

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

КАФЕДРА НАНОЕЛЕКТРОНІКИ ТА МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ

МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

зі спеціальності 163 – «Біомедична інженерія»

на тему:

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МІКРОСТРУКТУРИ ТА
ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОСТРУКТУРНИХ БАГАТОШАРОВИХ
ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ WN**

Каїймах Ахмад Іссам Мустафа

Завідувач кафедрою

Керівник

_____ проф. О. Д. Погребняк

_____ О.Д. Погребняк

«___» _____ 2021 р.

«___» _____ 2021 р.

Суми 2021

РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження є процеси формування структури, складу та властивостей наноструктурних багатошарових покриттів на основі WN.

Мета роботи – встановлення взаємозв'язку структурно-фазового стану і механічних та трибологічних властивостей наноструктурних багатошарових покриттів на основі WN

У даній роботі з'ясовано вплив введення шарів MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb) у багатошарову структуру на основі WN. Показані відмінності в мікроструктурі, фазовому складі, шорсткості поверхні, механічних властивостях, адгезійній міцності та зносостійкості наноструктурних багатошарових покриттів WN/ZrN, WN/CrN, WN/MoN і WN/NbN, осаджених вакуумно-дуговим методом за однакових технологічних параметрів. У експериментальних зразках виявлено формування мікроструктури двох типів: (i) ГЦК- WN на ГЦК-CrN і ZrN (покриття WN/CrN та WN/ZrN) і (ii) ГЦК- WN на комбінації ГЦП та ГЦК фаз MoN і NbN (покриття WN/MoN і WN/NbN). Серед досліджених покриттів WN/NbN мало кращу зносостійкість з найнижчою інтенсивністю зношування ($1,7 \cdot 10^{-6}$ мм³/Нм), високою твердістю (~36 ГПа) та пружною деформацією до руйнування ($\approx 0,93$), що вказує на його високу триботехнічну придатність. Такі результати пов'язані з низькою шорсткістю поверхні зразка, високою пружною деформацією до руйнування, пластичною поведінкою шарів NbN та їх нанокompозитною структурою, а також з утворенням трибоплівки Nb₂O₅ та WO₃. Представлені результати доводять ефективність використання WN/NbN як твердого зносостійкого захисного покриття в складних умовах роботи під час тертя.

Робота викладена на 47 сторінках, у тому числі містить 12 рисунків, 5 таблиць, список цитованої літератури з 47 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: мікроструктура, елементний склад, фазовий стан, кристалічна структура, нітриди, твердість, адгезія, зносостійкість.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	4
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1 НІТРИДНІ ПОКРИТТЯ З ВИСОКИМИ МЕХАНІКО- ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ: СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ТА МЕТОДИ УТВОРЕННЯ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД).....	6
1.1 Загальні уявлення про нітридні покриття на основі перехідних металів W, Zr, Cr, Mo, Nb.....	6
1.2 Методи утворення нітридних покриттів.....	10
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ ПОКРИТТІВ ТА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	15
2.1 Технологія отримання покриттів WN/MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb) та їх вихідна характеристика.....	15
2.2 Методи дослідження та обладнання.....	16
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ WN/MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb) ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	21
3.1 Мікроструктура та елементний склад.....	21
3.2 Структурно-фазовий стан та кристалічна наноструктура.....	23
3.3 Механічні та трибологічні властивості.....	31
ВИСНОВКИ.....	41
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	42

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

РЕМ – растрова електронна мікроскопія

ВР-РЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія високої роздільної здатності

СПЕМ – сканувальна просвічуюча електронна мікроскопія

ГЦК – гранецентрована кубічна гратка

ГЩП – гексагональна щільно-пакована гратка

λ – товщина бішару, період модуляції

H – нанотвердість

E – модуль пружності, модуль Юнга

H/E – пружна деформація до руйнування

ВСТУП

Покриття на основі нітридів перехідних металів стали невід'ємною частиною технологій структурної інженерії матеріалів. Через підвищені вимоги до свердлильних і ріжучих інструментів, що працюють в умовах екстремальних температур і за високих швидкостей обробки, захисні покриття широко використовуються для продовження терміну служби інструменту та усунення потреби в мастильних матеріалах. Таким чином, вони забезпечують екологічність навколишнього середовища та підвищують якість виготовлених інструментів, в кінцевому підсумку, зменшуючи витрати на їх технічне обслуговування. Протягом багатьох десятиліть моношарові нітриди, такі як TiN, ZrN і CrN, використовувалися для трибологічних застосувань. Однак численні дослідження продемонстрували, що почергове осадження мононітридних шарів створює багатошарові покриття TiN/ZrN, TiN/CrN, CrN/ZrN, MoN/CrN, TiN/MoN з кращими фізико-механічними властивостями [1–8]. Це викликало інтерес та популяризувало дослідження покриттів багатошарової архітектури. З одного боку, багатошарова концепція ефективно перешкоджає поширенню тріщин через численні межі розподілу між шарами та зернами, а з іншого боку, поєднує властивості, характерні для кожного окремого шару, в нову структуру з унікальними та розширеними характеристиками.

Серед існуючих багатошарових бінарних нітридних покриттів, покриття на основі WN залишаються мало дослідженими. Наразі відомо, що мононітридне покриття WN демонструє високу твердість, хімічну стабільність та трибологічні характеристики. Зважаючи на цей факт, було досліджено лише декілька багатошарових систем нітриду вольфраму в поєднанні з різними нітридами перехідних металів (CrN/WN, TiN/WN, ZrN/WN), отриманих магнетронним та іонно-променевим методами. Вакуумно-дугове осадження практично не використовувалося для синтезу багатошарових покриттів на основі WN, що визначило мету даного дослідження.

РОЗДІЛ 1 НІТРИДНІ ПОКРИТТЯ З ВИСОКИМИ МЕХАНІКО- ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ: СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ТА МЕТОДИ УТВОРЕННЯ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1 Загальні уявлення про нітридні покриття на основі перехідних металів W, Zr, Cr, Mo, Nb

Нітриди перехідних металів належать до сімейства матеріалів, які відрізняються поєднанням багатофункціональних властивостей, серед яких висока твердість, корозійна стійкість, широкий спектр електропровідності від властивостей металу до напівпровідника, хімічна інертність, теплопровідність, а також термічна стабільністю за рахунок високої температура плавлення. Така комбінація характеристик привертає значну увагу до їх експериментального дослідження та практичного застосування. Більшість нітридних покриттів, як і металеві сплави має широкий діапазон гомогенності, оскільки основою кристалічної структури нітридів є металева ґратка, яка доповнюється атомами азоту. Нітриди часто утворюють тверді розчини зі структурно спорідненими сполуками, такими як інші нітриди або карбіди перехідних металів, і легко змочуються рідкими металами групи заліза.

Покриття на основі нітридів перехідних металів мають значну хімічну стабільність: вони з важкістю піддаються впливу розбавлених кислот, за винятком окислювальних кислот і плавикової кислоти або розчинів лугів. Термічна стійкість нітридних покриттів визначається вільними енергіями утворення з'єднань. Температурна стабільність зменшується зі збільшенням кількості груп. Нітриди TiN, ZrN і HfN можна розплавити без розкладання при тиску навколишнього середовища, але більшість решти нітридних з'єднань розкладаються шляхом вивільнення азоту до досягнення температур плавлення.

Щодо механічних характеристик, то відомо, що покриття із нітридів перехідних металів, таких як TiN, MoN, ZrN, CrN та інші, забезпечують

непоганий захист від зношування та демонструють твердість в середньому від 20 до 30 ГПа.

У таблиці 1.1 наведено короткий огляд основних фізичних властивостей бінарних нітридних покриттів на основі перехідних металів, які будуть далі розглянуті у роботі [9].

Таблиця 1.1 Загальні фізичні властивості нітридних покриттів на основі перехідних металів, що досліджуються в рамках роботи

	WN_{1-x}	ZrN_{1-x}	CrN_{1-x}	MoN_{1-x}	NbN_{1-x}
Область гомогенності при 1700 °С	0,43	0,72	0,31	0,62	0,7
Кристалічна структура	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК
Параметр ґратки, нм	0,4225	0,4585	0,4180	0,4162	0,4380
Щільність, г/см ³	19,2	7,32	6,14	9,8	8,24
Твердість, ГПа	> 40	24-30	20-26	25-34	15-25
Температура плавлення, К	3695	3000	1300	2030	2350
Теплопровідність, Вт/(м·К)	29,33	25	11,7	13,8	3,8
Коефіцієнт теплового розширення 10 ⁶ , К ⁻¹	4,3	7,8	2,3	9,3	10,2
Електричний опір, μΩ·см	27	24	64	52	60

У розглянутих нітридних покриттях на основі перехідних металів проявляється закономірність в утворенні кубічної структури типу NaCl, що схематично показана на рис. 1.1.

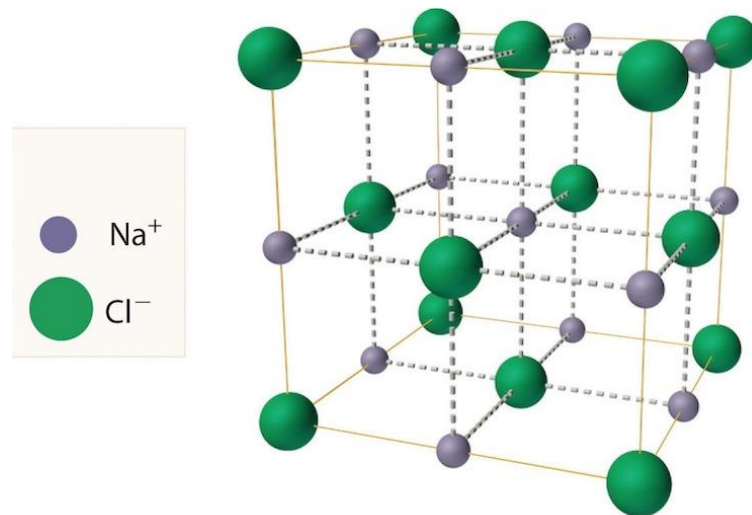


Рис. 1.1 Кристалічна гратка структурного типу NaCl

Дамо коротку характеристику кожному з вищезазначених мононітридних покриттів [10].

Покриття на основі CrN є найбільш широкоживаними у інженерії поверхні. Це пояснюється, перш за все, тим, що нітрид хрому водночас характеризується дуже хорошим комплексом трибологічних, механічних та хімічних властивостей. Порівняно з TiN і Ti(C,N) нітрид хрому характеризується меншою теплопровідністю (11,7 Вт/(м·К)), більшою стійкістю до окислення при підвищеній температурі ($T^{02}\text{CrN} = 720\text{ °C}$) і кращою пластичністю. Нітрид хрому також має дуже хорошу корозійну та хімічну стійкість. Сфера застосування CrN як зносостійкого покриття включає: ріжучий інструмент для обробки кольорових металів, штампів для обробки пластмас, алюмінієвих штампів для лиття під тиском та штампів для гарячої обробки, хірургічний інструмент. Результати численних наукових досліджень, у тому числі літературних оглядів, також доводять ефективність CrN покриття як зносостійкого матеріалу в сферах застосування, де потребується захист поверхні від температурного впливу [11].

Нітридне покриття NbN характеризується досить високою температурою плавлення та чудовими надпровідними властивостями (див. таблицю 1.1). Ступінь окислення нітриду залежить від типу кристалічної гратки: при формуванні фази ГЦК- δ -NbN покриття має більший відсоток

оксидів, ніж при формуванні фаз ГЦП- ϵ -NbN та ГЦП- β -NbN. Покриття демонструють підвищення механічних показників (твердості та модуля пружності) в залежності від частки фази δ -NbN у складі. Завдяки чудовим механічними властивостями і надпровідності при низьких температурах нітрид ніобію можна використовувати в якості захисних покриттів, зокрема тих, що працюють у сильних магнітних полях, а також при створенні болометрів, великих інтегральних схемах Джозефсона, надпровідних однофотонних детекторів, пристроїв на основі переходу НПН (надпровідник-провідник-напровідник) [12].

Покриття на основі ZrN можна вважати найбільш популяризованими у науковому світі, оскільки йому властива хороша твердість та термостійкість, високий спротив до термічних ударів, пластичність, відмінна стійкість до ерозії. Повідомлялося, що покриття ZrN демонструє кращі антикорозійну здатність та спротив до стирання порівняно з покриттям TiN, нанесеним на нержавіючу сталь 316L. ZrN не взаємодіє з розплавленими металами, наприклад Ce, Be тощо, і розбавленими сольовою, сірчаною, азотною та іншими кислотами. Біосумісність покриття ZrN та стійкість до біологічного середовища визначили його успішне використання в якості біомедичного матеріалу. Сфери застосування в медичних цілях: хірургічний інструмент, біоімпланти, зуботехнічний інструмент, декоративний. Крім медицини ZrN покриття використовуються на всіх видах інструментів, матеріал яких допускає нагрівання ріжучої кромки до температури 400-500 °C без втрати експлуатаційних характеристик, для металорізальних інструментів, пробійників, штампів, інше [13].

