

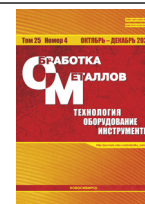
НГТУ



НЭТИ

Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)

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



In situ анализ кристаллической решетки нитридных однокомпонентных и многослойных покрытий ZrN/CrN в процессе термоциклирования

Андрей Воронцов^{1,а,*}, Андрей Филиппов^{1,б,*}, Николай Шамарин^{1,с}, Евгений Москвичев^{1,д},
Ольга Новицкая^{1,е}, Евгений Княжев^{1,ф}, Юлия Денисова^{2,г}, Андрей Леонов^{2,х}, 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;

^с <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; ^х <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: 20 сентября 2023

Рецензирование: 26 сентября 2023

Принята к печати: 11 октября 2023

Доступно онлайн: 15 декабря 2023

Ключевые слова:

Покрывание

Нитриды

Параметр решетки

РСА

КТР

Термические 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. Тепловое расширение – важная теплофизическая характеристика материалов, показывающая их расширение при нагревании. Знание этого свойства важно как с научной точки зрения, так и для практического использования. Материалы с низким тепловым расширением широко применяются в электронике, термобарьерных покрытиях и других областях. Несоответствие в тепловом расширении между различными материалами может привести к термическому напряжению на контактных поверхностях. Метод *in situ* синхротронной рентгеновской дифракции позволяет обнаружить это несоответствие. Термическое напряжение требует анализа коэффициента теплового расширения. Поведение при объемном расширении наблюдается в покрытиях, нанесенных термическим напылением. КТР важен для проектирования и прогнозирования характеристик покрытия при термических нагрузках. Изменение КТР может вызывать трещины и деградацию покрытия. *In situ* рентгеноструктурный анализ помогает понять тепловое расширение, размер кристаллитов и изменение напряжения и деформации при изменении температуры. **Целью работы** является интерпретация и использование *in situ* высокотемпературной рентгенографии в качестве эффективного инструмента для изучения поведения теплового несоответствия подложки из сплава ВК8 (8 вес.% Co, WC-матрица) с покрытиями CrN, ZrN и многослойным покрытием CrZrN, а также характерные различия между однокомпонентными покрытиями и их комбинации в многослойном покрытии. **Методика исследования.** В работе исследованы образцы нитридных покрытий хрома и циркония, нанесенных на подложки из твердого сплава ВК8. Основным методом в работе является *in situ* анализ с использованием синхротронного излучения. Были оценены параметр решетки в зависимости от температуры циклирования, коэффициент теплового расширения при нагреве и охлаждении, а также исследовано несоответствие теплового расширения пары «подложка – покрытие» и слоев покрытия в многослойном покрытии. **Результаты и обсуждение.** Исследованы параметры кристаллической решетки и тепловое расширение покрытий. Параметр решетки всех покрытий уменьшался в процессе термоциклирования, что свидетельствует об испарении азота. Многослойное покрытие имеет наименьшее изменение параметра, возможно, из-за диффузионных барьеров. Искажения кристаллической решетки в одно- и многослойных покрытиях практически одинаковы. Все покрытия проявили тепловое расширение, схожее с подложкой. В многослойном покрытии создаются условия для сжимающих напряжений в одной фазе и растягивающих – в другой, поэтому срок службы многослойных покрытий ожидается высоким.

Для цитирования: In situ анализ кристаллической решетки нитридных однокомпонентных и многослойных покрытий ZrN/CrN в процессе термоциклирования / 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, № 4. – С. 202–215. – DOI: 10.17212/1994-6309-2023-25.4-202-215.

Введение

Тепловое расширение является важным теплофизическим свойством материалов и указывает на степень расширения материала при нагревании. Знания о тепловом расширении

*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.: +7 (983) 239-34-17, e-mail: vav@ispms.ru

важны не только с научной точки зрения, но и для практического использования [1]. Тепловое расширение становится все более важным для оценки потенциальных применений материала при изготовлении деталей и конструкций. Материалы с низким тепловым расширением широко используются в электронных устройствах, термобарьерных покрытиях, материалах прецизионного оборудования, компонентах тепловых двигателей и др. [2]. В некоторых системах или композиционных материалах следует устранять несоответствия теплового расширения между различными материалами или даже избегать его, так как оно может привести к накоплению термического напряжения на контактных поверхностях [3].

Термическое несоответствие между покрытием и подложкой или слоями многослойного покрытия преобладает во время осаждения покрытия или термообработки. Следовательно, возникающие термические напряжения требуют детального анализа коэффициента теплового расширения (КТР) [4]. Образование оксидов, остаточных напряжений и границ раздела являются характеристиками покрытий, вызванных процессом термического напыления. Поскольку поведение при объемном расширении обычно наблюдается в покрытиях, нанесенных термическим напылением, то определение правильных значений КТР имеет важное значение для проектирования и прогнозирования характеристик покрытия при термических нагрузках [5]. Параметры процесса напыления влияют на тепловое расширение из-за фазовых изменений, вызванных окислением, образованием соединений и др. Термические напряжения возникают из-за различий в КТР между покрытием и подложкой, а также в результате появления температурного градиента во время длительного процесса напыления [6, 7]. Известно, что деформации из-за термического несоответствия сильно влияют на прочность соединения компонентов с покрытием и срок службы термической усталости [8].

КТР количественно определяет расширение и усадку из-за изменений температуры материала. КТР материалов подложки и покрытия сильно влияет на прочность адгезии покрытия. Значительное изменение КТР приводит к несоответствию деформаций, вызывая трещины и деградацию покрытия в целом [9, 10]. Отлича-

ющийся коэффициент теплового расширения на границе раздела вызывает изменение локального объема в этой области [11]. К примеру, в покрытии на суперсплаве на основе Ni несоответствия деформаций покрытия и подложки создают внутренние напряжения в покрытии, что приводит к повреждению слоев поверхности раздела покрытия [6].

In situ рентгеноструктурный анализ является надежным инструментом для оценки температурно-зависимых свойств подложки и покрытий. Это помогает понять тепловое расширение, размер кристаллитов, рост зерен и изменение напряжения и деформации в зависимости от температуры [12, 13]. На основе приведенной литературы можно утверждать, что объемное расширение и искажение решетки могут вызывать внутренние напряжения в исходном материале. В связи с этим для обнаружения процессов несоответствия материалов по теплофизическим параметрам целесообразно использовать метод in situ синхротронной рентгеновской дифракции [14]. Величина полной ширины на полувысоте (FWHM) рентгеновских рефлексов может отражать эволюцию внутреннего напряжения при термической нагрузке [15, 16]. Например, из-за теплового расширения происходят изменения межплоскостного расстояния, связанные с определенной кристаллографической ориентацией, в то время как расширение дифракционного пика происходит, если дефекты решетки присутствуют в достаточно большом количестве в пределах рассеивающего объема, а также при возникновении микронапряжений.

В результате несоответствия термической деформации создаются локальные остаточные напряжения, которые варьируются от зерна к зерну. Наличие зернозависимых локальных деформаций решетки вдоль кристаллографического направления подразумевает существование распределения межплоскостных расстояний (имеющих некоторую ширину Δd_{hkl}) вокруг заданного «среднего» межплоскостного расстояния (d_{hkl}) [17]. Иногда предполагается, что межзеренное напряженное состояние является постоянным, и поэтому его можно игнорировать при анализе. Однако это предположение часто не выполняется [18]. Деформация каждого зерна зависит как от его ориентации, так и от ориентации соседних зерен. Если зерно относительно

«твердое» в данном направлении, то термическое напряжение в этом направлении вызывает пластические деформации в «более мягком» окружающем зерне. В результате деформация варьируется от зерна к зерну примерно средней величины, и скорость напряжений снижается.

