



Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



In-situ анализ многослойных покрытий ZrN/CrN в процессе термического воздействия

Андрей Воронцов^{1, а, *}, Андрей Филиппов^{1, б}, Николай Шамарин^{1, в}, Евгений Москвичев^{1, д},
 Ольга Новицкая^{1, е}, Евгений Княжев^{1, ф}, Юлия Денисова^{2, г}, Андрей Леонов^{2, з}, Владимир Денисов^{2, и}

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

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

^а <https://orcid.org/0000-0002-4334-7616>, vav@ispms.ru, ^б <https://orcid.org/0000-0003-0487-8382>, andrey.v.filippov@yandex.ru,
^в <https://orcid.org/0000-0002-4649-6465>, shnn@ispms.ru, ^д <https://orcid.org/0000-0002-9139-0846>, em_tsu@mail.ru,
^е <https://orcid.org/0000-0003-1043-4489>, nos@ispms.tsc.ru, ^ф <https://orcid.org/0000-0002-1984-9720>, zhenya4825@gmail.com,
^г <https://orcid.org/0000-0002-3069-1434>, yukolubaeva@mail.ru, ^з <https://orcid.org/0000-0001-6645-3879>, laa-91@yandex.ru,
^и <https://orcid.org/0000-0002-5446-2337>, volodyadenisov@yandex.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 621.45.038.7

История статьи:

Поступила: 15 марта 2023

Рецензирование: 22 марта 2023

Принята к печати: 28 марта 2023

Доступно онлайн: 15 июня 2023

Ключевые слова:

Покрытие
 Нитриды
 Фазовый состав
 РСА
 КЛТР
 Напряжения

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» (соглашение с Минобрнауки № 13.ЦКП.21.0034).

АННОТАЦИЯ

Введение. Современные твердые покрытия сочетают в себе разные свойства, такие как высокая твердость, износостойкость, коррозионная стойкость. В настоящее время послойно нанесенные нитриды циркония и хрома являются перспективными материалами для твердых покрытий. Однако процесс нанесения многослойных покрытий не описан в литературе в достаточном для понимания всех происходящих процессов объеме. Проблема заключается в сложности нанесения толстых слоев многослойных многокомпонентных покрытий с различными физическими характеристиками компонент покрытия. В первую очередь это касается коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР). Поскольку процесс нанесения и эксплуатации покрытий заключается в термическом воздействии, то компоненты покрытия с разным КЛТР со временем будут подвержены растрескиванию и дальнейшему разрушению, что приводит к выходу изделий из строя. **Целью работы** является in-situ исследование многослойных покрытий ZrN/CrN посредством рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения и изучение качественного поведения микронапряжений многослойных покрытий, полученных плазменно-ассистированным вакуумно-дуговым методом на подложку из сплава ВК8 при термическом воздействии до 750 °С. **Методика исследования.** В работе исследованы образцы покрытий из нитридов хрома и циркония, нанесенные на подложки из твердого сплава ВК8. Основопологающим методом в работе является рентгеноструктурный анализ с использованием синхротронного излучения. Применены наиболее распространенные методики для изучения характеристик многослойных покрытий, таких как коэффициент линейного температурного расширения, и качественное определение микронапряжений II рода исследуемых покрытий. **Результаты и их обсуждение.** Результатом является обеспечение возможности определения в процессе нагрева изменений характеристик многослойных покрытий, таких как изменение параметра кристаллической решетки каждой из компонент покрытия по отдельности, возможности определения коэффициента теплового расширения компонент покрытия и качественного определения микронапряжений, а также возможности формирования рекомендаций на основе проведенного анализа к дальнейшему применению технологии нанесения многослойных покрытий с заданными характеристиками.

Для цитирования: In-situ анализ многослойных покрытий ZrN/CrN в процессе термического воздействия / А.В. Воронцов, 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). – 2023. – Т. 25, № 2. – С. 68–80. – DOI: 10.17212/1994-6309-2023-25.2-68-80.

*Адрес для переписки

Воронцов Андрей Владимирович, м.н.с.
 Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
 пр. Академический, 2/4,
 634055, г. Томск, Россия
 Тел.: 8 (983) 239-34-17, e-mail: vav@ispms.ru

Введение

С развитием технологии производства материалов при изготовлении режущих инструментов, пресс-форм, деталей двигателей и других механических компонентов в основном применяются твердые покрытия [1, 2]. В качестве материалов покрытий в первую очередь используются нитриды металлов, таких как хром, ниобий, цирконий, тантал, титан, или их комбинации [3–5]. Такие покрытия способны выдерживать высокую нагрузку и температуру, в условиях которых работает режущий инструмент. Стоит отметить, что покрытия используются не только для обеспечения режущего инструмента необходимыми характеристиками. Как показывают исследования, некоторые материалы, например CrN, применимы в качестве покрытия циркониевого сплава для использования в материалах, устойчивых к авариям топлива [6, 7], а ZrC/TaC, Ru–Al/Ru–Si–Zr находят применение в авиационной промышленности – в частности, при изготовлении лопаток газотурбин [8, 9].

При этом основными способами нанесения покрытий можно назвать реактивное магнетронное распыление [3, 10], вакуумную пайку [11], термическое напыление [12], высокоскоростное физическое осаждение из паровой фазы [13, 14] и импульсное электроосаждение [15]. В настоящей работе применялся метод вакуумно-дугового плазменного осаждения [16].

Несмотря на широкое использование нитридных покрытий при изготовлении режущего инструмента, исследуются и границы применения этих покрытий, а также свойства, приобретенные после определенного воздействия на материал покрытий. В большинстве случаев исследуются коррозионная стойкость [17] и процессы оксидирования [10, 18] при температурах более 1000 °C. Авторы работы [17] выяснили, что многослойные покрытия Cr/CrN на подложке циркониевого сплава Zr-4 демонстрируют хорошую стойкость к окислению паром с уменьшением толщины слоев многослойного покрытия. Однако первостепенные задачи охарактеризования процесса нанесения многослойных покрытий в литературе не описаны. Проблема заключается в сложности нанесения толстых слоев многослойных многокомпонентных покрытий с различными физическими характеристиками. В первую

очередь это касается коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) компонент многослойного покрытия. Поскольку процесс нанесения и эксплуатации покрытий заключается в термическом воздействии, то компоненты покрытия с разным КЛТР со временем будут подвержены растрескиванию и дальнейшему разрушению, что приводит к выходу изделий из строя.

Во взаимосвязи перечисленные работы дают понять, что важно знать не только характеристики и свойства нитридных покрытий, но и кинетику структурного поведения многослойных покрытий, получаемых в результате термического воздействия на воздухе. Поэтому целью настоящей работы является in-situ исследование закономерностей структурных изменений многослойных покрытий CrN/ZrN, нанесенных на подложку BK8 (8 % вес. Co, WC – остальное) методом вакуумно-дугового плазменного осаждения после термических испытаний на воздухе с температурой воздействия от 30 до 750 °C. Проведенные исследования будут полезны для формирования знаний о поведении материалов с различными физическими свойствами в составе многослойных покрытий при повышенных температурах эксплуатации покрытий в инженерных приложениях, например, режущего инструмента. В основу работы поставлена задача исследования структурно-фазового состава многослойных покрытий CrN/ZrN в процессе нагрева подложки сплава BK8 с нанесенным многослойным покрытием чередующимися нитридными слоями CrN и ZrN.