Покриття на основі MoN демонструє хороші фізико-хімічні властивості, такі як низький коефіцієнт тертя, стійкість до корозії, зношування. У порівнянні з іншими покриттями на основі нітридів перехідних металів, нітрид молібдену вважається найтвердішим надпровідним нітридом металу, враховуючи його високу твердість 28-34 ГПа. Структурно-фазовий склад характеризується формуванням різних фаз з широким діапазоном стехіометрії:

кубічна $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$, тетрагональна $\beta\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$, гексагональна $\delta\text{-MoN}$ та метастабільна MoN_x структури типу NaCl-B1. Крім того, нітрид молібдену має здатність утворювати оксиди, які діють як мастило для ефективного зменшення трибологічного зносу. Повідомляється, що низький коефіцієнт тертя приблизно 0,3 для покриттів на основі MoN, пов'язаний з утворенням фази Магнелі MoO_3 під час процесу тертя, яка характеризується сприятливими властивостями ковзання. Серед решти нітридів перехідних металів, нітрид молібдену вдало використовується як моно- та полікристалічне функціональне покриття, наприклад, у детекторах електромагнітного випромінювання, аноді літій-іонної батареї та у виробництві водню [14].

Покриття на основі WN достатньо довго залишалося поза увагою, незважаючи на деякі значні переваги, такі як дуже висока твердість (більше 40 ГПа), електропровідність, хороша хімічна стабільність і адгезія до сталевих основ [15]. Дослідження нітриду вольфраму при кімнатній та високій температурі показали, що під час випробувань відбувається утворення трибощару оксиду вольфраму, що покращує його триботехнічні характеристики. Сферами застосування WN є ріжучі інструменти, що використовуються в сухій та швидкісній обробці, деталі автомобільних двигунів і конструктивних компонентів, мікроелектроніка (в якості омичних контактів).

1.2 Методи утворення нітридних покриттів

Отримання багатофункціональних нітридних покриттів можливе завдяки використанню різних методів осадження. Порівняльні характеристики методів, які на часі використовуються для осадження наноструктурних нітридних покриттів, наведено у таблиці 2.1 [16].

Крім зазначених у таблиці методів для осадження покриттів трибологічного застосування також можуть бути використані інші технології, зокрема електролітичне осадження, газотермічне напилення, дифузійне насичення тощо.

Таблиця 1.2 Порівняльна характеристика сучасних методів осадження, що використовуються для виготовлення нітридних покриттів

Метод	Переваги	Недоліки
Термічне випаровування. Випаровування електронним пучком	Висока швидкість осадження	Можливе осадження лише з металевих мішеней. Наявність впливу шкідливого рентгенівського випромінювання
Вакуумно-дугове осадження	Висока швидкість осадження	Наявність крапельної фази в покриттях*. *наразі існують спеціальні фільтруючі системи, які дозволяють мінімізувати крапельну фазу
Магнетронне осадження	Можливість режимів осадження: при постійному струмі, імпульсному чи комбінованому.	Низька швидкість осадження
Хімічне осадження	Висока швидкість осадження	Не всі елементи можливо ввести у вигляді газової фази, висока температура підкладки, висока трудомісткість процесу у випадку осадження багатокomпонентних покриттів

Однак, з достатньою впевненістю можна стверджувати, що іонно-плазмові методи осадження є основною технічною складовою для нових досягнень в області інженерії поверхні. З допомогою цих методів можливе створення на поверхні підкладок багатофункціональних покриттів та плівок з комбінацією необхідних властивостей та низькою шорсткістю поверхні, що є вагомими умовами для успішної експлуатації готових виробів. Дана група методів характеризується мінімальними змінами розміру та нагріву підкладки, високою якістю результуючого покриття, можливістю отримувати багатоелементні захисті матеріали різного хімічного складу.

Найбільш придатним для вирішення поставлених завдань даного дослідження є метод вакуумно-дугового осадження. При використанні вакуумно-дугової технології, заснованої на генерації потоків високоіонізованої металевої плазми дуговим розрядом, покриття на поверхні підкладок формуються в результаті конденсації потоку плазми матеріалу катода, що еродує. В якості матеріалу катода може застосовуватися будь-який електропровідний матеріал: метал, сплав або композит на основі металу. За напуску реакційного газу у вакуумну камеру на підкладці синтезується шар на основі сполук елементів матеріалу катода і робочого газу. Високий ступінь іонізації вакуумно-дугової плазми (20–100 %) та можливість регулювання технологічних параметрів процесу осадження у широкому діапазоні (тиск робочого газу, струм, напруга зміщення, температура підкладки, відстань від підкладки до катодів тощо) дозволяють цілеспрямовано впливати на структурні, фізико-механічні, термічні, трибологічні та інші характеристики одержуваних покриттів [17, 18].

Особливістю вакуумно дугового методу є вакуумно-дугові розряди, що активно використовуються у технологіях модифікування поверхні матеріалів та виробів в інструментальній індустрії. Розрізняють вакуумно-дугові розряди з розжареного та холодного катодів. У розряді з розжареним катодом основним джерелом електронів з катода є термоелектронна емісія. З цією метою катод технологічно розігрівається допоміжним пристроєм, а

електрони, що випускаються розігрітим, сприяють виникненню та горінню розряду. Вся напруга між електродами у великому інтервалі тисків припадає на область поблизу катода, а решта простору, рівномірно заповнюється плазмою, що світиться, та практично повністю володіє потенціалом анода. При цьому катодне падіння виявляється близьким до потенціалу іонізації газу. Хоча такий розряд є несамостійним, проте його доцільно називати дуговим, оскільки він характеризується малим катодним падінням і великим розрядним струмом.

Вакуумно-дуговий розряд з холодним катодом характеризується наявністю в катодній області дуги катодної плями, яка є сукупністю негативного свічення дугового розряду, області катодного падіння і активної ділянки поверхні катода. Поблизу поверхні металу в області порядку довжини вільного пробігу іона ($\sim 10^{-5}$ - 10^{-6} см) формується шар об'ємного заряду, в якому мають місце падіння потенціалу (катодне падіння) ~ 10 В та сильні електричні поля $\sim 10^6$ - 10^7 В/см. Цей шар є основним джерелом енергії, що забезпечує існування катодної плями, та його головна особливість у тому, що значення катодного падіння потенціалу по порядку величини близьке до потенціалу іонізації металу, а їхнє відношення для всіх металів знаходиться в межах 0,8–3.

Такий вид дугового розряду (інша назва вакуумно-дуговий розряд з інтегрально холодним катодом) має наступні особливості [19]:

- 1) низька напруга горіння розряду, що може бути порівнянна з першим потенціалом іонізації атомів матеріалу;
- 2) надзвичайно велика щільність струму біля поверхні катода ($\sim 10^8$ А/см²);
- 3) висока концентрацію частинок у катодній області розряду ($\sim 10^{21}$ см⁻³);
- 4) наявність порогового струму, нижче якого дуга гасне;
- 5) мимовільний обрив струму.

Вакуумно-дугові розряди з розжареним катодом можуть застосовуватися для генерації газової плазми для модифікації поверхні матеріалів (травлення, азотування, оксидування тощо). Дугові розряди з інтегрально холодним катодом використовуються для генерації металевої плазми з метою осадження покриттів. Саме вони будуть використані для осадження експериментальних покриттів розглянутих в даній роботі.

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ ПОКРИТТІВ ТА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Технологія отримання покриттів WN/MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb) та їх вихідна характеристика

Багатошарові покриття WN/MeN (Me = Cr, Zr, Mo, Nb) синтезувалися методом катодно-дугового осадження (CA-PVD) на модернізованій вакуумно-дуговій установці «БУЛАТ-6». В якості підкладки використано нержавіючу сталь X6CrNiTi18-11. Основними перевагами у виборі даного типу сталі стали: стійкість до корозії та впливу хімічно активних сполук, велика механічна міцність, жароміцність, легка оброблюваність. Перед нанесенням покриття підкладки шліфували механічним шляхом на шліфувальній машині Struers Tegramin 25, а потім полірували на полірувальній тканині пастою ГОІ. Після цього вони очищалися ультразвуком 95 % розчині ацетону протягом 7-10 хв. Кінцевим етапом очищення залишкових поверхневих забруднень на підкладках стало їх бомбардування іонами Ag^+ з енергією в 1 кеВ у вакуумній камері безпосередньо перед початком осадження покриттів. У ряді робіт зазначається, що проведення іонної обробки підкладок перед осадженням сприяє утворенню стискаючих напружень, зменшенню розміру зерна і пригніченню формування стовпчастої структури, що забезпечує одночасно високу твердість та пластичність наноструктурних покриттів.

Для приготування експериментальних покриттів використовували п'ять металевих мішеней: W, Cr, Zr, Mo та Nb чистотою 99,5 %. Параметри, за яких отримувалися зразки, узагальнені в таблиці 2.1. Для кращої адгезії на межі розділу підкладка та покриття наносили тонкий проміжний шар, що в залежності від складу покриття WN/CrN, WN/ZrN, WN/MoN чи WN/NbN складався із металу Cr, Zr, Mo або Nb. Час нанесення металевого проміжного шару становив 1 хв. Багатошарові зразки осаджувалися в атмосфері робочого газу азоту N_2 . Почергове осадження нанорозмірних шарів WN з CrN або ZrN, або MoN, або NbN реалізовано завдяки обертанню тримача підкладок у

безперервному режимі. Швидкість обертання тримача становила 7 об/хв. Загальний час нанесення кожного із покриттів складав 60 хв.

Таблиця 2.1. Основні параметри осадження та розмірності багатошарових покриттів на основі WN

Покриття	WN/ZrN	WN/CrN	WN/MoN	WN/NbN
Струм дуги I_d , А	100			
Потенціал підкладки, $U_{зм}$, В	-150			
Тиск робочої атмосфери, P_N , Па	0,73			
Температура підкладки T , °С	400			
Відстань від підкладки до покриття, мм	60			
Матеріал підкладки	сталь X6CrNiTi18-11			
Час осадження, хв	60			
Товщина покриття μ , мкм	5,6	4,6	5,2	5,8
Товщина бішару L , нм	20	14,5	15,3	21,1

2.2 Методи дослідження та обладнання

У роботі використано комплекс методів сучасного фізичного матеріалознавства: растрова електронна мікроскопія (РЕМ), рентгенівський мікроаналіз з використанням спектрометра з дисперсією за енергією (ЕДС), Оже-спектроскопія, рентгеноструктурний аналіз (РСА), просвічуюча електронна мікроскопія високої роздільної здатності (ВР-РЕМ), наноіндентування, скретч-тестування на адгезійну міцність та тестування ковзанням на зносостійкість за схемою «диск-куля»».

Фазовий склад покриттів визначався методом рентгенівського фазового аналізу на дифрактометрі Panalytical Empyrean. Джерело випромінювання $\text{Cu K}\alpha$ з довжиною хвилі $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Фокусування за схемою Бреґга-Брентано. Напруга на аноді рентгенівської трубки 40 кВ, сила струму 40 мА.

Рентгенограми отримані в межах кута дифракції 2θ в діапазоні від 20° до 90° з кроком $0,013^\circ$.

Для вимірювання залишкових напружень використано метод ω - 2θ . Джерело випромінювання $\text{Co K}\alpha$ з довжиною хвилі $\lambda = 1,78901 \text{ \AA}$. Напряга живлення і струм відповідно становили 40 кВ та $I = 30 \text{ мА}$. Для визначення залишкових напружень методом « $\sin^2\psi$ » було обрано дифракційні піки, що відповідали відбиттю площин (311) NbN, MoN, CrN та ZrN з відповідним кутом дифракції $2\theta = 80^\circ, 80^\circ, 88^\circ$ та 88° . Кутіві діапазони становили $2\theta = (65^\circ - 95^\circ)$ для (311) NbN і (311) MoN та $2\theta = (77^\circ - 98^\circ)$ для (311) CrN і (311) ZrN з кроком $0,3^\circ$. Модулі пружності, необхідні для розрахунку залишкових напружень, були отримані за результатами наноіндентування. Коефіцієнти Пуассона взяті із літературних джерел [20–23].

Морфологію поверхні та поперечного перерізу багат шарових покриттів WN/MeN (Me = Cr, Zr, Mo, Nb) досліджено методом растрової електронної мікроскопії за допомогою растрового електронного мікроскопа з катодом з польовою емісією JSM 7600F. Для отримання зображень хорошої якості використовувався режим зворотного розсіювання електронів (ЗРЕ), при якому електрони високої енергії розсіюються у зворотному напрямку із об'єму зразка внаслідок пружних розсіювальних взаємодій з атомами зразка. Оскільки шари покриття мають різний склад, зображення, яке формуватиметься важчими елементами, буде вищої контрастності, а зображення легких елементів – нижчої контрастності. У результаті отримані знімки чітко підтверджуватимуть шарувату архітектуру експериментальних покриттів. Поперечні перерізи готували шляхом механічного шліфування та полірування зразків на шліфувальній машині Struers Tegamin 25 та полірувальній тканині Step-Plus. Загальну товщину багат шарових покриттів вимірювали за допомогою аналітичного калотестування на Anton Paar Compact CAT2c калотестері при кімнатній температурі та вологості повітря близько 60 %.

Спектрометр Inca Wave Oxford Instruments, який входить до скануючого електронного мікроскопа JSM 7600F, було використано для визначення хімічного складу покриттів. Перед елементним аналізом спектрометр відкалібровано за стандартами Cr, Zr, Mo, Nb, W та BN (Micro Analysis Consultants). Для кількісної оцінки отриманих даних були обрані лінії $K\alpha$ (N і Cr), $L\alpha$ (Zr, Nb і Mo) і $M\alpha$ (W).