Целью данной работы является интерпретация и использование *in situ* высокотемпературной рентгенографии в качестве эффективного инструмента для изучения поведения теплового несоответствия подложки из сплава ВК8 (8 вес.% Co, WC-матрица) с покрытиями CrN, ZrN и многослойным покрытием CrZrN, а также характерные различия между однокомпонентными покрытиями и их комбинации в многослойном покрытии. Произведена оценка параметра кристаллической решетки в покрытиях и подложке, а также изменение параметра в процессе термоциклирования. Совокупность полученных данных *in situ* синхротронных исследований позволила оценить искажения кристаллической решетки и параметры теплового расширения, что в свою очередь дало возможность оценить существование напряжений в процессе термоциклирования. Возможно, *in situ* высокотемпературная рентгенография станет быстрым методом исследования теплового несоответствия, вызванного тепловым расширением подложки и покрытия, а также и методом для дальнейшей оптимизации получаемых покрытий с наименьшими различиями в физических свойствах материалов покрытий.

Методика исследований

Измерения *in situ* синхротронной дифракции рентгеновских лучей высоких энергий во время охлаждения и нагрева были выполнены на линии СИ ВЭПП-3, Новосибирск, Россия. Рентгеновское излучение имело размер пучка 1×2 мм, длину волны 0,1 нм и энергию фотонов 12,4 кэВ. Образцы сначала нагревали от 30 °C до 50 °C, а затем охлаждали до 30 °C со скоростью 60 °C/мин, в сумме произведено три цикла «нагрев – охлаждение». Запись рентгенограмм производилась через каждые 30 °C. Межплоскостное расстояние d и ширина на полувысоте (FWHM) кристаллических плоскостей были получены путем аппроксимации дифракционных рефлексов функцией распределения Гаусса. Тепловое рас-

ширение решетки получается за счет изменения деформации d -пространства с изменением температуры. Первая производная кривой теплового расширения решетки, деленная на исходную величину межплоскостного расстояния соответствующей плоскости отражения, определяется как коэффициент теплового расширения решетки. Полуширина рефлексов содержит инструментальное уширение, объемное изменение размеров образца и уширение образца, вызванное размером зерна и микронапряжениями [15, 16]. В этом эксперименте инструментальное уширение и уширение в результате измельчения зерна принимаются как не изменяемые с изменением температуры, поэтому все изменения FWHM объясняются эволюцией напряжений.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена динамика изменения параметра кристаллической решетки в процессе термоциклирования. Здесь и далее левая часть рисунка относится к однородным покрытиям и подложке с однокомпонентными покрытиями (суффикс «mono»), а правая часть рисунка содержит компоненты многослойного покрытия и подложки с нанесенным многослойным покрытием (суффикс «CrZrN 8 grm»). Начало процесса термоциклирования указано как ромб, окончание процесса обозначено звездой. Во всех перечисленных случаях на рис. 1 характерно увеличение параметра решетки (рассчитанное по отражению (111)) при нагреве и уменьшение параметра решетки при охлаждении. Однако оказалось, что параметр решетки изменяется глобально при сравнении его в начале испытаний и после. Это продемонстрировано аппроксимированной прямой, взятой на протяжении всего испытания. Наклон этой прямой указывает, на сколько изменился параметр решетки. При сравнении параметра решетки одноименных фаз для образцов ZrN mono (рис. 1, а) и CrZrN 8 grm (рис. 1, б) различия в изменении параметра решетки незначительны и совпадают по порядку, хотя сама величина параметра решетки в компоненте ZrN многослойного покрытия отличается значительно и первоначально была меньше на 0,03 Å. При сравнении фазы CrN в образцах CrN mono и CrZrN 8 grm скорость изменения (наклон прямой) параметра

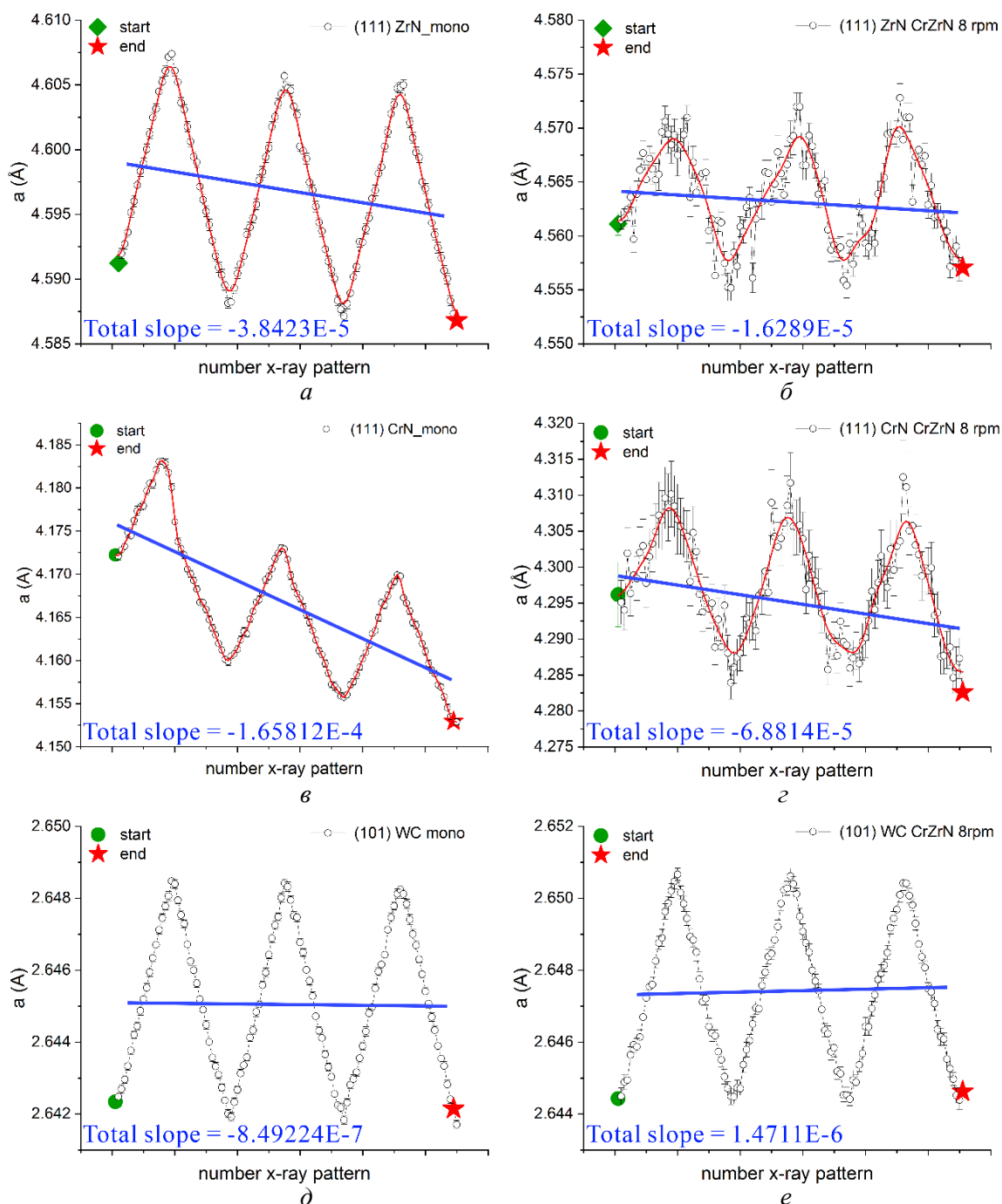


Рис. 1. Динамика изменения параметра кристаллической решетки компонент однокомпонентных покрытий (a , e), многослойных покрытий (b , z) и подложки (d , e) в зависимости от времени (номера рентгенограммы). Прямой и значением наклона этой прямой указывается общее изменение параметра кристаллической решетки в процессе термического циклирования

