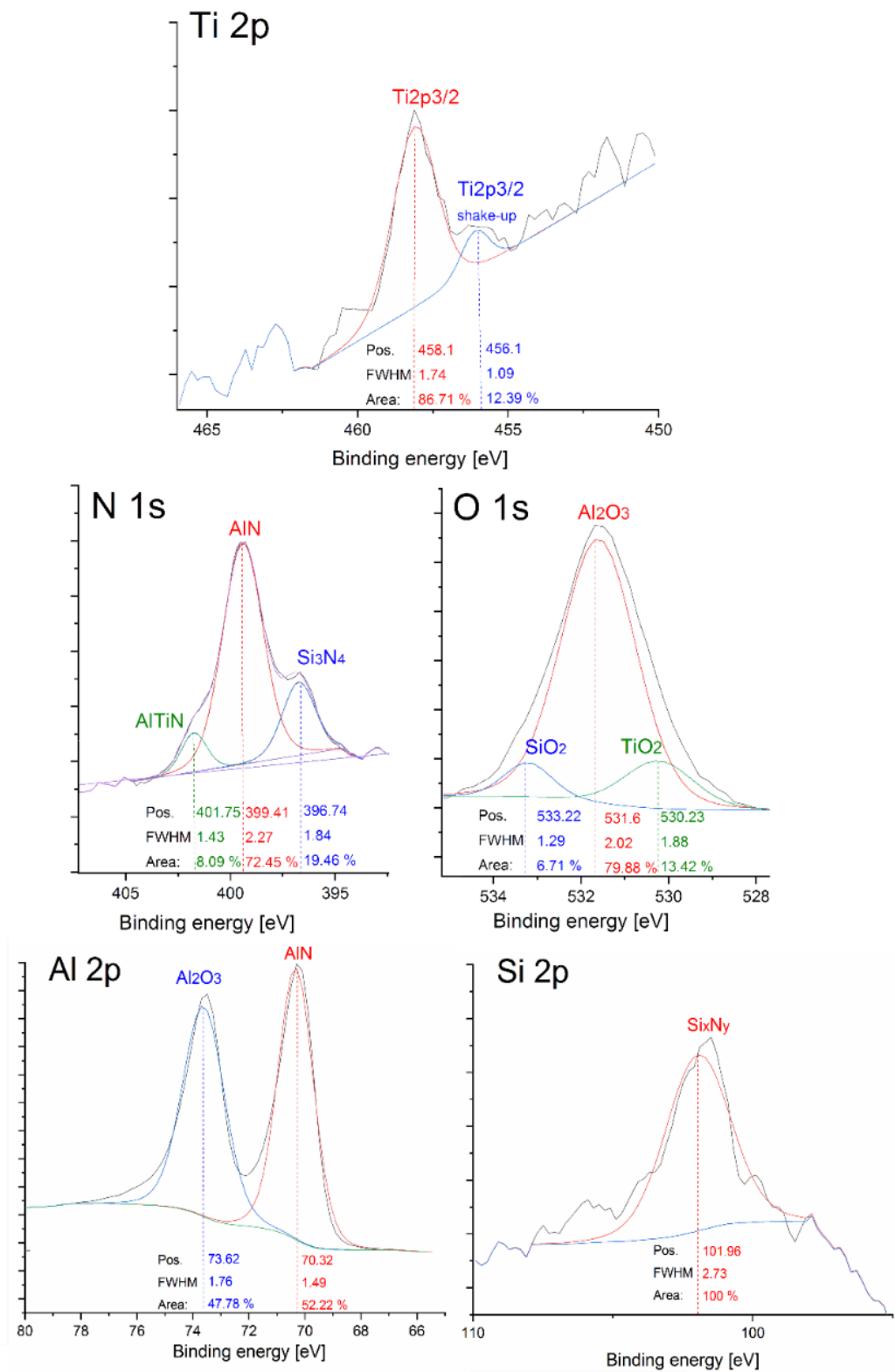


Рис. 3.5. Рівні ядра XPS високої роздільної здатності для Ti 2p, N 1s, O 1s, Al 2p та Si 2p спектрів наплавленого покриття TiAlSiYN/CrN.

3.2. Розрахунки з перших принципів

Відомо, що тверді розчини (сплави) $Ti_{1-x}Al_xN$ можуть бути зміцнені за рахунок спінодального розкладання. Проте дослідження впливу межі розділу та невідповідності ґраток у багатошарових системах на основі $Ti_{1-x}Al_xN$ на рушійну силу розпаду цих твердих розчинів знаходиться на початковій стадії. Враховуючи цей факт, було зроблено акцент на дослідженні термодинамічного перемішування сплавів $Ti_{1-x}Al_xN$ у надґратці $Ti_{1-x}Al_xN/CrN(111)$. Структура цієї надґратки близька до структури нанесених багатошарових покриттів, у яких кристаліти мають переважну орієнтацію (111). Було припущено, що послідовність шарів $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ в нанесених багатошарових покриттях реагує в основному на їх міцнісні властивості, оскільки загальний вміст Si та Y дуже низький і не перевищує 0,6 ат. %.

На рис. 3.6 наведено розраховані енергії змішування для випадкових сплавів $Ti_{1-x}Al_xN$ у порівнянні з отриманими в інших теоретичних дослідженнях 48-атомних [40] та 36-атомних [41] SQSs цих сплавів. Розраховані в цій роботі значення E_{mix} близькі до отриманих для 48-атомних SQS [40]. Видно, що максимум залежності $E_{mix}(x)$ розташований ближче до $B1-AlN$. Інтенсивність цього максимуму в наших розрахунках дещо вища порівняно з отриманою в [40], що може бути пов'язано з різницею в кількості атомів надкомірки, використаних в обох підходах.

