УДК 669.716.9 **DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-86-93

Оценка термической стабильности многослойных наноструктурных покрытий на основе анализа диффузионной подвижности компонентов слоев

© 2016 г. А.О. Волхонский, И.В. Блинков, Ю.В. Левинский, Е.А. Скрылева

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва Московский технологический университет

Статья поступила в редакцию 19.05.16 г., доработана 20.06.16 г., подписана в печать 22.06.16 г.

Проведена оценка термической стабильности многослойных наноструктурных покрытий путем анализа диффузионной подвижности компонентов слоев. Подробно изучена возможность повышения термической стабильности многослойных покрытий на основе взаиморастворимых слоев Ti-Al-N и Cr-N за счет введения в многослойную наноструктуру дополнительного барьерного слоя на основе Zr-N. Рассчитанные значения коэффициентов диффузии основных металлических элементов покрытия в соответствующие нитридные слои при нагреве в интервале температур 800-1000 °C свидетельствуют об отсутствии заметного диффузионного размытия границ слоев при наличии барьерного слоя на основе Zr-N. Так, при его введении их значения снижаются (при t=1000 °C получено, cm^2/c : $D_{Cr/TiN}=5\cdot10^{-17}$, $D_{Cr/ZrN}=2\cdot10^{-18}$, $D_{Ti/Cr2N}=9\cdot10^{-18}$, $D_{Ti/ZrN}=3\cdot10^{-18}$). Физико-механические свойства покрытий не изменяются при их отжиге в вакууме при t<<900 °C, при дальнейшем повышении температуры отжига свойства покрытий заметно снижаются, что обусловлено деградацией многослойной структуры покрытий в процессе их отжига.

Ключевые слова: термическая стабильность, наноструктурное покрытие, коэффициент диффузии, многослойная структура, нитрид.

Волхонский А.О. – канд. техн. наук, ст. препод. кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (499) 236-70-85. E-mail: abwest@yandex.ru.

Блинков И.В. – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: biv@misis.ru.

Левинский Ю.В. – докт. техн. наук, профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий (МИТХТ) Московского технологического университета (119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86). E-mail: levinsky@hotbox.ru.

Скрылева Е.А. – науч. сотр. кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков НИТУ «МИСиС». E-mail: 17sea@rambler.ru.

Для цитирования: *Волхонский А.О., Блинков И.В., Левинский Ю.В., Скрылева Е.А.* Оценка термической стабильности многослойных наноструктурных покрытий на основе анализа диффузионной подвижности компонентов слоев // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 4. C. 86–93. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-86-93.

Volkhonskii A.O., Blinkov I.V., Levinsky Yu.V., Skryleva E.A.

Evaluation of thermal stability of multilayer nanostructured coatings by analyzing diffusion mobility of layer components

The thermal stability of multilayer nanostructured coatings is investigated by analyzing the diffusion mobility of layer components. The paper studies in detail the possibility of increasing the thermal stability of multilayer coatings based on mutually-soluble Ti–Al–N and Cr–N layers by introducing an additional Zr–N-based barrier layer into the multilayer nanostructure. The calculated coefficients of basic coating metal element diffusion into the corresponding nitride layers when heating to $800-1000\,^{\circ}\text{C}$ show no significant diffusion blur of layer boundaries in the presence of a Zr–N-based barrier layer. Thus, its introduction reduces their values (obtained at $t=1000\,^{\circ}\text{C}$, cm²/s: $D_{\text{Cr/TiN}}=5\cdot10^{-17}$, $D_{\text{Cr/ZrN}}=2\cdot10^{-18}$, $D_{\text{Ti/Cr2N}}=9\cdot10^{-18}$, $D_{\text{Ti/ZrN}}=3\cdot10^{-18}$). Physical and mechanical properties of the coatings are not changed during vacuum annealing at $t<900\,^{\circ}\text{C}$ but significantly degrade as the annealing temperature rises further due to the degradation of the multilayer structure of coatings during their annealing.

Keywords: thermal stability, nanostructured coating, diffusion coefficient, multilayer structure, nitride.

