



## Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: [http://journals.nstu.ru/obrabotka\\_metallov](http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov)



### Исследование структурно-фазового состояния и механических свойств покрытий ZrCrN, полученных вакуумно-дуговым методом

Андрей Филиппов<sup>1, a, \*</sup>, Николай Шамарин<sup>1, b</sup>, Евгений Москвичев<sup>1, c</sup>, Ольга Новицкая<sup>1, d</sup>,  
 Евгений Княжев<sup>1, e</sup>, Юлия Денисова<sup>2, f</sup>, Андрей Леонов<sup>2, g</sup>, Владимир Денисов<sup>2, h</sup>

<sup>1</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический, 2/4, г. Томск, 634055, Россия

<sup>2</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический, 2/3, г. Томск, 634055, Россия

<sup>a</sup>  <https://orcid.org/0000-0003-0487-8382>,  [andrey.v.filippov@yandex.ru](mailto:andrey.v.filippov@yandex.ru), <sup>b</sup>  <https://orcid.org/0000-0002-4649-6465>,  [shnn@ispms.ru](mailto:shnn@ispms.ru),  
<sup>c</sup>  <https://orcid.org/0000-0002-9139-0846>,  [em\\_tsu@mail.ru](mailto:em_tsu@mail.ru), <sup>d</sup>  <https://orcid.org/0000-0003-1043-4489>,  [nos@ispms.tsc.ru](mailto:nos@ispms.tsc.ru),  
<sup>e</sup>  <https://orcid.org/0000-0002-1984-9720>,  [zhenya4825@gmail.com](mailto:zhenya4825@gmail.com), <sup>f</sup>  <https://orcid.org/0000-0002-3069-1434>,  [yukolubaeva@mail.ru](mailto:yukolubaeva@mail.ru),  
<sup>g</sup>  <https://orcid.org/0000-0001-6645-3879>,  [laa-91@yandex.ru](mailto:laa-91@yandex.ru), <sup>h</sup>  <https://orcid.org/0000-0002-5446-2337>,  [volyadyadenisov@yandex.ru](mailto:volyadyadenisov@yandex.ru)

#### ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 621.45.038.7

#### История статьи:

Поступила: 10 декабря 2021  
 Рецензирование: 28 декабря 2021  
 Принята к печати: 28 января 2022  
 Доступно онлайн: 15 марта 2022

#### Ключевые слова:

Покрытия  
 Морфология  
 Нитриды  
 Структура  
 Фазовый состав

#### Финансирование:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования (проект № 075-15-2021-1348) в рамках мероприятия № 1.1.16.

#### Благодарности:

Исследования частично выполнены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов».

#### АННОТАЦИЯ

**Введение.** Современные технологии позволяют формировать наноструктурированные покрытия с использованием множества химических элементов. Такие покрытия способны сочетать в себе разные физико-механические и химические свойства. С этой точки зрения перспективными являются покрытия, сформированные послойным нанесением нитридов циркония и хрома. Осаждение разных химических элементов на разнообразие подложки требует проведения отдельных исследований для формирования прочных и износостойких покрытий. **Целью работы** является исследование структурно-фазового состояния и механических свойств покрытий системы ZrCrN, полученных плазменно-асистированным вакуумно-дуговым методом физического осаждения из газовой фазы. **В работе исследованы** образцы с покрытиями нитридов циркония и хрома, а также с многослойными покрытиями системы ZrCrN, нанесенными на подложки из твердого сплава BK8. **Методами исследования** являются конфокальная лазерная сканирующая микроскопия, рентгенофазовый анализ, высокоразрешающая растровая электронная микроскопия, наноиндентирование и царапание. **Результаты и обсуждение.** На основе полученных экспериментальных результатов установлено, что изменение режима нанесения многослойных покрытий ZrCrN приводит к существенному воздействию на их структуру, морфологию и шероховатость поверхности, а также механические свойства. В частности, изменение частоты вращения образцов при нанесении покрытия позволяет контролировать длительность осаждения каждого из рассматриваемых слоев многослойного покрытия и тем самым управлять их свойствами. **Заключение.** На основе полученных результатов показано, что изменением условий осаждения можно сформировать покрытие системы ZrCrN на подложке из сплава BK8 с высокой нанотвердостью – 45 ГПа. Анализ результатов механических испытаний указывает на хорошую адгезию между исследуемыми покрытиями и подложкой. В ходе тестов на царапание установлено, что покрытия CrN и ZrN разрушаются по когезионному механизму, а на поверхности покрытий системы ZrCrN формируются равномерные царапины без следов разрушения. На основе полученных результатов можно рекомендовать покрытия ZrCrN-2–ZrCrN-4 в качестве твердых и потенциально износостойких покрытий.

**Для цитирования:** Исследование структурно-фазового состояния и механических свойств покрытий ZrCrN, полученных вакуумно-дуговым методом / А.В. Филиппов, Н.Н. Шамарин, Е.Н. Москвичев, О.С. Новицкая, Е.О. Княжев, Ю.А. Денисова, А.А. Леонов, В.В. Денисов // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2022. – Т. 24, № 1. – С. 87–102. – DOI:10.17212/1994-6309-2022-24.1-87-102.

#### \*Адрес для переписки

Филиппов Андрей Владимирович, к.т.н., с.н.с.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
 пр. Академический 2/4  
 634055, г. Томск, Россия

Тел.: 8 (999) 178-13-40, e-mail: [andrey.v.filippov@yandex.ru](mailto:andrey.v.filippov@yandex.ru)

## Введение

Одним из методов повышения эксплуатационных характеристик изделий является нанесение на отдельные их элементы покрытий, которые будут обладать более высокими физико-механическими и химическими свойствами по сравнению с базовой деталью. Рациональный выбор состава, метода и условий нанесения покрытий будет определять их свойства и характеристики улучшаемых изделий.

Современные технологии позволяют формировать покрытия с использованием множества химических элементов. Это дает возможность получать сочетание разных физико-механических и химических свойств отдельных компонентов в одном покрытии. Для этого чаще всего формируют многослойные покрытия с тонкими наноструктурированными слоями [1]. Чередующиеся слои могут эффективно сочетать в покрытии разнообразные функциональные свойства, например износостойкость, коррозионную стойкость, высокую твердость и т. п. Следовательно, выбор состава каждого слоя и будет определять конечные эксплуатационные характеристики изделия.

Наиболее эффективным подходом к формированию многослойных покрытий является выбор состава слоев, который позволяет сочетать твердость одного слоя со способностью поглощать энергию деформации другим слоем. Таким образом, возможно создать покрытие с высокой твердостью, но при этом чтобы оно было не склонно к хрупкому разрушению под действием значительных деформаций, что является актуальной задачей для современной техники [2]. Следует также учитывать, что современные виды техники работают в режиме повышенной интенсивности, а это, в свою очередь, сказывается на эксплуатационной температуре, при которой покрытие должно сохранять свои свойства. Следовательно, помимо уже указанных свойств покрытие должно обладать высокой температурной стойкостью.

Указанным выше требованиям по отдельным пунктам соответствуют покрытия нитридов хрома и циркония. Известно, что покрытия ZrN обладают высокой износостойкостью и могут эффективно поглощать энергию механической деформации при трении [3–8]. Нитрид хрома в

виде однослойного покрытия имеет низкую износостойкость за счет столбчатой структуры [9–12], но в виде многослойного покрытия его износостойкость существенно увеличивается [13–17]. Это указывает на высокую структурную чувствительность данного материала. Оба этих вида покрытия имеют высокую термическую стабильность и химическую стойкость [14, 18]. Следовательно, чередуя слои ZrN и CrN, можно сформировать покрытия системы ZrCrN с высокими физико-механическими свойствами.

Многослойные покрытия системы ZrCrN могут быть нанесены различными методами [19]. Наиболее широко известными из них являются магнетронное [20–25] и вакуумно-дуговое [26–30] физическое осаждение из газовой фазы. Последний метод позволяет добиться высокой адгезии покрытия с подложкой, а также гибко управлять составом и толщиной наносимого слоя за счет возможности варьирования энергии конденсируемых ионов в широком диапазоне.

Из литературного обзора [29, 30] следует, что твердость многослойных покрытий ZrCrN, нанесенных на подложки из TiC, сильно зависит от условий их нанесения и, как правило, не превышает величины в 30 ГПа. Более высокая твердость (до 42 ГПа) была достигнута при нанесении многослойных наноструктурированных покрытий ZrCrN на коррозионно-стойкую сталь 12X18H10T [27]. Следовательно, подложка оказывает существенное влияние на конечные потребительские свойства покрытия. В настоящее время нам не известны работы по нанесению многослойных покрытий ZrCrN на подложку из сплава ВК8, который широко используется в промышленности в качестве инструмента для обработки металлов давлением и резанием.

*Целью данной работы* является исследование структурно-фазового состояния и механических свойств покрытий системы ZrCrN, полученных вакуумно-дуговым методом физического осаждения из газовой фазы, на подложке из сплава ВК8.

## Методика исследований

Процессы осаждения покрытий осуществлялись плазменно-ассистированным вакуумно-дуговым методом. В эксперименте для генерации потоков металлической плазмы использовались

два электродуговых испарителя с цилиндрическими катодами диаметром 80 мм из Zr марки Э110 и Cr чистотой 99,9 %, а для генерации газовой плазмы – источник газовой плазмы с накаливаемым и полым катодом. Источник газовой плазмы использовался для очистки, нагрева и химической активации поверхности образцов, осуществляемыми при ионной бомбардировке газовыми ионами, а также дополнительной ионизации газа и ассистирования при напылении покрытий. Образцы, изготовленные из твердого сплава марки ВК8 диаметром 10 мм и толщиной 7 мм, размещались на подложкодержателе, который вращался на сателлите стола, выполненного по планетарной схеме вращения, на расстоянии около 20 см от оси камеры на уровне выходных апертур источников плазмы.