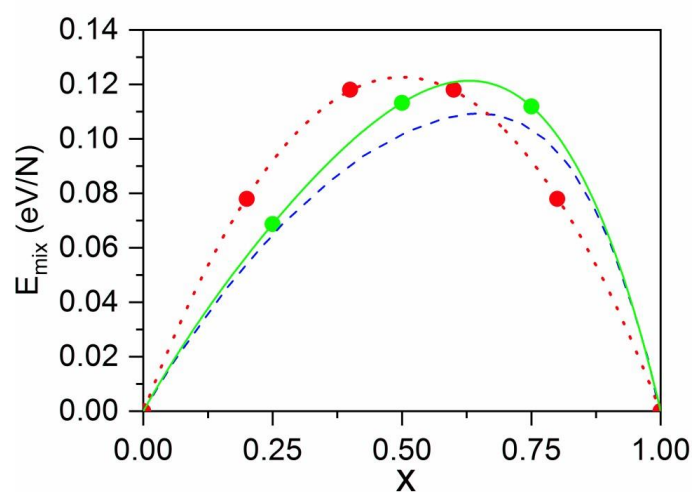


Рис. 3.6. Енергія змішування (E_{mix}) як функція складу для SQS $Ti_{1-x}Al_xN$, розрахована в: цій роботі (зелена суцільна лінія), в [40] (синя пунктирна лінія) та

в [41] (червона пунктирна лінія). Тут і на наступних малюнках лінії є поліноміальними підгонками до точок даних (що розглядаються як орієнтир для очей), а N — кількість атомів у $Ti_{1-x}Al_xN$.

На рис. 3.7 показана атомна конфігурація надгратки $Ti_{0.25}Al_{0.75}N/CrN(111)$. Структури типу NaCl є «полярними» в напрямку (111) (з-напрямок на рис. 3.7). Отже, область розділу в надгратці являє собою два сусідніх шари $Ti_{1-x}Al_x$ і Cr, розділені шаром азоту. Поряд зі старими зв'язками в обох плитах, в цій області є нові зв'язки Ti-N-Cr і Al-N-Cr. Для парамагнітної пластини CrN локальні моменти Cr змінюються в діапазоні 2,0 – 2,1 мкБ залежно від локального оточення атомів хрому.

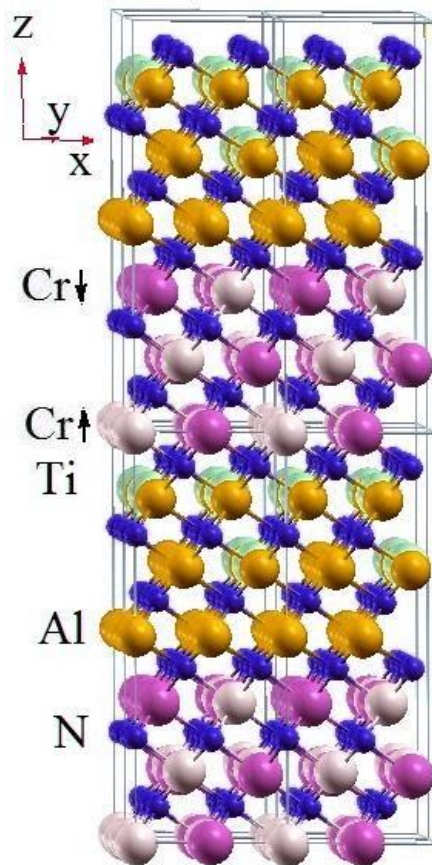


Рис. 3.7. Атомна конфігурація гратки $(2 \times 2 \times 2)$ $Ti_{0.25}Al_{0.75}N/CrN(111)$.

На рис. 3.8 наведено розраховані енергії змішування для $Ti_{1-x}Al_xN$ в гетероструктурах у порівнянні з такими для чистих сплавів $Ti_{1-x}Al_xN$. Усі значення E_{mix} додатні, що вказує на можливість фазового поділу. Залежність гетероструктури $E_{mix}(x)$ демонструє такий же асиметричний нахил у бік збагачених AlN композицій, які у випадку $Ti_{1-x}Al_xN$. Енергія перемішування гетероструктур помітно зменшується відносно значень E_{mix} сплавів, що свідчить про

стабілізаційний ефект багат шарової структури на основі CrN на сплавах $Ti_{1-x}Al_xN$. Цей ефект може бути зумовлений утворенням кластерів в області розділу, властивих сплавам $Cr_{1-x}Al_xN$ і $Cr_{1-x}Ti_xN$, які мають невеликі додатні значення E_{mix} . Було оцінено енергії змішування сплавів $Cr_{0.5}Al_{0.5}N$ і $Cr_{0.5}Ti_{0.5}N$ і виявлено, що вони становлять лише близько 20 % енергії $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$.

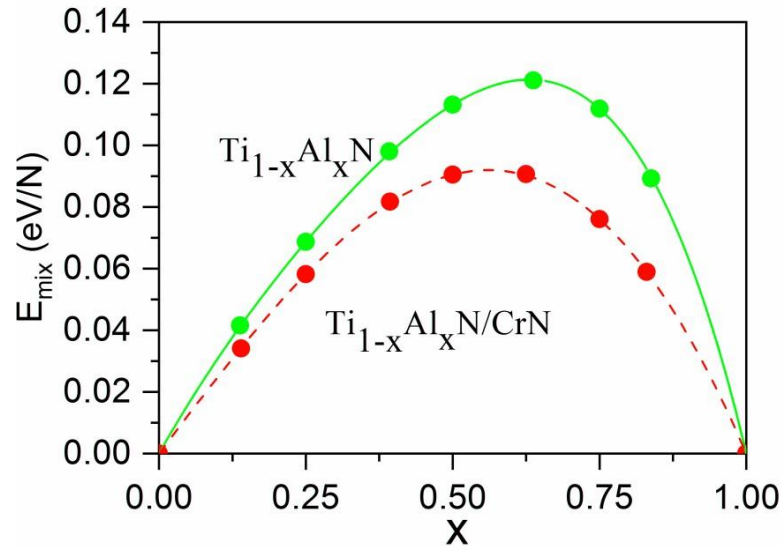


Рис. 3.8. Енергія змішування для випадкових твердих розчинів $Ti_{1-x}Al_xN$ та гетероструктур $Ti_{1-x}Al_xN/CrN(111)$.

Енергію утворення гетероструктур було розраховано як:

$$E_f = 1/N \{E_T(Ti_{1-x}Al_xN/CrN) - E_T(Ti_{1-x}Al_xN) - E_T(CrN)\}. \quad (3)$$

Залежності E_f та параметра решітки $Ti_{1-x}Al_xN$ (a) від складу x представлені на рис. 3.9. Наочно видно кореляцію між обома залежностями: чим ближчі значення $Ti_{1-x}Al_xN$ до параметра решітки CrN, тим ближче значення $Ti_{1-x}Al_xN$ менша енергія утворення гетероструктури. Результати, показані на рис. 3.9, передбачають, що утворення багатих AlN гетероструктур є енергетично вигідним.