Volkhonskii A.O. – Cand. Sci. (Tech.), senior lecturer, Department of functional nanosystems and high-temperature materials (FNS&HTM) of the National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: abwest@yandex.ru.

Blinkov I.V. - Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of FNS&HTM, NUST «MISIS». E-mail: biv@misis.ru.

Levinsky Yu.V. – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of chemistry and technology of rare and scattered elements, and nanoscale composite materials, MITHT, Moscow Technological University (119571, Russia, Moscow, Vernadskogo pr., 86). E-mail: levinsky@hotbox.ru.

Skryleva E.A. – scientific researcher, Department of materials science of semiconductors and dielectrics, NUST «MISIS». E-mail: 17sea@rambler.ru.

Citation: *Volkhonskii A.O., Blinkov I.V., Levinsky Yu.V., Skryleva E.A.* Otsenka termicheskoi stabil'nosti mnogosloinykh nanostrukturnykh pokrytii na osnove analiza diffuzionnoi podvizhnosti komponentov sloev. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2016. No. 4. C. 86–93. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-86-93.

Введение

Разработка износостойких покрытий по-прежнему остается сегодня основным фактором повышения надежности режущего инструмента для современной металлообработки в различных машиностроительных отраслях. Одним из направлений в этой области, развиваемых научной школой акад. В.Н. Анциферова, является разработка научных основ получения износостойких покрытий на основе многокомпонентных нитридных систем [1-6]. Данный подход обеспечивает их упрочнение за счет наноструктурирования и повышения уровня микродеформаций кристаллической решетки фаз соответствующих нитридов, возрастание жаростойкости и теплостойкости, улучшение трибологических свойств, что в конечном итоге позволяет увеличить скорость обработки материалов, отказаться от использования смазочно-охлаждающих технологических сред, расширить область применения режущего инструмента с этими покрытиями.

Дальнейшее развитие данного направления связано с получением покрытий с многослойной структурой. Изменяя параметры их нанесения, можно регулировать состав, структуру, морфологию, а также толщину и количество отдельных слоев в покрытии, твердость которых в целом может достигать 45—50 ГПа [7]. При этом они сохраняют достаточно высокую вязкость разрушения в результате диссипации энергии хрупкого разрушения на межзеренных и межслойных границах раздела [8]. Высокие значения твердости, стойкости к пластической деформации определяют повышенную прочность адгезии их с различными подложками по сравнению с покрытиями, где многослойная структура отсутствует [9].

Однако серьезным недостатком ряда многослойных покрытий на основе систем Ti-N/Cr-N; Ti-Al-N/Cr-N; Ti-N/Nb-N; Ti-N/V-N и др. является взаимная растворимость фаз слоев при температурах ниже 900-1000 °C [10]. Нагрев такой многослойной двухфазной системы во время на-

несения покрытий и последующей эксплуатации приводит к разрыхлению границ раздела слоев, интенсивному диффузионному перемешиванию компонентов и последующему выравниванию концентраций нитридообразующих металлов по толщине покрытий с образованием твердых растворов [11]. Это, в свою очередь, сопровождается ухудшением физико-механических свойств [12, 13].

Одним из путей решения проблемы стабилизации структуры таких покрытий при $t > 1000\,^{\circ}\mathrm{C}$ может быть формирование дополнительного барьерного слоя на основе нитридов тугоплавких металлов, которые не обладают взаимной растворимостью с соседними слоями вплоть до более высоких температур. Ранее данный подход был апробирован для повышения термической стабильности многослойных покрытий Ti-Al-N/Cr-N путем введения в их структуру дополнительного барьерного слоя на основе нитрида ZrN [14], имеющего ограниченную растворимость в TiN и CrN при t=1580 и $1430\,^{\circ}C$ соответственно.

Цель настоящей работы — детальное изучение установленного эффекта, а также определение коэффициентов диффузии основных металлических элементов, входящих в состав покрытия, в соответствующие нитридные слои на их основе.