Целью данной работы является in-situ исследование многослойных покрытий ZrN/CrN посредством рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения, а также изучение качественного поведения микронапряжений многослойных покрытий, полученных плазменно-ассистированным вакуумно-дуговым методом на подложку из сплава BK8 при термическом воздействии до 750 °C. Результатом является обеспечение возможности определения в процессе нагрева изменений характеристик многослойных покрытий, таких как изменение параметра кристаллической решетки каждой из компонент покрытия по отдельности, возможности определения коэффициента теплового расширения компонент покрытия и качественного определения микронапряжений, а также

возможности формирования рекомендаций на основе проведенного анализа к дальнейшему применению технологии нанесения многослойных покрытий с заданными характеристиками.

Методика исследований

В качестве экспериментальных образцов, подвергающихся нагреву в процессе проведения синхротронных исследований, использовали образцы с многослойным покрытием ZrN/CrN, нанесенным на подложку из стали ВК8 плазменно-ассистированным вакуумно-дуговым методом, полученные при разной скорости вращения стола и подложкодержателя в планетарной схеме нанесения покрытий, показанной на рис. 1. Для эксперимента были выбраны два режима нанесения покрытий: скорость вращения стола 0,5 об/мин (образец ZrN/CrN-0,5) и 8,0 об/мин (образец ZrN/CrN-8).

Подложки из сплава ВК8 для напыления многослойных покрытий закрепляются в камере 1 на вращающемся держателе 2, установленном на вращающемся столе 3. Турбомолекулярным насосом 4 создается вакуум в камере 1. После достижения давления 10^{-4} Па происходит напуск нейтрального рабочего газа через плазменный источник 5 для обеспечения формирования в камере рабочего давления требуемого уровня.

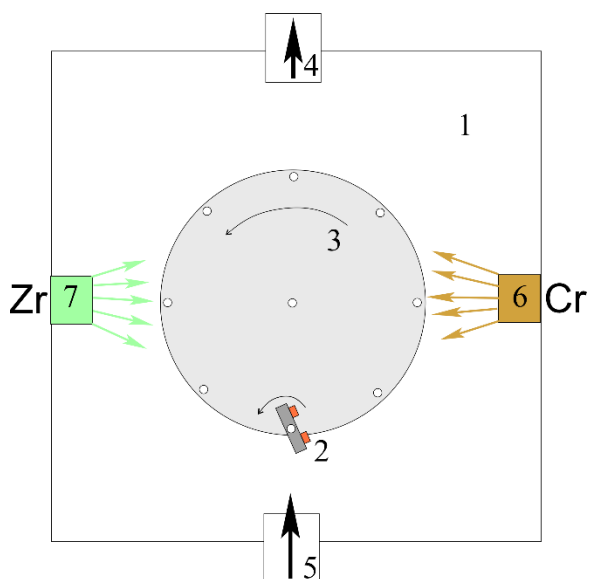


Рис. 1. Схема установки для нанесения многослойных наноструктурированных покрытий ZrN/CrN

Fig. 1. Multilayer nanostructured ZrN/CrN coating application unit scheme

При зажигании газового разряда с током 40 А и приложении напряжения смещения 700 В к подложкодержателю с образцами осуществлялся нагрев подложек до 400 °С. После очистки поверхности объектов исследования ионной бомбардировкой и её химической активации производился напуск смеси газов азота и аргона (90/10) до заданного давления и зажигание разрядов дуговых испарителей с током 80 А для каждого из них. В каждом отдельно взятом испарителе было установлено по одному катоду из напыляемого материала (позиции 6 и 7), в нашем случае это были Cr (99,9 %) и Zr (99,5 %).

Полученные образцы с многослойными покрытиями имели форму круга диаметром 15 мм и толщиной 3 мм, толщина покрытий составляла во всех случаях 5 мкм.

Наиболее подходящим методом исследования поставленной задачи был выбран способ *in-situ* синхротронных исследований характеристик многослойных покрытий в процессе термического воздействия на многослойное покрытие, нанесенное на подложку. Покрытия, нанесенные на подложку из сплава ВК8, исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) с использованием синхротронного излучения (работы были произведены на СИ ВЭПП-3). Длина волны при синхротронных исследованиях равнялась 1,54 Å. Для *in-situ* исследований образец с многослойным покрытием устанавливался на нагреваемый держатель в воздушной атмосфере. Затем следовало построение исходной рентгенограммы методом асимметричной съемки, т. е. с фиксированным углом падения излучения, в диапазоне углов 2Θ , выбранном в зависимости от материала многослойного покрытия (31–48 градусов).

На следующем этапе производился нагрев образца с заданной скоростью повышения температуры, обеспечивающей время экспозиции, достаточное для поэтапного построения рентгенограммы образца с многослойным покрытием с использованием синхротронного излучения в диапазоне температур нагрева, обусловленном реальными условиями эксплуатации покрытий. Одновременно велась регистрация и запись рентгенограмм с шагом, дающим достаточную точность идентификации фазовых переходов и структурных изменений при нагреве покрытия в диапазоне температур от 30 до 750 °С. Для обе-

спечения необходимой точности измерений регистрировалась часть диапазона углов 2Θ , в которой присутствовало по одному рефлексу каждой фазы многослойного покрытия. Нагрев образца с многослойным покрытием осуществлялся в диапазоне температур от 30 до 750 °C со скоростью повышения температуры не более 5 °C/мин, обеспечивающей время экспозиции, достаточное для построения рентгенограммы образца. При этом с шагом 10 °C осуществлялась регистрация и запись рентгенограмм с использованием синхротронного излучения в рентгеновском диапазоне с шагом сканирования 0,05 градуса и диапазоне углового положения сканирования 2Θ от 31 до 48 градусов.

После получения необходимого количества рентгенограмм при различных температурах проводилась аппроксимация профилей рентгенограмм с определением таких характеристик рефлексов присутствующих фаз, как межплоскостные расстояния рефлексов (d) и ширина рефлексов на полувысоте (FWHM), а также идентификация всех фаз многослойного покрытия в пределах рентгенограмм, выбранных из всего массива полученных рентгенограмм после визуальной оценки температуры начала фазовых превращений. Для нахождения характеристик рефлексов, присутствующих в покрытии фаз, профили рентгенограмм аппроксимировались функцией Pseudo-Voigt [19].

После определения всех необходимых параметров профиля рентгенограммы рассчитывался параметр кристаллической решетки a для кубической сингонии фаз CrN и ZrN, присутствующих в многослойном покрытии, и коэффициента температурного расширения (ЛКТР) для каждой фазы на всех этапах диапазона температур нагрева. На основе полученных данных выполнялось построение зависимости величины параметра кристаллической решетки a для каждой фазы многослойного покрытия от температуры воздействия, при которой находился образец с многослойным покрытием на каждом этапе диапазона температур нагрева, а также построение зависимости изменения параметра кристаллической решетки и графическое определение из последней коэффициента температурного расширения.