Оже-аналіз проведено за допомогою польового емісійного Оже-мікрозонду JEOL JAMP 9510-F за енергії 10 кеВ і струмі зонда 10 нА. Кут нахилу становив 30° . Оже-спектри оцінювали у вихідній формі. Для мінімізації ефекту атомного змішування проведено профілювання по глибині шляхом розпилення іонів Ar^+ енергією 500 еВ.

Топографію та шорсткість поверхні покриттів визначено за допомогою скануючого лазерного конфокального мікроскопа Zeiss LSM 700 (LSCM) відповідно до стандарту ISO 25178. Джерелом випромінювання використано діодний лазер з довжиною хвилі $\lambda = 405$ нм. Площа аналізу становила 166×169 мкм², числова апертура об'єктиву складала 0,95. Максимальне збільшення зображення – 100-крат. 3D-карти топографії поверхні комбінувалися за допомогою програмного забезпечення Zeiss ConfoMap.

Мікрошліф WN/NbN зразка для аналізу кристалічної структури методом просвічуючої електронної мікроскопії був підготовлений фокусованим іонним пучком (Ga^+) за допомогою двопробеневого скануючого електронного мікроскопа Tescan Lyra 3. Товщина виготовленого мікрошліфа становила менше 50 нм. Початкова енергія прискорення складала 30 кеВ. Для мінімізації пошкодження поверхні енергію пучка поступово зменшували до 20 кеВ. Мікрошліф WN/MoN зразка був підготовлений за допомогою скануючого електронного мікроскопа з високою роздільною здатністю Nanoanalytik Zeiss Auriga 6, оснащеного фокусованим іонним пучком. Спочатку на поверхню зразка наносили захисний шар на основі вуглецю і платини товщиною ~ 2 мкм. Потім на поверхні зразка вирізали траншеї шириною 1-2 мкм по формі прямокутника. У такий спосіб досягалося зменшення впливу внутрішніх

напружень покриття, що запобігало розриву мікрошліфу. Після цього мікрошліф потоншувався до 1 мкм пучками 16 нА і 4 нА при енергії 30 кеВ. Потім було здійснено підйом і монтаж зразку на мідну сітку TEM. На останньому етапі відбулося стоншування при поступовому зменшенні пучка від 600 пА до 50 пА при енергії 30 кВ. Остаточне полірування проводилося пучком 240 пА при енергії 5 кВ.

Кристалічна структура багат шарових WN/NbN та WN/MoN покриттів вивчалася за допомогою аналітичного просвічуючого електронного мікроскопа JEOL JEM-ARM200CF з подвійною корекцією польової емісії з атомною роздільною здатністю, що працює при 200 кВ у режимах високої роздільної здатності, світлого поля (BF) та кільцевого темного поля з широким кутом (HAADF). Півкут конвергенції зонда для всіх вимірювань становив 22 мрад, а напівкут внутрішнього детектора HAADF складав 90 мрад. Енергодисперсійну рентгенівську спектроскопію (ПЕМ-ЕДС) проводили за допомогою кремнієвого дрейфового детектора SDD, яким оснащений JEOL JED-2300. Струм зонда становив 200 пА, час затримки – 0,2 мс/піксель. Результати ПЕМ-ЕДС опрацьовувалися за допомогою програмного забезпечення Gatan DigitalMicrograph® та CrystBox [24].

Нанотвердість і модуль пружності оцінювали за допомогою наноіндентора Anton Paar NHT2, оснащеного алмазним наконечником типу Берковича при навантаженні 10 мН. Час витримки становив 5 с, а швидкість завантаження та розвантаження становила 40 мН/хв. Криві «навантаження-зміщення» були опрацьовані по методу Олівера та Фарра [25]. Щоб уникнути вплив сталеві підкладки, сила навантаження підбиралася таким чином, щоб глибина вдавнення не перевищувала 10% загальної товщини покриття. Наноіндентування проводили при кімнатній температурі. Кінцевими результатами твердості та модуля пружності стали середні значення на 16 вимірюваннях (по шаблону 4×4).

Скретч-тестування зразків було проведено для визначення адгезійної міцності за допомогою тестера Bruker UMT Tribolab. Подряпини на поверхні

зразків були зроблені за допомогою сферичного алмазного індентора типу Rockwell-C. Навантаження, прикладене перпендикулярно до поверхні, зростало лінійно від 0 до 60 Н зі кроком 10 Н/мм. Швидкість ковзання та відстань відповідно становили 0,1 мм/с і 6 мм. Детальний огляд, щодо фіксації перших тріщин і відшарування з визначенням критичних навантажень, було проведено методом польової емісійної скануючої електронної мікроскопії у режимі візуалізації вторинних електронів. Адгезійна міцність WN/NbN покриття додатково оцінювалася скретч-тестуванням на приборі Daimler-Benz (твердомір Škoda). Нанесення відбитків на поверхню покриттів здійснювалося сферичним алмазним індентором типу Rockwell-C при навантаженні 1500 Н. Час витримки становив 10 с. Аналіз поверхні після тесту проведено за допомогою польового емісійного скануючого електронного мікроскопа відповідно до стандарту VDI 3198.

Коефіцієнт тертя і швидкість зношування експериментальних зразків оцінено за допомогою тесту на зносостійкість по схемі «диск-куля» за допомогою трибometру Bruker UMT Tribolab. Контртілом була куля Al_2O_3 діаметром 5 мм. Час ковзання кулі по покриттю становив 1080 с, навантаження – 10 Н і швидкість ковзання – 300 об/хв. Загальна відстань ковзання становила 85 м, а радіус доріжки зносу – 2,5 мм. Усі випробування проводили при кімнатній температурі та вологості 60 %. Швидкість зношування була розрахована відповідно до стандарту ASTM G99-17 за відношенням:

$$W = V / (F_p \cdot L) \quad (2.1)$$

де V – втрата об'єму, F_p – нормальне навантаження, L – відстань ковзання.

Результати зношування оцінені за допомогою лазерного скануючого конфокального мікроскопу Zeiss LSM 700 LSCM.

РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ WN/MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb) ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Мікроструктура та елементний склад

Зображення морфології поперечного перерізу покриттів WN/ZrN, WN/CrN, WN/MoN і WN/NbN представлені на рис. 3.1. Усі багат шарові зразки демонструють чітко виражену багат шарову структуру високої щільності. Різного роду дефекти, типу пор, тріщин, надривів чи відшарувань, не виявлено. Світлі шари відповідають WN, а темні – MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb). Шари достатньо рівноцінні по товщині, що засвідчує рівномірну швидкість розпилення матеріалу катодів під час осадження.

Вставки на рис. 3.1 показують збільшені РЕМ зображення шарів з вимірними періодами модуляції (товщиною бішару) λ . Отримані товщини бішару покриттів є наступними: $\lambda(\text{WN/CrN}) = 14,5$ нм, $\lambda(\text{WN/MoN}) = 15,3$ нм, $\lambda(\text{WN/ZrN}) = 20$ нм, $\lambda(\text{WN/NbN}) = 21,1$ нм. Загальна товщина покриттів становила від 4,7 мкм до 5,6 мкм. Зменшення товщини бішару зразків на основі Cr і Mo відбувається за рахунок різниці кінетичної енергії іонів, що утворюються під час випаровування катодної дуги.

Вакуумно-дуговий синтез характеризується утворенням іонів з високими енергіями від 20 до 200 еВ [26]. Загалом іони катодів металів Zr, Nb і W, які використані при осадженні покриттів, мають близькі значення енергії. Однак кінетична енергія іонів Cr і Mo істотно відрізняється від W: $E(\text{Cr}) = 71,6$ еВ, $E(\text{Mo}) = 149$ еВ, $E(\text{W}) = 117$ еВ [27]. Така різниця є причиною повторного розпилення та перемішування атомів металів під час осадження, що призводить до зменшення товщини бішару та відповідно загальної товщини покриття.

Шорсткість поверхні є важливим параметром для захисних покриттів, оскільки відіграє вирішальну роль у їх стійкості до зношування. Нерівність поверхні пов'язана з виступами та заглибинами, які формуються макрочастинками та краплями матеріалу катодів [28].

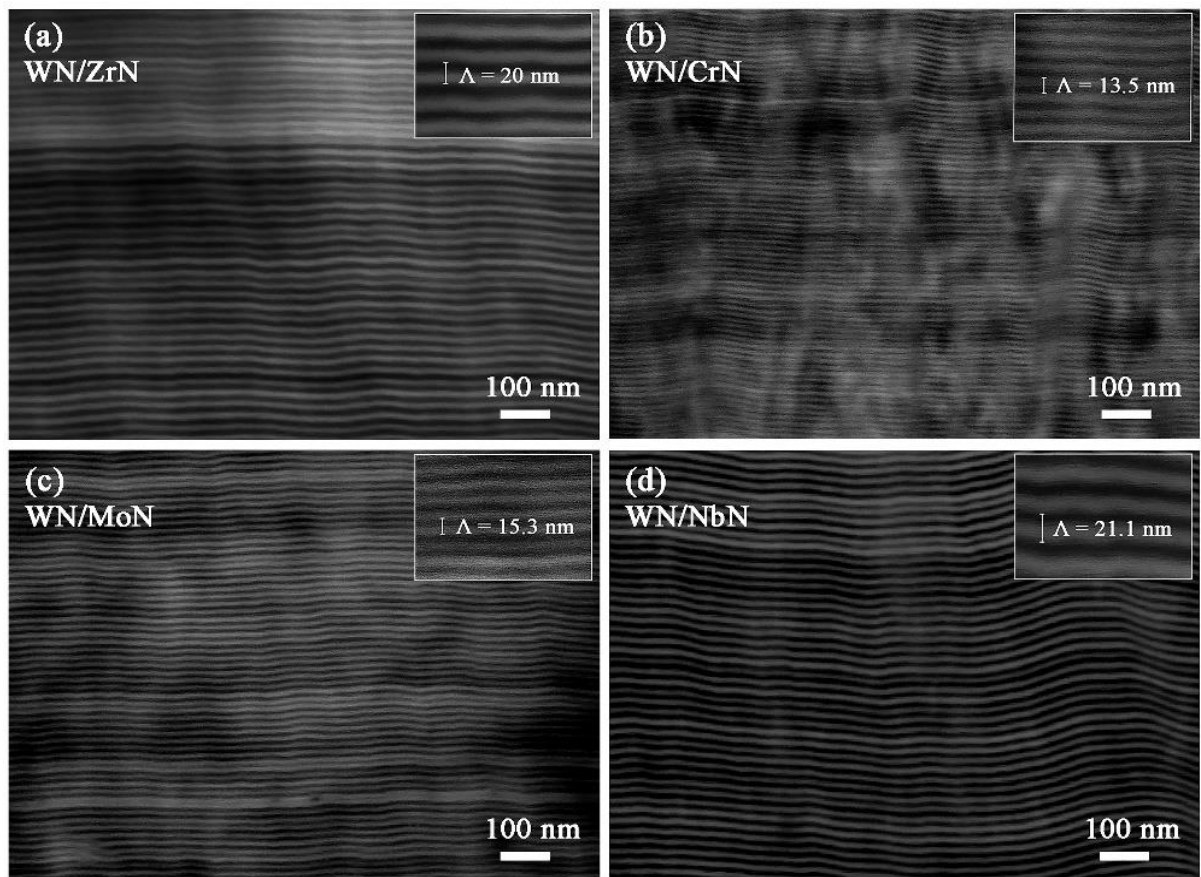


Рис. 3.1 РЕМ зображення поперечного перерізу багатошарових покриттів WN/MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb)

Макрочастинки мікророзміру часто зустрічаються в покриттях, нанесених з катода з низькою температурою плавлення [29–31]. Тому очікувано, що покриття на основі тугоплавких металів будуть мати меншу шорсткість. Досліджені нами багатошарові системи на основі WN підтвердили це припущення: покриття із шарами ZrN і NbN мали відповідно найбільшу та найменшу шорсткість поверхні. Було виміряно, що шорсткість поверхні зразків WN/ZrN, WN/CrN, WN/MoN і WN/NbN відповідно становила 67 нм, 46 нм, 43 нм і 32 нм. Поверхні усіх покриттів мали у складі макрочастинки різного розміру, що характерні для процесу катодного дугового осадження.

Хімічний склад нанесених багатошарів, визначений ЕДС-методом, представлено у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1. Елементний склад багат шарових покриттів WN/MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb)

Покриття	Концентрація елементів, ат. %					
	W	N	Cr	Mo	Nb	Zr
WN/CrN	37.3	51.4	11.3	-	-	-
WN/MoN	26.4	54.2	-	19.4	-	-
WN/NbN	27.2	52.4	-	-	20.4	-
WN/ZrN	26.4	52.4	-	-	-	21.2

Відомо, що ЕДС аналіз досить точний для виявлення важких елементів, у нашому випадку Zr, Cr, Mo, Nb та W, має низьку похибку вимірювання близько 1 ат. %, і високу спектральну роздільну здатність [32]. За результатами встановлено, що багат шарові покриття WN/MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb) мали майже однаковий вміст W та N, за винятком WN/CrN. Він містив дещо вищу концентрацію вольфраму (37,3 ат. %) у порівнянні з іншими зразками. Це пов'язано з процесом повторного розпилення через значні відмінності кінетичних енергій і розмірів іонів W і Cr. Також очевидно, що всі покриття мають надстехіометричний склад за азотом (51,4-54,2 ат. %).