Экспериментальная часть

Нанесение покрытий осуществляли на установке вакуумно-дугового ионно-плазменного напыления. Использовалась трехкатодная распыляющая система, включающая катоды: Ti—Al (сплав BT5), Zr—Nb (составной из циркониевой основы со вставкой из ниобия с отношением площадей Zr: Nb = 3:1) и Cr. Осаждение покрытий вели в атмосфере реакционного газа — азота, давление которого составляло 0,3 Па. Покрытия были сформированы при токах дуг на катодах 120—130 А для титанового и цирконий-ниобиевого и 60 А — для хромового испарителей. Отрицательный элек-

трический потенциал смещения, подаваемый на подложку, составлял -120 В. Время напыления покрытий $\sim\!60$ мин. В качестве подложек использовались сменные многогранные пластины из твердого сплава ВК6. Толщина осажденных покрытий составляла 5,0+/-0,1 мкм и регулировалась временем осаждения.

Фазовый состав и субструктуру сформированных покрытий изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре «Ultima IV» (фирма «Rigaku», Япония). Съемку проводили при $\mathrm{Co}K_{\alpha}$ -излучении в асимметричной геометрии (угол между падающим лучом и поверхностью образца составлял ~5°). Количественный фазовый анализ осуществляли с использованием метода Ритвельда. Для определения среднего размера блоков и величины микродеформаций решетки нитрида титана и циркония выполнялась съемка двух отражений (111) и (222) в симметричной геометрии. Выделение физического уширения проводилось совместной аппроксимацией двух порядков отражений эталона и образца псевдофункциями Фойгта [15]. Эталоном служил порошок мелкозернистого германия (10—20 мкм).

Химический состав и энергию связи элементов фаз покрытия исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектрометрии (РФЭС) на приборе PHI-5500 («Physical Electronics», США). Возбуждение фотоэмиссии производилось с использованием AlK_{α} -излучения ($h\nu=1486,6$ эВ) мощностью 300 Вт. При этом давление остаточных газов в камере анализа составляло $\sim 6\cdot 10^{-10}$ Па. Послойное распределение элементов в покрытии изучали при распылении их поверхности ионами аргона с энергией 2 кэВ.

Для проведения структурных исследований покрытий применялся просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) высокого разрешения JEM 2100 (JEOL, Япония). Для утонения образца использовали ионное травление, проводимое на установке PIPS («Gatan», США).

Твердость и модуль упругости покрытий измеряли методом непрерывного индентирования при малых нагрузках с помощью микроиндентометра «Micro-Hardness Tester» («CSM Instruments», Швейцария). Применяли динамический режим, т.е. нагрузка, подаваемая на индикатор, возрастала от 5 до 50 мН. Искомые величины определяли при глубине проникновения индентора, составляющей 10 % от толщины покрытия, для ограничения влияния материала подложки.

Полученные результаты Состав и структура покрытий

Исследование методом РФЭС элементного состава осажденных покрытий показало, что при реализованных параметрах нанесения они содержали, ат.%: 27 Cr, 17 Ti, 8 Zr, 45 N, 2 Al и 1 Nb.

Рентгенофазовым структурным анализом установлено присутствие в составе многослойного покрытия фаз ZrN, TiN и Cr_2N . Можно предполагать, что отсутствие в составе покрытия фаз алюминия и ниобия является следствием их растворения в нитридах ZrN и TiN с образованием соответствующих твердых растворов. Это подтверждается отклонением параметра кристаллической решетки для данных фаз от табличных значений (0,427 против 0,424 нм для ТіN и 0,444 против 0,458 нм для ZrN). Однако, как было показано в работе [16], это также может быть связано с возрастающей с увеличением потенциала смещения энергией бомбардирующих поверхность покрытия ионов и повышением вероятности образования дефектов антиШоттки и пар Френкеля, обусловленных «эффектом ионного наклепа».

Дополнительная информация о фазовом составе покрытий была получена из анализа фотоэлектронных спектров высокого разрешения электронов Cr2p, Zr3d, Ti2p в методе $P\Phi \Theta C$, представленных на рис. 1.