До начала эксперимента вакуумная камера с размерами около  $650 \times 650 \times 650$  мм<sup>3</sup> откачивалась турбомолекулярным насосом ТМН1000 до предельного давления  $10^{-2}$  Па. Подачей рабочего газа аргона через плазменный источник рабочее давление устанавливалось на уровне 0,3 Па. При зажигании газового разряда с током около 40 А и приложении напряжения смещения 700 В на подложкодержатель с образцами из твердого сплава осуществлялся нагрев подложек до температуры 400 °С. После очистки поверхности образцов ионной бомбардировкой и ее химической активации производился напуск азотаргоновой смеси в процентном соотношении 90/10 (N<sub>2</sub>:Ar) до давления 0,5 Па и зажигание разрядов дуговых испарителей с токами 80 А в каждом.

Для сравнительного анализа свойств покрытий наряду с многослойными покрытиями ZrCrN исследовались покрытия ZrN и CrN, нанесенные при аналогичных условиях, но с использованием только одного из катодов. Для изменения фазового состава и свойств многослойных покрытий изменяли скорость вращения стола с держателем образцов. Всего рассматривались четыре значения частоты вращения стола: 0,5 об/мин (обозначение образца ZrCrN-1), 3,5 об/мин (ZrCrN-2), 5 об/мин (ZrCrN-3) и 8 об/мин (ZrCrN-4). При нанесении покрытий ZrN и CrN частота вращения стола составляла 0,5 об/мин.

Наноиндентирование выполнялось на наноиндентометре NANO Hardness Tester NHT-TTX S (CSEM, Швейцария). Нагрузка – линейно возрастающая от 0 до 25 мН, скорость нагруже-

ния – 1,5 мкм/мин. Анализ данных наноиндентирования проводился методом Оливера–Фарра.

Царапание выполнялось на макроскретч-тестере Revetest RST (CSM Instruments, США) и осуществлялось алмазным конусом Роквелла. Скорость царапания составляла 3 мм/мин, длина царапины 3 мм, нагрузка – линейно возрастающая от 0 до 50 Н.

Рентгеноструктурный фазовый анализ выполнялся с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 (Буревестник, Россия) в диапазоне углов  $2\Theta = (20 \dots 90)^\circ$ . Длина волны рентгеновского излучения  $\lambda = 1,54$  А.

Для изучения морфологии поверхности образцов использовался растровый электронный микроскоп высокого разрешения с полевой эмиссией (FEG SEM) Apreo 2 S (Thermo Fisher Scientific, США). Поперечное сечение покрытий исследовалось по сколам.

Рельеф поверхности изучался с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа Olympus OLS LEXT 4100 (Olympus, Япония).

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 изображены поверхности исследуемых покрытий. На поверхности всех образцов наблюдаются небольшие черные точки. На основе анализа рельефа поверхности с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа установлено, что данные точки являются как вкраплениями в виде капель на поверхности, так и порами. Визуально между собой они не различаются и имеют сопоставимые размеры порядка 0,5...5 мкм в диаметре. Из полученных изображений также видно, что количество и размеры этих точек увеличиваются на поверхности многослойных покрытий ZrCrN (рис. 1, в–е), по сравнению с покрытиями ZrN (рис. 1, а) и CrN (рис. 1, б).

С помощью программного обеспечения Olympus LEXT был выполнен анализ шероховатости рельефа с целью количественной оценки различий в морфологии поверхности исследуемых покрытий. Оценка выполнялась по двум параметрам Sa и Sz – среднеарифметическая и максимальная высота микронеровностей поверхности соответственно. На основе полученных данных (рис. 2) установлено, что шероховатость

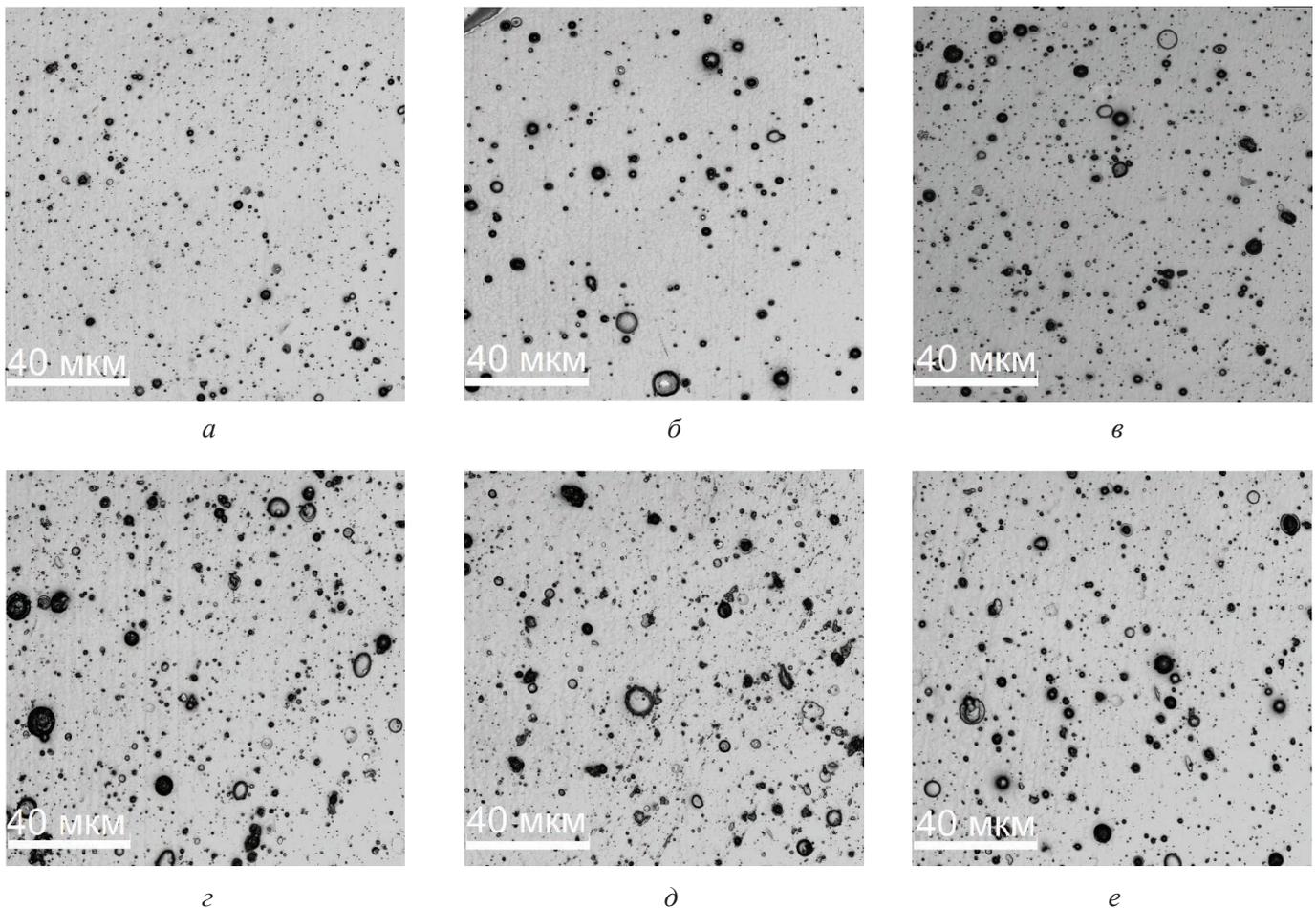


Рис. 1. Изображения поверхности образцов с покрытиями:  
 а – CrN; б – ZrN; в – ZrCrN-1; г – ZrCrN-2; д – ZrCrN-3; е – ZrCrN-4

Fig. 1. Surface images of samples coated with:  
 a – CrN; б – ZrN; в – ZrCrN-1; г – ZrCrN-2; д – ZrCrN-3; е – ZrCrN-4

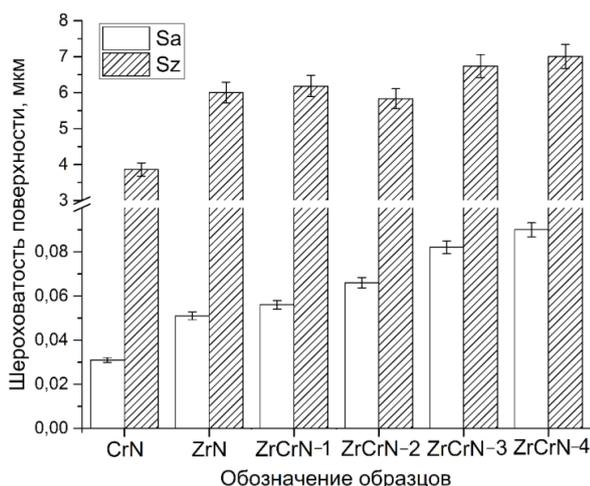


Рис. 2. Шероховатость поверхности покрытий  
 Fig. 2. Surface roughness of coatings

многослойных покрытий ZrCrN по параметру Sa в 1,8–2,9 раза выше по сравнению с покрытием CrN, и в 1,1–1,8 раза выше по сравнению с по-

крытием ZrN. Менее значительно увеличивается шероховатость многослойных покрытий ZrCrN по параметру Sz, она в 1,5–1,8 раза выше по сравнению с CrN и лишь на 3...15 % выше по сравнению с ZrN. Из полученных данных следует, что шероховатость поверхности по параметру Sa монотонно увеличивается от образца с покрытием CrN к образцу с многослойным покрытием ZrCrN-4. Увеличение частоты вращения стола с подложками с 0,5 до 8 об/мин приводит к росту шероховатости поверхности по параметру Sa на ~38 %. При этом изменение шероховатости поверхности из-за изменения режима нанесения для образцов с многослойными покрытиями ZrCrN-1–ZrCrN-4 по параметру Sz является менее существенным и не превышает 12 %.

Измерение рельефа покрытий с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа позволяет выполнить оценку его пара-

метров как по шероховатости, так и по объему в расчете на единицу площади. Для этого в ГОСТ Р ИСО 25178-2-2014 предусмотрено определение объема пустот и пиков, а также материала, образующего ядро поверхности.