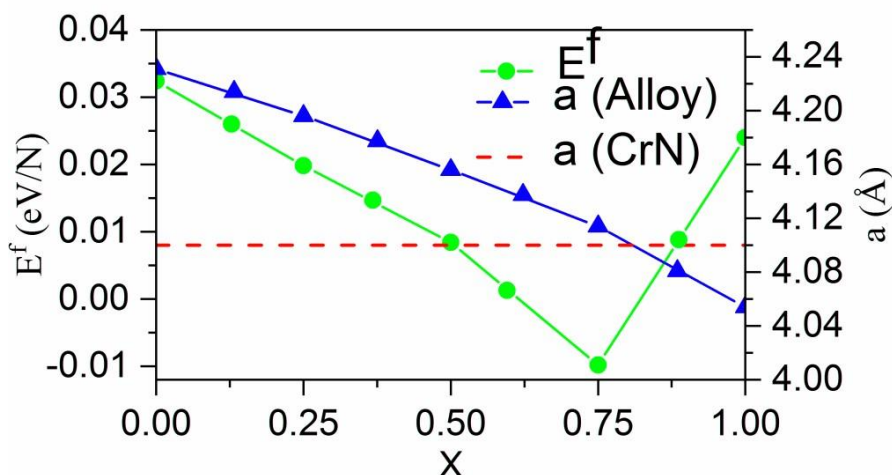


Рис. 3.9. Енергія утворення гетероструктур та параметр решітки сплавів $Ti_{1-x}Al_xN$ (a) як функції складу. Горизонтальна пунктирна лінія позначає параметр решітки CrN.

3.3. Трибологічні властивості

Зміни COF відносно відстані ковзання для типового зразка наведені на рис. 3.10а. При огляді кривої видно, що COF швидко зростає на початку і стабілізується в певний момент (після ~ 130 м). Ці коливання засновані на схопленні зношених частинок між контактуючими тілами [56]. Вимірювання зносу (рис. 3.10b, c) показали, що зразок, покритий TiAlSiYN/CrN, має відносно хорошу стійкість до зношування (площа еродії менше 1600 мкм^2) з COF в межах $\mu = 0,87 - 1,05$. Доріжка зносу плоска без будь-яких візуальних тріщин, але було помічено деяке відшарування всередині. Склад кожного зразка перед випробуванням на знос був таким же, як і для ламелей (рис. 3.3). Проте після випробування (стирання) склад покриття різниться по ширині та поблизу ширини сліду зносу (рис. 3.10d). Концентрація Ti (з 68 до 4 ат.%) і Cr (з 1,47 до 30 ат. %) знижується. У свою чергу концентрація Fe зростає (з 0,17 до 2,39 ат.%). Гіпотетично зв'язки Ti-N слабші, ніж у AlN, принаймні на поверхні, як можна зробити висновок з даних XPS. Якщо припустити, що AlN і TiN були розкладені на окремі збагачені домени. Тоді AlN є буферним шаром, який з'єднує області CrN і TiN, а коливання складу є результатом релаксації теплових і внутрішніх напружень повсюду покриттю.

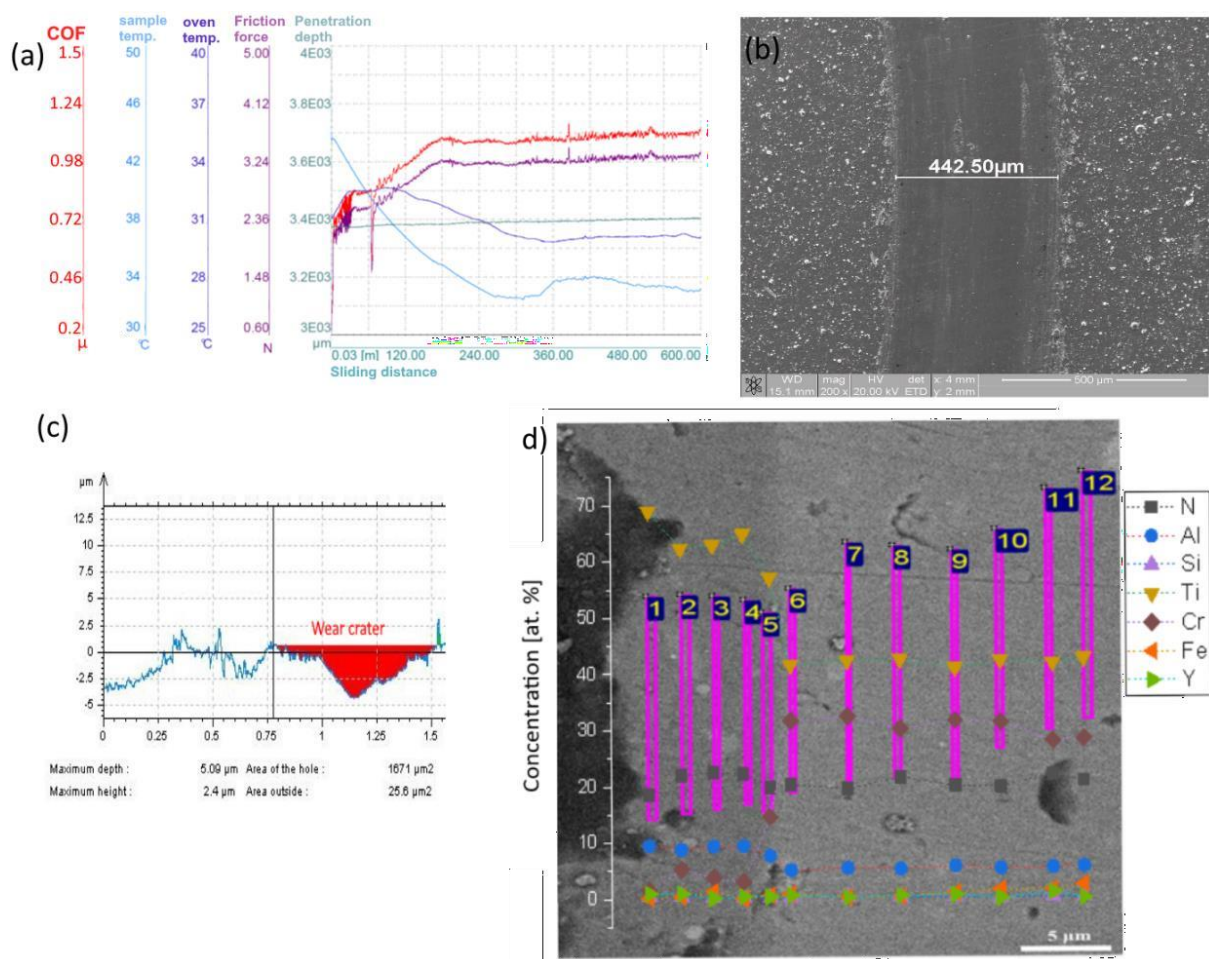


Рис. 3.10. Залежності коефіцієнта тертя, температури зразка, температури печі, сили тертя та глибини проникнення з відстанню ковзання для покриття $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{CrN}$ на сталевій підкладці від кульки Si_3N_4 при кімнатній температурі (a), SEM-картина зносу доріжка (b) і відповідний 2D профіль глибини зносу VS відстань ковзання (c). Вимірювання EDS після трибологічного випробування (d).