Локализация максимумов пиков Ti2p3/2 (рис. 1, a) и Zr3d5/2 (рис. 1, b) на энергиях связи $E_{\rm CB}=455,0$ и 179,9 эВ соответственно характерна для связи TiB TiN и ZrBZrN [17, 18]. Максимум пиков Cr2p3/2 и Cr2p1/2 (см. IUI' на рис. 1, b) соответствует энергии связи металлического хрома либо его связи с азотом в соединении Cr_2N [19]. Наличие второго дублета пиков Cr2p3/2 и Cr2p1/2 (DIECEMPSITE 2 и DIECEMPSITE 3 на рис. 1, DIECEMPSITE 3 на рис.

Покрытия на всех образцах имеют ярко выраженную текстуру по плоскости [111], перпендикулярной поверхности подложки, о чем свидетельствует перераспределение интенсивностей линий (111) и (200) на дифрактограммах покрытий. Напряженное состояние в покрытии оценивали по величине микродеформаций (є) кристаллической решетки соединений, образующих покрытие, которые составляли 1,5 и 2,7 % для фазы на основе ТіN и ZrN соответственно, и размеру областей когерентного рассеяния (ОКР), который составлял 6+/—2 нм для обеих фаз.

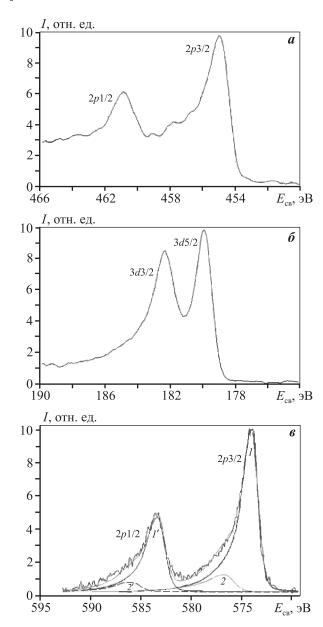


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры высокого разрешения Ti2p(a), Zr3d(6) и Cr2p(6) покрытия

Определение толщины нанослоев в покрытии проводили методом РФЭС путем послойного травления поверхности покрытия ионами аргона. При использованной энергии ионов аргона скорость травления составляет порядка $2\,$ нм/мин. Установлено (рис. 2), что элементы в покрытии распределены неравномерно. Четко идентифицируются последовательные области, обогащенные титаном, цирконием и хромом. Количество азота в покрытии практически не меняется, его незначительное снижение в слое Cr—N обусловлено преимущественным образованием Cr_2N против CrN.



Рис. 2. Профили концентраций элементов в покрытии

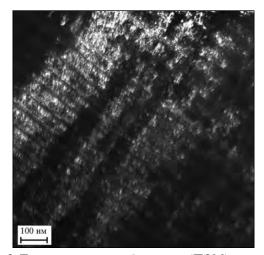


Рис. 3. Темнопольное изображение (ПЭМ) структуры покрытия

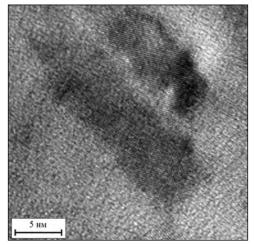


Рис. 4. Изображение высокого разрешения покрытия (ПЭМ)

Многослойная структура покрытий подтверждена при их исследовании методом ПЭМ (рис. 3). Средний размер кристаллитов внутри слоев, оцененный по микрофотографиям высокого разрешения структуры покрытий (рис. 4), составляет \sim 5 нм, что согласуется с данными, полученными методом рентгеновской дифракции (ОКР = 6+/-2 нм). Следует также обратить внимание, что кристаллиты имеют вытянутую форму.

Термическая стабильность покрытий

Покрытия были отожжены в вакууме ($\sim 10^{-3}$ Па) при температурах 800, 900 и 1000 °C в течение 1 ч. Исследование распределения элементов проводили методом РФЭС с послойным травлением покрытия ионами аргона.

Анализ концентрационных профилей основных металлических элементов (Ti, Zr и Cr) по толщине покрытия, полученных при различных температурах их отжига, показал, что вплоть до t = 900 °C в покрытии не происходит заметных изменений их состава и структуры. При t = 1000 °C наблюдается существенное диффузионное перемешивание слоев, о чем свидетельствует снижение интенсивности концентрационных пиков Ti и Cr (см. рис. 5, a, θ).