Объем пустот значительно увеличивается в области впадин для покрытий системы ZrCrN (параметр  $V_{vv}$  увеличивается в 2,25–3,75 раза по сравнению с покрытием ZrN, в 1,13–1,88 раза по сравнению с покрытием ZrN) и ядра поверхности (параметр  $V_{vc}$  увеличивается в 1,34–1,49 раза по сравнению с покрытием ZrN, в 1,12–1,24 раза по сравнению с покрытием ZrN) (рис. 3, а).

Объем материала также увеличивается в области пиков для покрытий системы ZrCrN (параметр  $V_{mp}$  увеличивается в 2,88–5,25 раза по сравнению с покрытием ZrN, в 1,77–3,23 раза по сравнению с покрытием ZrN) и ядра поверхности (параметр  $V_{mc}$  увеличивается в 1,31–1,38 раза по сравнению с покрытием ZrN, в 1,21–1,29 раза по сравнению с покрытием ZrN) (рис. 3, б).

Увеличение объема пустот ( $V_{vv}$ ) в области впадин и материала в области пиков ( $V_{mp}$ ) указывает на то, что покрытия системы CrZrN содержат большее количество выступов и впадин на единицу площади по сравнению с покрытиями CrN и ZrN. Это количественно согласуется с результатами определения параметров шероховатости. В то же время на основе выполненной оценки можно видеть, что объемы выступов

превышают объемы пустот во впадинах. Но если рассматривать ядро поверхности, тогда становится очевидно, что в этой области пустот ( $V_{vc}$ ) больше, чем выступов ( $V_{mc}$ ).

С использованием высокоразрешающей растровой электронной микроскопии изучены поверхности покрытий. Видно, что морфология покрытий CrN (рис. 4, а) и ZrN (рис. 4, б) существенно различается. Покрытие CrN характеризуется нанокристаллической структурой. Для покрытия ZrN в рассматриваемом случае зерен не выявлено, поверхность неоднородная по рельефу, что согласуется с исследованием ее шероховатости. Многослойное покрытие ZrCrN-1 (рис. 4, в) по морфологии поверхности подобно ZrN. Это обусловлено тем, что его верхний слой является нитридом циркония. Морфология поверхности покрытий ZrCrN-2–ZrCrN-4 представлена более мелкими элементами, однако ввиду наноразмерной величины их трудно разделить на конкретные элементы.

Как видно на поперечном сколе покрытия ZrCrN-1 (рис. 5, а), оно является многослойным со средней толщиной слоев ~100 нм. Планарность слоев немного неравномерная, дефектов в виде пор или расслоений не наблюдается, граница с подложкой также без дефектов. Всего сформировано 72 чередующихся слоя.

На поперечном сколе покрытий ZrCrN-2–ZrCrN-4 (рис. 5, б–г) также видно, что они харак-

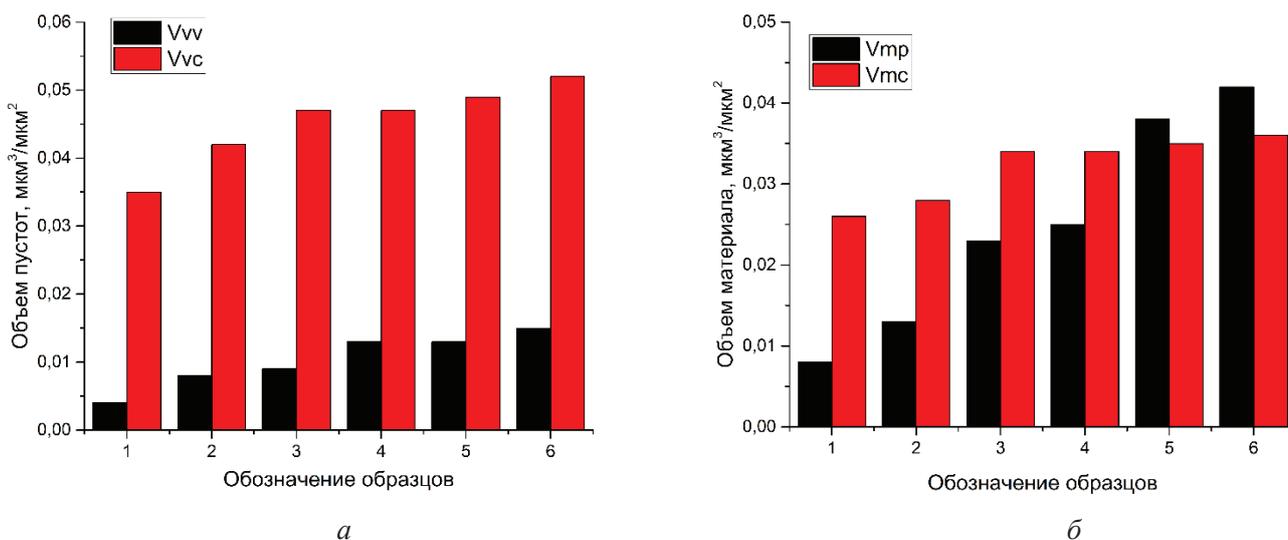


Рис. 3. Объем пустот (а) и материала (б) в расчете на единицу площади покрытий: CrN (1), ZrN (2), ZrCrN-1 (3), ZrCrN-2 (4), ZrCrN-3 (5), ZrCrN-4 (6)

Fig. 3. Void volume (a) and material volume (b) per unit area of coatings: CrN (1), ZrN (2), ZrCrN-1 (3), ZrCrN-2 (4), ZrCrN-3 (5), ZrCrN-4 (6)

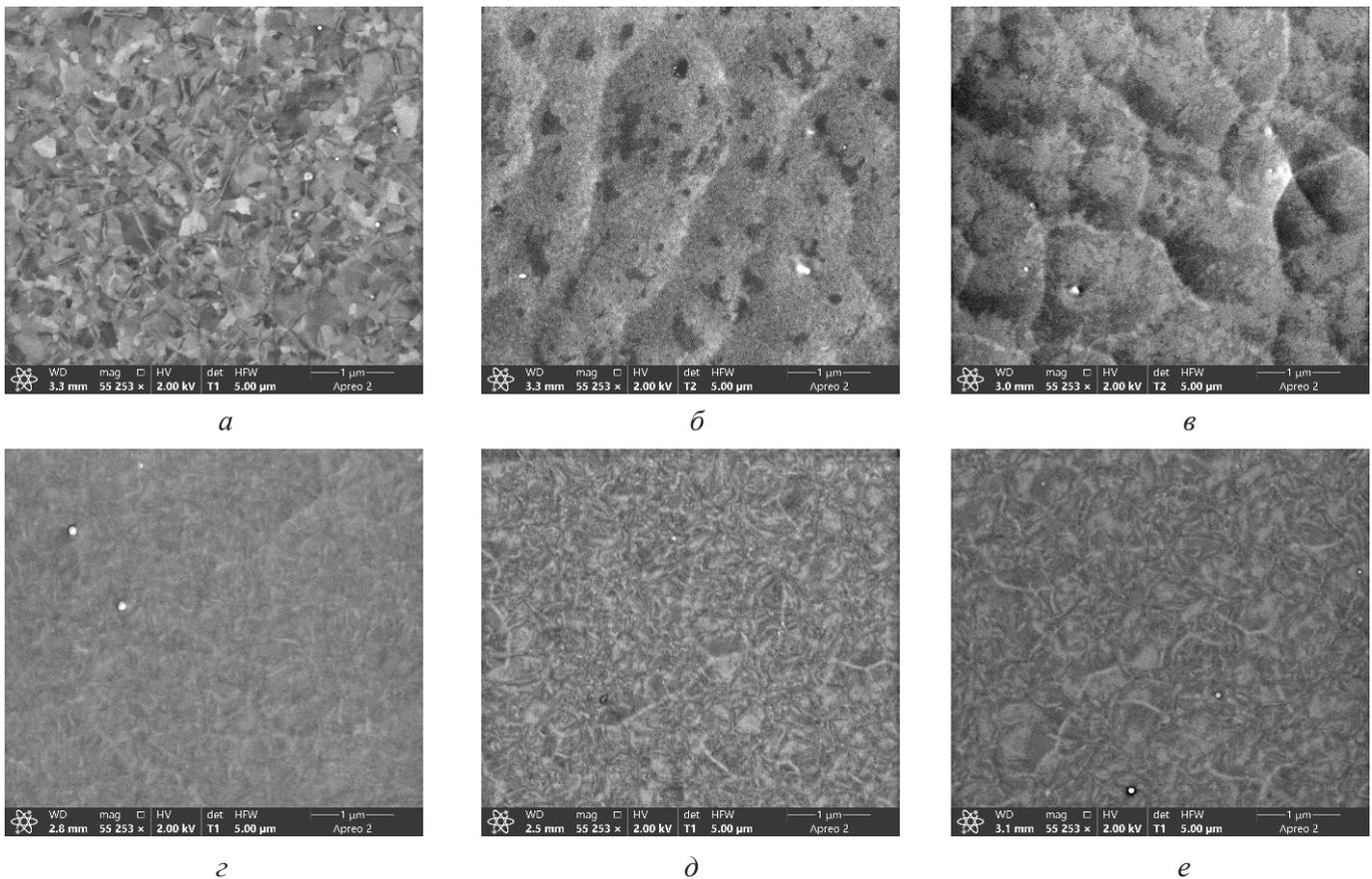


Рис. 4. РЭМ изображения поверхности покрытий:  
 а – CrN; б – ZrN; в – ZrCrN-1; г – ZrCrN-2; д – ZrCrN-3; е – ZrCrN-4  
 Fig. 4. SEM images of the coating surface:  
 а – CrN; б – ZrN; в – ZrCrN-1; г – ZrCrN-2; д – ZrCrN-3; е – ZrCrN-4

теризуются наноразмерной структурой, но ярко выраженных слоев с использованием растровой электронной микроскопии не выявлено. Толщина покрытий ZrCrN составляет порядка  $4,5 \pm 0,5$  мкм. На границе интерфейса подложка-покрытие существенных дефектов не обнаружено, что предполагает наличие прочной связи и указывает на хорошее качество сцепления покрытия с подложкой. В противном случае в результате скола покрытие могло бы частично отслоиться.