Fig. 1. Dynamic pattern of the lattice parameter of the components of single-component coatings (a , e), multilayer coatings (b , z) and substrate (d , e) as a function of time (X-ray diffraction numbers). The straight line and the value of the slope of this straight line indicate the general change of the lattice parameter during thermal cycling

решетки отличается уже на порядок, т. е. предполагается, что для CrN моно (рис. 1, e) имеет место выгорание азота при термоциклировании в большей степени, чем в многослойном покрытии (рис. 1, z) при первоначальной разнице

в величине параметра решетки $0,125 \text{ \AA}$. Параметр решетки, рассчитанный по отражению плоскостью (101), и его изменение для поликристаллической подложки отличаются не существенно, но будут учтены позже.

По построенным петлям гистерезиса зависимости параметра решетки и температуры при термоциклировании (рис. 2) можно оценить не только разницу в величине параметра решетки, но и установить, что наибольшее изменение (уменьшение) параметра решетки в материале

всех покрытий происходит после первого цикла нагрева, что особенно наглядно показано на рис. 2, в (образец CrN mono). При этом непонятна взаимосвязь параметра решетки и температуры внутри цикла для компоненты ZrN многослойного покрытия (рис. 2, б). Пересекающиеся

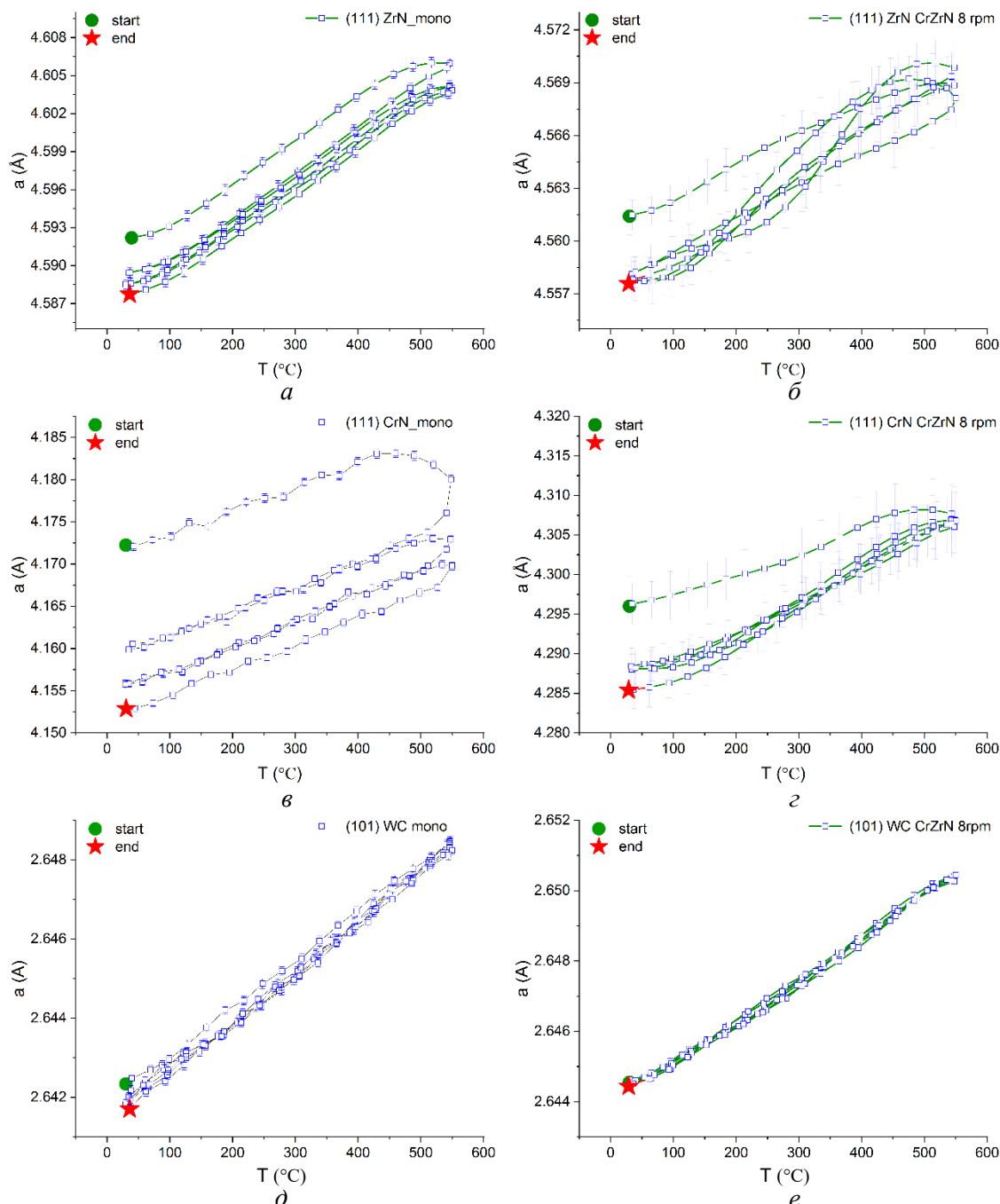


Рис. 2. Динамика изменения параметра кристаллической решетки компонент однокомпонентных покрытий (а, в), многослойных покрытий (б, з) и подложки (д, е) в зависимости от температуры в процессе термического циклирования

Fig. 2. Dynamics of changes in the lattice parameter of the components of single-component coatings (a, e), multilayer coatings (b, z) and substrate (d, e) as a function of temperature during thermal cycling

аппроксимированные кривые внутри цикла в этом случае могут быть обоснованы термическими напряжениями. Подобные зависимости для материала подложки, фаза WC, не выявлены; параметр решетки изменяется в пределах ошибки в течение процесса термоциклирования. По этой же причине для подложки, имеющей гексагональную сингонию, исследуется только отражение от плоскости (101).