3.2 Структурно-фазовий стан та кристалічна наноструктура

Рентгенограми наноструктурних покриттів WN/MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb) представлені на рис. 3.2 та 3.3. Аналіз отриманих ліній на спектрах показує, що для всіх багат шарових систем фазова структура шарів WN є ГЦК-фаза W_2N структурного типу NaCl (JCPDF 00-025-1257). Відомо, що утворення нітриду вольфраму однофазної ГЦК структури можливе при концентрації азоту в межах $0,30 < N < 0,55$, що добре узгоджується з результатами цього дослідження [33, 34]. Однак інший нітридний шар кожної системи покриття вирізнявся своїм індивідуальним фазовим складом. Щодо фазової структури другого шару, досліджені покриття можна умовно розділити на дві групи: (i) першу групу складають покриття WN/ZrN і WN/CrN (рис. 3.2), (ii) другу – WN/MoN і WN/NbN (рис. 3.3).

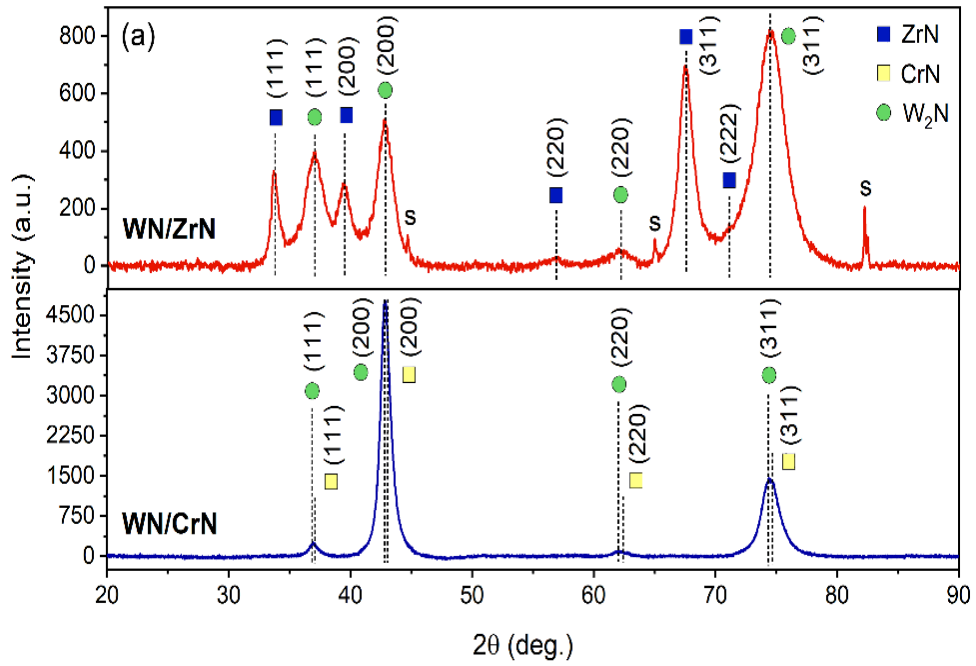


Рис. 3.2 Рентгенограми від багатосарових покриттів WN/ZrN та WN/CrN

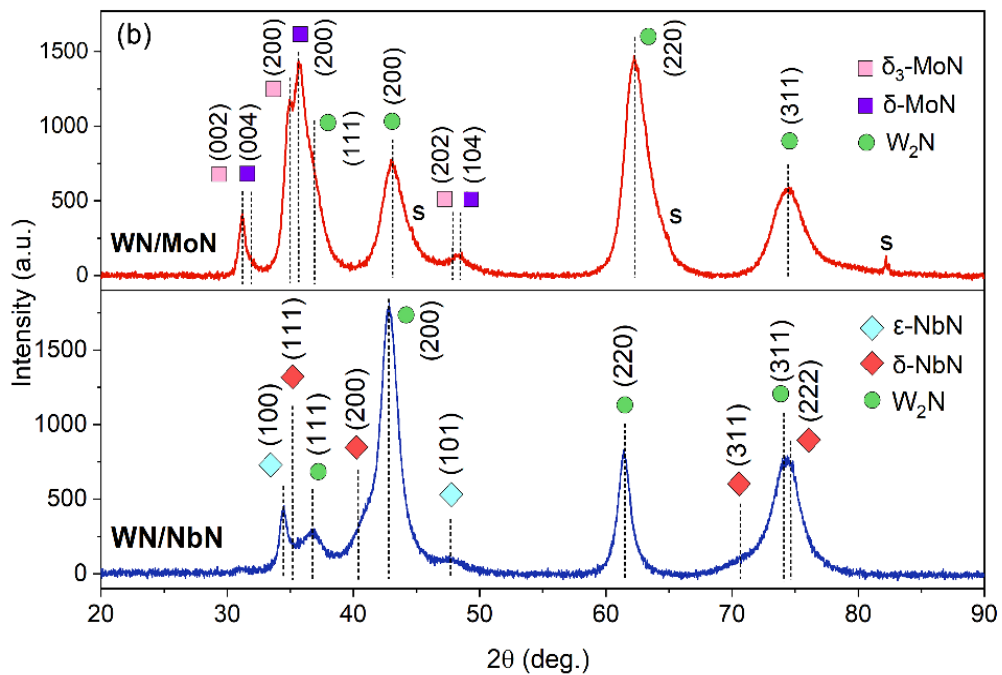


Рис. 3.3 Рентгенограми від багатосарових покриттів WN/MoN та WN/NbN

Загальною тенденцією, властивою першій групі багат шарових систем, є їх ізоструктурне зростання під час осадження. Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що шари CrN і ZrN, подібно до WN, утворили спільну ГЦК кристалічну структуру типу NaCl (просторова група Fm3m). Спектри на рис. 3.2 демонструють (111), (200), (220) та (311) дифракційні піки CrN (#225, Fm3m, JCPDS 11-0065), ZrN (#225, Fm3m, JCPDS 35-0753) і W₂N (#225, Fm3m, JCPDS 25-1257). У WN/ZrN покритті піки (311) є дещо інтенсивнішими, що вказує на формування бітекстурного стану (311) та (200). Проте WN/CrN має домінуючу (200) текстуру. Через близькі параметри ґратки (невідповідність кристалічних ґраток становить ~0,45 %) піки CrN і W₂N накладаються на рентгенограмі. Навпаки, піки від фази, що складають покриття WN/ZrN, є чітко розділеними, оскільки різниця між ГЦК ґратками є достатньо суттєвою і становить ~8,1 %. Крім того, дифракційні піки покриття WN/ZrN зміщені в бік менших кутів 2θ. Однією з причин зміщення є внутрішні напруження, що виникли в покритті у процесі осадження. Іншою причиною є залишкові напруження стиснення, викликані невідповідністю коефіцієнтів теплового розширення (i) сталевій підкладці і покриття та (ii) різноелементних шарів покриття. Багат шарові WN/CrN і WN/ZrN зразки мали залишкові напруження стиснення приблизно $-7462,7 \pm 245,5$ МПа і $-4865,6 \pm 306,6$ МПа відповідно. Найменші зсуви піків у бік менших кутів 2θ спостерігались для (200)ZrN та (111) W₂N. Це може бути викликано впливом дефектів упаковки та деформації кристалічної ґратки.

Відмінною рисою багат шарових покриттів, що входять до другої групи, є їх полікристалічна структура, що складається з ГЦК та ГЦП фаз MoN та NbN. Проте шар WN в обох системах покриття демонстрував виключно ГЦК кристалічну структуру. Встановлено, що покриття WN_x зазнають перетворення від ОЦК-W (N < 0,08) до змішаної структури ОЦК-W і ГЦК-W₂N (N > 0,12), потім до однофазної ГЦК-W₂N (N > 0,32) і в кінцевому підсумку до однофазної ГЦП-WN (N > 0,55) [35]. Таким чином, тиску азоту, за якого осаджувалися експериментальні покриття, було достатньо для формування

однофазної ГЦК- W_2N структури у всіх покриттях. Відмітимо, що зміни фазового складу (кубічний, гексагональний, тетрагональний) характерні переважно для нітридів перехідних металів V та VI груп [36].

У покритті WN/MoN ідентифіковано ГЦК- W_2N та ГЦП- δ -MoN (№ 162, P31m) і ГЦП- δ_3 -MoN (№ 186, P63mc) і ГЦК- Mo_2N (№ 225, Fm3m) фази (рис. 2б) [37–39]. Рентгеноструктурний аналіз не виявив формування кубічної фази γ - Mo_2N , але більш детальне дослідження ВР-ПЕМ підтвердило його присутність. Високий тиск азоту спровокував насиченість робочої атмосфери великою кількістю атомів азоту. За даними ЕДС-аналізу, вміст азоту у покриттях змінювався в межах (51,4-54,2) ат. %, що сприяло утворенню стехіометричних гексагональних фаз MoN. Усі піки на рентгенограмах практично рівноцінно зміщені до нижчих кутів дифракції 2θ , що свідчить про збільшення параметрів кристалічної ґратки фаз δ_3 -MoN і δ -MoN, зокрема: a (δ_3 -MoN) = 5,91 Å, c (δ_3 -MoN) = 5,729 Å і a (δ -MoN) = 5,787 Å, c (δ -MoN) = 5,622 Å відповідно. Ймовірно надлишок азоту в покриттях локалізувався поза ґратами і призвів до їх розширення. Залишкові напруження стиснення покриття WN/MoN становлять $-7226,2 \pm 618,8$ МПа.

У покритті WN/NbN сформовано фази ГЦК W_2N , ГЦК δ -NbN (№ 225, Fm3m, JCPDS 74-1218) і ГЦП- ϵ -NbN (№ 194, P63/mmc, JCPDS 89-4757) [40]. Шар NbN мав нанокompatитну структуру. Як повідомляється у науковій літературі, нанокompatит може складатися з комбінації нанозерен з різною кристалографічною орієнтацією та/або різними фазами. Згідно з дослідженням цих кристалічних структур, найближчі атоми Nb розташовані ближче один до одного в ГЦП- ϵ -NbN порівняно з ГЦК-NbN структурного типу NaCl, тобто гексагональна кристалічна ґратка виявляється більш стабільною. Параметри осадження сприяли утворенню фази W_2N з текстурою (200), ϵ -NbN з (100) і δ -NbN з (200). Лі та ін. [41] досліджували покриття NbN зі схожою нанокompatитною структурою та виявили їх підвищену в'язкість і твердість. За даними рентгенограми системи WN/NbN параметри ґратки W_2N та ϵ -NbN були збільшені до $a = 4,22$ Å та $a = 3,005$ Å, $c = 11,3$ Å відповідно. В результаті

чого, кубічна ґратка δ -NbN зменшилася до $a = 4,344 \text{ \AA}$. Останнє проявляється у незначному зміщенні дифракційних піків у бік більших кутів 2θ . Такі зміни положень піків можуть бути викликані тепловими напруженнями та залишковою деформацією після іонної бомбардування під час осадження. За даними вимірювань « $\sin^2\psi$ » методу, залишкові напруження стиснення покриття NbN становлять близько $-9235,6 \pm 233,1 \text{ МПа}$.

На рис. 3.4 та 3.5 представлені СТЕМ зображення покриттів WN/NbN і WN/MoN в поперечному перерізі у світлому полі. Було встановлено, що товщина бішару зразків з Nb і Мо-вмісними шарами становила відповідно 20,05 нм і 15,9 нм, що добре узгоджується із результатами РЕМ аналізу. Карти розподілу елементів W, Nb/Мо і N, отримані СТЕМ-ЕДС методом, підтверджують багат шарову архітектуру покриттів з чітко помітними чергуваннями шарів WN з NbN або MoN. Результати ЕДС аналізу для шару WN обох покриттів показали, що відношення W/N було приблизно 2, що доводить утворення кубічної фази W_2N . У шарах WN покриття WN/NbN виявлено атоми Nb концентрацією $\sim 5,9 \text{ ат. \%}$. виявлено атоми Мо у шарах WN покриття WN/MoN мали концентрацію $\sim 5,1 \text{ ат. \%}$.