Для дослідження відхилення адгезії до основи в усіх досліджуваних зразках було розроблено тест на скретч (рис. 3.11). При малих навантаженнях спостерігалася майже повна відсутність стрибків АЕ акустичної емісії та COF. Він вказує на стадію встановлення тісного контакту індентора з поверхнею покриття. Фіксація цього контакту супроводжується збільшенням сили тертя і появою перших сигналів АЕ (навантаження до 25 Н). У цій серії покриття SS1 в особливому положенні, яке має більш високе критичне навантаження при адгезійно-когезійному руйнуванні (L_{C1} - L_{C3}). З зображень оптичного мікроскопа бачимо, що перший розтріск при 31,3 Н майже непомітний. Регулювання конформного розтріскування триває до більш

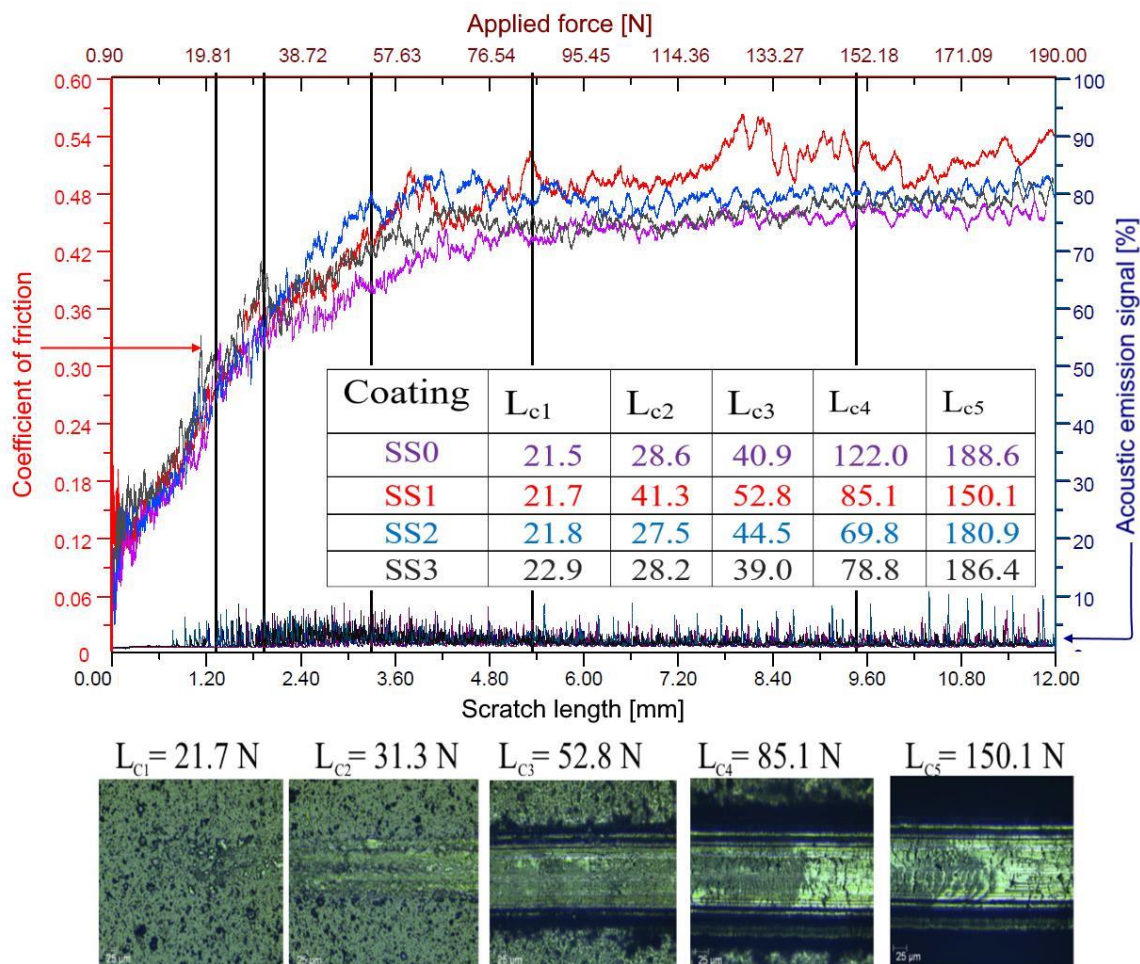


Рис. 3.11. Репрезентативний профіль тесту на скретч: профіль акустичної емісії в поєднанні з коефіцієнтом тертя, виконаний на нанокompозитних покриттях TiAlSiYN/CrN. Зображення під графіком відносяться до еволюції тріщин у зразку SS1(позначено відповідним чином).

високих навантажень. Навіть при максимальному навантаженні (150,1 Н) у цьому випробуванні на подряпини та частковому відколюванні покриття не відшаровувалося повністю відпідкладки, і його сліди всередині треку можна було ідентифікувати. Відколи клею для зразків SS1 і SS3 були виявлені в основному по краях канавки, тоді як у зразках SS0 і SS2 на межі розділу виявлено відколи покриття. Це добре узгоджується з механічною поведінкою покриттів на основі TiAlN, виявленою в [57,58]. Очевидно, що очищення плазми різними іонами пов'язане з механізмом відмови. Покриття з однаковими умовами осадження наносили на фрези PCBN. На рис. 3.12 представлено зношення різальних пластин для зразків, нанесених у тих же умовах, що й попередні. Для вставок, виготовлених

за умовами SS0 і SS2, величина міцності зчеплення покриття з основою PCBN недостатня для витримування дотичних контактних напружень в робочих зонах, і великий об'єм покриття знімається з поверхні пластини вже на початковому етапі обробки (100 – 115 мкм). Для зразків, виготовлених на підкладці, обробленої хромом, зношування бокового боку помітно нижче (50 – 70 мкм). На рис. 3.12b показана передня поверхня вставки SS1 (1), задня (2) і (3) виїмки (стружка між різальної пластини та покриття). На поверхні розділу покриття PCBN TiAlSiYN/CrN немає слідів відколів, тому попереднє твердження про його виняткову адгезію справедливо.