На рис. 6 приведены для сравнения концентрационные профили распределения элементов, полученные при послойном ионном травлении многослойного покрытия Ti-N/Cr-N без барьерного слоя на основе ZrN после его отжига при t=900 °C в течение 1 ч. Относительно равномерное распределение металлических элементов в покрытии Ti-N/Cr-N свидетельствует о вырождении многослойной структуры.

Для оценки термической стабильности покрытий и барьерных функций слоя на основе ZrN был проведен расчет коэффициентов диффузии в интервале температур 800-1000 °C.

Исходные толщины слоев определены в предположении постоянства концентраций элементов в них (рис. 7) и составили \sim 12, \sim 12 и \sim 6 нм для слоев на основе TiN, Cr₂N и ZrN соответственно.

Значения коэффициентов диффузии (D) основных металлических элементов, входящих в состав покрытия, в соседние нитридные слои были определены при решении второго уравнения Фика для случая их диффузии из слоя конечной толщины (-a < x < a) с постоянной концентрацией диффундирующего вещества (c_0), которое имеет следующий вид:

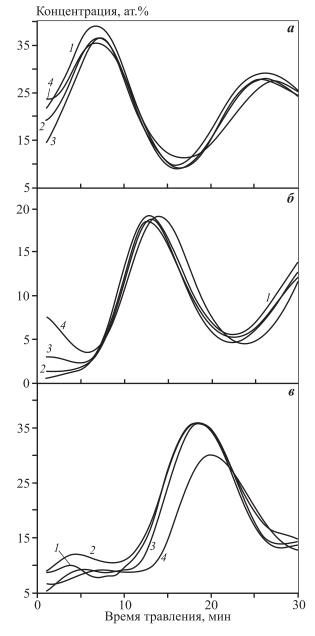


Рис. 5. Профили концентраций элементов в покрытии при различных температурах отжига $\mathbf{a} - \text{Ti}$, $\mathbf{6} - \text{Zr}$, $\mathbf{e} - \text{Cr}$ \mathbf{t} , °C: $\mathbf{1} - 0$, $\mathbf{2} - 800$, $\mathbf{3} - 900$, $\mathbf{4} - 1000$

$$c = \frac{c_0}{2} \left[\operatorname{erf} \frac{a - x}{2\sqrt{D\tau}} + \operatorname{erf} \frac{a + x}{2\sqrt{D\tau}} \right], \tag{1}$$

где т — время.

Концентрационное распределение элементов в слоях более строго характеризуется не постоянной, а переменной концентрацией. При расчетах это было учтено добавлением к периоду диффузионного перемешивания слоев в процессе отжига образца промежутка времени, необходимого для формирования исходного концентрационного

• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •						
Температура отжига, °С	$D, 10^{-18} \mathrm{cm^2/c}$					
	Ti в ZrN	Zr B TiN	Zr в Cr ₂ N	Cr в ZrN	Сr в TiN	Ti в Cr ₂ N
800	2	2	1	0,4	5	4
900	2	3	3	0,5	5	4
1000	3	3	5	2.	50	9

Рассчитанные коэффициенты диффузии

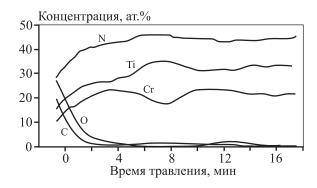


Рис. 6. Профили концентраций элементов в покрытии Ti-N/Cr-N после отжига при t=900 °C в течение 1 ч

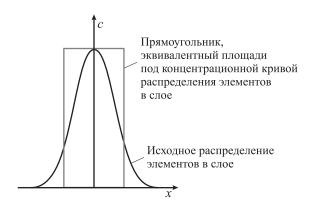


Рис. 7. Схема расчета толщины слоев покрытия

распределения элементов, наблюдаемого в эксперименте. Кроме того, мы пренебрегали встречной диффузией от соседних слоев. Результаты проведенных расчетов представлены в таблице. Видно, что при $t=1000\,^{\circ}\mathrm{C}$ коэффициент диффузии Сг в присутствии слоя ZrN уменьшается практически на порядок, что подтверждает эффективность его использования в качестве барьерного слоя.