Коэффициент теплового расширения при термоциклировании показан на рис. 3. Исходя из логики процесса термоциклирования и существования экстремумов зависимости, график на рис. 3 представлен по модулю оси ординат. Однокомпонентные образцы, представленные на рис. 3, *a*, *в*, *д*, демонстрируют циклический, с хорошей повторяемостью КТР на температурном диапазоне от 100 до 450 °С. Для материала

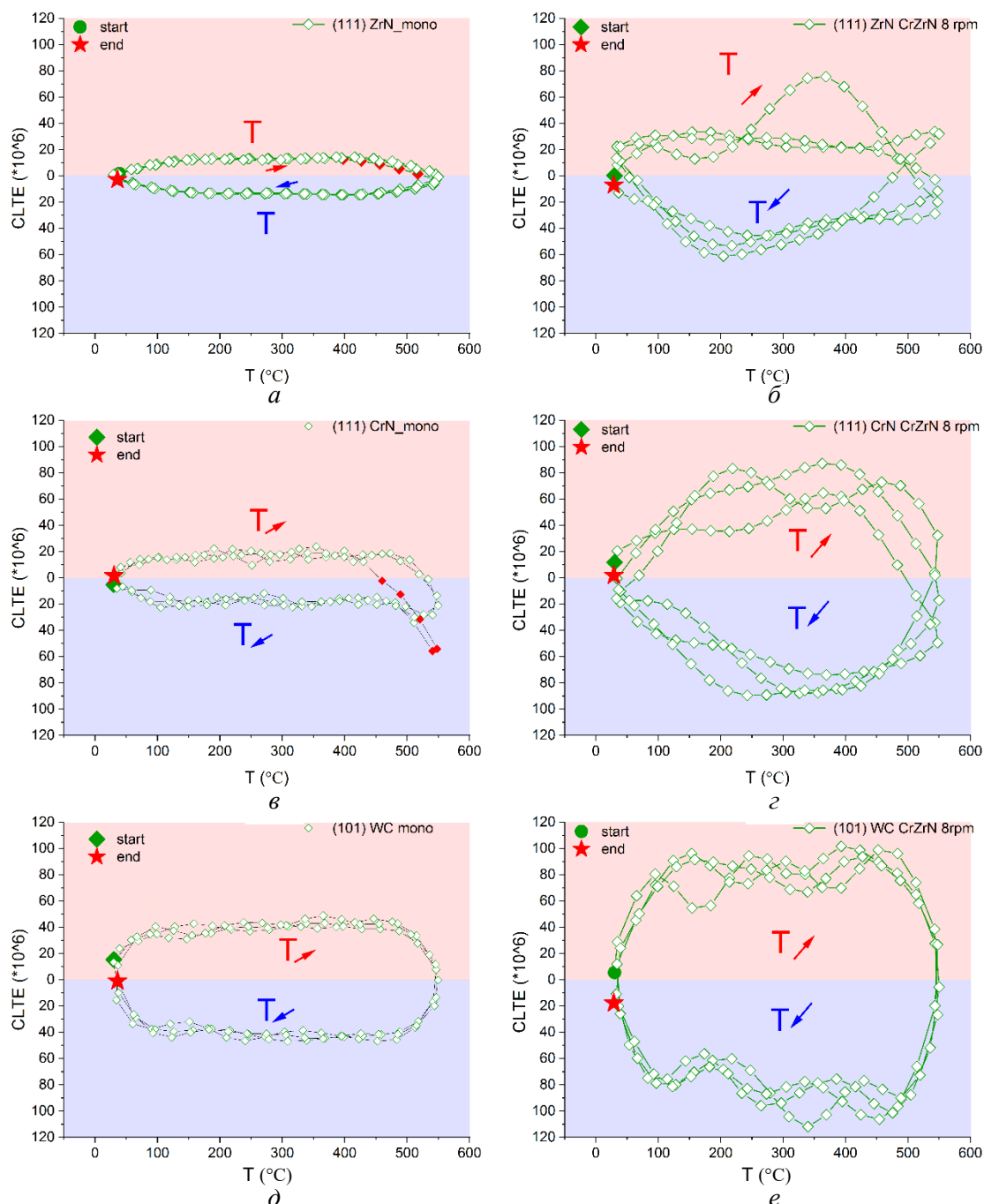


Рис. 3. Коэффициент теплового расширения при термоциклировании компонент однокомпонентных покрытий (*a*, *в*), многослойных покрытий (*б*, *г*) и подложки (*д*, *е*)

Fig. 3. Thermal expansion coefficient during thermal cycling of components of single-component coatings (*a*, *в*), multilayer coatings (*б*, *г*) and substrate (*д*, *е*)

покрытий ZrN mono и CrN mono средний КТР равен $18 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. В свою очередь, для материала подложки (WC) КТР на указанном температурном диапазоне составил $43,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, что больше величины КТР для материала покрытия в 2,4 раза. При температурах до $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и после $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости КТР, что особенно заметно при первом нагревании покрытий ZrN mono и CrN mono: это отклонение на рис. 3, а, в указано красными точками. К тому же поведение КТР покрытия CrN mono при охлаждении имеет закономерное понижение в температурном диапазоне от 550 до $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

При расчете КТР для многослойных покрытий оказалось, что линейные участки КТР практически отсутствуют. КТР для компонент многослойного покрытия и подложки приведены на рис. 3, б, г, е. Исходя из этих данных, можно утверждать, что многослойность покрытия привела к увеличению величины КТР, при этом значение КТР материала подложки также увеличилось (рис. 3, б, г, е) в сравнении с однокомпонентными покрытиями. В этом случае наименьшее значение КТР выявлено у фазы ZrN и составило $26,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ при нагреве; при охлаждении средняя величина КТР $43,7 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Значения КТР для компоненты CrN многослойного покрытия выявлены в диапазоне от 60 до $80 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, для фазы WC подложки КТР определено как $80 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ в среднем. При этом наблюдается общее повышение КТР многослойных покрытий (рис. 3, б, г, е) в сравнении с КТР однокомпонентных покрытий.

Представленная здесь деформация является одноосной деформацией, рассчитанной по формуле

$$\varepsilon = \frac{d_{hkl}(T) - d_{in}}{d_{in}},$$

где $d_{hkl}(T)$ – межплоскостное расстояние, измеренное при температуре T в образце для дифракционного рефлекса, создаваемого плоскостью решетки (hkl), а d_{in} представляет собой эталонное межплоскостное расстояние для этого дифракционного рефлекса.

На рис. 4, а–г характерно изменение деформации решетки для исследуемых нитридных покрытий на протяжении всего процесса термоциклирования, тогда как деформация решетки

подложки сплава ВК8 покрытия МКФ периодичная и имеет линейную зависимость.

Интересно, что деформация решетки постепенно увеличивается с температурой до $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, что обычно бывает редко. Напряженная решетка, как правило, релаксирует при высоких температурах.

На рис. 5 показана эволюция FWHM выбранных плоскостей отражения нитридных покрытий и подложки. Видно, что зависимости полувысоты кристаллических плоскостей различаются для образцов с однокомпонентными (рис. 5, а, в, д) и многослойными (рис. 5, б, г, е) покрытиями. Различить циклы нагрева и охлаждения из данных FWHM оказалось невозможным для фазы CrN однокомпонентного (рис. 5, в) и многослойного (рис. 5, г) покрытий. В этом случае наблюдается общий наклон зависимости FWHM от времени термоциклирования. В случае фазы ZrN однокомпонентного (рис. 5, а) и многослойного (рис. 5, б) покрытий наблюдается периодическое повышение и понижение величины FWHM. При этом в сравнении с аналогичным графиком для подложки периоды изменения параметра FWHM происходят со сдвигом на половину периода для образца с многослойным покрытием (рис. 5, б, е), а для образца с однокомпонентным покрытием (рис. 5, а, д) периоды понижения и повышения FWHM совпадают.

Следует отметить, что полувысота плоскости (111) для нитридных покрытий в общем случае практически не изменяется до и после процесса термоциклирования. При этом тенденция изменения полувысоты, при которой максимумы и минимумы совпадают при разных температурах, может согласоваться с таким явлением, что низкий коэффициент теплового расширения решетки возникает во всех направлениях образца.