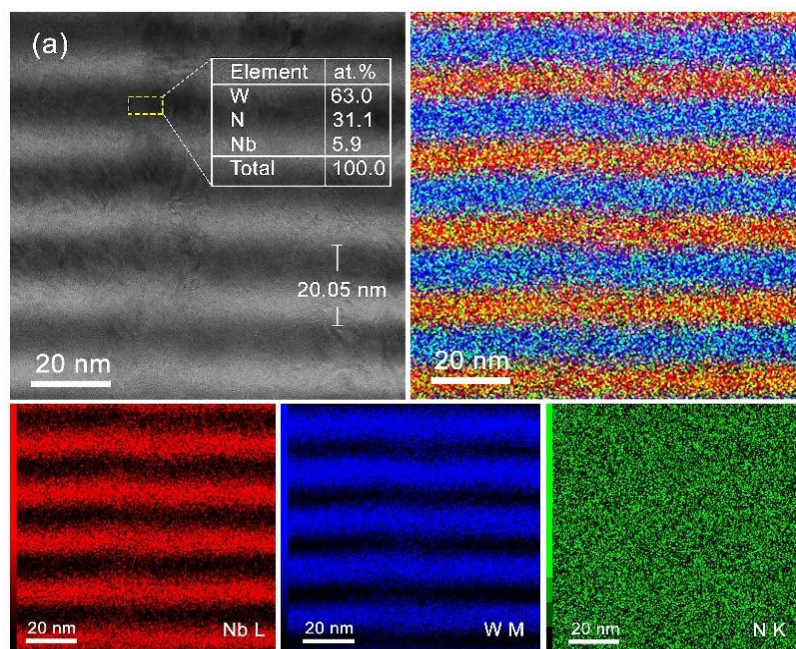


Рис. 3.4 ВР-ПЕМ зображення поперечного перерізу багат шарового покриття WN/NbN та відповідна карта розподілу елементів

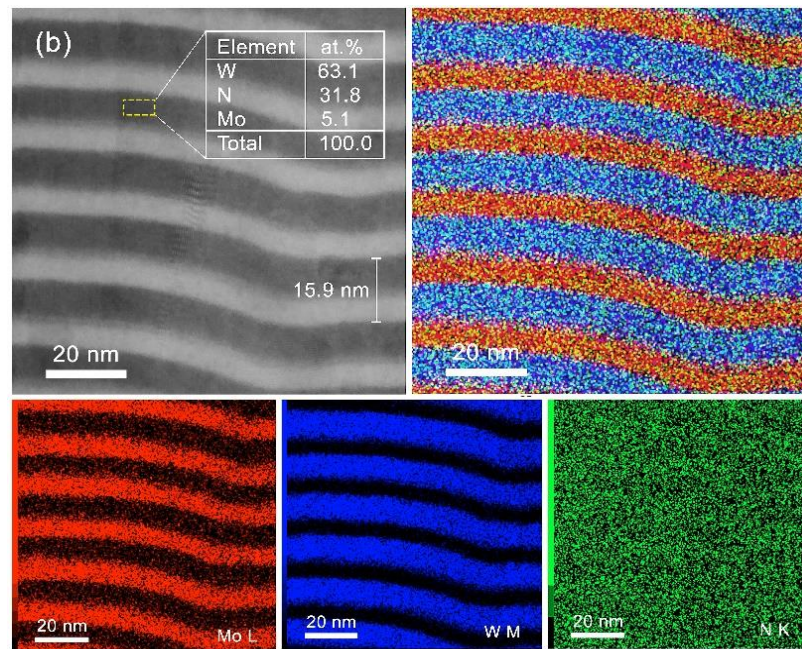


Рис. 3.5 ВР-ПЕМ зображення поперечного перерізу багатошарового покриття WN/MoN та відповідна карта розподілу елементів

На рис. 3.6 представлені ВР-ПЕМ і HAADF STEM зображення багатошарового покриття WN/NbN в поперечному перерізі. Діагностика кристалічної структури шару WN покриття WN/NbN методом швидкого перетворення Фур'є (див. рис. 3.6б) виявила формування кристалітів ГЦК фази W_2N , орієнтованих уздовж осі [100]. Шари NbN були біфазними та склалися з ГЦП- ϵ -NbN та ГЦК δ -NbN фаз.

На рис. 3.6а та 3.6б на електроннограмах представлені кристаліти ГЦК δ -NbN, орієнтовані вздовж осей $[11\bar{0}]$ і $[100]$, а на рис. 3.6в – електроннограма ГЦП- ϵ -NbN фази, кристаліти якої орієнтовані вздовж осі $[112\bar{0}]$. В обох шарах WN і NbN кристаліти ГЦК мали 2 типи осей: $\langle 110 \rangle$ і $\langle 100 \rangle$, однак, через обрану орієнтацію $\langle 110 \rangle$ мікрошліфу, приготованого для ВР-ПЕМ, кристаліти $\langle 110 \rangle$ NbN і $\langle 110 \rangle W_2N$ були переважаючий. Виміряні міжплощинні відстані ГЦК-NbN(200) та (111) становили відповідно $d = 0,217$ нм і $d = 0,250$ нм, що узгоджується з результатами рентгеноструктурного аналізу.

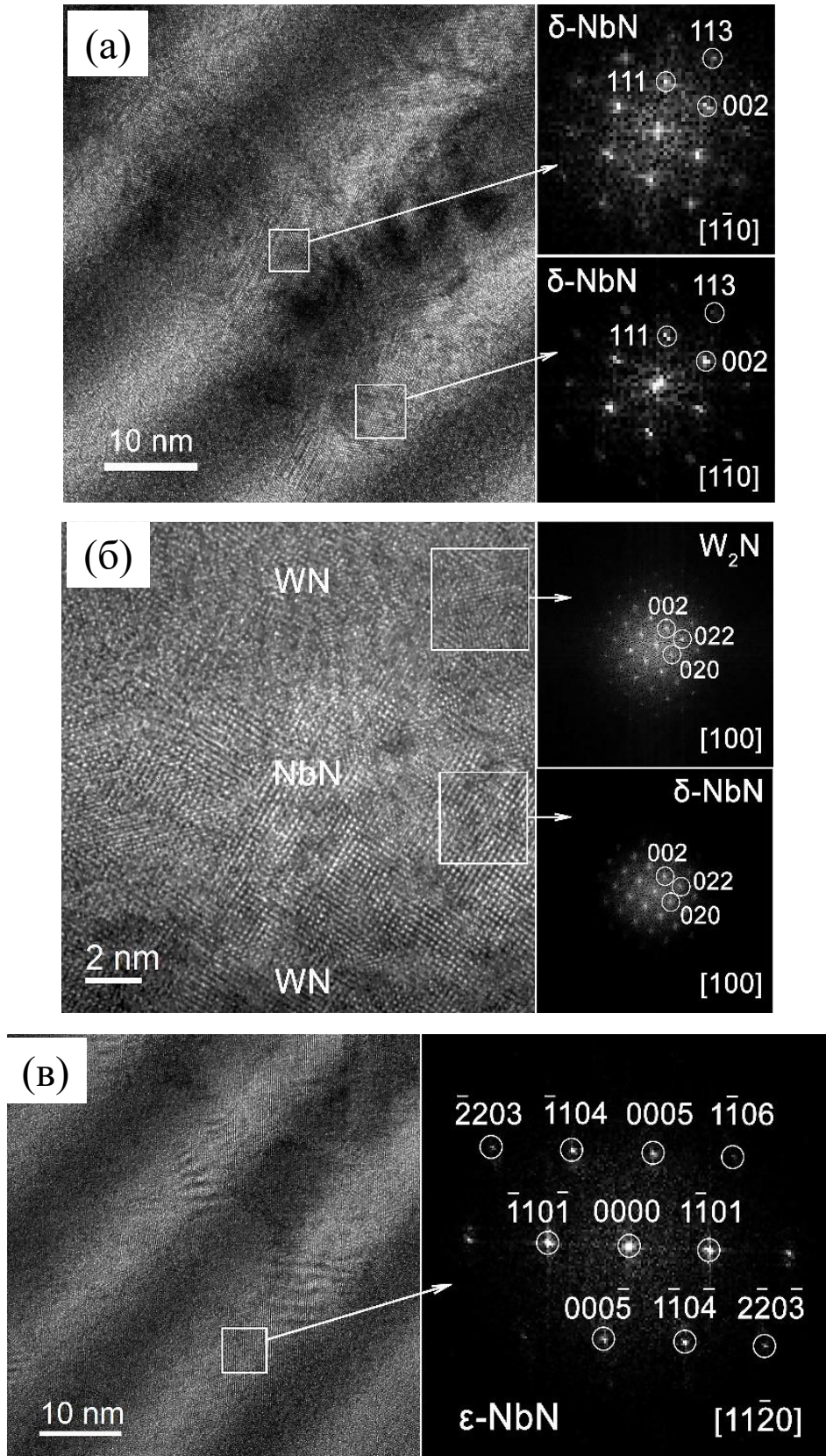


Рис. 3.6 Кристалічна структура та відповідні їй електронограми багатшарового покриття WN/NbN: $[11\bar{0}]$ площина кубічної δ -NbN фази (а); $[100]$ площина W_2N та δ -NbN фаз (б); $[11\bar{2}0]$ площина гексагональної ϵ -NbN фази (в)

Кристалічна структура багатошарового покриття WN/MoN, досліджена за допомогою ВР-ПЕМ, представлена на рис. 3.7а та 3.7б. За контрастом нітридні шари розрізняються достатньо чітко. Аналіз електронोगрамі підтверджує результати рентгеноструктурного дослідження. Шар WN складається з ГЦК фази W_2N , проте шар MoN має композиційну структуру, представлену трьома кристалічними фазами: ГЦК $\gamma-Mo_2N$ та ГЦП фазами, $\delta-MoN$ та δ_3-MoN .

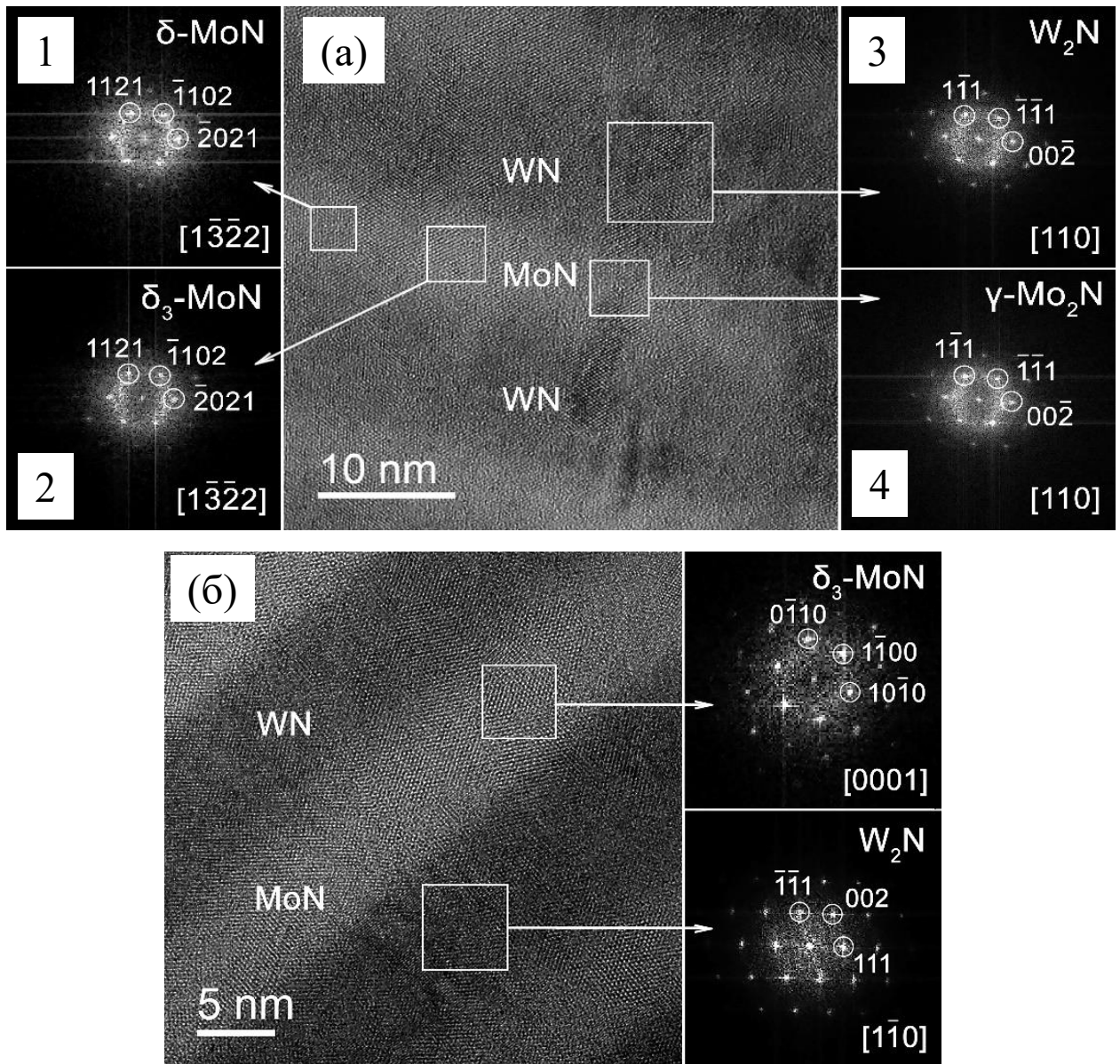


Рис. 3.7 Кристалічна структура та відповідні їй електронोगрамі багатошарового покриття WN/MoN: гексагональна $\delta-MoN$ (1) та δ_3-MoN (2) і кубічна $\gamma-Mo_2N$ (3) та W_2N (4) фази (а); $[0001]$ площина кубічної δ_3-MoN фази та $[1\bar{1}\bar{0}]$ площина кубічної W_2N фази (б)

3.3 Механічні та трибологічні властивості

Нанотвердість H , модуль пружності E і пружна деформація до руйнування H/E показані на рис. 3.8. Раніше повідомлялося, що твердість ГЦК- W_2N становить близько 24 ГПа [42]. Тому досліджені нами наноструктурні багат шарові покриття WN/MeN ($Me = Zr, Cr, Mo, Nb$) демонструють підвищену твердість у діапазоні від $33,3 \pm 1,7$ ГПа до $37,3 \pm 2,4$ ГПа.