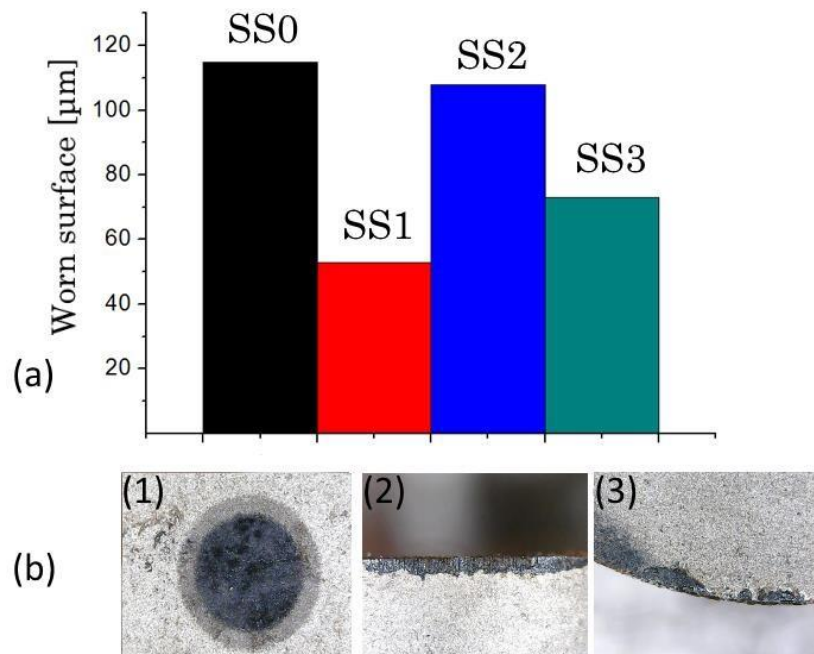


Рис. 3.12 - Величина втрат зношування через 9 хвилин різання (а), площі контакту інструментів з поверхнею (б).

4. ОПРАЦЮВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Попередні дослідження показали, що зростання та осадження надгратки TiAlSiYN/CrN призводять до підвищення нанотвердості, стійкості до окислення та навіть радіаційної стійкості [17,44]. У цьому дослідженні ми спираємося на розуміння переважних ефектів інтерфейсу. Щоб детально пояснити процеси, що відбуваються, та їх роль у розробці функціональних властивостей та зв'язати їх з отриманими даними, було розділено обговорення висновків на дві частини.

4.1. Роль складових елементів і фазова структура

Розглянемо твердження, що основний вплив на твердість спричинило індукування твердіння твердого розчину в шарі TiAlSiYN. У цьому випадку ефектом Si та Y через його визначену низьку концентрацію можна знехтувати. XRD та SAED аналізи (рис. 3.1 та рис. 3.2) показали, що утворення метастабільного розчину $Ti_{x-1}Al_xN$ з подальшим розміром зерен 10 нм та (111) стовпчастим зростанням. Згідно з розрахунками Hans ab-initio для $Ti_xAl_{x-1}N$ [59], утворення метастабільної фази покриттів пов'язане з розміром кристалітів. На відміну від термодинамічно стабільних фаз, таких як TiN, AlN і CrN, TiAlN, ймовірно, утворюється, коли поверхнева енергія достатня для впливу на критичну межу розчинності. Де межа розчинності сильно впливає на нелінійний розподіл атомів Al. Алюміній замінює титан у гратці FCC, оскільки його атомний радіус (0,143 нм) менший за атомний радіус Ti (0,147 нм), що помітно через зменшення постійної решітки TiN ($a_{exp} = 4,241 - 4,243 \text{ \AA} < a_{table}$). Заміщення менших атомів Al зближує решітку Ti зі збільшенням ковалентної забороненої зони $E_h = kd^{2.5}$ (d – міжатомна відстань і k – константа), отже, індукує вихід пружного напруження [50]. Це ускладнює переміщення дислокації, що підвищує твердість і пластичність відповідно до оберненого правила Холла-Петча [60].

З іншого боку, було виявлено фазовий поділ, виражений у широких піках і стимульований більш високою невідповідністю ґраток TiN і AlN. Теоретичні розрахунки фазової стабільності ґрунтуються на ефекті стабілізації CrN на межі розділу, що також було підтверджено S/ТЕМ, таким чином, фазовий поділ зумовлений переважно внутрішньою структурою $Ti_xAl_{x-1}N$. Було виявлено, що шари

$Ti_xAl_{x-1}N$ були AlN – багатими не за об'ємом, а за поверхнею згідно з випробуваннями складу EDS-XPS (рис. 3.3-3.5). Алюміній на межі розділу також викликає реакцію з високою стійкістю до окислення, яка добре поєднується з хімічними ефектами Si та Y. Міцний ковалентний зв'язок між атомами Si і N поширює щільні аморфні плівки SiN_x , які зазвичай хімічно інертні до повітря і досягають антидифузійних властивостей при підвищених температурах. Дослідження на прикладі системи TiAlN/CrN, осадженої з високим потоком азоту 2,5 scm, Барщілія та ін. [43] повідомили, що така архітектура має вищу стійкість до окислення та нанотвердість порівняно з моношаром TiAlN. Підвищення фракції азоту та додавання Si може призвести до зниження вмісту аморфного SiN_x та збільшення вмісту кристалічного CrN_x у багатошарових структурах [61], як це спостерігалось у нашому випадку. Однак виникає питання про те, як збільшення N впливає на метастабільність системи TiAlN. Найбільш актуальне пояснення такої стабілізації було зроблено в [62]. Вони припустили, що когерентність наноламелей є результатом дефіциту N у багатій Ti області (субламелі) і надлишку N у багатій Al.

4.2. Вплив попередньої обробки основи на механічні властивості

Аналіз експериментальних і теоретичних результатів дозволяє припустити, які процеси в багатошаровому покритті були переважними. Швидкість зносу, міцність адгезії та стійкість до тріщин є обов'язковими для ефективного витримування циклічних навантажень. Як правило, стійкість залежить від твердості покриття, але у випадку багатошарових нанокompозитних покриттів очевидна сильна залежність механізму деформації від міцності зчеплення між окремими шарами [63,64]. Що стосується стійкості до розтріскування, то міжзернові та міжшарові межі діють як зони інтенсивного розсіювання енергії та відхилення руху тріщини. Отже, це призводить до більш тривалого терміну служби, як це було показано для різців PCBN (рис. 3.12).