Благодаря приведенному выше анализу in situ мы можем понять корреляцию между тепловым расширением и внутренним напряжением. Полуширина пиков рентгеноструктурного анализа часто используется для измерения внутреннего напряжения из-за наличия дефектов решетки [19]. В настоящей работе постепенное увеличение FWHM демонстрирует постепенное увеличение искажений решетки, вызванных либо интерфейсами между подложкой и покрытиями, либо также между слоями многослойных покрытий.

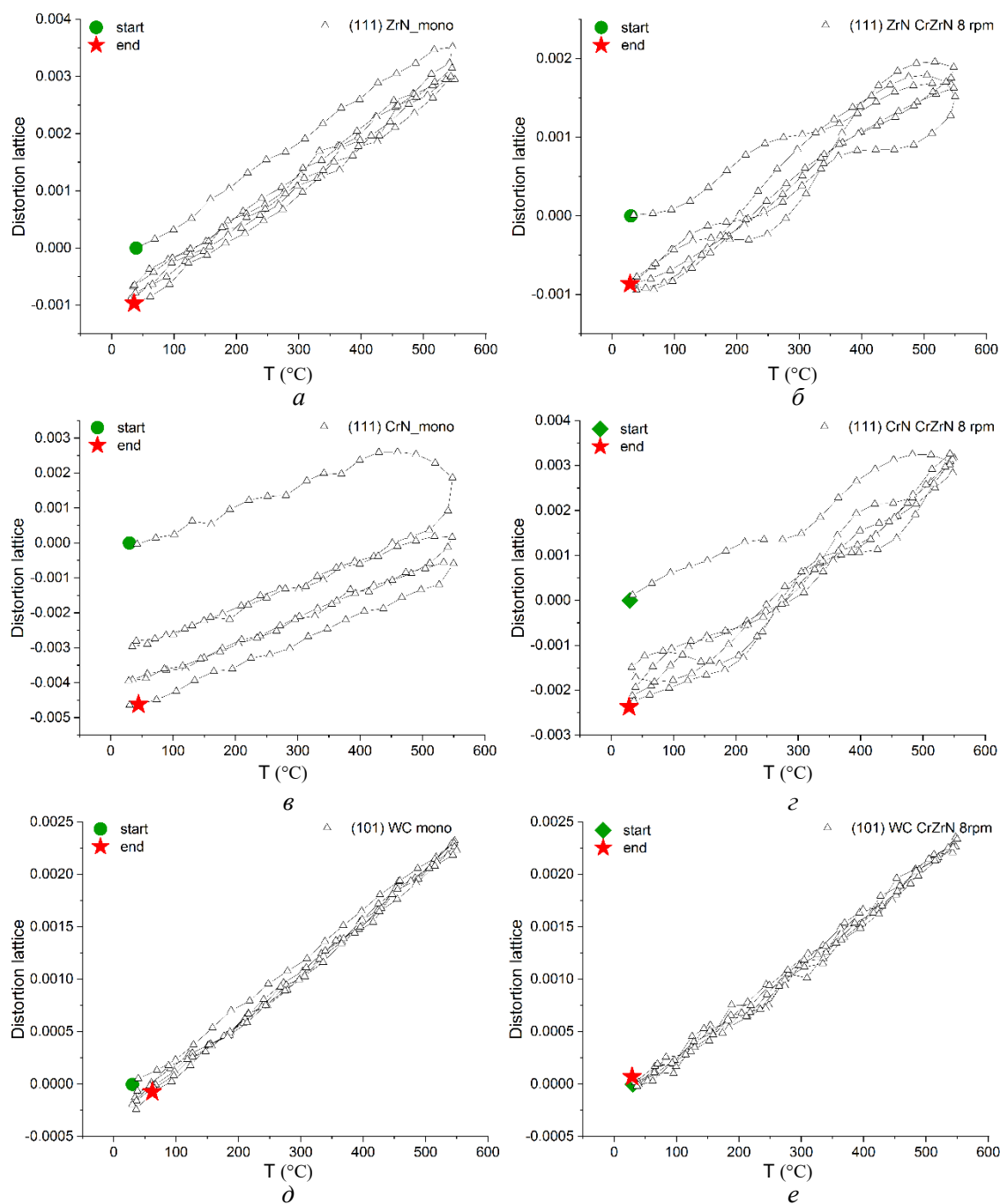


Рис. 4. Деформации кристаллической решетки в зависимости от температуры процесса термоциклирования компонент однокомпонентных покрытий (а, в), многослойных покрытий (б, г) и подложки (д, е)

Fig. 4. Crystal lattice deformations as a function of temperature of the thermal cycling process of components of single-component coatings (a, e), multilayer coatings (b, g) and substrate (d, e)

Как показано на рис. 3 и 5, FWHM увеличивалась одновременно с уменьшением коэффициента теплового расширения. Это указывает на то, что накопление внутренних напряжений приводит к объемному расширению и должно компенсировать некоторую часть усадки решетки исходной фазы во время охлаждения.

Следует отметить, что значения FWHM для однокомпонентных покрытий и их подложки уменьшались с повышением температуры (рис. 5, а, в, д). Уменьшение полувысоты рефлексов свидетельствуют о релаксации остаточных напряжений [13]. С другой стороны, FWHM увеличивается с повышением температуры для фазы ZrN в многослойном покрытии (рис. 5, б).