Исследования физико-механических свойств покрытий показали, что их твердость практически не изменяется при отжиге до температуры 900 °C и составляет ~33 ГПа, а при дальнейшем повышении температуры отжига уменьшается до ~28 ГПа. Аналогичным образом изменяется зна-

чение модуля упругости — 490 и 440 ГПа. Снижение физико-механических свойств покрытий обусловлено деградацией их многослойной структуры вследствие высокой диффузионной подвижности хрома.

Выводы

- 1. Подтверждено, что введение в многослойную наноструктуру дополнительного барьерного слоя на основе ZrN между взаиморастворимыми слоями Ti—Al—N и Cr—N приводит к повышению ее термической стабильности.
- **2.** Рассчитанные значения коэффициентов диффузии основных металлических элементов покрытия в соответствующие нитридные слои при нагреве в интервале температур 800-1000 °C свидетельствуют об отсутствии заметного диффузионного размытия границ мультислоев при наличии барьерного слоя на основе ZrN между взаиморастворимыми TiN и Cr₂N (CrN). Так, их значения снижаются при введении барьерного слоя (при t=1000 °C получено, см²/с: $D_{\rm Cr/TiN}=5\cdot10^{-17}$, $D_{\rm Cr/ZrN}=2\cdot10^{-18}$; $D_{\rm Ti/Cr2N}=9\cdot10^{-18}$, $D_{\rm Ti/ZrN}=3\cdot10^{-18}$).
- 3. Полученные покрытия характеризуются твердостью до 33 ГПа и модулем упругости до 490 ГПа. Эти значения не изменяются при отжиге покрытий в вакууме при температуре 900 °С, а при дальнейшем ее повышении физико-механические свойства покрытий заметно снижаются, что обусловлено деградацией многослойной структуры покрытий в процессе их отжига.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта N 15-38-70014 «мол а мос».

Литература

1. Анциферов В.Н., Каменева А.Л., Пименова Н.В. Изучение структуры и формирования наноразмерных ионно-плазменных покрытий Ti—Zr—N, Ti—Al—N, Ti—Zr—O—N, Ti—Al—O—N и Ti—B—Si—N // Toh

- кие пленки в электронике: Матер. XIII Междунар. науч.-техн. конф. (г. Москва, 6—8 сент. 2007 г.). М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. С. 328—335.
- 2. Анциферов В.Н., Каменева А.Л. Структурообразование (наноструктурирование) пленок ионно-плазменными методами (обзор) // Тонкие пленки в электронике: Матер. XIV Междунар. науч.-техн. конф. (г. Москва, 11—13 сент. 2008 г.). М.: АО ЦНИТИ «Техномаш», 2008. С. 448—453.
- Анциферов В.Н., Косогор С.П. Исследование фазового состава и структуры многослойных нанокристаллических покрытий на основе карбидов и нитридов титана // Металлы. 1997. No. 6. C. 93—96.
- 4. Анциферов В.Н., Каменева А.Л. Экспериментальное исследование строения многокомпонентных наноструктурных покрытий на основе Ti—Zr—N, сформированных ионно-плазменными методами // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2007. No. 1. C. 53—61.
- Анциферов В.Н., Каменева А.Л. Способ получения покрытия на основе сложных нитридов: Пат. 2429311 (РФ). 2011.
- 6. Анциферов В.Н., Каменева А.Л., Клочков А.Ю., Новиков Р.С. Способ получения износостойкого покрытия: Пат. 2361013 (РФ). 2009.
- Nordin M., Larsson M., Hogmark S. Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/ CrN // Wear. 1999. Vol. 232. No. 2. P. 221—225. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0043164899001490.
- 8. Yaomin Zhou, Reo Asaki, We-Hyo Soe, Ryoichi Yamamoto, Rong Chen, Akira Iwabuchi. Hardness anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers // Wear. 1999. Vol. 236. P. 159—164. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164899002720.
- Zhang Z.G., Rapaud O., Allain N., Mercs D., Baraket M., Dong C., Coddet C. Microstructures and tribological properties of CrN/ZrN nanoscale multilayer coatings // Appl. Surf. Sci. 2009. Vol. 255. P. 4020—4026. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0169433208022423.
- 10. *Холлек X*. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов / Пер. с нем. под ред. Ю.В. Левинского. М.: Металлургия, 1988.
- Barshilia C. Harish, Jain Anjana, Rajam K.S. Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN/CrN multilayer coatings // Vacuum. 2004. Vol. 72. P. 241— 248. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0042207X03001477.
- 12. Kieffer R., Ettmayer P. Recent advances in the knowledge