При анализе дифрактограмм (рис. 6) установлено, что интенсивность излучения достаточно высокая, и излучение захватывает не только покрытие, но и подложку. Это следует из наличия на всех дифрактограммах рефлексов, принадлежащих фазе WC. Покрытия CrN и ZrN имеют выраженную текстуру в направлении (111), что следует из величины рефлексов на дифрактограммах и почти полном отсутствии прочих рефлексов фаз для данных покрытий. В многослойных покрытиях системы ZrCrN наблюдаются

рефлексы как нитрида циркония, так и нитрида хрома, но более интенсивными являются ZrN. Стоит также отметить, что рефлекс ZrN(220) весьма широкий для образцов ZrCrN-2–ZrCrN-4. Рефлекс ZrN(111) сместился, а его интенсивность уменьшилась. Эти факторы изменения дифрактограмм могут указывать на наноструктурированное состояние покрытия в этих образцах. В образце ZrCrN-4 помимо указанного произошло значительное смещение и наложение множества рефлексов, что затрудняет эффективную оценку фазового состава покрытия.

Механические свойства покрытий исследовались путем наноиндентирования и царапания. Типичные кривые нагружения в процессе наноиндентирования показаны на рис. 7. Нагрузка подбиралась таким образом, чтобы глубина внедрения индентора была меньше толщины покрытий. При первом рассмотрении полученных кривых становится очевидным, что механические свойства исследуемых покрытий являются

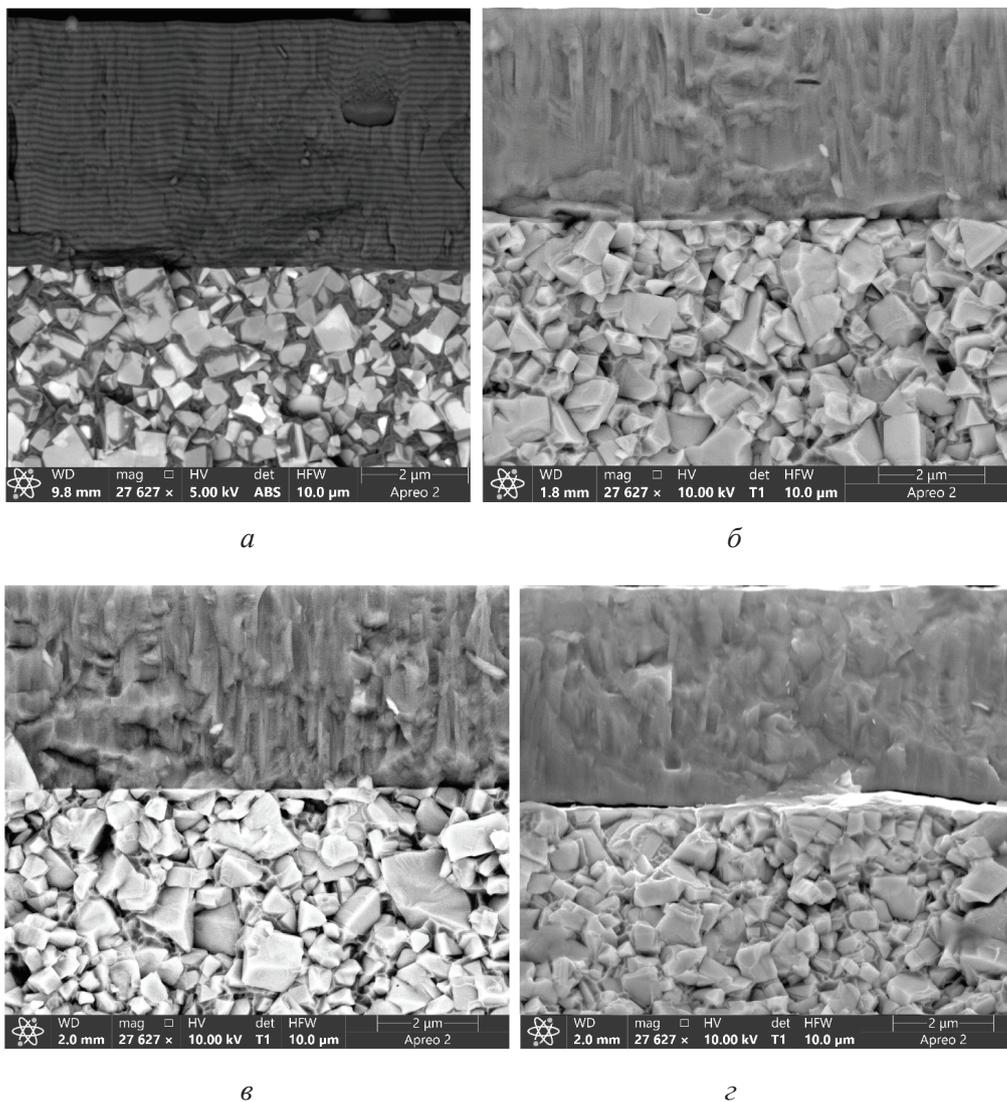


Рис. 5. РЭМ изображения поперечных сколов многослойных покрытий:

*a* – ZrCrN-1; *б* – ZrCrN-2; *в* – ZrCrN-3; *з* – ZrCrN-4

Fig. 5. Cross-sectional SEM images of the fracture surface of multilayer coatings:

*a* – ZrCrN-1; *б* – ZrCrN-2; *в* – ZrCrN-3; *з* – ZrCrN-4

различными. На основе обработки данных по методу Оливера–Фарра с помощью специализированного программного обеспечения были установлены значения нанотвердости и приведенного модуля упругости (табл. 1). Соотношение  $H/E$  часто используется как мера оценки сопротивления покрытия упругой деформации, при этом считается что  $H/E$ , большее или равное 0,1, указывает на его высокое качество [31]. Из полученных данных следует, что только три многослойных покрытия соответствуют этому показателю, а наихудшие свойства имеет покрытие из нитрида хрома. Покрытие из нитрида циркония по параметру  $H/E$  также можно считать недостаточно качественным.

В работе [26] было показано, что уменьшение толщины отдельных слоев многослойного покрытия ZrN/CrN с 300 до 20 нм позволяет повысить твердость покрытия, осажденного на подложке из стали 12X18H10T, с 33 до 42 ГПа. Кроме того, авторы [26] связывают снижение твердости с образованием твердых растворов на основе (Zr,Cr)N и (Cr,Zr)N вблизи рефлекса (200). В настоящей работе подобных изменений фазового состава не выявлено, однако, так же как и в работе [26], наблюдается смещение пиков рефлексов фаз ZrN и CrN. Это указывает на микроискажение кристаллической решетки, что может являться причиной изменения механических свойств в материале. В рассматриваемом в

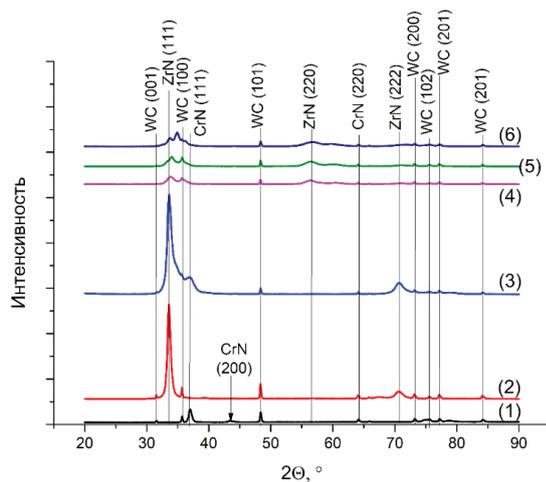


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы покрытий: CrN (1), ZrN (2), ZrCrN-1 (3), ZrCrN-2 (4), ZrCrN-3 (5), ZrCrN-4 (6)

Fig. 6. X-ray diffraction profiles of coatings: CrN (1), ZrN (2), ZrCrN-1 (3), ZrCrN-2 (4), ZrCrN-3 (5), ZrCrN-4 (6)