Количественное определение параметра кристаллической решетки a производилось после

аппроксимации и нахождения межплоскостных расстояний d по следующей формуле [20]:

$$a = d\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}, \quad (1)$$

где d – межплоскостное расстояние, Å; H, K, L – индексы Миллера анализируемого рефлекса.

Руководствуясь вычисленными по формуле (1) параметрами кристаллической решетки компонент многослойного покрытия, можно рассчитать ЛКТР каждой компоненты многослойного покрытия по отдельности:

$$\beta = \frac{\Delta a}{a\Delta T}, \quad (2)$$

где β – ЛКТР, K^{-1} ; a – параметр кристаллической решетки, нм; Δa – изменение параметра кристаллической решетки, нм, при изменении температуры образца с многослойным покрытием (ΔT , K).

Построение зависимости ширины рефлексов на полувысоте (FWHM) присутствующих фаз покрытия от температуры воздействия производилось для оценки температуры, при которой возможно возникновение микронапряжений. Из литературы [21] известно, что величина микронапряжений прямо пропорциональна FWHM. Поэтому, сравнивая между собой FWHM минимум двух образцов с многослойными покрытиями, можно сделать вывод о степени имеющихся микронапряжений в многослойных покрытиях.

Результаты и их обсуждение

Нагрев происходил в воздушной атмосфере на держателе с нагревательным платиновым элементом. Исходное состояние материала многослойного покрытия охарактеризовалось получением рентгенограммы при температуре, равной 30 °C. В нашем случае для фаз покрытия CrN и ZrN диапазон регистрации рентгенограммы 2Θ – от 31 до 48 градусов.

На рис. 2 представлен массив рентгенограмм при экспозиции 0,5 мин, полученных при нагреве образцов с покрытиями ZrN/CrN от 30 до 750 °C со скоростью нагрева 5 °C/мин методом асимметричной съемки с использованием синхротронного излучения, преобразованного до монохроматического излучения с длиной волны 1,54 Å. Массив содержит 71 проекцию рентгенограмм, полученных как с поверхностно-

го слоя подложки, так и со слоев нанесенного многослойного покрытия, где каждая проекция рентгенограммы представляет собой градацию псевдоцвета, показанную на рис. 2 и обозначающую интенсивность полученного сигнала при построении рентгенограммы. Подобная форма визуализации данных удобна для качественного анализа фазовых превращений.

По графикам, представленным на рис. 2, можно также оценить конечную стадию фазовых переходов в многослойных покрытиях. В случае покрытия CrN/ZrN, нанесенного при скорости вращения стола 0,5 об/мин, фаза покрытия полностью исчезает при 575 °C, в то время как в случае многослойного покрытия CrN/ZrN, нанесенного при скорости вращения стола 8 об/мин, фаза покрытия полностью исчезает только при достижении 635 °C.

На рис. 3 представлены отобранные рентгенограммы из массива, показанного на рис. 2. Интервал, а также начальные и конечные точки температурного воздействия взяты из соображений удобочитаемости меньшего массива данных и соображений окончания фазовых превращений. Как видно на рис. 2, фазы покрытия в многослойных покрытиях полностью исчезают после 650 °C, поэтому целесообразно ограничиваться диапазоном температур от 30 до 650 °C.

В табл. 1 приведены рассчитанные значения межплоскостных расстояний (d , Å), значения

ширины рефлекса на его полувысоте FWHM (град.), а также вычисленный по формуле (1) [20] параметр кристаллической решетки для компонент многослойного покрытия CrN/ZrN, полученного при скорости вращения подложкодержателя 0,5 об/мин.

Выполнение расчетов ЛКТР производилось по формуле (2) для каждой точки температурного воздействия, представленной в табл. 1. На рентгенограмме (рис. 3) присутствуют рефлексы (111) фазы CrN и (111) фазы ZrN многослойного покрытия в выбранном температурном диапазоне.

Зависимость параметра кристаллической решетки от температуры воздействия показана на рис. 4, а. Из графика следует, что параметр кристаллической решетки материалов покрытия (CrN и ZrN) увеличивается, т. е. материал увеличивается в объеме, причем это происходит по линейному закону с некоторой погрешностью. Зависимость изменения параметра кристаллической решетки от температуры воздействия материалов покрытия (CrN и ZrN) показана на рис. 4, б.

Формула (2) применяется следующим образом. Очевидно, что на рис. 4, б изображен перестроенный график, показанный на рис. 4, а, таким образом, что $\Delta a = a_T - a_0$, где a_T – параметр кристаллической решетки при более высокой температуре (на рис. 4 наибольшие значения на

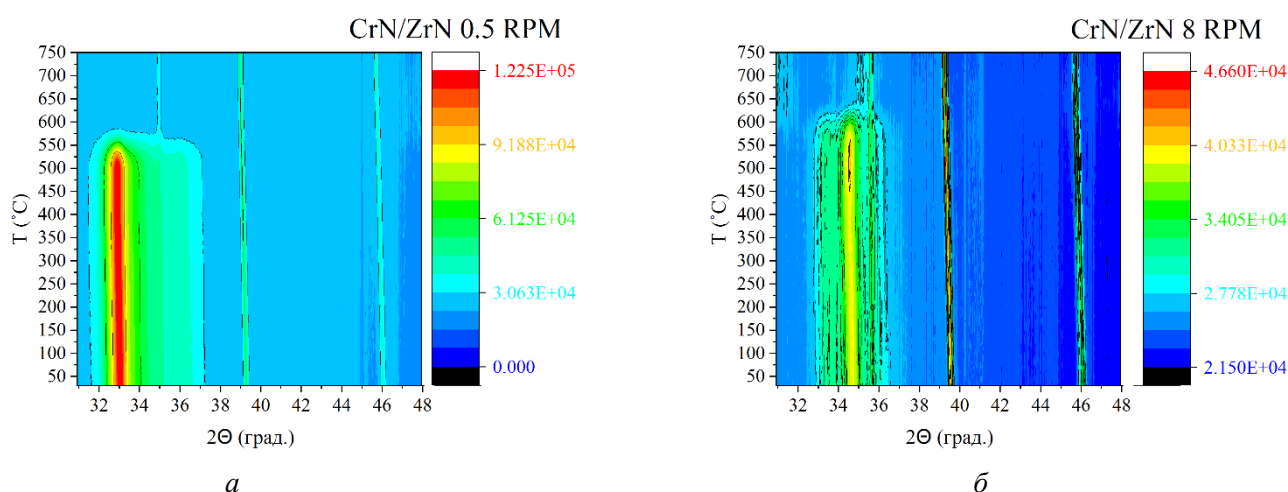
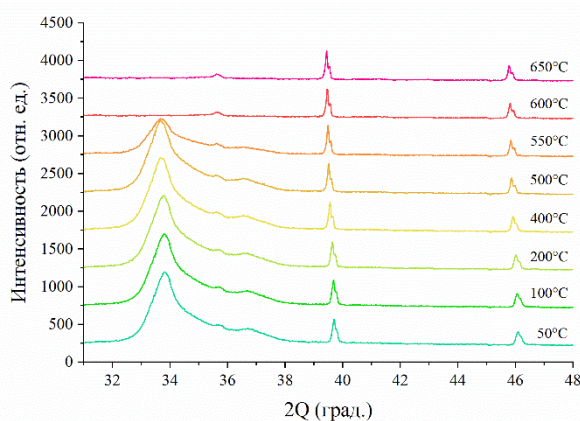