- and applications of transition metal nitrides // High Temp. High Pressures. 1974. Vol. 6. P. 253—260.
- Zeng X.T., Zhang S., Sun C.Q., Liu Y.C. Nanometric-layered CrN/TiN thin films mechanical strength and thermal stability // Thin Solid Films. 2003. Vol. 424.
 P. 99—102. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609002009215.
- Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Kuznetsov D.V., Skryleva E.A. Investigation of structure and phase formation in multilayer coatings and their thermal stability // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 586. P. S381—S386. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838812021731.
- Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystals // Met. Sci. Heat Treat. 2000.
 Vol. 42. P. 309—313. http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF02471306.
- 16. Hui-Wen Chang, Ping-Kang Huang, Jien-Wei Yeh, Andrew Davison, Chun-Huai Tsau, Chih-Chao Yang. Influence of substrate bias, deposition temperature and post-deposition annealing on the structure and properties of multi-principal-component (AlCrMoSiTi)N coatings // Surf. Coat. Technol. 2008. Vol. 202. P. 3360—3366. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897207012650.
- Biwer B.M., Bernasek S.L. Electron spectroscopic study of the iron surface and its interaction with oxygen and nitrogen // J. Electron Spectrosc. Relat. Phemon. 1986.
 Vol. 40. P. 339—351. http://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/0368204886800445.
- Takano I., Isobe S., Sasaki T.A., Baba Y. Nitrogenation of various transition metals by N⁺₂-ion implantation // Appl. Surf. Sci. 1989. Vol. 37. P. 25—32. http://www.sciencedirect. com/science/article/pii/0169433289909707.
- 19. *Nishimura O., Yabe K., Iwaki M.* X-ray photoelectron spectroscopy studies of high-dose nitrogen ion implanted-chromium: a possibility of a standard material for chemical state analysis // J. Electron Spectrosc. Relat. Phemon. 1989. Vol. 49. P. 335—342. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0368204889850212.

References

1. Antsiferov V.N., Kameneva A.L., Pimenova N.V. Izuchenie struktury i formirovaniya nanorazmernykh ionno-plazmennykh pokrytii Ti—Zr—N, Ti—Al—N, Ti—Zr—O—N, Ti—Al—O—N i Ti—B—Si—N. In: Tonkie plenki v elektronike: Mater. XIII Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. [Study of the structure and the formation of nanosize ion-plasma Ti—Zr—N, Ti—Al—N, Ti—Zr—O—N, Ti—Al—O—N and Ti—B—Si—N coatings. In: Thin films in the electronics: Mater. XIII Intern. scientific and techni-