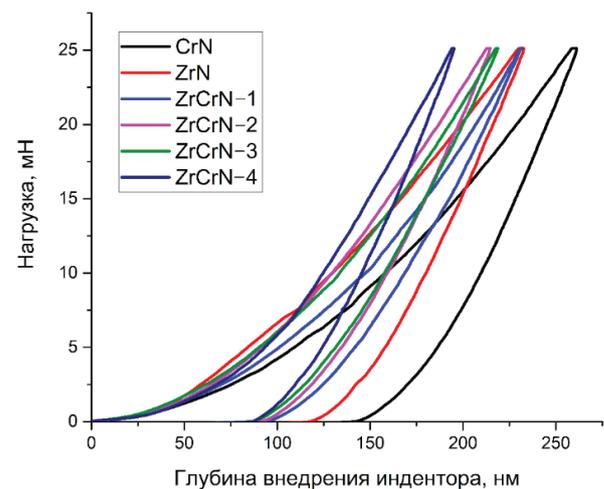


Рис. 7. Кривые нагружения в процессе наноиндентирования покрытий

Fig. 7. Nanoindentation loading curves of coatings

Таблица 1

Table 1

### Результаты наноиндентирования

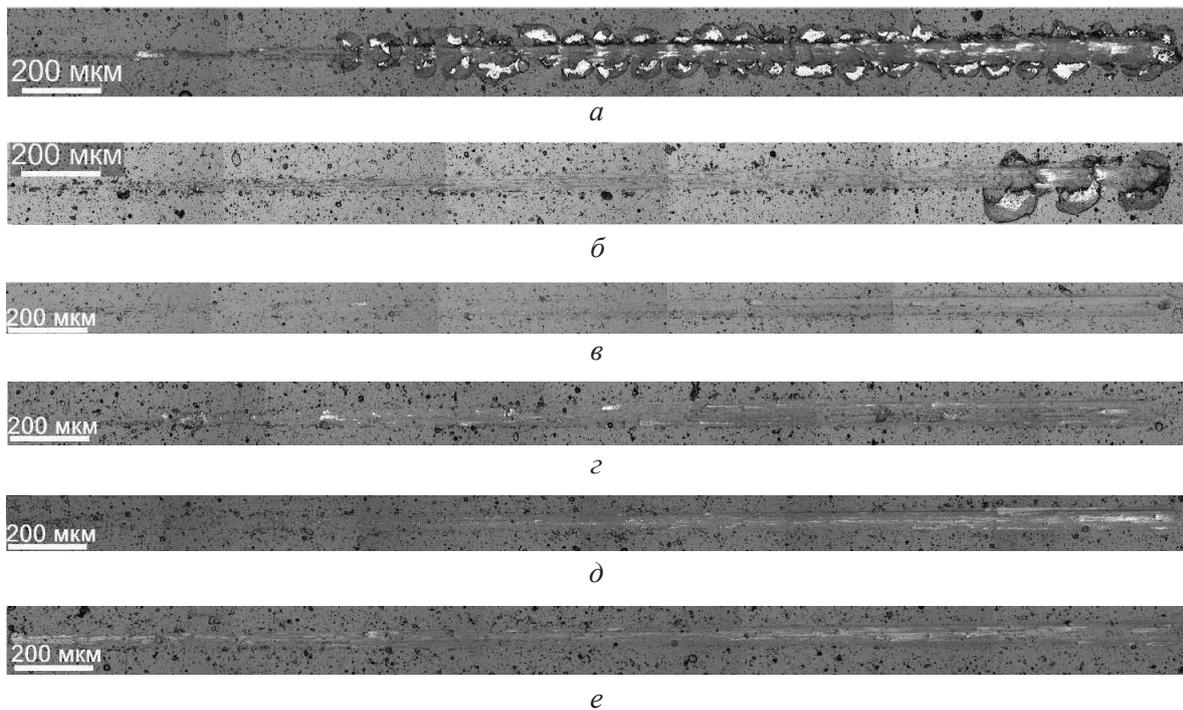
#### Nanoindentation test results

Образец / Sample	Нанотвердость, $H$ , ГПа / Nanohardness $H$ , GPa	Приведенный модуль упругости $E$ , ГПа / Reduced modulus of elasticity $E$ , GPa	$H/E$
CrN	21,6	335	0,06
ZrN	29,8	394	0,08
ZrCrN-1	34	364	0,09
ZrCrN-2	37,5	359	0,1
ZrCrN-3	39,3	382	0,1
ZrCrN-4	45	436	0,1

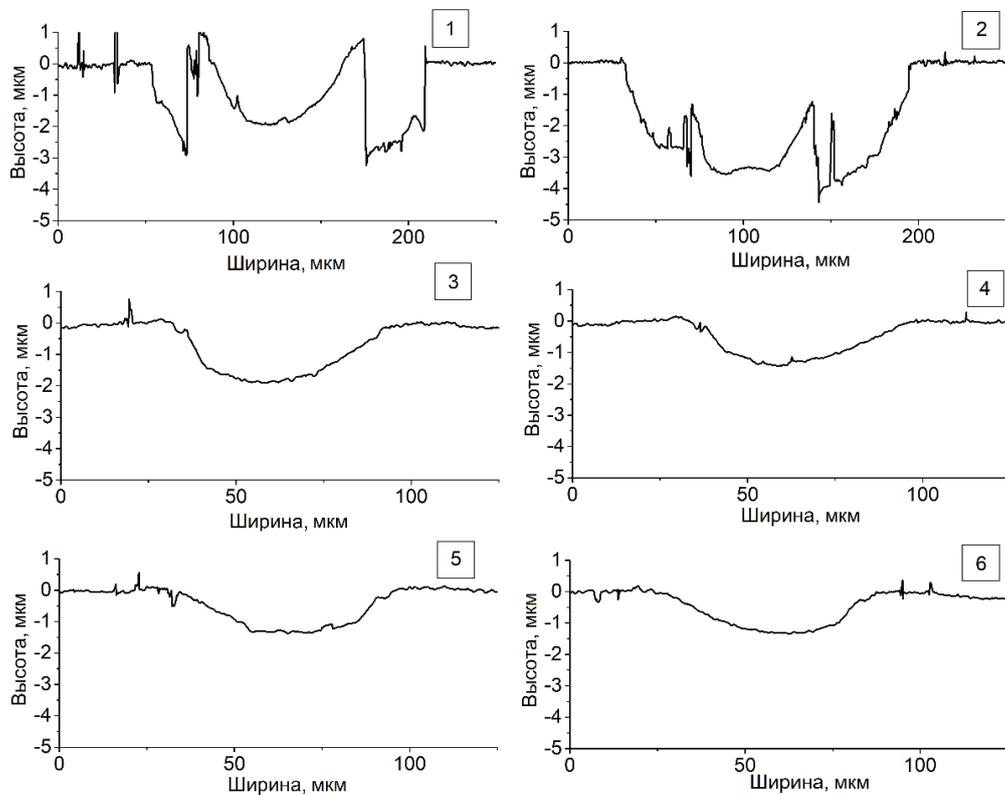
представленной работе случае также наблюдается смещение рефлексов на рентгеновских дифрактограммах, снятых для покрытий системы ZrCrN. (рис. 6). Это, кроме того, может указывать на искажение решетки, которое способствует повышению твердости. Аналогичные результаты влияния микроискажений кристаллической решетки на твердость материала ранее также наблюдались на примере аустенитной стали, напечатанной методом электронно-лучевого аддитивного производства [32].

Данные наноиндентирования качественно согласуются с результатами проведенных тестов на царапание. На рис. 8 изображены царапины на поверхности покрытий, полученные с помо-

щью конфокального лазерного сканирующего микроскопа. Первое, что следует отметить, это повреждение покрытий нитрида хрома (рис. 8, а) и циркония (рис. 8, б) в результате царапания с линейно возрастающей нагрузкой. В то же время на поверхности многослойных покрытий ZrCrN сформировались достаточно равномерные царапины без следов трещин и сколов. Для более детального анализа воздействия индентора на покрытие с помощью программного обеспечения микроскопа была выполнена оценка профиля сечения царапины в области наибольшей впадины. На рис. 9 представлены соответствующие профили. На основании величины глубины царапин в месте образования скола (табл. 2) можно



*Рис. 8.* Изображения царапин на поверхности покрытий:  
*a* – CrN; *б* – ZrN; *в* – ZrCrN-1; *г* – ZrCrN-2; *д* – ZrCrN-3; *е* – ZrCrN-4  
*Fig. 8.* Images of scratches on the surface of coatings:  
*a* – CrN; *б* – ZrN; *в* – ZrCrN-1; *г* – ZrCrN-2; *д* – ZrCrN-3; *е* – ZrCrN-4



*Рис. 9.* Профили поперечного сечения царапин на поверхности покрытий:  
 ZrN (1), CrN (2), ZrCrN-1 (3), ZrCrN-2 (4), ZrCrN-3 (5), ZrCrN-4 (6)  
*Fig. 9.* Cross-sectional profiles of surface scratches on coatings: ZrN (1), CrN (2),  
 ZrCrN-1 (3), ZrCrN-2 (4), ZrCrN-3 (5), ZrCrN-4 (6)

**Параметры профиля царапин**  
**Scratch profile parameters**

Образец / Sample	Наибольшая глубина царапины, мкм / Maximum scratch depth, $\mu\text{m}$	Наибольшая глубина царапины по сколу, мкм / Maximum scratch depth along the cleavage, $\mu\text{m}$
CrN	3,52	4,5
ZrN	2	3,3
ZrCrN-1	1,88	–
ZrCrN-2	1,42	–
ZrCrN-3	1,32	–
ZrCrN-4	1,31	–

сказать, что разрушение покрытий CrN и ZrN имеет когезионный характер, так как впадины меньше толщины этих покрытий. Разрушение покрытия CrN начинается при нормальной нагрузке на индентор  $\sim 12$  Н, а ZrN  $\sim 45$  Н. При этом величина тангенциальной силы составляла  $\sim 0,8$  Н – для покрытия CrN и  $\sim 2,3$  Н – для покрытия ZrN.

Изменение глубины внедрения индентора в ходе тестов зависит как от свойств покрытия, так и от задаваемой нагрузки. Нагрузка задавалась как линейно возрастающая величина и, следовательно, в идеальном случае внедрение индентора в покрытие также должно происходить по аналогичной закономерности. Тем не менее на рис. 10 заметны небольшие колебания этой величины (участок от 0 до  $\sim 2,3$  мм длины царапины), которые могут быть связаны с неоднородностью морфологии поверхности покрытий. Это согласуется с результатами измерения шероховатости поверхности. Более развитый рельеф у покрытий системы ZrCrN (см. рис. 2) приводит к большим по величине колебаниям глубины внедрения индентора по сравнению с более гладкими покрытиями CrN и ZrN. Кроме того, на рис. 10 видно, что при царапании покрытий CrN и ZrN после пройденных  $\sim 2,3$  мм длины царапины индентор резко углубляется. Это указывает на существенное повреждение указанных покрытий.