Рис. 2. Проекция рентгенограмм в градации псевдоцвета, обозначающие интенсивность сигнала при получении рентгенограммы:

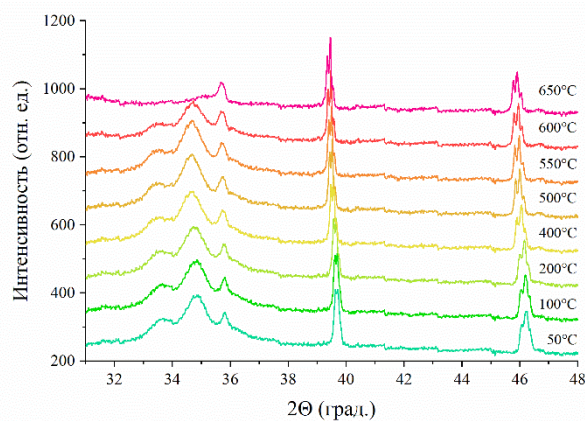
а – ZrN/CrN 0,5 об/мин; б – ZrN/CrN 8 об/мин

Fig. 2. Projections of X-ray diffraction patterns, in pseudocolor gradation, denoting the signal intensity when taking X-ray diffraction patterns:

а – ZrN/CrN 0.5 rpm; б – ZrN/CrN 8 rpm



а



б

Рис. 3. Ряд рентгенограмм экспериментального образца со сформированными на поверхности многослойными покрытиями ZrN/CrN, произведенных при нагреве образца с многослойными покрытиями от 30 до 750 °С методом асимметричной съемки с использованием синхротронного излучения:

а – ZrN/CrN 0,5 об/мин; б – ZrN/CrN 8 об/мин

Fig. 3. A series of X-ray diffraction patterns of an experimental sample with a multilayer ZrN/CrN coating, obtained by asymmetric imaging using synchrotron radiation when heating from 30°C to 750°C:

а – ZrN/CrN 0.5 rpm; б – ZrN/CrN 8 rpm

Таблица 1

Table 1

Характеристики рефлексов фаз в образце с многослойным покрытием CrN/ZrN, полученным при скорости вращения подложкодержателя 0,5 об/мин в зависимости от температуры воздействия

Characteristics of phase reflections in the sample with multilayer coating of CrN/ZrN obtained at a substrate holder rotation speed of 0.5 rpm depending on the heating temperature

Температура воздействия, °С	Рефлекс, фазы	d , Å	FWHM, град	a , нм
50	(111) ZrN	2,654	1,0131	4,5965
	(111) CrN	2,45	1,5584	4,2426
100	(111) ZrN	2,653	1,0433	4,5956
	(111) CrN	2,44	1,3269	4,2265
200	(111) ZrN	2,658	0,9849	4,6030
	(111) CrN	2,45	1,4758	4,2428
400	(111) ZrN	2,662	0,9586	4,6105
	(111) CrN	2,456	1,5005	4,2540
500	(111) ZrN	2,664	0,915	4,6145
	(111) CrN	2,454	1,4635	4,2511
550	(111) ZrN	2,662	0,8375	4,6103
	(111) CrN	2,455	1,5585	4,2516

линейных участках 50–550 °С); a_0 – параметр кристаллической решетки при температуре начала линейных участков (на рис. 4 наименьшие значения на линейных участках 50–550 °С). Следовательно, для участка нагрева от 50 до 550 °С ЛКТР (β) фазы ZrN многослойного покрытия будет рассчитан как

$$\beta_{ZrN} = \frac{4,6145 - 4,5965}{4,5965(550 - 50)} = 7,83 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}.$$

Для линейного участка нагрева от 50 до 550 °С ЛКТР (β) фазы CrN многослойного покрытия будет равен

$$\beta_{CrN} = \frac{4,2516 - 4,2426}{4,2426(550 - 50)} = 4,24 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}.$$

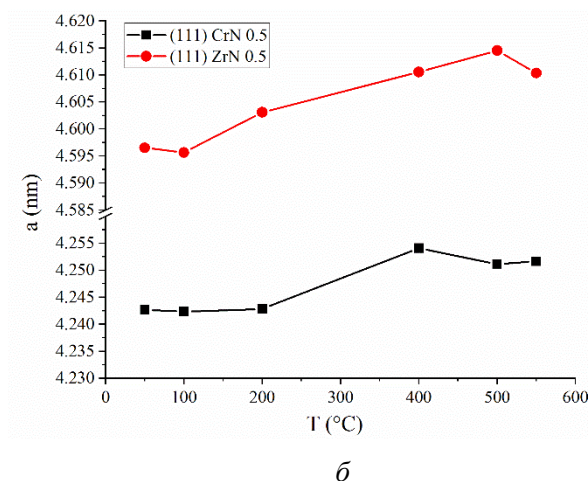
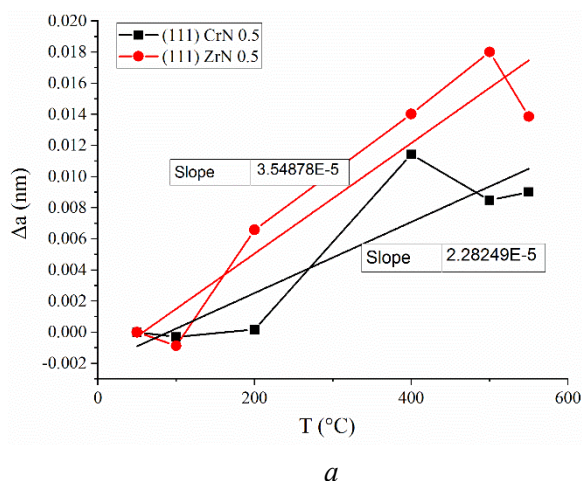


Рис. 4. Зависимость величины параметра кристаллической решетки фаз многослойного покрытия ZrN/CrN от температуры воздействия (а); зависимость изменения параметра кристаллической решетки (Δa) фаз многослойного покрытия ZrN/CrN от температуры воздействия (б)

Fig. 4. Dependence of the crystal lattice parameter of the ZrN/CrN multilayer coating phases on temperature (a); dependence of the changes in the crystal lattice parameter (Δa) of the phases of the ZrN/CrN multilayer coating on temperature (b)

Формулу (2) можно представить графически – в виде зависимости изменения параметра кристаллической решетки Δa от температуры воздействия, как показано на рис. 4, б. Тангенс угла наклона в этом случае – это скорость изменения величины параметра решетки (нм) при нагреве на 1 °С.

ЛКТР на всем диапазоне температурного воздействия от 50 до 650 °С был положительным для обеих фаз многослойного покрытия: для фазы CrN он составил $2,28249 \cdot 10^{-14} \text{ K}^{-1}$, для фазы ZrN – $3,54878 \cdot 10^{-14} \text{ K}^{-1}$.

На рис. 5 показан график зависимости FWHM рефлексов (111) фазы CrN и (111) фазы ZrN от температуры воздействия. Ориентируясь на возможность возникновения микронапряжений при повышении величины FWHM, можно сделать вывод, что повышение микронапряжений возможно в интервале температур от 50 до 400 °С для фазы CrN. После достижения температуры 400 °С величина FWHM возрастает, и соответственно микронапряжения также будут иметь повышающую зависимость для фазы CrN. Для фазы ZrN ситуация обратная: практически на всем протяжении процесса нагрева величина FWHM убывает, соответственно и микронапряжения будут только понижаться.