- cal. conf. (Moscow, 6—8 Sept. 2008)]. Moscow: Bauman Moscow State Technical University, 2007. P. 328—335.
- Antsiferov V.N., Kameneva A.L. Strukturoobrazovanie (nanostrukturirovanie) plenok ionno-plazmennymi metodami (obzor). In: Tonkie plenki v elektronike: Mater. XIV Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. [Structure formation (nanostructuring) of films obtained by ion-plasma methods (review). In: Thin films in the electronics: Mater. XIV Intern. scientific and technical. conf. (Moscow, 11—13 Sept. 2008)]. Moscow: AO TsNITI «Tekhnomash», 2008. P. 448—453.
- 3. Antsiferov V.N., Kosogor S.P. Issledovanie fazovogo sostava i struktury mnogosloinykh nanokristallicheskikh pokrytii na osnove karbidov i nitridov titana [The phase composition and structure of multilayer nanostructured coatings based on carbides and nitrides of titanium]. Metally. 1997. No. 6. P. 93—96.
- 4. Antsiferov V.N., Kameneva A.L. Eksperimental'noe issledovanie stroeniya mnogokomponentnykh nanostrukturnykh pokrytii na osnove Ti—Zr—N, sformirovannykh ionno-plazmennymi metodami [Experimental study of the structure of Ti—Zr—N multicomponent nanostructured coatings formed ion-plasma methods]. Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya. 2007. No. 1. P. 53—61.
- Antsiferov V.N., Kameneva A.L. Sposob polucheniya pokrytiya na osnove slozhnykh nitridov [The process for producing coatings based on nitrides complex]: Pat. 2429311 (RF). 2011.
- Antsiferov V.N., Kameneva A.L., Klochkov A.Yu., Novikov R.S. Sposob polucheniya iznosostoikogo pokrytiya [A method for producing a wear-resistant coating]: Pat. 2361013 (RF). 2009.
- Nordin M., Larsson M., Hogmark S. Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN. Wear. 1999. Vol. 232. P. 221—225. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164899001490.
- Yaomin Zhou, Reo Asaki, We-Hyo Soe, Ryoichi Yamamoto, Rong Chen, Akira Iwabuchi. Hardness anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers. Wear. 1999. Vol. 236.
 P. 159—164. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164899002720/
- Zhang Z.G., Rapaud O., Allain N., Mercs D., Baraket M., Dong C., Coddet C. Microstructures and tribological properties of CrN/ZrN nanoscale multilayer coatings. Appl. Surf. Sci. 2009. Vol. 255. P. 4020—4026. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0169433208022423.

- Hollek H. Dvoinye i troinye karbidnye i nitridnye sistemy perekhodnykh metallov [Binary and ternary transition metal nitride system]. Ed. Yu.V. Levinsky. Moscow: Metallurgiya, 1988.
- Barshilia Harish C., Anjana Jain, Rajam K.S. Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN/CrN multilayer coatings. Vacuum. 2004. Vol. 72. P. 241—248. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0042207X03001477.
- 12. *Kieffer R., Ettmayer P.* Recent advances in the knowledge and applications of transition metal nitrides. *High Temp. High Pressures.* 1974. Vol. 6. P. 253—260.
- Zeng X.T., Zhang S., Sun C.Q., Liu Y.C. Nanometric-layered CrN/TiN thin films mechanical strength and thermal stability. Thin Solid Films. 2003. Vol. 424. P. 99—102. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609002009215.
- Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Kuznetsov D.V., Skryleva E.A.
 Investigation of structure and phase formation in multi-layer coatings and their thermal stability. J. Alloys Compd. 2014. Vol. 586. P. S381—S386. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838812021731.
- Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystals. Met. Sci. Heat Treat. 2000. Vol. 42.
 P. 309—313. http://link.springer.com/article/10. 1007%2FBF02471306.
- Hui-Wen Chang, Ping-Kang Huang, Jien-Wei Yeh, Andrew Davison, Chun-Huai Tsau, Chih-Chao Yang. Influence of substrate bias, deposition temperature and post-deposition annealing on the structure and properties of multi-principal-component (AlCrMoSiTi)N coatings. Surf. Coat. Technol. 2008. Vol. 202. P. 3360—3366. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897207012650.
- Biwer B.M., Bernasek S.L. Electron spectroscopic study of the iron surface and its interaction with oxygen and nitrogen. J. Electron Spectrosc. Relat. Phemon. 1986. Vol. 40.
 P. 339—351. http://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/0368204886800445.
- Takano I., Isobe S., Sasaki T.A., Baba Y. Nitrogenation of various transition metals by N⁺₂-ion implantation. Appl. Surf. Sci. 1989. Vol. 37. P. 25—32. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0169433289909707.
- Nishimura O., Yabe K., Iwaki M. X-ray photoelectron spectroscopy studies of high-dose nitrogen ion implanted-chromium: a possibility of a standard material for chemical state analysis. J. Electron Spectrosc. Relat. Phemon. 1989. Vol. 49. P. 335—342. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0368204889850212.