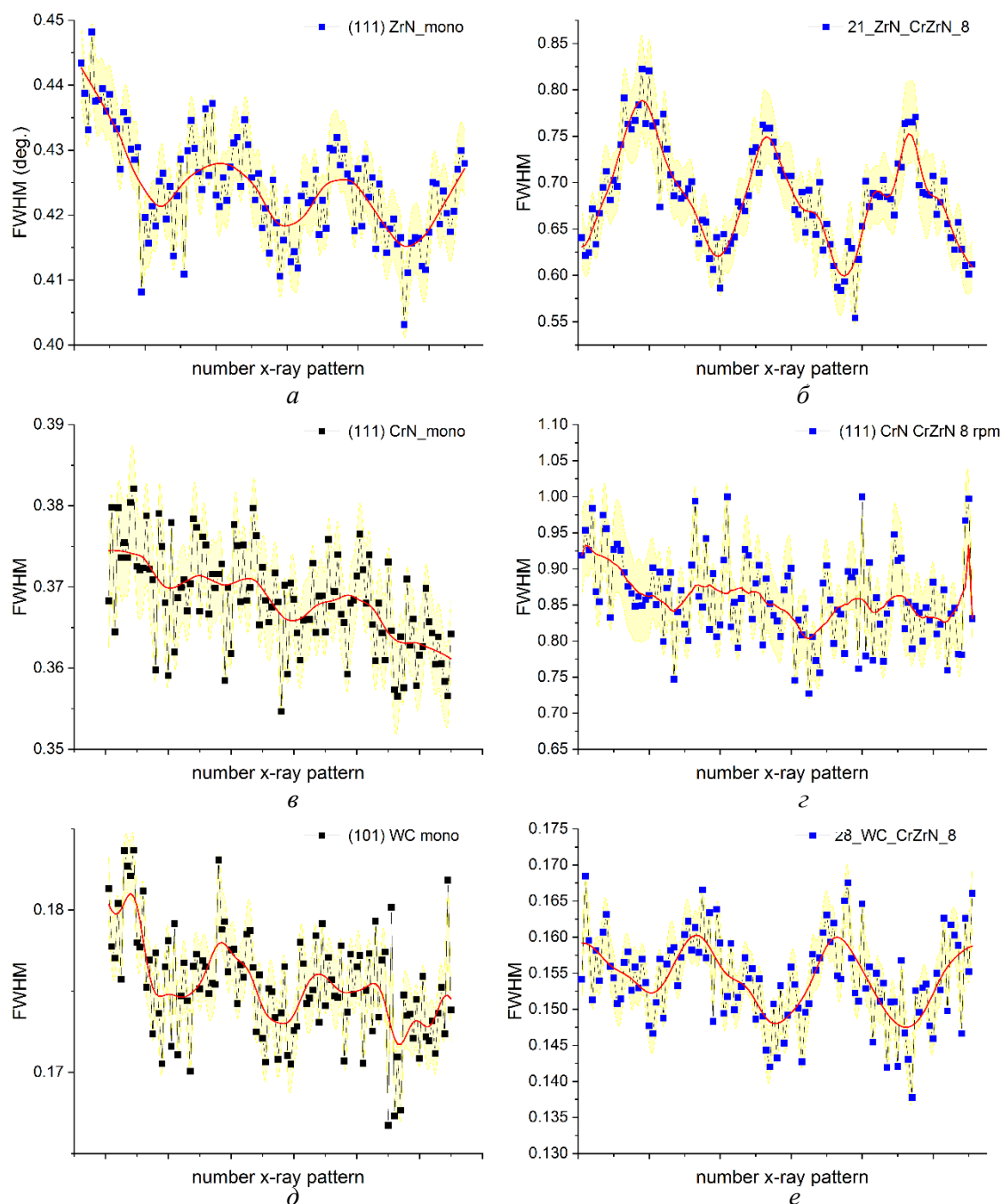


Рис. 5. Эволюция FWHM выбранных плоскостей отражения нитридных однокомпонентных покрытий (а, в), многослойных покрытий (б, г) и подложки (д, е)

Fig. 5. FWHM evolution of selected reflection planes of nitride single component coatings (а, в), multilayer coatings (б, г) and substrate (д, е)

Некоторые исследования объясняют этот эффект увеличением остаточных напряжений, сопровождающимся индуцированным фазовым превращением [20]. При наших условиях испытаний на термоциклирование многослойного покрытия фаза ZrN может испытывать сжатие со стороны второй компоненты многослойного покрытия – CrN, тем самым индуцируя напряженное состояние. К тому же испарение азота, приводящее к

изменению химического состава покрытия, также влияет на изменение параметра решетки и тоже может создавать внутренние напряжения [21].

Общее остаточное напряжение в компонентах включает в себя внутреннее напряжение, термическое напряжение и внешнее напряжение. Во время термической обработки изменение каждой компоненты остаточного напряже-

ния влияет на подложку и слои покрытия из-за разницы КТР и объясняется изменением термического напряжения с температурой. Поскольку КТР фаз ZrN и CrN в однокомпонентных покрытиях был меньше, чем у подложки сплава ВК8 (рис. 3, а, в, д), то при нагреве слоев ZrN и CrN наблюдается увеличение растягивающих напряжений [22]. Ситуация меняется при анализе КТР присутствующих фаз в многослойном покрытии. Как показано на рис. 3, б, г, е, наибольшую величину КТР имеет подложка и фаза CrN $((60...80) \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1})$, а фаза ZrN имеет наименьший КТР: $30 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ в процессе нагрева и $40 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ при охлаждении. Поэтому между фазами многослойного покрытия ZrN, CrN и фазой WC подложки при нагреве создаются условия, увеличивающие сжимающие напряжения в фазе CrN и растягивающие напряжения в фазе ZrN [23].

Выводы

В настоящей работе исследовано поведение теплового расширения и параметров кристаллической решетки и проведен анализ развития внутренних напряжений в процессе термоциклирования. На основе экспериментальных данных можно сделать следующие выводы.

1. Параметр кристаллической решетки всех покрытий уменьшался в процессе термоциклирования, что является доказательством факта испарения азота и соответственно изменения химического состава покрытия при термической нагрузке. При этом многослойное покрытие имеет наименьшее изменение параметра решетки, что свидетельствует о возникновении диффузионных барьеров для азота.

2. Анализ искажений кристаллической решетки компонент покрытий исследованных образцов не показывает существенных различий между однокомпонентными и многослойными покрытиями.

3. Все исследуемые покрытия продемонстрировали тепловое расширение, сравнимое с подложкой. Немного более высокое тепловое расширение подложки в однокомпонентных покрытиях приводит к растягивающим напряжениям на интерфейсе. Между фазами многослойного покрытия ZrN, CrN и фазой WC подложки при нагреве создаются условия, увеличивающие

сжимающие напряжения в фазе CrN и растягивающие напряжения в фазе ZrN, поэтому следует ожидать, что срок службы многослойных покрытий будет наиболее высоким в сравнении с однокомпонентными покрытиями.

Список литературы

1. Krishnan R.S., Srinivasan R., Devanarayanan S. Theory of thermal expansion of crystals // Thermal expansion of crystals. – Pergamon Press, 1979. – Ch. 3. – P. 54–104. – (International Series in the Science of the Solid State; vol. 12). – DOI: 10.1016/B978-0-08-021405-4.50008-1.
2. Roy R., Agrawal D.K., McKinsty H.A. Very low thermal expansion coefficient materials // Annual Review of Material Science. – 1989. – Vol. 19. – P. 59–81. – DOI: 10.1146/annurev.ms.19.080189.000423.
3. Padture N.P., Gell M., Jordan E.H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications // Science. – 2002. – Vol. 296. – P. 280–284. – DOI: 10.1126/science.1068609.
4. Numerical simulation and analysis of thermal stress distributions for a planar solid oxide fuel cell stack with external manifold structure / C. Wang, J. Yang, W. Huang, T. Zhang, D. Yan, J. Pu, B. Chi, J. Li // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – Vol. 43. – P. 20900–20910. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.08.076.
5. Dilation behavior of thermal spray coatings / M.L. Bejarano, A. Valarezo, E. Lara-Curzio, S. Sampath // Journal of Thermal Spray Technology. – 2019. – Vol. 28. – P. 1851–1866. – DOI: 10.1007/s11666-019-00927-4.
6. Atmospheric plasma sprayed thick thermal barrier coatings: Microstructure, thermal shock behaviors and failure mechanism / S. Tao, J. Yang, F. Shao, H. Zhao, X. Zhong, Y. Zhuang, J. Sheng, J. Ni, Q. Li, S. Tao // Engineering Failure Analysis. – 2022. – Vol. 131. – DOI: 10.1016/j.engfailanal.2021.105819.
7. Structural and transient internal friction due to thermal expansion mismatch between matrix and reinforcement in Al-SiC particulate composite / S. Kustov, S. Golyandin, K. Sapozhnikov, A. Vincent, E. Maire, G. Lormand // Materials Science and Engineering: A. – 2001. – Vol. 313. – P. 218–226. – DOI: 10.1016/S0921-5093(01)00971-6.
8. Khor K.A., Dong Z.L., Gu Y.W. Plasma sprayed functionally graded thermal barrier coatings // Materials Letters. – 1999. – Vol. 38. – P. 437–444. – DOI: 10.1016/S0167-577X(98)00203-1.
9. Öztürk B., Topcu A., Cora Ö.N. Influence of processing parameters on the porosity, thermal expansion, and oxidation behavior of consolidated Fe22Cr stainless