В табл. 2 приведены вычисленные значения межплоскостных расстояний (d , Å), значения ширины рефлекса на его полувысоте (FWHM)

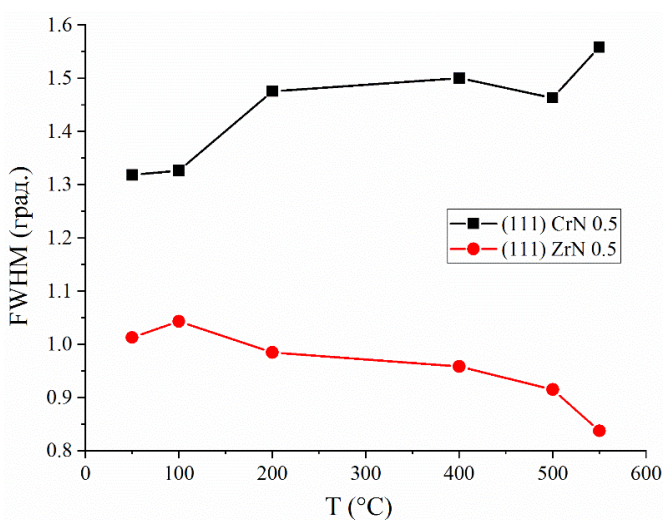


Рис. 5. Зависимость FWHM рефлексов (111) CrN и (111) ZrN многослойного покрытия от температуры воздействия

Fig. 5. Dependence of FWHM reflection of (111) CrN and (111) ZrN multilayer coating on temperature

(град), а также рассчитанный по формуле (1) [20] параметр кристаллической решетки для многослойного покрытия CrN/ZrN, полученного при скорости вращения подложкодержателя 8 об/мин.

Осуществление расчетов ЛКТР производилось по формуле (2) для каждой точки температурного воздействия, представленной в табл. 1. На рентгенограмме присутствуют рефлексы (111)

Таблица 2

Table 2

Характеристики рефлексов всех присутствующих фаз в образце с многослойным покрытием CrN/ZrN, полученном при скорости вращения подложкодержателя 8 об/мин в зависимости от температуры воздействия

Characteristics of reflections of all phases, presented in a sample with a multilayer CrN/ZrN coating, obtained at a substrate holder rotation speed of 8 rpm as a function of temperature

Температура воздействия, °C	Рефлекс фазы	d , Å	FWHM, град	a , нм
50	(111) ZrN	2,6596	1,1329	4,6065
	(111) CrN	2,4595	1,5925	4,2599
100	(111) ZrN	2,6644	1,0414	4,6148
	(111) CrN	2,4679	1,5137	4,2745
200	(111) ZrN	2,6671	1,0504	4,6195
	(111) CrN	2,4633	1,6553	4,2665
400	(111) ZrN	2,6721	1,0941	4,6282
	(111) CrN	2,4519	1,6526	4,2468
500	(111) ZrN	2,6732	1,0407	4,6301
	(111) CrN	2,4595	1,6878	4,2599
550	(111) ZrN	2,6729	0,9904	4,6295
	(111) CrN	2,4572	1,6518	4,2559524
600	(111) ZrN	2,6698	0,8949	4,62422925
	(111) CrN	2,4739	1,652	4,28492049

фазы CrN и (111) фазы ZrN многослойного покрытия в выбранном температурном диапазоне.

Зависимость параметра кристаллической решетки от температуры воздействия показана на рис. 6, а. Из графика следует, что параметр кристаллической решетки материалов покрытия (CrN и ZrN) увеличивается, т. е. материал увеличивает свой объем, причем это происходит по линейному закону с некоторой погрешностью.

Зависимость изменения параметра кристаллической решетки от температуры воздействия материалов покрытия (CrN и ZrN) показана на рис. 6, б.

Формула (2) применяется следующим образом. Очевидно, что рис. 6, б – это перестроенный график, показанный на рис. 6, а, таким образом, что $\Delta a = a_T - a_0$, где a_T – параметр кристаллической решетки при более высокой температуре

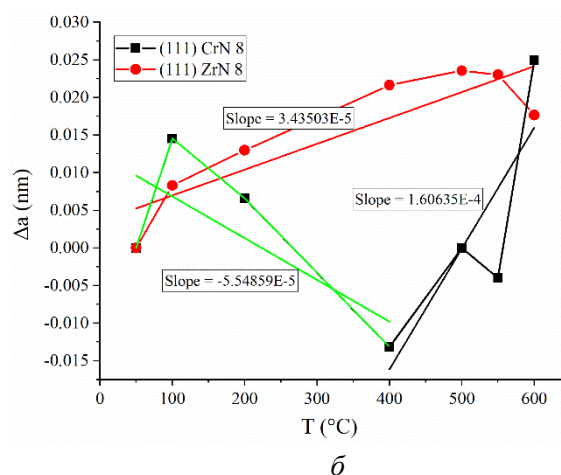
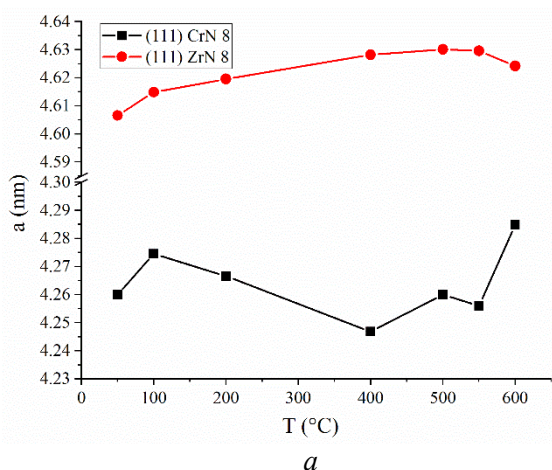


Рис. 6. Зависимость изменения параметра кристаллической решетки фаз многослойного покрытия ZrN/CrN от температуры воздействия (а); зависимость изменения параметра кристаллической решетки (Δa) фаз многослойного покрытия ZrN/CrN от температуры воздействия (б)

Fig. 6. Dependence of the changes in the crystal lattice parameter of the phases of the ZrN/CrN multilayer coating on temperature (а); dependence of the changes in the crystal lattice parameter (Δa) of the phases of the ZrN/CrN multilayer coating on temperature (б)

(на рис. 6 наибольшие значения на линейных участках 50–550 °С), a_0 – параметр кристаллической решетки при температуре начала линейных участков (на рис. 6 наименьшие значения на линейных участках 50–550 °С). Следовательно, для участка нагрева от 50 до 550 °С КЛТР (β) фазы ZrN многослойного покрытия рассчитан как

$$\beta_{ZrN} = \frac{4,6242 - 4,6065}{4,6065(600 - 50)} = 6,99 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}.$$

В случае компоненты покрытия CrN на рис. 3, а видно, что зависимость не линейная, а состоит из двух линейных участков.