Підвищена в'язкість при нанесенні CA-PVD нанокompозиту є предметом численних досліджень [65,66]. Недосконалості структури, локальні дефекти та вбудовані мікрокраплі можуть служити потенційними концентраторами напруги.

Де інтерфейси будуть місцями розсіювання енергії, тобто релаксації напруги. Так само, якбуло зроблено в роботі [67], багатошаровий механізм протирозтріскування полягає в наступному: бічне ковзання дислокацій невідповідності в межі розділу плівка доплівки зменшує інтенсивність напружень і вигинається протилежно напрямку навантаження. Зрозуміло, що наш аналіз показав, що когезійний збій розвивається менше в покриттях, нанесених на Cr-процесах насінневий субстрат. Атоми хрому під час травлення не тільки видаляють залишки органічних речовин, але й формують приповерхневий шар підкладки. З рентгеноструктурних досліджень встановлено, що напруження та мікрODEформації в покритті з проміжним шаром Cr збільшуються. Це супроводжувалося зсувом піку CrN від TiN. Це призводить до поділу чергуються шарів, які нижчі орієнтовані зростання. Аналогічно, в [68] міцність покриття значно зменшилася пропорційно товщині проміжного шару Cr.

З іншого боку, це призводить до покращення адгезії за рахунок зменшення напруги зсуву на межі розділу між керамічним покриттям і сталлю, а також покращує в'язкість до руйнування та стійкість покриття до відколів. Отже, проект стабільної архітектури, навіть з урахуванням термодинаміки змішування, також стикається з взаємовиключними процесами спрямованого зростання та покращення адгезії. Навідміну від цього, нанесення покриття на підкладку з введеними атомами Cr допомагає нанозернам CrN рости з хорошим заплутуванням на поверхні і не порушує орієнтацію кристала. Таким чином, як показано в цій роботі, будуть досягнуті задовільні властивості, тобто висока твердість, зносостійкість і максимальна адгезія.

ВИСНОВКИ

В даній роботі систематично досліджувалася система осадження TiAlSiYN/CrN. На основі детальних експериментальних робіт і розрахунків можна зробити кілька висновків:

- Для оцінки термодинаміки їх переміщення проведено розрахунки перших принципів гетероструктур $Ti_{1-x}Al_xN/CrN(111)$, що моделюють структури нанесених багатошарових покриттів. Показано, що багатошарові структури $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ мають стабілізуючий вплив на сплави $Ti_{1-x}Al_xN$. Найстабільнішими вважаються багатошари $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$, багаті AlN.

- Експериментальними методами визначено фазу та склад отриманої гетероструктури. Доведено, що вплив поверхні розділу високої енергії формування визначає когерентне зростання бішарів з нанозернистою структурою.

- Зразки, які піддаються обробці поверхні в Cr-плазмі без проміжного шару, дали порівняно кращі механічні, трибологічні та різальні можливості. Покриття на основі TiAlSiYN/CrN володіють великим зносом інструменту та ефективністю різання в результаті складного складу та ефектів взаємодії. А саме, поділ, що не зміщується в областях, багатих Ti-, Cr- та Al, (111) стовпчастий ріст та локальна стабілізація залишкових напружень за допомогою багатошарової архітектури.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Interface-directed spinodal decomposition in TiAlN/CrN multilayer hard coatings studied by atom probe tomography / I. Povstugar, P.-P. Choi, D. Tytko et al. // *Acta Mater.* – 2013. – № 61. – P. 7534–7542.
- [2] Chang Y.-Y. Structural and mechanical properties of nanolayered TiAlN/CrN coatings synthesized by a cathodic arc deposition process / Y.-Y. Chang, D.-Y. Wang, C.-Y. Hung // *Surf. Coatings Technol.* – 2005. – № 200. – P. 1702–1708.
- [3] A new type of (TiZrNbTaHf)N/MoN nanocomposite coating: Microstructure and properties depending on energy of incident ions / A.A. Bagdasaryan, A. V. Pshyk, L.E. Coy et al. // *Compos. Part B Eng.* – 2018. – № 146. – P. 132–144.
- [4] Effect of the modulation ratio on the interface structure of TiAlN/TiN and TiAlN/ZrN multilayers: First-principles and experimental investigations / Y.X. Xu, L. Chen, F. Pei et al. // *Acta Mater.* – 2017. – № 130. – P. 281–288.
- [5] Warcholinski B. Mechanical properties of multilayer TiAlN/CrN coatings deposited by cathodic arc evaporation / B. Warcholinski, A. Gilewicz // *Surf. Eng.* – 2011. – № 27 – P. 491–497.
- [6] Synthesis of Ti-Al-Si-N nanocomposite films using liquid injection PECVD from alkoxide precursors / Y.S. Li, S. Shimada, H. Kiyono et al. // *Acta Mater.* – 2006. – № 54. – P. 2041–2048.
- [7] Deformation processes and the effects of microstructure in multilayered ceramics / Y. Long, F. Giuliani, S.J. Lloyd et al. // *Compos. Part B Eng.* – 2006. – № 37. – P. 542–549.
- [8] Experimental and theoretical studies of the physicochemical and mechanical properties of multi-layered TiN/SiC films: Temperature effects on the nanocomposite structure / A.D. Pogrebnjak, V.I. Ivashchenko, P.L. Skrynskyy et al. // *Compos. Part B Eng.* – 2018. – № 142. – P. 85–94.
- [9] A mesomechanical analysis of plastic strain and fracture localization in a material with a bilayer coating / R.R. Balokhonov, V.A. Romanova, S. Schmauder et al. // *Compos. Part B Eng.* – 2014. – № 66. – P. 276–286.
- [10] Carpenter J. S. Achieving maximum hardness in semi-coherent multilayer

thin films with unequal layer thickness / J.S. Carpenter, A. Misra, P.M. Anderson // *Acta Mater.* – 2012. – № 60. – P. 2625–2636.

[11] Stampfl C. Structure and stability of transition metal nitride interfaces from first-principles: AlN/VN, AlN/TiN, and VN/TiN / C. Stampfl, A.J. Freeman // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – № 258. – P. 5638–5645.

[12] Structure and properties of arc evaporated nanoscale TiN/MoN multilayered systems / A.D. Pogrebnjak, D. Eyidi, G. Abadias et al. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2015. – № 48. – P. 222–228.