Из полученных данных видно, что результаты оценки нанотвердости (табл. 1) согласуются с результатами тестов царапания (табл. 2). Наиболее твердые покрытия меньше подвержены повреждению в результате царапания. Кроме того, стоит отметить, что ни в одном из представленных случаев для покрытий системы ZrCrN не за-

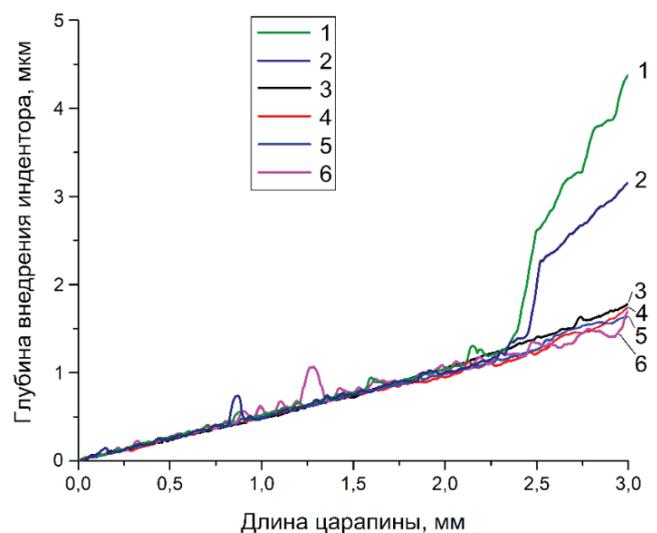


Рис. 10. Профили изменения глубины внедрения индентора при царапании покрытий: CrN (1), ZrN (2), ZrCrN-1 (3), ZrCrN-2 (4), ZrCrN-3 (5), ZrCrN-4 (6)

Fig. 10. Indentation depth variation profiles during scratching coatings: CrN (1), ZrN (2), ZrCrN-1 (3), ZrCrN-2 (4), ZrCrN-3 (5), ZrCrN-4 (6)

мечено полного отрыва покрытия, что указывает на их хорошую адгезию с материалом подложки.

Покрытие CrN, судя по наибольшей глубине царапины по сколу (табл. 2), в процессе разрушения на отдельных участках отделилось от подложки, что указывает на его высокую хрупкость по отношению к воздействию алмазного индентора. Покрытие ZrN, судя по наибольшей глубине царапины по сколу (табл. 2), не разрушается на всю его толщину, что указывает на его более высокие механические свойства по сравнению с покрытием из нитрида хрома. В литературном обзоре [19] приводятся аналогичные сведения о разрушении покрытий ZrN, CrN и

CrN/ZrN, в которых показано, что многослойные покрытия CrN/ZrN обладают лучшими свойствами по сравнению с покрытиями ZrN и CrN.

### Выводы

Проведены экспериментальные исследования структуры, фазового состава и механических свойств покрытий CrN, ZrN и ZrCrN. Изменение режима нанесения многослойных покрытий ZrCrN привело к существенному воздействию на их структуру, морфологию и шероховатость поверхности, а также механические свойства.

По данным рентгенофазового анализа видно, что в покрытиях ZrCrN-2–ZrCrN-4 устраняется выраженная текстура, а уширение рефлексов указывает на наноструктурированное состояние слоев. Увеличение частоты вращения стола с образцами относительно катодов Cr и Zr приводит к увеличению микрорельефа поверхности. Увеличение частоты вращения стола с 0,5 до 8 об/мин в процессе осаждения покрытий приводит к монотонному росту шероховатости поверхности по параметру Sa на ~38 %. При этом изменение по параметру Sz является менее существенным и не превышает 12 %.

На основании полученных результатов показано, что изменением условий осаждения можно сформировать покрытие системы ZrCrN (образец ZrCrN-4) на подложке из сплава ВК8 с высокой нанотвердостью – 45 ГПа. Нанотвердость многослойных покрытий ZrCrN в 1,14–2,1 раза выше, чем покрытий CrN и ZrN. Соотношение Н/Е также указывает на то, что покрытия ZrCrN-2–ZrCrN-4 являются более устойчивыми к механическому воздействию.

В ходе тестов на царапание установлено, что покрытия CrN и ZrN разрушаются по когезионному механизму. На поверхности многослойных покрытий ZrCrN формируются равномерные царапины без следов разрушения покрытий. Полученные результаты также указывают на хорошую адгезию всех рассматриваемых покрытий с подложкой.

Таким образом, на основе полученных результатов можно рекомендовать покрытия ZrCrN-2–ZrCrN-4 в качестве твердых и потенциально износостойких.

Полученные результаты будут использоваться для проведения более детальных исследова-

ний многослойных покрытий методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием синхротронного излучения накопителя электронов ВЭПП-3 в составе ЦКП СЦСТИ на базе УНУ «Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000» в ИЯФ СО РАН.

### Список литературы

1. Tribology of multilayer coatings for wear reduction: a review / M. Khadem, O.V. Penkov, H.K. Yang, D.E. Kim // *Friction*. – 2017. – Vol. 5 (3). – P. 248–262. – DOI: 10.1007/s40544-017-0181-7.
2. Krella A. Resistance of PVD coatings to erosive and wear processes: a review // *Coatings*. – 2020. – Vol. 10 (10). – P. 921. – DOI: 10.3390/COATINGS10100921.
3. Каменева А.Л., Сушенцов Н.И., Клочков А. Зависимость морфологии, свойств, теплового и напряженного состояния пленок от технологических параметров магнетронного распыления // *Технология металлов*. – 2010. – № 11. – С. 38–42.
4. Effect of thermal annealing in vacuum and in air on nanograin sizes in hard and superhard coatings Zr-Ti-Si-N / A.D. Pogrebnjak, A.P. Shpak, V.M. Beresnev, D.A. Kolesnikov, Yu.A. Kunitskii, O.V. Sobol, V.V. Uglov, F.F. Komarov, A.P. Shypylenko, N.A. Makhmudov, A.A. Demyanenko, V.S. Baidak, V.V. Grudnitskii // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2012. – Vol. 12, N 12. – P. 9213–9219. – DOI: 10.1166/jnn.2012.6777.
5. Nanoindentation induced plastic deformation in nanocrystalline ZrN coating / Z.T. Wu, Z.B. Qi, D.F. Zhang, Z.C. Wang // *Materials Letters*. – 2016. – Vol. 164. – P. 120–123. – DOI: 10.1016/j.matlet.2015.10.091.
6. Characterization of zirconium nitride coatings deposited by cathodic arc sputtering / K.A. Gruss, T. Zheleva, R.F. Davis, T.R. Watkins // *Surface and Coatings Technology*. – 1998. – Vol. 107, iss. 2–3. – P. 115–124. – DOI: 10.1016/S0257-8972(98)00584-2.
7. Atar E., Çimenoğlu H., Kayali E.S. Effect of oxidation on the wear behavior of a ZrN coating // *Key Engineering Materials*. – 2005. – Vol. 280. – P. 1459–1462. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.280-283.1459.
8. Flexible hydrophobic ZrN nitride films / J. Musil, S. Zenkin, Š. Kos, R. Čerstvý, S. Haviar // *Vacuum*. – 2016. – Vol. 131. – P. 34–38. – DOI: 10.1016/j.vacuum.2016.05.020.
9. Mo J.L., Zhu M.H. Tribological characterization of chromium nitride coating deposited by filtered cathodic vacuum arc // *Applied Surface Science*. – 2009. – Vol. 255, iss. 17. – P. 7627–7634. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.04.040.