Первый участок: 50–400 °С, для него следует считать ЛКТР отдельно. Для этого линейного участка нагрева от 50 до 400 °С ЛКТР (β) фазы CrN многослойного покрытия равен

$$\beta_{CrN} = \frac{4,2468 - 4,2599}{4,2599(400 - 50)} = -8,79 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}.$$

Таким образом, в температурном диапазоне нагрева от 50 до 400 °С происходит сжатие компоненты многослойного покрытия CrN.

Второй участок: 400–600 °С, для него также следует считать ЛКТР отдельно. Для этого линейного участка нагрева от 400 до 600 °С ЛКТР (β) фазы CrN многослойного покрытия рассчитан так

$$\beta_{CrN} = \frac{4,2849 - 4,2468}{4,2468(600 - 400)} = 4,49 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}.$$

Таким образом, в температурном диапазоне нагрева от 400 до 600 °С происходит расширение компоненты многослойного покрытия CrN, но ЛКТР компоненты CrN на порядок выше, чем компоненты многослойного покрытия ZrN.

Для наглядности формулу (2) можно представить графически в виде зависимости изменения параметра кристаллической решетки (Δa) от температуры воздействия, как показано на рис. 6, б. Тангенс угла наклона в этом случае – это скорость изменения величины параметра решетки (нм) при нагреве на 1 °С.

ЛКТР в диапазоне температурного воздействия от 50 до 600 °С будет положительным, для фазы ZrN он составляет $3,44 \cdot 10^{-5}$ нм/К, как показано над красной прямой линией. Для фазы CrN многослойного покрытия на участке температурного воздействия от 50 до 400 °С КЛТР соответствует отрицательному значе-

нию $-5,55 \cdot 10^{-5}$ нм/К. Положительный участок значения ЛКТР находится в температурном диапазоне от 400 до 600 °С и составляет $1,61 \cdot 10^{-4}$ нм/К для фазы CrN многослойного покрытия.

На рис. 7 показан график зависимости FWHM рефлексов (111) фазы CrN и (111) фазы ZrN от температуры воздействия. Ориентируясь на возможность возникновения микронапряжений при повышении величины FWHM, можно сделать вывод, что повышение микронапряжений возможно в небольшой степени для фазы многослойного покрытия CrN до 200 °С; после достижения температуры 200 °С величина FWHM остается в среднем на одном уровне. Для компоненты покрытия ZrN величина FWHM возрастает в небольшой степени до температуры 400 °С, а затем следует понижение FWHM, соответственно микронапряжения также будут иметь понижающую зависимость.

В результате последовательно проведенных действий с получением рентгенограмм образцов с покрытиями при термическом воздействии на них, последующей выборки и оценки рентгенограмм по предлагаемому алгоритму можно дать рекомендации по применению технологий получения покрытий в зависимости от параметров нанесения покрытий.

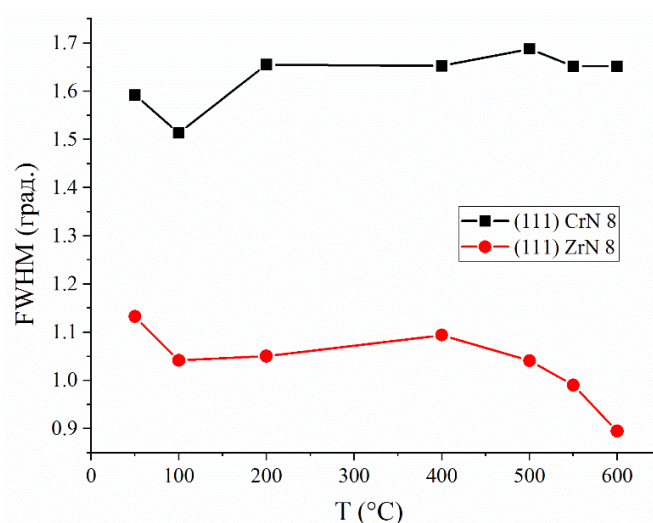


Рис. 7. Зависимость FWHM рефлексов (111) CrN и (111) ZrN многослойного покрытия от температуры воздействия

Fig. 7. Dependence of FWHM reflection of (111) CrN and (111) ZrN multilayer coating on temperature

Рекомендуется двухступенчатый алгоритм, состоящий из следующих этапов:

- определения ЛКТР отдельных компонент покрытия;
- определения FWHM и сравнение с FWHM минимум двух образцов с покрытиями.

При этом если рассчитанные значения ЛКТР для отдельных компонент покрытия будут иметь отличия, то режим нанесения многослойного покрытия, в котором различия ЛКТР компонент покрытия при какой-то температуре будут минимальным, выбирается как наилучший режим нанесения покрытия. Температура, при которой ЛКТР компонент покрытия будут иметь минимальные отличия или будут равны, выбирается как оптимальная для этого режима нанесения многослойного покрытия. Покрытие, в котором определенные при помощи аппроксимации профиля рентгенограммы значения FWHM будут иметь понижающую зависимость, в наибольшей степени пригодны для длительного использования ввиду наименьших микронапряжений, существующих в покрытии.

Выводы

В соответствии с проведенными по предложенному алгоритму исследованиями можно сделать выводы и рекомендации по нанесению и использованию покрытий из CrN/ZrN.

Многослойное покрытие CrN/ZrN, нанесенное при скорости вращения стола 0,5 об/мин, имеет отличающиеся значения ЛКТР на всем протяжении термических испытаний; разница ЛКТР компонент в этом случае составила более 50 %. При термических испытаниях многослойного покрытия, нанесенного при скорости вращения стола 8 об/мин, зависимость ЛКТР оказалась линейной только для компоненты CrN, а для компоненты ZrN эта зависимость имеет экстремум в области температурного воздействия 400 °С. При этом до температуры 400 °С ЛКТР отрицательный, а после достижения 400 °С меняет знак на положительный. Это означает, что в узкой области температур около 400 °С ЛКТР обеих компонент покрытия не будет иметь отличий, поэтому режим нанесения покрытия, при котором скорость вращения стола равна 8 об/мин, будет оптимальным.

Возникновение микронапряжений, на основании данных о FWHM, возможно при обоих

режимах нанесения покрытий (0,5 и 8 об/мин), но в случае режима нанесения покрытия, при котором скорость вращения стола равна 8 об/мин, не наблюдается возникновения микронапряжений компоненты CrN даже после 500 °С. Это позволяет сделать вывод о том, что такой режим нанесения многослойного покрытия будет оптимальным.