[13] Multilayered ZrN/CrN coatings with enhanced thermal and mechanical properties / O.V. Maksakova, S. Simoės, A.D. Pogrebnjak et al. // *J. Alloys Compd.* – 2019. – № 776. – P. 679–690.

[14] Superhard CrN/MoN coatings with multilayer architecture / A.D. Pogrebnjak, V.M. Beresnev, O.V. Bondar et al. // *Mater. Des.* – 2018. – № 153. – P. 47–59.

[15] Coherent growth and superhardness effect of AlN/TiN nanomultilayers / F.H. Mei, N. Shao, J.W. Dai et al. // *Mater. Lett.* – 2004. – № 58. – P. 3477–3480.

[16] First-principles study of TiN/SiC/TiN interfaces in superhard nanocomposites / V.I. Ivashchenko, S. Veprek, P.E.A. Turchi et al. // *Phys. Rev. B.* – 2012. – № 86. – P. 014110.

[17] Antibacterial Effect of Au Implantation in Ductile Nanocomposite Multilayer (TiAlSiY)N/CrN Coatings / A.D. Pogrebnjak, C.H. Kong, R.F. Webster et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2019. – № 11. – P. 48540–48550.

[18] "Nano-multilayered coatings of (TiAlSiY) N/MeN (Me= Mo, Cr and Zr): Influence of composition of the alternating layer on their structural and mechanical properties / Ya O. Kravchenko, L. E. Coy, B. Peplińska et al. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2018. – № 767. – P. 483-495.

[19] Effect of physical vapor deposited bilayer (AlCrN + TiAlN) coating on high-speed steel single point cutting tool / R.R.R.M. Vannan, T. V. Moorthy, P. Hariharan et al. // *Mater. Manuf. Process.* – 2017. – № 32. – P. 373–376.

[20] Comparison of TiAlN, AlCrN, and AlCrN/TiAlN coatings for cutting-tool

application / T. Sampath Kumar, S. Balasivanandha Prabu, G. Manivasagam et al. // *Int. J. Miner. Metall. Mater.* – 2014. – № 21. – P. 796–805.

[21] *Hard Coatings on Cutting Tools and Surface Finish* / H. Caliskan, P. Panjan, C. Kurbanoglu // *Comprehensive Materials Finishing*. – Kidlington, Oxford, [United Kingdom: Elsevier, 2017. – 230-242.

[22] Theoretical and experimental investigation of multilayer (TiAlSiY) n/crn coating before and after gold ions implantation / O. V. Maksakova, A. D. Pogrebnjak, V. V. Buranich, et al. // *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. – 2017. – №25. – P. 57-70.

[23] The Effect of Substrate Treatment on the Properties of TiAlSiYN/CrN Nanocomposite Coatings / A. Pogrebnjak, V. Buranich, V. Ivashchenko et al. // *Surfaces and Interfaces*. – 2022. – №30. – P. 101902.

[24] Effects of ceramic-based CrN, TiN, and AlCrN interlayers on wear and friction behaviors of AlTiSiN+ TiSiN PVD coatings / D. Özkan, M. A. Yılmaz, M. Szala et al. // *Ceramics International*. – 2021. – №47. – P. 20077-20089.

[25] Rajendran P. A study on wear behavior of TiN/AlCrN multilayer coatings at high temperature testing conditions / P. Rajendran, A. Devaraju, I. Saravanan // *Surface Topography: Metrology and Properties*. – 2021. – № 9. – P. 045013.

[26] Comparison of TiAlN, AlCrN, and AlCrN/TiAlN coatings for cutting-tool applications / K. T. Sampath, P. S. Balasivanandha, G. Manivasagam et al. // *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. – 2014. – № 21. – P. 796-805.

[27] Single layer and multilayer vacuum-arc coatings based on the nitride TiAlSiYN: composition, structure, properties / V. M. Beresnev, O. V. Sobol, A. D. Pogrebnjak et al. // *Problems of Atomic Science and Technology*. – 2017. – № 110. – P. 88-96.

[28] Nanoscale architecture of (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) nanocomposite coatings: Microstructure, composition, mechanical properties and first-principles calculations / O. V. Maksakova, R.F. Webster, R.D. Tilley et al. // *J. Alloys Compd.* – 2020. – № 831. – P. 154808.

[29] Mote V. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in

nanometer-sized ZnO particles / V. Mote, Y. Purushotham, B. Dole // *J. Theor. Appl. Phys.* – 2012. – № 6. – P. 6.

[30] The generalized $\sin 2 \psi$ method: An advanced solution for X-ray stress analysis in textured materials / A. Haase, M. Klatt, A. Schafmeister et al. // *PowderDiff.* – 2014. – № 29. – P. 133–136.

[31] CasaXPS: Processing Software for XPS, AES, SIMS and More, (2009). www.casaxps.com.

[32] Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn / M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – № 257. – P. 887–898.

[33] Auger and photoelectron line energy relationships in Al-O and Si-O compounds / C.D. Wagner, D.E. Passoja, H.F. Hillery et al. // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1982. – № 21. – P. 933–944.

[34] Special quasirandom structures / A. Zunger, S.-H. Wei, L.G. Ferreira et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 1990. – № 65. – P. 353–356.

[35] Software tools for high-throughput CALPHAD from first-principles data / A. van de Walle, R. Sun, Q.J. Hong et al. // *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* – 2017. – № 58. – P. 70–81.

[36] QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2009. – № 21.

[37] Perdew J. P. Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – № 77. – P. 3865–3868.

[38] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. / D. Vanderbilt // *Phys. Rev. B.* – 1990. – № 41. – P. 7892–7895.

[39] Billeter S.R. Efficient linear scaling geometry optimization and transition-state search for direct wavefunction optimization schemes in density functional theory using a plane-wave basis / S.R. Billeter, A. Curioni, W. Andreoni // *Comput. Mater. Sci.* – 2003. – № 27. – P. 437–445.

[40] Comparison of thermodynamic properties of cubic $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ and $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x$

N from first-principles calculations / B. Alling, T. Marten, I.A. Abrikosov et al. // *J. Appl. Phys.* – 2007. – № 102.

[41] Alloying-related trends from first principles: An application to the Ti-Al-X-N system / D. Holec, L. Zhou, R. Rachbauer et al. // *J. Appl. Phys.* – 2013. – № 113. – P. 113510.

[42] Zhou L. First-principles study of elastic properties of cubic Cr_{1-x}Al_xN alloys / L. Zhou, D. Holec, P.H. Mayrhofer // *J. Appl. Phys.* – 2013. – № 113. – P. 043511.