Таку поведінку можна пояснити змішаним характером хімічних зв'язків у нітридних шарах на основі перехідних металів, з яких складаються покриття. У таких бінарних нітридах зустрічаються три види зв'язки: металевий ($Me-Me$), іонний (зумовлений перенесенням заряду між Me та N) і ковалентний ($Me-N$) компоненти. Перевага одного характеру зв'язку над іншим в основному визначає властивості покриття. Так, надвисока твердість (> 40 ГПа) пояснюється сильною ковалентною складовою. Проте матеріали з переважним ковалентним зв'язком виявляються крихкими. Це призводить до їх швидкого розтріскування, відколу та деградації. Таким чином, очікується, що покриття на основі нітридів перехідних металів, маючи оптимальну пропорцію між ковалентними та металевими компонентами, будуть мати покращені механічні та трибологічні властивості. Крім того, твердість багат шарових покриттів на основі WN також пов'язана з багат шаровою архітектурою. Наноструктурні шари демонструють збільшення об'ємної частки меж зерен, що характеризується зміцненням по закону Холлу-Петчу. Крім того, чергування шарів з різними властивостями забезпечує утворення численних міжфазових границь між шарами (інтерфейсів), які перешкоджають рухам дислокацій та поширенню тріщин. Покращення механічних показників також виникає у результаті деформації когерентності на інтерфейсах та відмінності модулів зсуву між різними фазами, що пояснюється зміцненням за Келером [43].

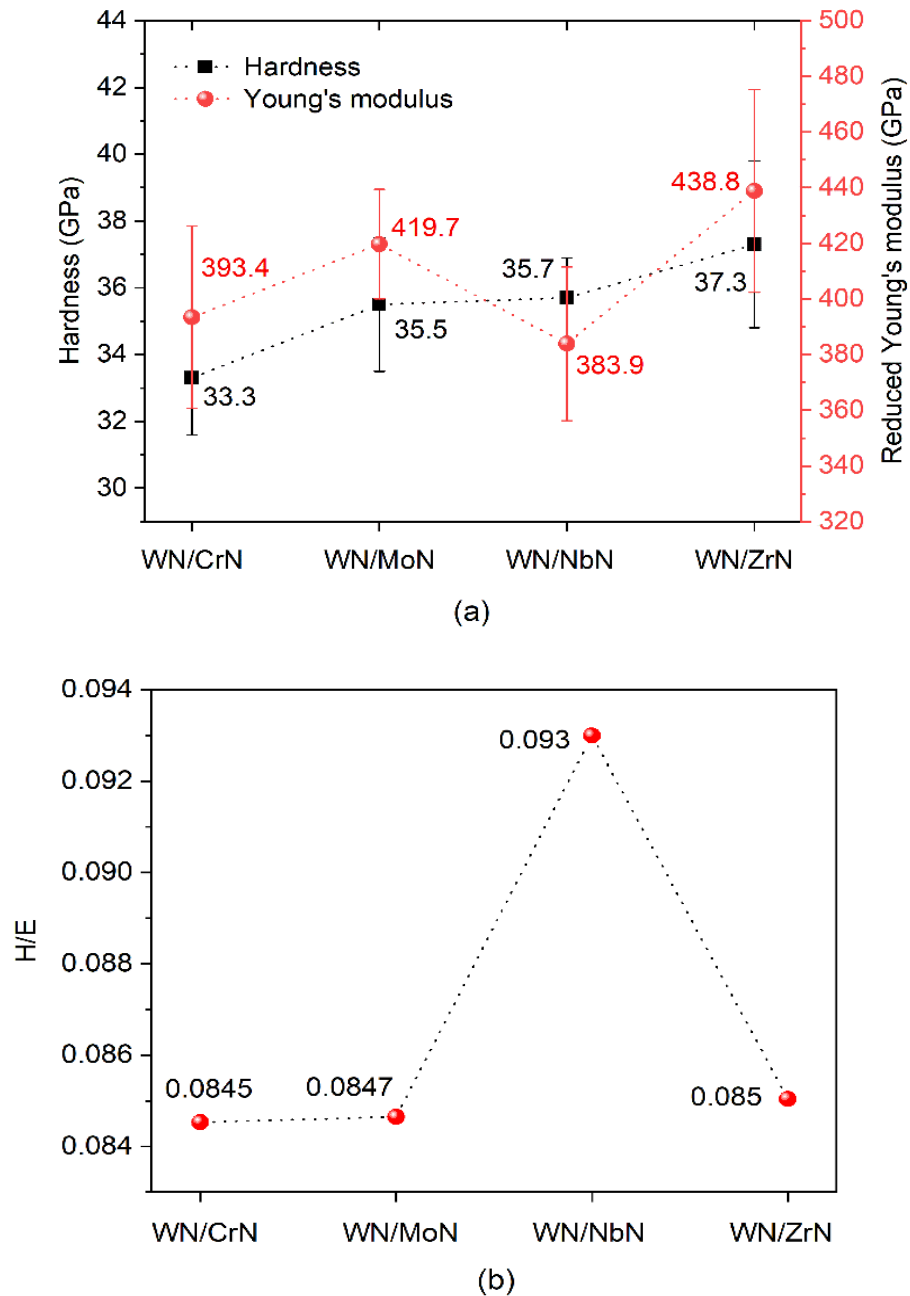


Рис. 3.8 Механічні показники багатошарових покриттів WN/MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb): твердість H та модуль пружності E (а); співвідношення H/E (б)

Серед досліджених покриттів WN/NbN демонструє найкращі механічні властивості: високу твердість ($H = 35,7 \pm 1,2$ ГПа) та низький модуль пружності ($E = 383,9 \pm 27,6$ ГПа) (див. рис. 3.8а). Модуль пружності є важливою властивістю матеріалу, що характеризує його жорсткість. У той час як висока твердість є бажаною характеристикою покриттів багатофункціонального призначення. Щоб покращити стійкість матеріалу до

деформації, його модуль пружності повинен бути достатньо низьким. Відомо, що покриття з низьким модулем пружності і високою твердістю характеризуються високим відношенням H/E приблизно 0,1 та вважаються еластичними. Дана умова справджується для багатошарового зразка WN/NbN, оскільки його відношення H/E становить 0,093. Таким чином, очікується, що дане покриття матиме підвищену стійкість до утворення тріщин і відмінну поведінку під час тесту на зносостійкість. Високий показник відношення H/E пов'язаний з нанокompозитною структурою шарів NbN, що складаються з двох нанокристалічних фаз (гексагональної та кубічної). Фаза ГЦП- δ' -NbN має вищий рівень ковалентності порівняно з ГЦК-NbN. Встановлено, що через ковалентний характер зв'язку гексагональна структура має вищу твердість, що узгоджується з даним дослідженням [44]. Відомо, що значення тиску Коші (CP = C12-C44) також надає інформацію про міцність матеріалу. Від'ємні значення вказують на переважання одного із видів зв'язку, що призводить до більш крихкого стану в матеріалі. І навпаки, позитивні значення вказують на кращу пластичність. Тиск Коші для фаз δ -NbN і δ' -NbN був позитивним, тому очікувано, що шари NbN будуть міцними та пластичними. Однак кубічна структура з більшою кількістю ковзних дислокацій продемонструвала кращу пластичність у порівнянні з гексагональною δ' -NbN. Таким чином, нанокompозитна структура шарів NbN, і багатошарова архітектура покриття WN/NbN призводить до його підвищеної еластичності та стійкості до розтріскування.

На рис. 3.9 представлені РЕМ зображення поверхні експериментальних зразків після тестування на адгезійну міцність. Скретч-тест є широко використовуваним методом для дослідження адгезії покриття як параметра, що визначає ефективність матеріалу у трибологічних застосуваннях. Для оцінки міцності зчеплення було виміряно три критичні навантаження ($Lc1$, $Lc2$, $Lc3$). Їх інтерпретація полягає у наступному: навантаження $Lc1$ відповідає появі перших тріщини, навантаження $Lc2$ визначає появу відшарування покриття, а $Lc3$ вказує на початок його руйнування.

За результатами скретч-випробувань, руйнування покриттів WN/ZrN, WN/CrN, WN/MoN і WN/NbN відповідно зафіксовано при таких значеннях навантаження $Lc3$: 11,4 Н, 15,0 Н, 15,1 Н і 24,2 Н. Таким чином, багатошарове покриття WN/NbN продемонструє найкращу адгезію до основи, що очікувано, беручи до уваги його високі показники механічних властивостей та низьку шорсткості поверхні. Покриття WN/ZrN з найвищою шорсткістю показало найгірший результат. Тиск Коші для ZrN мав від'ємні значення, що підтверджує його крихкість. Крім того, швидке руйнування WN/ZrN може бути викликано різницею в значеннях модуля пружності сталеві підкладки та покриття. Твердий багатошаровий матеріал, нанесений на матеріал з низьким модулем пружності, при застосуванні високих навантажень може швидше сколюватися та деградувати. Таким чином, покриття WN/ZrN з найвищим модулем пружності демонструє численні розшарування навколо широкої доріжки подряпини і накопичення матеріалу по її краях, що вказує на адгезійний характер руйнування (див. рис. 3.9г). На РЕМ зображеннях поверхні інших багатошарових покриттів прослідковувалася лише поява тріщини навколо подряпини. Слід зазначити, що покриття з WN/NbN не агрегується вздовж доріжки подряпини і витримує зростаюче навантаження навіть після свого відшарування. Подряпина на його поверхні є найвужчою і має найкоротші периферійні тріщини.

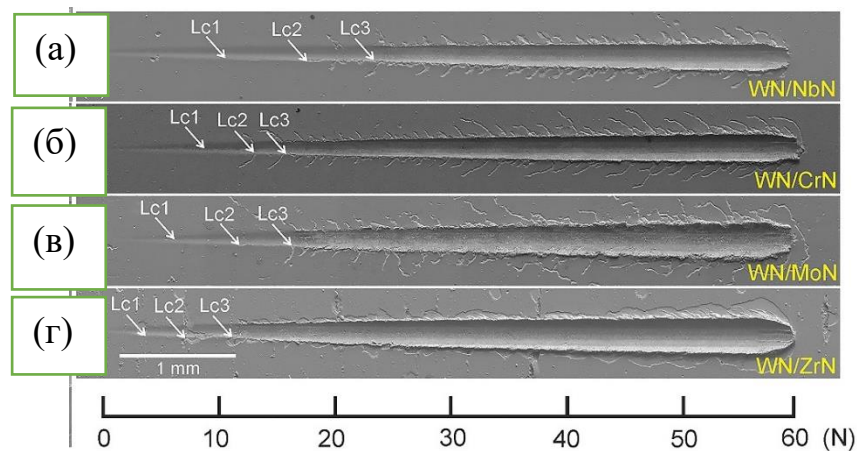


Рис. 3.9 РЕМ зображення ділянок поверхні покриттів після визначення адгезійної міцності: WN/NbN (а); WN/CrN (б); WN/MoN (в); WN/ZrN (г)

Для багатошарового зразка WN/NbN, який продемонстрував найкращі результати скретч-тестування, додатково було проведено випробування на адгезійну міцність тестером Daimler-Benz Rockwell-C. На рис. 3.10 показано шаблон за яким оцінювалися результати тестування та поверхня зразка після проведеного випробування. На поверхні покриття не виявлено жодних ознак радіальних тріщин і відшарувань на краях заглиблення від індентора, що класифікує його як матеріал з найвищим рівнем адгезійної міцності (рівень HF 1). Характер тріщин поодинокий, практично не помітний на зображенні всього відбитку. Не виключно, що м'якша відносно покриття сталева підкладка значною мірою вплинула на показник адгезійної міцності під час випробування. Однак детальний аналіз зразка після тесту дозволяє припустити придатність покриття WN/NbN для трибологічних застосувань. Ймовірно дане покриття демонструватиме гарну адгезійну міцність і при більшому навантаженні, однак його потрібно нанести на твердішу основу, наприклад, цементований карбід або швидкорізальну сталь.

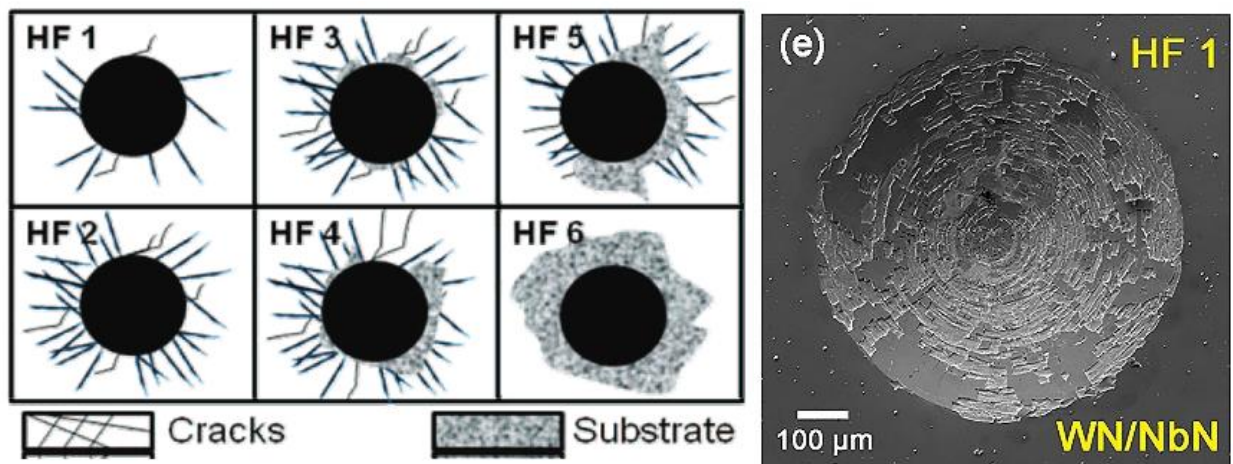


Рис. 3.10 Таблиця класифікації адгезії за Daimler-Benz. Rockwell-C тестом (зліва) та РЕМ-зображення поверхні багатошарового покриття WN/NbN після тесту на адгезію (справа)

Зносостійкість захисних покриттів можна оцінити за двома основними параметрами: коефіцієнтом тертя та інтенсивністю зношування. Ці показники отримуються у результаті реакції трибосистеми, що складається з двох матеріалів, які ковзають один проти одного. На продуктивність зношування в

основному впливають характеристики покриття: нерівність поверхні, матеріал підкладки, режим ковзання, прикладене навантаження та швидкість. Відомо, що зносостійкі покриття, що працюють в режимі сухого ковзання, будуть мати низький коефіцієнт тертя і інтенсивність зношування. У такому випадку вони матимуть ефективність під час інтенсивних пластичних деформацій.