Список литературы

1. Oxidation behavior, thermal stability, and the coating/substrate interface evolution of CrN-coated Zircaloy under high-temperature steam / J. Liu, Z. Hao, Z. Cui, D. Ma, J. Lu, Y. Cui, C. Li, W. Liu, S. Xie, P. Hu, P. Huang, G. Bai, D. Yun // *Corrosion Science*. – 2021. – Vol. 185. – P. 109416. – DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109416.
2. Reverse engineering of mechanical and tribological properties of coatings: results of machine learning algorithms / D.M. Pashkov, O.A. Belyak, A.A. Guda, V.I. Kolesnikov // *Physical Mesomechanics*. – 2022. – Vol. 25. – P. 296–305. – DOI: 10.1134/S1029959922040038.
3. A comparative study of CrN, ZrN, NbN and TaN layers as cobalt diffusion barriers for CVD diamond deposition on WC–Co tools / J.P. Manaud, A. Poulon, S. Gomez, Y.L. Petitcorps // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – Vol. 202. – P. 222–231. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.05.024.
4. Lee D.B., Lee Y.C., Kwon S.C. High temperature oxidation of TiCrN coatings deposited on a steel substrate by ion plating // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – Vol. 141. – P. 232–239. – DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01237-3.
5. Structure and properties of CrN/TiN multilayer coatings produced by cathodic arc plasma deposition on copper and beryllium-copper alloy / A.V. Kolubaev, O.V. Sizova, Y.A. Denisova, A.A. Leonov, N.V. Teryukalova, O.S. Novitskaya, A.V. Byeli // *Physical Mesomechanics*. – 2022. – Vol. 25. – P. 306–317. – DOI: 10.1134/S102995992204004X.
6. Transient experiments on oxidation and degradation of Cr-coated Zircaloy in steam up to 1600 °C / J. Liu, C. Tang, M. Steinbrück, J. Yang, U. Stegmaier, M. Große, D. Yun, H.J. Seifert // *Corrosion Science*. – 2021. – Vol. 192. – P. 109805. – DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109805.
7. Oxidation kinetics of Cr-coated zirconium alloy: Effect of coating thickness and microstructure / E.B. Kashkarov, D.V. Sidelev, M.S. Syrtanov, C. Tang, M. Steinbrück // *Corrosion Science*. – 2020. – Vol. 175. – P. 108883. – DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108883.
8. Discussion on structural parameters of the multilayer ZrC/TaC coatings based on stress analysis and abla-

- tion behaviors / D. Hu, Q. Fu, X. Li, L. Zhou, J. Zhang // Surface and Coatings Technology. – 2022. – Vol. 435. – P. 128243. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128243.
9. Chen Y.I., Lo H.H., Ke Y.E. Thermal stability of laminated Ru–Al/Ru–Si–Zr coatings on Inconel 617 // Surface and Coatings Technology. – 2020. – Vol. 399. – P. 126194. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126194.
10. Protection of Zr alloy under high-temperature air oxidation: a multilayer coating approach / D.V. Sidelev, M.S. Syrtanov, S.E. Ruchkin, A.V. Pirozhkov, E.B. Kashkarov // Coatings. – 2021. – Vol. 11. – P. 227. – DOI: 10.3390/coatings11020227.
11. Boretius M., Krappitz H., Rass I. Wear protection coatings generated by brazing, sintering and heat treatment in vacuum // Tribologie und Schmierungstechnik. – 2017. – Vol. 64. – P. 35–9.
12. Gérard B. Application of thermal spraying in the automobile industry // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 201. – P. 2028–2031. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.04.050.
13. High-rate deposition of thick (Cr,Al)ON coatings by high speed physical vapor deposition / K. Bobzin, T. Brögelmann, C. Kalscheuer, T. Liang // Surface and Coatings Technology. – 2017. – Vol. 322. – P. 152–162. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.05.034.
14. Structural aspects of wear resistance of coatings deposited by physical vapor deposition / V.I. Kolesnikov, O.V. Kudryakov, I.Y. Zabiya, E.S. Novikov, D.S. Manturov // Physical Mesomechanics. – 2020. – Vol. 23. – P. 570–583. – DOI: 10.1134/S1029959920060132.
15. Microstructures of Ni–AlN composite coatings prepared by pulse electrodeposition technology / F. Xia, H. Xu, C. Liu, J. Wang, J. Ding, C. Ma // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 271. – P. 7–11. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.12.064.
16. Composition, structure and properties of Mo–N coatings formed by the method of vacuum-arc plasma-assisted deposition / O.V. Krysina, Y.F. Ivanov, N.N. Koval, N.A. Prokopenko, V.V. Shugurov, E.A. Petrikova, O.S. Tolkachev // Surface and Coatings Technology. – 2021. – Vol. 416. – P. 127153. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127153.
17. Microstructure, high-temperature corrosion and steam oxidation properties of Cr/CrN multilayer coatings prepared by magnetron sputtering / Z. Li, C. Liu, Q. Chen, J. Yang, J. Liu, H. Yang, W. Zhang, R. Zhang, L. He, J. Long, H. Chang // Corrosion Science. – 2021. – Vol. 191. – P. 109755. – DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109755.
18. Khamseh S., Araghi H. A study of the oxidation behavior of CrN and CrZrN ceramic thin films prepared in a magnetron sputtering system // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42. – P. 9988–9994. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.03.101.
19. PseudoVoigt, (n.d.). – URL: <https://docs.mantidproject.org/nightly/fitting/fitfunctions/PseudoVoigt.html> (accessed: 11.04.2023).
20. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.
21. Русаков А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2023 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



In-situ analysis of ZrN/CrN multilayer coatings under heating

Andrey Vorontsov^{1, a}, Andrey Filippov^{1, b, *}, Nikolay Shamarin^{1, c}, Evgenij Moskvichev^{1, d}, Ol'ga Novitskaya^{1, e},
 Evgenii Knyazhev^{1, f}, Yuliya Denisova^{2, g}, Andrei Leonov^{2, h}, Vladimir Denisov^{2, i}

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

² Institute of High Current Electronics SB RAS, 2/3 pr. Akademicheskii, Tomsk, 634055, Russian Federation

^a <https://orcid.org/0000-0002-4334-7616>, vav@ispms.ru, ^b <https://orcid.org/0000-0003-0487-8382>, andrey.v.filippov@yandex.ru,
^c <https://orcid.org/0000-0002-4649-6465>, shnn@ispms.ru, ^d <https://orcid.org/0000-0002-9139-0846>, em_tsu@mail.ru,
^e <https://orcid.org/0000-0003-1043-4489>, nos@ispms.tsc.ru, ^f <https://orcid.org/0000-0002-1984-9720>, zhenya4825@gmail.com,
^g <https://orcid.org/0000-0002-3069-1434>, yukolubaeva@mail.ru, ^h <https://orcid.org/0000-0001-6645-3879>, laa-91@yandex.ru,
ⁱ <https://orcid.org/0000-0002-5446-2337>, volodyadenisov@yandex.ru

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 15 March 2023

Revised: 22 March 2023

Accepted: 28 March 2023

Available online: 15 June 2023

Keywords:

Coating

Nitrides

Phase composition

RSA

CTE

Stresses

Funding

The work was carried out with the financial support of the Russian Federation represented by the 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"

For citation: Vorontsov A. V., Filippov A. V., Shamarin N. N., Moskvichev E. N., Novitskaya O. S., Knyazhev E. O., Denisova Yu. A., Leonov A. A., Denisov V. V. In-situ analysis of ZrN/CrN multilayer coatings under heating. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2023, vol. 25, no. 2, pp. 68–80. DOI: 10.17212/1994-6309-2023-25.2-68-80. (In Russian).