10. Evaluation of adhesive behaviors of chromium nitride coating films produced by arc ion plating method / R.I. Murakami, Y.H. Kim, K. Kimura, D. Yonekura, D.H. Shin // *JSME International Journal Series A, Solid Mechanics and Material Engineering*. – 2006. – Vol. 49, iss. 1. – P. 123–129. – DOI: 10.1299/jsmea.49.123.
11. Effect of chromium nitride coating on the corrosion and wear resistance of stainless steel / J. Jagielski, A.S. Khanna, J. Kucinski, D.S. Mishra, P. Racolta, P. Sioshansi, E. Tobin, J. Thereska, V. Uglov, T. Vilaithong, J. Viviente, S.-Z. Yang, A. Zalar // *Applied Surface Science*. – 2000. – Vol. 156, iss. 1–4. – P. 47–64. – DOI: 10.1016/S0169-4332(99)00350-5.
12. Corrosion prevention of chromium nitride coating with an application to bipolar plate materials / J. Park, P. Kusumah, Y. Kim, K. Kim, K. Kwon, C.K. Lee // *Electrochemistry*. – 2014. – Vol. 8, iss. 8. – P. 658–662. – DOI: 10.5796/electrochemistry.82.658.
13. Multilayered chromium/ chromium nitride coatings for use in pressure die-casting / A. Lousa, J. Romero, E. Martínez, J. Esteve, F. Montalà, L. Carreras // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – Vol. 146. – P. 268–273. – DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01476-1.
14. Control of microstructures and properties of dc magnetron sputtering deposited chromium nitride films / Z.G. Zhang, O. Rapaud, N. Bonasso, D. Mercs, C. Dong, C. Coddet // *Vacuum*. – 2008. – Vol. 82, iss. 5. – P. 501–509. – DOI: 10.1016/j.vacuum.2007.08.009.
15. Thermal stability and corrosion resistance of Cr/CrN multilayer coatings on Ti6Al4V alloy / P. Wieceński, J. Smolik, H. Garbacz, K.J. Kurzydłowski // *Solid State Phenomena*. – 2015. – Vol. 237. – P. 47–53. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.237.47.
16. Microstructure of thick chromium-nitride coating synthesized using plasma assisted MOCVD technique / A. Dasgupta, A. Premkumar, F. Lawrence, L. Houben, P. Kuppasami, M. Luysberg, K.S. Nagaraja, V.S. Raghunathan // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 201, iss. 3–4. – P. 1401–1408. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.02.005.
17. *Shapovalov Y.A., Lee D.B.* High temperature oxidation of TiAl (La) N coating deposited on a steel substrate by arc-ion plating // *Materials Science Forum*. – 2006. – Vol. 510. – P. 410–413.
18. *Milošev I., Strehblow H.H., Navinšek B.* Comparison of TiN, ZrN and CrN hard nitride coatings: electrochemical and thermal oxidation // *Thin Solid Films*. – 1997. – Vol. 303, iss. 1–2. – P. 246–254. – DOI: 10.1016/S0040-6090(97)00069-2.
19. *Maksakova O.V., Pogrebnjak O.D., Beresnev V.M.* Features of investigations of multilayer nitride coatings based on Cr and Zr // *Успехи физики металлов*. – 2018. – Т. 19, № 1. – С. 25–48. – DOI: 10.15407/ufm.19.01.025.
20. Microstructures and tribological properties of CrN/ZrN nanoscale multilayer coatings / Z.G. Zhang, O. Rapaud, N. Allain, D. Mercs, M. Baraket, C. Dong, C. Coddet // *Applied Surface Science*. – 2009. – Vol. 255, iss. 7. – P. 4020–4026. – DOI: 10.1016/j.apusc.2008.10.075.
21. Fracture resistant and wear corrosion performance of CrN/ZrN bilayers deposited onto AISI 420 stainless steel / N.A. de Sánchez, H.E. Jaramillo Suárez, Z. Vivas, W. Aperador, C. Amaya, J.C. Caicedo // *Advanced Materials Research*. – 2008. – Vol. 38. – P. 63–75. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.38.63.
22. *Kim M.K., Kim G.S., Lee S.Y.* Synthesis and characterization of multilayer CrN/ZrN coatings // *Metals and Materials International*. – 2008. – Vol. 14, N 4. – P. 465–470. – DOI: 10.3365/met.mat.2008.08.465.
23. Enhancing mechanical and tribological performance of multilayered CrN/ZrN coatings / J.J. Zhang, M.X. Wang, J. Yang, Q.X. Liu, D.J. Li // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – Vol. 201, iss. 9–11. – P. 5186–5189. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.07.093.
24. Structural and mechanical properties of multilayered gradient CrN/ZrN coatings / D.J. Li, F. Liu, M.X. Wang, J.J. Zhang, Q.X. Liu // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 506. – P. 202–206. – DOI: 10.1016/j.tsf.2005.08.031.
25. Magnetron sputtering deposition of polycrystalline CrN/ZrN superlattice coatings / M.X. Wang, J.J. Zhang, Q.X. Liu, D.J. Li // *Surface Review and Letters*. – 2006. – Vol. 13, N 2–3. – P. 173–177. – DOI: 10.1142/s0218625x06008177.
26. Возможности структурной инженерии в многослойных вакуумно-дуговых ZrN/CrN-покрытиях путем изменения толщины нанослоев и подачи потенциала смещения / О.В. Соболев, А.А. Андреев, В.Ф. Горбань, В.А. Столбовой, А.А. Мейлехов, А.А. Постельник // *Журнал технической физики*. – 2016. – Т. 86, № 7. – С. 100–103.
27. Influence of pressure of working atmosphere on the formation of phase-structural state and physical and mechanical properties of vacuum-arc multilayer coatings ZrN/CrN / O.V. Sobol', A.A. Andreev, V.F. Gorban', V.A. Stolbovoy, A.A. Meylekhov, A.A. Postelnyk, A.V. Dolomanov // *Вопросы атомной науки и техники*. – 2016. – № 1 (101). – С. 134–139.
28. Structural engineering of the vacuum Arc ZrN/CrN multilayer coatings / O.V. Sobol', A.A. Andreev, V.F. Gorban', A.A. Meylekhov, A.A. Postelnyk, V.A. Stolbovoy // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2016. – Vol. 8, N 1. – P. 01042-1.
29. The effect of Cr/Zr chemical composition ratios on the mechanical properties of CrN/ZrN multilayered coatings deposited by cathodic arc deposition system / S.F. Chen, Y.C. Kuo, C.J. Wang, S.H. Huang, J.W. Lee,

Y.C. Chan, J.G. Duh, T.E. Hsieh // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 231. – P. 247–252. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.03.002.

30. Mechanical and tribological properties evaluation of cathodic arc deposited CrN/ZrN multilayer coatings / S.H. Huang, S.F. Chen, Y.C. Kuo, C.J. Wang, J.W. Lee, Y.C. Chan, H.W. Chen, J.G. Duh, T.E. Hsieh // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 206, iss. 7. – P. 1744–1752. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.10.029.

31. Nanoscale architecture of ZrN/CrN coatings: microstructure, composition, mechanical properties and electrochemical behavior / P.M. Samim, A. Fattah-

alhosseini, H. Elmkhah, O. Imantalab // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2021. – Vol. 15. – P. 542–560. – DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.08.018.

32. Effect of heat input on phase content, crystalline lattice parameter, and residual strain in wire-feed electron beam additive manufactured 304 stainless steel / S.Yu. Tarasov, A.V. Filippov, N.L. Savchenko, S.V. Fortuna, V.E. Rubtsov, E.A. Kolubaev, S.G. Psakhie // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2018. – Vol. 99. – P. 2353–2363. – DOI: 10.1007/s00170-018-2643-0.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2022 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)



# Obrabotka metallov - Metal Working and Material Science

Journal homepage: [http://journals.nstu.ru/obrabotka\\_metallov](http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov)



## Investigation of the structural-phase state and mechanical properties of ZrCrN coatings obtained by plasma-assisted vacuum arc evaporation

Andrey Filippov<sup>1, a,\*</sup>, Nikolay Shamarin<sup>1, b</sup>, Evgenij Moskvichev<sup>1, c</sup>, Ol'ga Novitskaya<sup>1, d</sup>,  
 Evgenii Knyazhev<sup>1, e</sup>, Yuliya Denisova<sup>2, f</sup>, Andrei Leonov<sup>2, g</sup>, Vladimir Denisov<sup>2, h</sup>

<sup>1</sup> Institute of Strength Physics and Materials Sciences SB RAS, 2/4, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634055, Russian Federation

<sup>2</sup> Institute of High Current Electronics SB RAS, 2/3 Akademicheskii Avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation

<sup>a</sup> <https://orcid.org/0000-0003-0487-8382>, [andrey.v.filippov@yandex.ru](mailto:andrey.v.filippov@yandex.ru), <sup>b</sup> <https://orcid.org/0000-0002-4649-6465>, [shnn@ispms.ru](mailto:shnn@ispms.ru),  
<sup>c</sup> <https://orcid.org/0000-0002-9139-0846>, [em\\_tsu@mail.ru](mailto:em_tsu@mail.ru), <sup>d</sup> <https://orcid.org/0000-0003-1043-4489>, [nos@ispms.tsc.ru](mailto:nos@ispms.tsc.ru),  
<sup>e</sup> <https://orcid.org/0000-0002-1984-9720>, [zhenya4825@gmail.com](mailto:zhenya4825@gmail.com), <sup>f</sup> <https://orcid.org/0000-0002-3069-1434>, [yukolubaeva@mail.ru](mailto:yukolubaeva@mail.ru),  
<sup>g</sup> <https://orcid.org/0000-0001-6645-3879>, [laa-91@yandex.ru](mailto:laa-91@yandex.ru), <sup>h</sup> <https://orcid.org/0000-0002-5446-2337>, [volodyadenisov@yandex.ru](mailto:volodyadenisov@yandex.ru)

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received: 10 December 2021

Revised: 28 December 2021

Accepted: 28 January 2022

Available online: 15 March 2022

#### Keywords:

Coating  
 Morphology  
 Nitrides  
 Structure  
 Phase composition

#### Funding

The work was carried out with financial support from the Russian Federation represented by Ministry of Science and Higher Education (Project No. 075-15-2021-1348) within the framework of event No. 1.1.16.

#### Acknowledgements

Research were partially conducted at core facility "Structure, mechanical and physical properties of materials"

### ABSTRACT

**Introduction.** Modern technologies allow the synthesis of nanostructured coatings from multiple chemical elements to combine different physical, mechanical, and chemical properties in one coating. Promising in this respect are coatings formed via layer-by-layer deposition of zirconium and chromium nitrides. The deposition of various chemical elements on various substrates requires separate studies in order to produce high-strength and wear-resistant coatings. **The purpose of this work** is to study the structural-phase state and mechanical properties of ZrCrN coatings formed by plasma-assisted vacuum arc evaporation. **Materials and methods.** The investigation is performed on specimens comprising VK8 hard alloy substrates with zirconium and chromium nitride coatings as well as with multilayer ZrCrN coatings. The methods used are confocal laser scanning microscopy, X-ray diffraction analysis, high-resolution scanning electron microscopy, nanoindentation, and scratching. **Results and discussion.** The experimental results obtained showed that the mode of multilayer ZrCrN coating evaporation greatly affects the structure, morphology, surface roughness, and mechanical properties of the coatings. In particular, by varying the substrate rotation speed during coating deposition it is possible to control the deposition time of each coating layer and thereby modify the layer properties. **Conclusions.** The investigation results showed that variation of the evaporation conditions allows one to obtain a ZrCrN coating with a high nanohardness of 45 GPa on a VK8 alloy substrate. Analysis of mechanical test results indicate good adhesion between the studied coatings and the substrate. Scratch tests revealed that fracture of CrN and ZrN coatings occurs by the cohesive mechanism, and the surface of ZrCrN coatings exhibits uniform scratches without any signs of fracture. Based on the results obtained, ZrCrN-2...ZrCrN-4 coatings can be recommended for use as hard and wear-resistant coatings.

**For citation:** Filippov A.V., Shamarin N.N., Moskvichev E.N., Novitskaya O.S., Knyazhev E.O., Denisova Yu.A., Leonov A.A., Denisov V.V. Investigation of the structural-phase state and mechanical properties of ZrCrN coatings obtained by plasma-assisted vacuum arc evaporation. *Obrabotka metallov (tehnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2022, vol. 24, no. 1, pp. 87–102. DOI: 10.17212/1994-6309-2022-24.1-87-102. (In Russian).