- steel powder // Powder Technology. – 2021. – Vol. 382. – P. 199–207. – DOI: 10.1016/j.powtec.2020.12.072.
10. Life time of new SYSZ thermal barrier coatings produced by plasma spraying method under thermal shock test and high temperature treatment / M.R. Loghman-Estarki, R. Shoja Razavi, H. Edris, M. Pourbafrany, H. Jamali, R. Ghasemi // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40. – P. 1405–1414. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.07.023.
11. Thermal shock resistance and thermal insulation capability of laser-glazed functionally graded lanthanum magnesium hexaluminate/yttria-stabilised zirconia thermal barrier coating / M.A. Khan, A.V. Anand, M. Duraiselvam, K.S. Rao, R.A. Singh, S. Jayalakshmi // Materials (Basel). – 2021. – Vol. 14. – DOI: 10.3390/ma14143865.
12. Effect of thermal expansion on the high temperature wear resistance of Ni-20%Cr detonation spray coating on IN718 substrate / N. Purushotham, N.L. Parthasarathi, P.S. Babu, G. Sivakumar, B. Rajasekaran // Surface and Coatings Technology. – 2023. – Vol. 462. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2023.129490.
13. Mechanism of stress relaxation and phase transformation in additively manufactured Ti-6Al-4V via in situ high temperature XRD and TEM analyses / F.R. Kaschel, R.K. Vijayaraghavan, A. Shmeliov, E.K. McCarthy, M. Canavan, P.J. McNally, D.P. Dowling, V. Nicolosi, M. Celikin // Acta Materialia. – 2020. – Vol. 188. – P. 720–732. – DOI: 10.1016/j.actamat.2020.02.056.
14. Phase transformations and mechanical properties of a Ti36Nb5Zr alloy subjected to thermomechanical treatments / Q.-K. Meng, J.-D. Xu, H. Li, C.-H. Zhao, J.-Q. Qi, F.-X. Wei, Y.-W. Sui, W. Ma // Rare Metals. – 2022. – Vol. 41. – P. 209–217. – DOI: 10.1007/s12598-021-01744-x.
15. Strain evolution in Zr-2.5 wt% Nb observed with synchrotron X-ray diffraction / O.V. Shiman, T. Skippon, E. Tulk, M.R. Daymond // Materials Characterization. – 2018. – Vol. 146. – P. 35–46. – DOI: 10.1016/j.matchar.2018.09.022.
16. Microstrain effect on thermal properties of nanocrystalline Cu / L.H. Qian, S.C. Wang, Y.H. Zhao, K. Lu // Acta Materialia. – 2002. – Vol. 50. – P. 3425–3434. – DOI: 10.1016/S1359-6454(02)00155-6.
17. Daymond M.R. Internal stresses in deformed crystalline aggregates // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2006. – Vol. 63. – P. 427–458. – DOI: 10.2138/rmg.2006.63.16.
18. Effect of macroscopic relaxation on residual stress analysis by diffraction methods / J. Repper, M. Hofmann, C. Krempaszy, B. Regener, E. Berhuber, W. Petry, E. Werner // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 112. – P. 64906. – DOI: 10.1063/1.4752877.
19. Fujita F.E. A statistical thermodynamic theory of pre-martensitic tweed structure // Materials Science and Engineering: A. – 1990. – Vol. 127. – P. 243–248. – DOI: 10.1016/0921-5093(90)90315-T.
20. In situ XRD study of the crystal size transition of hydroxyapatite from swine bone / S.M. Londoño-Restrepo, M. Herrera-Lara, L.R. Bernal-Alvarez, E.M. Rivera-Muñoz, M.E. Rodríguez-García // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46. – P. 24454–24461. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.06.230.
21. Optimization of N-doped TiO₂ multifunctional thin layers by low frequency PECVD process / L. Youssef, A.J. Kinfaek Leoga, S. Roualdes, J. Bassil, M. Zakhour, V. Rouessac, A. Ayrat, M. Nakhl // Journal of the European Ceramic Society. – 2017. – Vol. 37. – P. 5289–5303. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.010.
22. Size effect of thermal expansion and thermal/intrinsic stresses in nanostructured thin films: Experiment and model / R. Daniel, D. Holec, M. Bartosik, J. Keckes, C. Mitterer // Acta Materialia. – 2011. – Vol. 59. – P. 6631–6645. – DOI: 10.1016/j.actamat.2011.07.018.
23. Manjunath N., Santhy K., Rajasekaran B. The effect of strain induced phase transformation on the thermal expansion compatibility of plasma sprayed spinel coating on SOFC metallic interconnect – A study using in situ high temperature X-ray diffraction // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – Vol. 48 (81). – P. 31767–31768. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.04.322.

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 crystal lattice analysis of nitride single-component and multilayer ZrN/CrN coatings in the process of thermal cycling

Andrey Vorontsov^{1,a}, Andrey Filippov^{1,b,*}, Nikolay Shamarin^{1,c}, Evgeny Moskvichev^{1,d},
 Olga Novitskaya^{1,e}, Evgeny Knyazhev^{1,f}, Yulia Denisova^{2,g}, Andrey Leonov^{2,h}, Vladimir Denisov^{2,i}

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

² Institute of High Current Electronics SB RAS, 2/3 per. 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: 20 September 2023

Revised: 26 September 2023

Accepted: 11 October 2023

Available online: 15 December 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”.

ABSTRACT

Introduction. Thermal expansion is an important thermal and physical characteristic of materials, showing its expansion when heated. Knowing this property is important both from a scientific point of view and for practical applications. Materials with low thermal expansion are widely used in electronics, thermal barrier coatings and other applications. Mismatch in thermal expansion between different materials can lead to thermal stress on contact surfaces. The in-situ synchrotron X-ray diffraction method can detect this mismatch. Thermal stress requires an analysis of the coefficient of thermal expansion. Bulk expansion behavior is observed in thermally sprayed coatings. The CTE is important for designing and predicting coating performance under thermal stresses. Changes in the KTE can cause cracking and degradation of the coating. In-situ X-ray diffraction analysis helps to understand thermal expansion, crystallite size and stress and strain variation with temperature change. **The aim of this work** is to interpret and use in-situ high temperature X-ray diffraction as an effective tool to study the thermal mismatch behavior of a W-Co alloy substrate (8 % w/w Co, WC – matrix) with CrN, ZrN and CrZrN multilayer coatings and the characteristic differences between single component coatings and its combination in a multilayer coating. **Research Methodology.** In this work, specimens of chromium and zirconium nitride coatings deposited on W-Co hard alloy substrates were investigated. The fundamental method in this work is in-situ analysis using synchrotron radiation. The lattice parameter as a function of cycling temperature, the coefficient of thermal expansion during heating and cooling, and the thermal expansion mismatch between the substrate-coating pair and the coating layers in the multilayer coating were evaluated. **Results and discussion.** The lattice parameters and thermal expansion of the coatings are investigated. The lattice parameter of all coatings decreased during thermal cycling, indicating nitrogen evaporation. The multilayer coating has the least change in the parameter, possibly due to diffusion barriers. Lattice distortions do not differ between single and multilayer coatings. All coatings exhibit thermal expansion similar to the substrate. The multilayer coating creates conditions for compressive stresses in one phase and tensile stresses in the other phase, so the lifetime of multilayer coatings is expected to be high.