ABSTRACT

Introduction. Advanced hard coatings combine different properties such as high hardness, wear resistance, corrosive resistance. At present, layer-by-layer deposited zirconium and chromium nitrides are promising hard coating materials. Currently, the multilayer coating process is not sufficiently described in the literature to understand all the processes involved. The problem is the complexity of depositing thick layers of multilayer, multicomponent coatings with different physical characteristics of the coating components. First and foremost this concerns the *coefficient of linear thermal expansion (CTE)*. Since the coating and operating processes consist in heating, coating components with different CTE will be susceptible to cracking, further failure and product failure over time. **The purpose** of work is in-situ study of multilayer ZrN/CrN coatings by X-ray analysis using synchrotron radiation and qualitative microstress behavior of multilayer coatings formed by plasma-assisted vacuum-arc method on substrate of alloy VK8 (92% WC–8% Co) under heating up to 750°C. **Research methodology.** Samples of coatings made of chromium and zirconium nitrides deposited on a substrate of the hard alloy VK8 are investigated. The basic method is the X-ray analysis using synchrotron radiation. We used the most common techniques to study the characteristics of multilayered coatings such as the *coefficient of linear thermal expansion* and the *qualitative measurement of microstresses*. **Results and discussion.** The result is the ability to determine changes in the characteristics of multilayer coatings during heating, such as changes in the crystal lattice parameter of each of the coating components separately, the possibility to determine the *coefficient of linear thermal expansion* of the coating components and the *qualitative measurement of microstresses*, as well as providing the opportunity, based on the analysis, to form recommendations for further application of the technology of applying multilayer coatings with given characteristics.

References

1. Liu J., Hao Z., Cui Z., Ma D., Lu J., Cui Y., Li C., Liu W., Xie S., Hu P., Huang P., Bai G., Yun D. Oxidation behavior, thermal stability, and the coating/substrate interface evolution of CrN-coated Zircaloy under high-temperature steam. *Corrosion Science*, 2021, vol. 185, p. 109416. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109416.

* Corresponding author

Vorontsov Andrey V., Ph.D. (Engineering), Junior researcher
 Institute of Strength Physics and Materials Sciences SB RAS,
 2/4 pr. Akademicheskii,
 634055, Tomsk, Russian Federation
 Tel.: 8 (983) 239-34-17, e-mail: vav@ispms.ru

2. Pashkov D.M., Belyak O.A., Guda A.A., Kolesnikov V.I. Reverse engineering of mechanical and tribological properties of coatings: results of machine learning algorithms. *Physical Mesomechanics*, 2022, vol. 25, pp. 296–305. DOI: 10.1134/S1029959922040038.
3. Manaud J.P., Poulon A., Gomez S., Petitcorps Y.L. A comparative study of CrN, ZrN, NbN and TaN layers as cobalt diffusion barriers for CVD diamond deposition on WC–Co tools. *Surface and Coatings Technology*, 2007, vol. 202, pp. 222–231. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.05.024.
4. Lee D.B., Lee Y.C., Kwon S.C. High temperature oxidation of TiCrN coatings deposited on a steel substrate by ion plating. *Surface and Coatings Technology*, 2001, vol. 141, pp. 232–239. DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01237-3.
5. Kolubaev A.V., Sizova O.V., Denisova Y.A., Leonov A.A., Teryukalova N.V., Novitskaya O.S., Byeli A.V. Structure and properties of CrN/TiN multilayer coatings produced by cathodic arc plasma deposition on copper and beryllium-copper alloy. *Physical Mesomechanics*, 2022, vol. 25, pp. 306–317. DOI: 10.1134/S102995992204004X.
6. Liu J., Tang C., Steinbrück M., Yang J., Stegmaier U., Große M., Yun D., Seifert H.J. Transient experiments on oxidation and degradation of Cr-coated Zircaloy in steam up to 1600 C. *Corrosion Science*, 2021, vol. 192, p. 109805. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109805.
7. Kashkarov E.B., Sidelev D.V., Syrtanov M.S., Tang C., Steinbrück M. Oxidation kinetics of Cr-coated zirconium alloy: Effect of coating thickness and microstructure. *Corrosion Science*, 2020, vol. 175, p. 108883. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108883.
8. Hu D., Fu Q., Li X., Zhou L., Zhang J. Discussion on structural parameters of the multilayer ZrC/TaC coatings based on stress analysis and ablation behaviors. *Surface and Coatings Technology*, 2022, vol. 435, p. 128243. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128243.
9. Chen Y.I., Lo H.H., Ke Y.E. Thermal stability of laminated Ru–Al/Ru–Si–Zr coatings on Inconel 617. *Surface and Coatings Technology*, 2020, vol. 399, p. 126194. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126194.
10. Sidelev D.V., Syrtanov M.S., Ruchkin S.E., Pirozhkov A.V., Kashkarov E.B. Protection of Zr alloy under high-temperature air oxidation: a multilayer coating approach. *Coatings*, 2021, vol. 11, p. 227. DOI: 10.3390/coatings11020227.
11. Boretius M., Krappitz H., Rass I. Wear protection coatings generated by brazing, sintering and heat treatment in vacuum. *Tribologie und Schmierungstechnik*, 2017, vol. 64, pp. 35–9.
12. Gérard B. Application of thermal spraying in the automobile industry. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201, pp. 2028–2031. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.04.050.
13. Bobzin K., Brögelmann T., Kalscheuer C., Liang T. High-rate deposition of thick (Cr,Al)ON coatings by high speed physical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 322, pp. 152–162. DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2017.05.034.
14. Kolesnikov V.I., Kudryakov O.V., Zabiya I.Y., Novikov E.S., Manturov D.S. Structural aspects of wear resistance of coatings deposited by physical vapor deposition. *Physical Mesomechanics*, 2020, vol. 23, pp. 570–583. DOI: 10.1134/S1029959920060132.
15. Xia F., Xu H., Liu C., Wang J., Ding J., Ma C. Microstructures of Ni–AlN composite coatings prepared by pulse electrodeposition technology. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 271, pp. 7–11. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.12.064.
16. Krysina O.V., Ivanov Y.F., Koval N.N., Prokopenko N.A., Shugurov V.V., Petrikova E.A., Tolkachev O.S. Composition, structure and properties of Mo–N coatings formed by the method of vacuum-arc plasma-assisted deposition. *Surface and Coatings Technology*, 2021, vol. 416, p. 127153. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127153.
17. Li Z., Liu C., Chen Q., Yang J., Liu J., Yang H., Zhang W., Zhang R., He L., Long J., Chang H. Microstructure, high-temperature corrosion and steam oxidation properties of Cr/CrN multilayer coatings prepared by magnetron sputtering. *Corrosion Science*, 2021, vol. 191, p. 109755. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109755.
18. Khamseh S., Araghi H. A study of the oxidation behavior of CrN and CrZrN ceramic thin films prepared in a magnetron sputtering system. *Ceramics International*, 2016, vol. 42, p. 9988–9994. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.03.101.
19. PseudoVoigt, (n.d.). Available at: <https://docs.mantidproject.org/nightly/fitting/fitfunctions/PseudoVoigt.html> (accessed 11.04.2023).
20. Gorelik S.S., Rastorguev L.N., Skakov Yu.A. *Rentgenograficheskii i elektronnoopticheskii analiz* [X-Ray diffraction and electron-optical analysis]. 2nd ed. Moscow, Metallurgiya Publ., 1970. 366 p.
21. Rusakov A. *Rentgenografiya metallov* [Metal radiography]. Moscow, Atomizdat Publ., 1977. 480 p.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.