#### \* Corresponding author

Filippov Andrey V., Ph.D. (Engineering), Senior Researcher  
 Institute of Strength Physics and Materials Sciences SB RAS  
 2/4, pr. Akademicheskii,  
 634055, Tomsk, Russian Federation  
 Tel.: 8 (999) 178-13-40, e-mail: [andrey.v.filippov@yandex.ru](mailto:andrey.v.filippov@yandex.ru)

## References

1. Khadem M., Penkov O.V., Yang H.K., Kim D.E. Tribology of multilayer coatings for wear reduction: a review. *Friction*, 2017, vol. 5 (3), pp. 248–262. DOI: 10.1007/s40544-017-0181-7.
2. Krella A. Resistance of PVD coatings to erosive and wear processes: a review. *Coatings*, 2020, vol. 10 (10), p. 921. DOI: 10.3390/COATINGS10100921.
3. Kameneva A.L., Sushentsov N.I., Klochkov A. Zavisimost' morfologii, svoystv, teplovogo i napryazhennogo sostoyaniya plenok ot tekhnologicheskikh parametrov magnetronnogo raspyleniya [Dependence of morphology, properties, thermal and stressed states of films on process parameters of electric arc evaporation]. *Tekhnologiya metallov = Metall Technology*, 2010, no. 11, pp. 38–42. (In Russian).
4. Pogrebnyak A.D., Shpak A.P., Beresnev V.M., Kolesnikov D.A., Kunitskii Yu.A., Sobol O.V., Uglov V.V., Komarov F.F., Shpylenko A.P., Makhmudov N.A., Demyanenko A.A., Baidak V.S., Grudnitskii V.V. Effect of thermal annealing in vacuum and in air on nanograin sizes in hard and superhard coatings Zr-Ti-Si-N. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, vol. 12, no. 12, pp. 9213–9219. DOI: 10.1166/jnn.2012.6777.
5. Wu Z.T., Qi Z.B., Zhang D.F., Wang Z.C. Nanoindentation induced plastic deformation in nanocrystalline ZrN coating. *Materials Letters*, 2016, vol. 164, pp. 120–123. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.10.091.
6. Gruss K.A., Zheleva T., Davis R.F., Watkins T.R. Characterization of zirconium nitride coatings deposited by cathodic arc sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 1998, vol. 107, iss. 2–3, pp. 115–124. DOI: 10.1016/S0257-8972(98)00584-2.
7. Atar E., Çimenoglu H., Kayali E.S. Effect of oxidation on the wear behavior of a ZrN coating. *Key Engineering Materials*, 2005, vol. 280, pp. 1459–1462. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.280-283.1459.
8. Musil J., Zenkin S., Kos Š., Čerstvý R., Haviar S. Flexible hydrophobic ZrN nitride films. *Vacuum*, 2016, vol. 131, pp. 34–38. DOI: 10.1016/j.vacuum.2016.05.020.
9. Mo J.L., Zhu M.H. Tribological characterization of chromium nitride coating deposited by filtered cathodic vacuum arc. *Applied Surface Science*, 2009, vol. 255, iss. 17, pp. 7627–7634. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.04.040.
10. Murakami R.I., Kim Y.H., Kimura K., Yonekura D., Shin D.H. Evaluation of adhesive behaviors of chromium nitride coating films produced by arc ion plating method. *JSME International Journal Series A, Solid Mechanics and Material Engineering*, 2006, vol. 49, iss. 1, pp. 123–129. DOI: 10.1299/jsmea.49.123.
11. Jagielski J., Khanna A.S., Kucinski J., Mishra D.S., Racolta P., Sioshansi P., Tobin E., Thereska J., Uglov V., Vilaithong T., Viviente J., Yang S.-Z., Zalar A. Effect of chromium nitride coating on the corrosion and wear resistance of stainless steel. *Applied Surface Science*, 2000, vol. 156, iss. 1–4, pp. 47–64. DOI: 10.1016/S0169-4332(99)00350-5.
12. Park J., Kusumah P., Kim Y., Kim K., Kwon K., Lee C.K. Corrosion prevention of chromium nitride coating with an application to bipolar plate materials. *Electrochemistry*, 2014, vol. 82, iss. 8, pp. 658–662. DOI: 10.5796/electrochemistry.82.658.
13. Lousa A., Romero J., Martínez E., Esteve J., Montalà F., Carreras L. Multilayered chromium chromium nitride coatings for use in pressure die-casting. *Surface and Coatings Technology*, 2001, vol. 146, pp. 268–273. DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01476-1.
14. Zhang Z.G., Rapaud O., Bonasso N., Mercs D., Dong C., Coddet C. Control of microstructures and properties of dc magnetron sputtering deposited chromium nitride films. *Vacuum*, 2008, vol. 82, iss. 5, pp. 501–509. DOI: 10.1016/j.vacuum.2007.08.009.
15. Wieceński P., Smolik J., Garbacz H., Kurzydłowski K.J. Thermal stability and corrosion resistance of Cr/CrN multilayer coatings on Ti6Al4V alloy. *Solid State Phenomena*, 2015, vol. 237, pp. 47–53. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.237.47.
16. Dasgupta A., Premkumar A., Lawrence F., Houben L., Kuppusami P., Luysberg M., Nagaraja K.S., Raghunathan V.S. Microstructure of thick chromium-nitride coating synthesized using plasma assisted MOCVD technique. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201, iss. 3–4, pp. 1401–1408. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.02.005.
17. Shapovalov Y.A., Lee D.B. High temperature oxidation of Ti Al (La) N coating deposited on a steel substrate by arc-ion plating. *Materials Science Forum*, 2006, vol. 510, pp. 410–413.
18. Milošev I., Strehblow H.H., Navinšek B. Comparison of TiN, ZrN and CrN hard nitride coatings: electrochemical and thermal oxidation. *Thin Solid Films*, 1997, vol. 303, iss. 1–2, pp. 246–254. DOI: 10.1016/S0040-6090(97)00069-2.
19. Maksakova O.V., Pogrebnyak O.D., Beresnev V.M. Features of investigations of multilayer nitride coatings based on Cr and Zr. *Uspekhi fiziki metallov = Progress in Physics of Metals*, 2018, vol. 19, no. 1. DOI: 10.15407/ufm.19.01.025.

20. Zhang Z.G., Rapaud O., Allain N., Merce D., Baraket M., Dong C., Coddet C. Microstructures and tribological properties of CrN/ZrN nanoscale multilayer coatings. *Applied Surface Science*, 2009, vol. 255, iss. 7, pp. 4020–4026. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.10.075.
21. Sánchez N.A. de, Jaramillo Suárez H.E., Vivas Z., Aperador W., Amaya C., Caicedo J.C. Fracture resistant and wear corrosion performance of CrN/ZrN bilayers deposited onto AISI 420 stainless steel. *Advanced Materials Research*, 2008, vol. 38, pp. 63–75. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.38.63.
22. Kim M.K., Kim G.S., Lee S.Y. Synthesis and characterization of multilayer CrN/ZrN coatings. *Metals and Materials International*, 2008, vol. 14, no. 4, pp. 465–470. DOI: 10.3365/met.mat.2008.08.465.
23. Zhang J.J., Wang M.X., Yang J., Liu Q.X., Li D.J. Enhancing mechanical and tribological performance of multilayered CrN/ZrN coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2007, vol. 201, iss. 9–11, pp. 5186–5189. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.07.093.
24. Li D.J., Liu F., Wang M.X., Zhang J.J., Liu Q.X. Structural and mechanical properties of multilayered gradient CrN/ZrN coatings. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 506, pp. 202–206. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.08.031.
25. Wang M.X., Zhang J.J., Liu Q.X., Li D.J. Magnetron sputtering deposition of polycrystalline CrN/ZrN superlattice coatings. *Surface Review and Letters*, 2006, vol. 13, no. 2–3, pp. 173–177. DOI: 10.1142/S0218625X06008177.
26. Sobol' O.V., Melekhov A.A., Postelnyk A.A., Andreev A.A., Stolbovoy V.A., Gorban' V.F. Vozmozhnosti strukturnoi inzhenerii v mnogoslennykh vakuumno-dugovykh ZrN/CrN-pokrytyakh putem izmeneniya tolshchiny nanosloev i podachi potentsiala smeshcheniya [Possibilities of structural engineering in multilayer vacuum-arc ZrN/CrN coatings by varying the nanolayer thickness and application of a bias potential]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics*, 2016, vol. 86, no. 7, pp. 100–103. (In Russian).
27. Sobol' O.V., Andreev A.A., Gorban' V.F., Stolbovoy V.A., Melekhov A.A., Postelnyk A.A., Dolomanov A.V. Influence of pressure of working atmosphere on the formation of phase-structural state and physical and mechanical properties of vacuum-arc multilayer coatings ZrN/CrN. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki = Problems of Atomic Science and Technology*, 2016, no. 1 (101), pp. 134–139.
28. Sobol' O.V., Andreev A.A., Gorban' V.F., Melekhov A.A., Postelnyk A.A., Stolbovoy V.A. Structural engineering of the vacuum Arc ZrN/CrN multilayer coatings. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2016, vol. 8, no. 1, p. 01042-1.
29. Chen S.F., Kuo Y.C., Wang C.J., Huang S.H., Lee J.W., Chan Y.C., Duh J.G., Hsieh T.E. The effect of Cr/Zr chemical composition ratios on the mechanical properties of CrN/ZrN multilayered coatings deposited by cathodic arc deposition system. *Surface and Coatings Technology*, 2013, vol. 231, pp. 247–252. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.03.002.
30. Huang S.H., Chen S.F., Kuo Y.C., Wang C.J., Lee J.W., Chan Y.C., Chen H.W., Duh J.G., Hsieh T.E. Mechanical and tribological properties evaluation of cathodic arc deposited CrN/ZrN multilayer coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2011, vol. 206, iss. 7, pp. 1744–1752. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.10.029.
31. Samim P.M., Fattah-alhosseini A., Elmkhah H., Imantalab O. Nanoscale architecture of ZrN/CrN coatings: microstructure, composition, mechanical properties and electrochemical behavior. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, vol. 15, pp. 542–560. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.08.018.
32. Tarasov S.Yu., Filippov A.V., Savchenko N.L., Fortuna S.V., Rubtsov V.E., Kolubaev E.A., Psakhie S.G. Effect of heat input on phase content, crystalline lattice parameter, and residual strain in wire-feed electron beam additive manufactured 304 stainless steel. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2018, vol. 99, pp. 2353–2363. DOI: 10.1007/s00170-018-2643-0.

## Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2022 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).