[43] Structure, hardness and thermal stability of TiAlN and nanolayered TiAlN/CrN multilayer films / H.C. Barshilia, M.S. Prakash, A. Jain et al. // *Vacuum.* – 2005. – № 77. – P. 169–179.

[44] Rajendran P. A study on wear behavior of TiN/AlCrN multilayer coatings at high temperature testing conditions / P. Rajendran, A. Devaraju, I. Saravanan // *Surface Topography: Metrology and Properties.* – 2021. – № 9. – P. 045013.

[45] Kurtz R.L. Comparison of Ti 2p Core-Level Peaks from TiO₂, Ti₂O₃, and Ti Metal, by XPS / L. Kurtz, V.E. Henrich // *Surf. Sci. Spectra.* – 1998. – № 5. – P. 179–181.

[46] Barshilia, Improved thermal stability, mechanical and tribological properties of reactively sputtered Si-doped TiAlC nanostructured hard coatings / H.A. Chaliyawala, G. Srinivas, P. Bera et al. // *Surf. Coatings Technol.* – 2016. – № 288. – P. 95–104.

[47] Effect of 10% Si addition on cathodic arc evaporated TiAlSiN coatings / L.H. Zhu, C. Song, W.Y. Ni et al. // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.).* – 2016. – № 26. – P. 1638–1646.

[48] Ion irradiation tolerance of Ti—Si—N nanocomposite coating / Q. Wan, B. Yang, H.D. Liu et al. // *Surf. Coatings Technol.* – 2016. – № 305. – P. 165–169.

[49] Correlation between microstructure evolution and high temperature properties of TiAlSiN hard coatings with different Si and Al content / T. Chen, Z. Xie, F. Gong et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – № 314. – P. 735–745.

[50] Chemical bonding states and solar selective characteristics of unbalanced magnetron sputtered Ti_xM_{1-x}N_y films / M.M. Rahman, Z.T. Jiang, P. Munroe et al. // *RSC Adv.* – 2016. – № 6. – P. 36373–36383.

[51] Characterization of TiAlSiON coatings deposited by plasma enhanced magnetron sputtering: XRD, XPS, and DFT studies / A.S. Kamenetskih, A.I. Kukhareno, E.Z. Kurmaev et al. // *Surf. Coatings Technol.* – 2015. – № 278. – P. 87–91.

[52] Flexible hard TiAlSiN nanocomposite coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering with controllable peak power / H. Chen, B.C. Zheng, Y.G. Li et al. // *Thin Solid Films.* – 2019. – № 669. – P. 377–386.

[53] Influence of Si content on structure and mechanical properties of TiAlSiN coatings deposited by multi- plasma immersion ion implantation and deposition / Z.W. Xie, L.P. Wang, X.F. Wang et al. // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*. – 2011. – № 21. – P. s476–s482.

[54] Mechanical and structural properties of nanocomposite CrAlSiN-AlSiN coating with periodically modulated composition / L. Kolaklieva, R. Kakanakov, P. Stefanov et al. // *Coatings.* – 2020. – № 10. – P. 41.

[55] AlSiTiN and AlSiCrN multilayer coatings: Effects of structure and surface composition on tribological behavior under dry and lubricated conditions / M.G. Faga, G. Gautier, F. Cartasegna et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. – № 365. – P. 218–226.

[56] Kara L. The effect of TiN, TiAlN, CrAlN, and TiAlN/TiSiN coatings on the wear properties of AISI H13 steel at room temperature / L. Kara, H.G. ASL, Ö. Karaday // *Surf. Rev. Lett.* – 2019. – № 26. – P. 1950063.

[57] Study of crack resistance of TiAlN coatings by scratch testing / A.R. Shugurov, A.A. Akulinkin, A. V. Panin et al. // *Phys. Mesomech.* – 2017. – № 20. – P. 185–192.

[58] Shugurov A.R. Mechanical properties and tribological behavior of magnetron sputtered TiAlN/TiAl multilayer coatings / A.R. Shugurov, M.S. Kazachenok // *Surf. Coatings Technol.* – 2018. – № 353. – P. 254–262.

[59] Crystallite size-dependent metastable phase formation of TiAlN coatings / M. Hans, D. Music, Y.T. Chen et al. // *Sci. Rep.* – 2017. – № 7. – P. 1–7.

[60] Carlton C.E. What is behind the inverse Hall–Petch effect in nanocrystalline materials? / C.E. Carlton, P.J. Ferreira // *Acta Mater.* – 2007. – № 55. – P. 3749–3756.

[61] Effects of nitrogen-argon flowratio on the microstructural and mechanical

properties of TiAlSiN/CrN multilayer coatings prepared using high power impulse magnetron sputtering / H. Liu, J.-F. Tang, X. Wang et al. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2019. – № 37. – P. 051501.

[62] Peculiarity of self-assembled cubic nanolamellae in the TiN/AlN system: Epitaxial self-stabilization by element deficiency/excess / J. Zalesak, D. Holec, I. Matko et al. // *Acta Mater.* – 2017. – № 131. – P. 391–399.

[63] Tribological and mechanical properties of multilayered TiVN/TiSiN coatings synthesized by cathodic arc evaporation / Y.-Y. Chang, H. Chang, L.-J. Jhao et al. // *Surf. Coatings Technol.* – 2018. – № 350. – P. 1071–1079.

[64] Improved Adhesion of TiAlSiN Nanocomposite Coatings on Cemented Carbide Substrate by Pre-Implantation / L. Wang, L. Li, G. Li et al. // *Coatings.* – 2019. – № 9. – P. 209.

[65] Warcholinski B. Mechanical properties of multilayer TiAlN/CrN coatings deposited by cathodic arc evaporation / B. Warcholinski, A. Gilewicz // *Surf. Eng.* – 2011. – № 27. – P. 491–497.

[66] Xu X. Tribological properties of nanostructured TiAlN/W₂N multilayer coating produced by PVD / X. Xu, F. Su, Z. Li // *Wear.* – 2019. – № 430–431. – P. 67–75.

[67] Micromechanisms of damage nucleation during contact deformation of columnar multilayer nitride coatings / N. Verma, S. Cadambi, V. Jayaram et al. // *Acta Mater.* – 2012. – № 60. – P. 3063–3073.

[68] Effects of Cr interlayer on mechanical and tribological properties of Cr-Al-Si-N nanocomposite coating / Y.S. Hong, S.H. Kwon, T. Wang et al. // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2011. – № 21. – P. s62–s67.