Отримані показники коефіцієнтів тертя покриттів WN/MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb) можна поділити на дві: початкові показники, отримані в період припрацювання та кінцеві показники, отримані в період усталеного стану (стабільна частина). Значення коефіцієнта тертя для покриттів WN/MoN і WN/NbN протягом перших 50 с тертя досягли стабільних значень приблизно 0,47 і 0,55 відповідно. Покриття WN/ZrN показало поступово зростаючий коефіцієнт тертя в діапазоні (0,74-0,78) після 180 с (період припрацювання). Значення коефіцієнту тертя для WN/CrN після 80 с досягло максимуму 0,63, а потім стабілізувалося на рівні 0,52. Серед досліджених покриттів, WN/ZrN зразок показав найгірші показники тертя. Це пов'язано перш за все з крихкою структурою шарів ZrN через превалювання у них ковалентного хімічного зв'язку, підтвердженого найвищими значеннями механічних показників ($H = 37,3 \pm 2,4$ ГПа) серед решти експериментальних покриттів. Крім того, WN/ZrN має найвищу шорсткість поверхні, що також значно погіршує зносостійкість під час тертя. Враховуючи ці факти, можна припустити, що під час проведення тестування по схемі «диск-куля», контртіло спричиняло активне відшарування з поверхні покриття нерівностей, в результаті чого на доріжці тертя утворювалися тверді частинки зношування. Їх накопичення призводило до розтріскування та крихкого руйнування покриття та, як наслідок, стало причиною сильної пластичної деформації та «ефекту оранки», а не ковзання.

Незважаючи на те, що багатошарове покриття WN/MoN мало подібні до WN/CrN механічні властивості та шорсткість поверхні, воно демонструвало найнижчий коефіцієнт тертя серед усіх багатошарових покриттів. Причиною цього є низький коефіцієнт тертя нітриду молібдену ($\sim 0,4$). Плівки MoN під час тертя утворюють мастильні оксиди Mo_nO_{3n-1} , так звані кисневі фази

Магнелі. Варто зазначити, що коефіцієнт тертя покриття WN/MoN після 780 с ковзання почав зростати до 0,66. Це може означати, що багатошарова структура втратила свою цілісність і настала фаза її активного руйнування. Схожа поведінка спостерігалася для покриття MoN/TiSiN [45], яке мало короткий період припрацювання та стабільно низьке значення коефіцієнта тертя, але після 600 с тестування його значення почало збільшуватися через розшарування та руйнування. Значення коефіцієнта тертя багатошарового зразка WN/NbN продемонструвало стабільність впродовж усталеного періоду та аж до кінця ковзання. Швидке збільшення значення на початку пов'язано з шліфуванням поверхневих нерівностей. Після припрацювання незначні коливання були викликані повторним утворенням і видаленням трибоплівок оксиду ніобію (Nb_2O_5), які ефективно протистоять навантаженню зсуву. Встановлено, що формування Nb_2O_5 може знижувати коефіцієнт тертя навіть при збільшенні швидкості ковзання, оскільки має низьку швидкість зношування і плавиться лише при $1510\text{ }^\circ\text{C}$, тоді як WO_3 стабільний лише до $800\text{ }^\circ\text{C}$ [46]. Таким чином, виявлено, що утворення Nb_2O_5 та WO_3 під час ковзання кульки Al_2O_3 сприяє кращій зносостійкості покриття WN/NbN.

РЕМ зображення поверхні покриттів WN/MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb) після випробування на зносостійкість показані на рис. 3.11. Розраховані значення інтенсивності зношування зразків дали змогу оцінити поведінку зношування. У таблиці 3.2 узагальнено значення середнього коефіцієнта тертя покриттів та інтенсивність їх зношування. Аналіз особливостей доріжок зношування показав, що покриття WN/NbN та WN/ZrN відповідно демонструють найкращу та найгіршу зносостійкість.

РЕМ зображення доріжки зношування WN/NbN свідчить, що покриття залишилося практично неушкодженим після ковзання контртіла (див. рис. 3.11). На картах розподілу елементів, отриманих методом ЕДС, виявлено шари WN та NbN. Ознак Fe як основного елемента підкладки не виявлено. Наявність кисню на картах може бути пов'язана з перенесенням видаленого матеріалу контртіла та утворенням у вигляді острівців трибоплівок Nb_2O_5 та WO_3 .

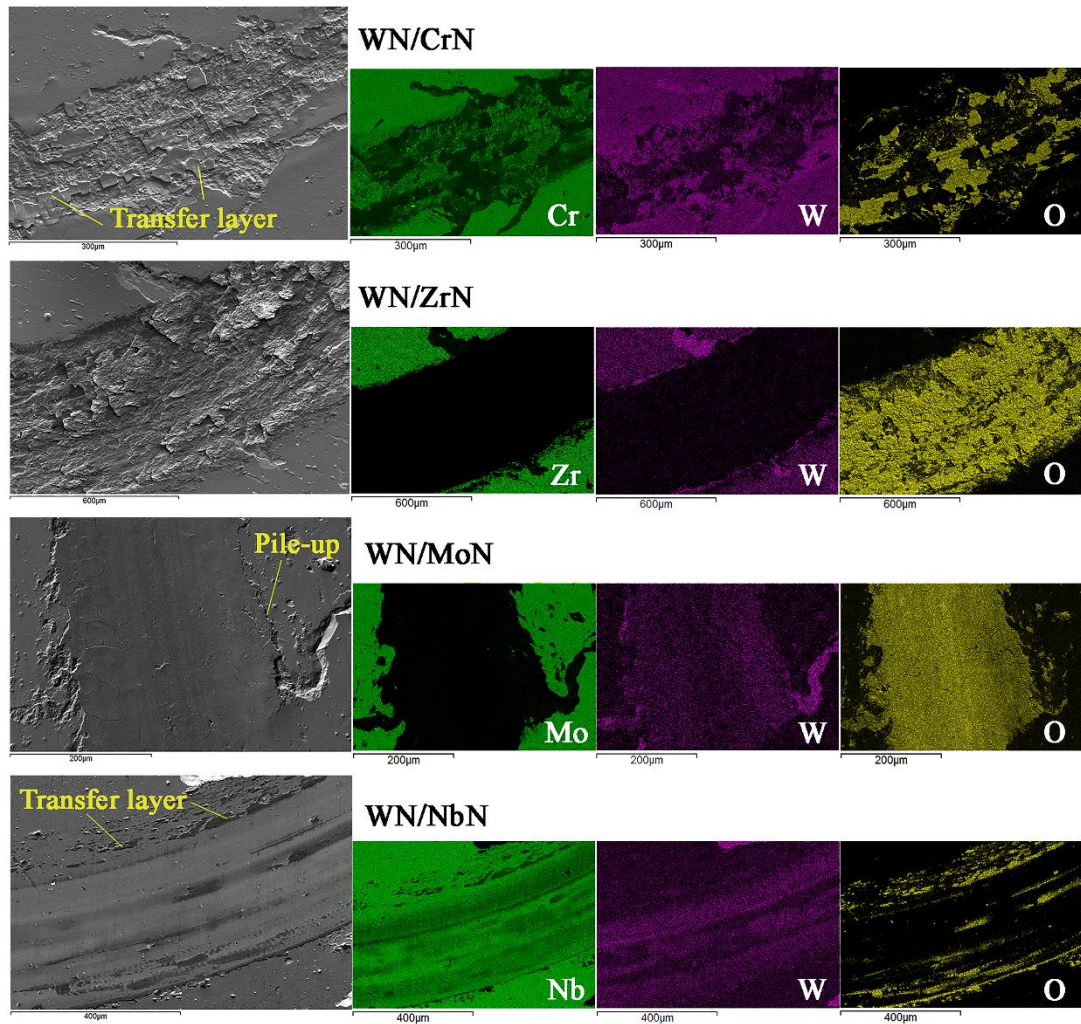


Рис. 3.11 РЕМ зображення ділянок поверхні покриттів WN/CrN, WN/ZrN, WN/MoN, WN/NbN та відповідні їм карти розподілу елементів після тесту на зносостійкість

Таблиця 3.2. Параметри зносостійкості багатошарових покриттів WN/MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb)

Параметр	Покриття			
	WN/ZrN	WN/CrN	WN/MoN	WN/NbN
Коефіцієнт тертя	0.76	0.52	0.47	0.55
Інтенсивність зношування, мм ³ /Н·м	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$8.6 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$

Як зазначалося раніше, ці оксиди захищають поверхню покриття від розтріскування під час ковзання. Крім того, низька шорсткість, висока пружна деформація до руйнування, більш пластична, ніж крихка поведінка шарів NbN, а також змішування у них твердих нанокристалічних фаз δ' -NbN і δ -NbN сприяли кращій стійкості до зношування. Розрахована інтенсивність зношування WN/NbN зразка становили приблизно $1,7 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м. Очевидно, що контртіло швидше зношувалося на шарах NbN, які демонстрували найнижчу швидкість зношування серед усіх експериментальних зразків. Отже, режим зношування, характерний для WN/NbN, можна класифікувати як м'яке окисне зношування. Цей режим належить до групи «трибохімічного зносу», що характеризується активацією хімічних реакцій на поверхнях контакту зношування. Хімічні реакції відбуваються завдяки кисню із навколишнього середовища та «трибоемісії» (випромінювання екзоелектронів, протонів та іонів на нагрітих локальних ділянках) у зоні контакту. Таким чином, наноструктурне багат шарове покриття WN/NbN має найкращі показники зносостійкості та може бути рекомендованим для триботехнічних застосувань.

Покриття WN/MoN мало більшу швидкість зношування $8,6 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м. РЕМ зображення зношеної поверхні являє собою гладку доріжку зношування зі скупченням матеріалу по краях. Залишки вмісту вольфраму, ідентифіковані на ЕДС картах (див. рис. 3.11), переважно у формі оксидів. Отримана доріжка зношування WN/MoN свідчить, що фази мастильного матеріалу Mo_nO_{3n-1} брали участь у захисті покриття від абразивного руйнування. Однак ці оксиди можуть погіршувати адгезію абразивного зерна до матеріалу покриття, у результаті чого відбувається активна пластична деформація контактної поверхні [47]. Тому режим зношування покриття WN/MoN можна класифікувати як пластична деформація контактних зон.

Багат шаровий зразок WN/CrN, після тестування на зносостійкість частково втратив свою цілісність. На картах розподілу елементів у доріжка

зношування виявлені частки вольфраму та хрому, але поява хрому спричинена його присутністю у складі сталевий підкладки. Доріжка зношування характеризується абразивним зношування. Рештки слідів зношування, в основному належали контртілу. Тому режим зношування покриття WN/CrN можна назвати м'яким абразивним режимом. Інтенсивність його зношування складала приблизно $1,1 \cdot 10^{-5}$ мм³/Н·м, що нижче ніж для WN/NbN.

Аналіз слідів зношування та карт розподілу елементів WN/ZrN свідчить про його найбільшу зношувальність. Інтенсивність зношування становить $3,8 \cdot 10^{-4}$ мм³/Н·м, що найнижча серед результатів. Через те, що покриття WN/ZrN мало найвищу шорсткість поверхні (близько 67 нм), численніші структурні дефекти та крихкий характер шарів ZrN, основним режимом його зношування стало сильне абразивне зношування. Відомо, що абразивне зношування в крихких матеріалах проявляється у легкому утворенні тріщин у результаті концентрації напружень у зоні ковзання з подальшим утворенням твердих лускатих часток зношування. Накопичення часток зношування різного розміру впливає на поверхню зношування, що призводить до серйозних пошкоджень покриття.

Отже, висока твердість є важливим параметром, який, очікувано, буде властивий захисним покриттям з нітриду перехідних металів для трибологічних застосувань. Однак важко передбачити поведінку зношування, ґрунтуючись виключно на цьому. Виявлено, що висока пружна деформація до руйнування ($H/E \sim 0,1$), є вагомою характеристикою зносостійкості. Формування нанокompatитної структури шару NbN, пластична природа фаз δ' -NbN і δ -NbN, висока твердість і співвідношення H/E наділили WN/NbN найвищою зносостійкістю серед решти експериментальних покриттів. Таким чином, серед чотирьох розглянутих наноструктурних багат шарових покриттів WN/MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb), отриманих за однакових параметрів осадження, WN/NbN демонстрував найкращі механічні та трибологічні характеристики, що засвідчує його перспективність для використання у якості зносостійкого покриття для триботехнічних застосувань з екстремальними умовами експлуатації.

ВИСНОВКИ

У магістерській роботі вирішено важливі науково-практичні задачі, а саме: встановлено взаємозв'язок мікроструктури, елементного складу, фазового стану, кристалічної структури з механічними та трибологічними властивостями наноструктурних багат шарових покриттів на основі WN. Результати проведеного дослідження дозволяють зробити наступні висновки:

На основі результатів рентгеноструктурного аналізу досліджені покриття можна поділити на дві групи : (i) всі складові шари мали кубічну структуру типу NaCl (WN/ZrN і WN/CrN), (ii) шари WN склалися з кубічної фази W_2N , тоді як інші шари склали комбінацію гексагональної та кубічної фаз: δ -MoN, δ_3 -MoN та γ -Mo₂N у WN/MoN та ϵ -NbN та δ -NbN у WN/NbN.

Усі експериментальні покриття WN/ZrN, WN/CrN, WN/MoN та WN/NbN мали високі показники твердості від $33,3 \pm 1,7$ ГПа до $37,3 \pm 2,4$ ГПа та модуля пружності від $383,9 \pm 27,6$ ГПа до $438,8 \pm 39,2$ ГПа. Максимальне значення пружної деформації до руйнування $H/E \approx 0,093$ спостерігалось для багат шарового зразка WN/NbN.

Серед досліджених багат шарових покриттів на основі WN покриття WN/NbN показало найвищу адгезію, $Lc3 = 24,2$ Н. За рівнем розтріскування та розшарування (шкала Daimler-Benz) покриття має найвищий рівень HF 1 адгезійної міцності.

Результати тесту на зносостійкість показали, що наноструктурне багат шарове покриття WN/NbN, порівняно з рештою покриттів, залишалось неушкодженим і в кінцевому результаті не стерлося до підкладки. Інтенсивність його зношування становила $1,7 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м, а коефіцієнт тертя 0,55. Отримані показники пов'язані з низькою шорсткістю поверхні, високою пружною деформацією до руйнування, більшою пластичністю шарів NbN ніж CrN, ZrN чи MoN, нанокомпозитною структурою (комбінація фаз δ' -NbN і δ -NbN) та утворенням трибоплівків Nb₂O₅ та WO₃ під час тестування.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] J.M. González-Carmona, J.D. Triviño, Á. Gómez-Ovalle, C. Ortega, J.M. Alvarado-Orozco, H. Sánchez-Sthepa, A. Avila, Wear mechanisms identification using Kelvin probe force microscopy in TiN, ZrN and TiN/ZrN hard ceramic multilayers coatings, *Ceram. Int.* 46 (2020) 24592–24604. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.248>.
- [2] J.W. Du, L. Chen, J. Chen, Y. Du, Mechanical properties, thermal stability and oxidation resistance of TiN/CrN multilayer coatings, *Vacuum.* 179 (2020) 109468. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109468>.
- [3] D.J. Li, F. Liu, M.X. Wang, J.J. Zhang, Q.X. Liu, Structural and mechanical properties of multilayered gradient CrN/ZrN coatings, *Thin Solid Films.* 506–507 (2006) 202–206. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.031>.
- [4] G. Zhang, T. Wang, H. Chen, Microstructure, mechanical and tribological properties of TiN/Mo₂N nano-multilayer films deposited by magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 261 (2015) 156–160. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.11.041>.
- [5] A. Pogrebniak, K. Smyrnova, O. Bondar, Nanocomposite Multilayer Binary Nitride Coatings Based on Transition and Refractory Metals: Structure and Properties, *Coatings.* 9 (2019) 155. <https://doi.org/10.3390/coatings9030155>.
- [6] O.V. Maksakova, S. Simoės, A.D. Pogrebniak, O.V. Bondar, Y.O. Kravchenko, T.N. Koltunowicz, Z.K. Shaimardanov, Multilayered ZrN/CrN coatings with enhanced thermal and mechanical properties, *J. Alloys Compd.* 776 (2019) 679–690. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.342>.
- [7] A.D. Pogrebniak, R.F. Webster, R.D. Tilley, V. V. Buranich, V.I. Ivashchenko, Y. Takeda, K. Oyoshi, R. Sakenova, K. Piotrowska, P. Zukowski, P. Konarski, A.I. Kupchishin, P. Budzynski, Formation of Si-Rich Interfaces by Radiation-Induced Diffusion and Microsegregation in CrN/ZrN Nanolayer Coating, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 13 (2021) 16928–16938. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c19451>.

[8] A.D. Pogrebniak, Hard and superhard nanostructured and nanocomposite coatings, in: *Nanomater. Coatings*, Elsevier, 2019: pp. 237–337. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815884-5.00009-0>.

[9] A. Cavaleiro, J.T. de Hosson, *Nanostructured Coatings*. USA, Springer-Verlag, 2006, 648 p.

[10] P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, *Structure/Properties Relations in PVD Hard Coatings in Recent Research Developments in Vacuum Science & Technology* (Ed. S.G. Pandalai). Trivandrum: Transworld Research Network, 2000, 309 p.

[11] Y.-Z. Tsai, J.-G. Duh, Tribological behavior of CrN/WN multilayer coatings grown by ion-beam assisted deposition, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2006) 4266–4272. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.078>.

[12] T. Wang, Y. Jin, L. Bai, G. Zhang, Structure and properties of NbN/MoN nano-multilayer coatings deposited by magnetron sputtering, *J. Alloys Compd.* 729 (2017) 942–948. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.218>.

[13] M.X. Wang, J.J. Zhang, J. Yang, L.Q. Wang, D.J. Li, Influence of Ar/N₂ flow ratio on structure and properties of nanoscale ZrN/WN multilayered coatings, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 5472–5476. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.015>.

[14] I. Jauberteau, A. Bessaudou, R. Mayet, J. Cornette, J. Jauberteau, P. Carles, T. Merle-Méjean, Molybdenum Nitride Films: Crystal Structures, Synthesis, Mechanical, Electrical and Some Other Properties, *Coatings.* 5 (2015) 656–687. <https://doi.org/10.3390/coatings5040656>.

[15] J. Buchinger, N. Koutná, Z. Chen, Z. Zhang, P.H. Mayrhofer, D. Holec, M. Bartosik, Toughness enhancement in TiN/WN superlattice thin films, *Acta Mater.* 172 (2019) 18–29. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.04.028>.

[16] R. Daniel, J. Musil, *Novel Nanocomposite Coatings: Advances and Industrial Applications*. USA, CRC Press, 2014, 344 p.

[17] И.И. Аксенов, Вакуумно-дуговые покрытия. Технологии, материалы, структура, свойства. Харьков: НИЦ ХФТИ, 2015, 379 с.

- [18] И.И. Аксенов, Техника осаждения вакуумно-дуговых покрытий. Харьков: НИЦ ХФТИ, 2014, 280 с.
- [19] C. Mitterer, PVD and CVD Hard Coatings in Comprehensive Hard Materials (Ed. V.K. Sarin). Oxford: Elsevier, 2014, pp. 449 – 467.
- [20] B. Bouaouina, A. Besnard, S.E. Abaidia, A. Airoudj, F. Bensouici, Correlation between mechanical and microstructural properties of molybdenum nitride thin films deposited on silicon by reactive R.F. magnetron discharge, Surf. Coatings Technol. 333 (2018) 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.10.028>.
- [21] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bakuta, Handbook on Elastic Constants and Moduli of Elasticity for Metals and Nonmetals, Naukova Dumka, Kyiv, 1982.
- [22] P. Myśliński, Ł. Szparaga, P. Kamasa, A. Gilewicz, J. Ratajski, Application of dilatometry with modulated temperature for thermomechanical analysis of anti-wear coating/substrate systems, J. Therm. Anal. Calorim. 120 (2015) 1609–1615. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4552-x>.
- [23] A. Pathak, A.K. Singh, Transition Metal Nitrides: A First Principles Study, High Temp. Mater. Process. 35 (2016) 389–398. <https://doi.org/10.1515/htmp-2014-0169>.
- [24] J.J. Gilman, Mechanism of the Koehler dislocation multiplication process, Philos. Mag. A. 76 (1997) 329–336. <https://doi.org/10.1080/01418619708209978>.
- [25] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, Journal of Materials Research 7 (1992) 1564–1583.
- [26] M. Golizadeh, A. Anders, F. Mendez Martin, S. Kolozsvári, R. Franz, Insights into surface modification and erosion of multi-element arc cathodes using a novel multilayer cathode design, J. Appl. Phys. 127 (2020) 113301. <https://doi.org/10.1063/1.5141406>.

- [27] A. Anders, Unfiltered and filtered cathodic arc deposition, in: P.M. Martin, W. Andrew (Eds.), *Handb. Depos. Technol. Film. Coatings*, 2010: p. 466-531. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00010-7>.
- [28] A. Gilewicz, B. Warcholinski, Deposition and characterisation of Mo₂N/CrN multilayer coatings prepared by cathodic arc evaporation, *Surf. Coatings Technol.* 279 (2015) 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.042>.
- [29] A. Anders, The evolution of ion charge states in cathodic vacuum arc plasmas: a review, *Plasma Sources Sci. Technol.* 21 (2012) 035014. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/21/3/035014>.
- [30] A. Gilewicz, B. Warcholinski, D. Murzynski, The properties of molybdenum nitride coatings obtained by cathodic arc evaporation, *Surf. Coatings Technol.* 236 (2013) 149–158. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.005>.
- [31] S.G. Harris, E.D. Doyle, Y.-C. Wong, P.R. Munroe, J.M. Cairney, J.M. Long, Reducing the macroparticle content of cathodic arc evaporated TiN coatings, *Surf. Coatings Technol.* 183 (2004) 283–294. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.08.086>.
- [32] F. Tessier, Determining the Nitrogen Content in (Oxy)Nitride Materials, *Materials (Basel)*. 11 (2018) 1331. <https://doi.org/10.3390/ma11081331>.
- [33] Y. Deng, S. Yin, Y. Hong, Y. Wang, Y. Hu, G. Zou, T. Kuang, K. Zhou, Microstructures and properties of novel nanocomposite WN_x coatings deposited by reactive magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 512 (2020) 145508. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145508>.
- [34] T. Polcar, N.M.G. Parreira, A. Cavaleiro, Tribological characterization of tungsten nitride coatings deposited by reactive magnetron sputtering, *Wear*. 262 (2007) 655–665. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.07.010>.
- [35] R.N. Panda, S.B. Dalavi, J. Theerthagiri, Synthesis of High Surface Area W₂N and Co–W–N Nitrides by Chemical Routes, *Adsorpt. Sci. Technol.* 30 (2012) 345–354. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.30.4.345>.
- [36] X. Zhang, X.-B. Tian, Z.-W. Zhao, J.-B. Gao, Y.-W. Zhou, P. Gao, Y.-Y. Guo, Z. Lv, Evaluation of the adhesion and failure mechanism of the hard CrN

coatings on different substrates, *Surf. Coatings Technol.* 364 (2019) 135–143. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2019.01.059>.

[37] T.F. Malkowski, S. Pimputkar, J.S. Speck, S.P. DenBaars, S. Nakamura, Acidic ammonothermal growth of gallium nitride in a liner-free molybdenum alloy autoclave, *J. Cryst. Growth.* 456 (2016) 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.07.045>.

[38] A.D. Pogrebnyak, D. Eyidi, G. Abadias, O.V. Bondar, V.M. Beresnev, O.V. Sobol, Structure and properties of arc evaporated nanoscale TiN/MoN multilayered systems, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 48 (2015) 222–228. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.07.043>.

[39] A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev, O.V. Bondar, B.O. Postolnyi, K. Zaleski, E. Coy, S. Jurga, M.O. Lisovenko, P. Konarski, L. Rebouta, J.P. Araujo, Superhard CrN/MoN coatings with multilayer architecture, *Mater. Des.* 153 (2018) 47–59. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.05.001>.

[40] D. Holec, R. Franz, P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, Structure and stability of phases within the NbN–AlN system, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 43 (2010) 145403. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/14/145403>.

[41] Y.G. Li, H. Yuan, Z.T. Jiang, N. Pan, M.K. Lei, Phase composition and mechanical properties of homostructure NbN nanocomposite coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 385 (2020) 125387. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125387>.

[42] D. Javdošňák, J. Musil, Z. Soukup, S. Haviar, R. Čerstvý, J. Houska, Tribological properties and oxidation resistance of tungsten and tungsten nitride films at temperatures up to 500 °C, *Tribol. Int.* 132 (2019) 211–220. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.12.019>.

[43] J.S. Koehler, Attempt to Design a Strong Solid, *Phys. Rev. B.* 2 (1970) 547–551. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.547>.

[44] R. Sanjinés, M. Benkahoul, M. Papagno, F. Lévy, D. Music, Electronic structure of Nb₂N and NbN thin films, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 044911. <https://doi.org/10.1063/1.2173039>.

[45] Q. Wan, B. Yang, H. Liu, J. Zhang, J. Chen, Microstructure and adhesion of MeN/TiSiN (Me = Ti, Cr, Zr, Mo, Nb_xAl_{1-x}) multilayered coatings deposited by cathodic arc ion plating, *Appl. Surf. Sci.* 497 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143602>.

[46] M. Woydt, Sub-stoichiometric oxides for wear resistance, *Wear.* 440–441 (2019) 203104. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.203104>.

[47] W.B. Rowe, *Mechanics of Abrasion and Wear*, in: *Princ. Mod. Grind. Technol.*, Elsevier, 2014: pp. 349–379. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-24271-4.00017-8>.