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 crystal lattice analysis of nitride single-component and multilayer ZrN/CrN coatings in the process of thermal cycling. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty)* = *Metal Working and Material Science*, 2023, vol. 25, no. 4, pp. 202–215. DOI: 10.17212/1994-6309-2023-25.4-202-215. (In Russian).

* Corresponding author

Vorontsov Andrey V., Ph.D. (Engineering), Junior researcher
 Institute of Strength Physics and Materials Sciences SB RAS,
 2/4 per. Akademicheskii,
 634055, Tomsk, Russian Federation
 Tel.: +7 (983) 239-34-17, e-mail: vav@ispms.ru

References

1. Krishnan R.S., Srinivasan R., Devanarayanan S. Theory of thermal expansion of crystals. *Thermal expansion of crystals*. Pergamon Press, 1979, ch. 3, pp. 54–104. DOI: 10.1016/B978-0-08-021405-4.50008-1.
2. Roy R., Agrawal D.K., McKinstry H.A. Very low thermal expansion coefficient materials. *Annual Review of Material Science*, 1989, vol. 19, pp. 59–81. DOI: 10.1146/annurev.ms.19.080189.000423.
3. Padture N.P., Gell M., Jordan E.H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. *Science*, 2002, vol. 296, pp. 280–284. DOI: 10.1126/science.1068609.
4. Wang C., Yang J., Huang W., Zhang T., Yan D., Pu J., Chi B., Li J. Numerical simulation and analysis of thermal stress distributions for a planar solid oxide fuel cell stack with external manifold structure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, pp. 20900–20910. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.08.076.
5. Bejarano M.L., Valarezo A., Lara-Curzio E., Sampath S. Dilation behavior of thermal spray coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2019, vol. 28, pp. 1851–1866. DOI: 10.1007/s11666-019-00927-4.
6. Tao S., Yang J., Shao F., Zhao H., Zhong X., Zhuang Y., Sheng J., Ni J., Li Q., Tao S. Atmospheric plasma sprayed thick thermal barrier coatings: Microstructure, thermal shock behaviors and failure mechanism. *Engineering Failure Analysis*, 2022, vol. 131. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2021.105819.
7. Kustov S., Golyandin S., Sapozhnikov K., Vincent A., Maire E., Lormand G. Structural and transient internal friction due to thermal expansion mismatch between matrix and reinforcement in Al-SiC particulate composite. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, vol. 313, pp. 218–226. DOI: 10.1016/S0921-5093(01)00971-6.
8. Khor K.A., Dong Z.L., Gu Y.W. Plasma sprayed functionally graded thermal barrier coatings. *Materials Letters*, 1999, vol. 38, pp. 437–444. DOI: 10.1016/S0167-577X(98)00203-1.
9. Öztürk B., Topcu A., Cora Ö.N. Influence of processing parameters on the porosity, thermal expansion, and oxidation behavior of consolidated Fe22Cr stainless steel powder. *Powder Technology*, 2021, vol. 382, pp. 199–207. DOI: 10.1016/j.powtec.2020.12.072.
10. Loghman-Estarki M.R., Shoja Razavi R., Edris H., Pourbafrany M., Jamali H., Ghasemi R. Life time of new SYSZ thermal barrier coatings produced by plasma spraying method under thermal shock test and high temperature treatment. *Ceramics International*, 2014, vol. 40, pp. 1405–1414. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.07.023.
11. Khan M.A., Anand A.V., Duraiselvam M., Rao K.S., Singh R.A., Jayalakshmi S. Thermal shock resistance and thermal insulation capability of laser-glazed functionally graded lanthanum magnesium hexaluminate/yttria-stabilised zirconia thermal barrier coating. *Materials (Basel)*, 2021, vol. 14. DOI: 10.3390/ma14143865.
12. Purushotham N., Parthasarathi N.L., Babu P.S., Sivakumar G., Rajasekaran B. Effect of thermal expansion on the high temperature wear resistance of Ni-20%Cr detonation spray coating on IN718 substrate. *Surface and Coatings Technology*, 2023, vol. 462. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2023.129490.
13. Kaschel F.R., Vijayaraghavan R.K., Shmeliov A., McCarthy E.K., Canavan M., McNally P.J., Dowling D.P., Nicolosi V., Celikin M. Mechanism of stress relaxation and phase transformation in additively manufactured Ti-6Al-4V via in situ high temperature XRD and TEM analyses. *Acta Materialia*, 2020, vol. 188, pp. 720–732. DOI: 10.1016/j.actamat.2020.02.056.
14. Meng Q.-K., Xu J.-D., Li H., Zhao C.-H., Qi J.-Q., Wei F.-X., Sui Y.-W., Ma W. Phase transformations and mechanical properties of a Ti36Nb5Zr alloy subjected to thermomechanical treatments. *Rare Metals*, 2022, vol. 41, pp. 209–217. DOI: 10.1007/s12598-021-01744-x.
15. Shiman O.V., Skippon T., Tulk E., Daymond M.R. Strain evolution in Zr-2.5 wt% Nb observed with synchrotron X-ray diffraction. *Materials Characterization*, 2018, vol. 146, pp. 35–46. DOI: 10.1016/j.matchar.2018.09.022.
16. Qian L.H., Wang S.C., Zhao Y.H., Lu K. Microstrain effect on thermal properties of nanocrystalline Cu. *Acta Materialia*, 2002, vol. 50, pp. 3425–3434. DOI: 10.1016/S1359-6454(02)00155-6.
17. Daymond M.R. Internal stresses in deformed crystalline aggregates. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2006, vol. 63, pp. 427–458. DOI: 10.2138/rmg.2006.63.16.
18. Repper J., Hofmann M., Krempaszyk C., Regener B., Berhuber E., Petry W., Werner E. Effect of macroscopic relaxation on residual stress analysis by diffraction methods. *Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 112, p. 64906. DOI: 10.1063/1.4752877.
19. Fujita F.E. A statistical thermodynamic theory of pre-martensitic tweed structure. *Materials Science and Engineering: A*, 1990, vol. 127, pp. 243–248. DOI: 10.1016/0921-5093(90)90315-T.
20. Londoño-Restrepo S.M., Herrera-Lara M., Bernal-Alvarez L.R., Rivera-Muñoz E.M., Rodríguez-García M.E. In situ XRD study of the crystal size transition of hydroxyapatite from swine bone. *Ceramics International*, 2020, vol. 46, pp. 24454–24461. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.06.230.

21. Youssef L., Kinfack Leoga A.J., Roualdes S., Bassil J., Zakhour M., Rouessac V., Ayrat A., Nakhil M. Optimization of N-doped TiO₂ multifunctional thin layers by low frequency PECVD process. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, vol. 37, pp. 5289–5303. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.010.

22. Daniel R., Holec D., Bartosik M., Keckes J., Mitterer C. Size effect of thermal expansion and thermal/intrinsic stresses in nanostructured thin films: Experiment and model. *Acta Materialia*, 2011, vol. 59, pp. 6631–6645. DOI: 10.1016/j.actamat.2011.07.018.

23. Manjunath N., Santhy K., Rajasekaran B. The effect of strain induced phase transformation on the thermal expansion compatibility of plasma sprayed spinel coating on SOFC metallic interconnect – A study using in situ high temperature X-ray diffraction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, vol. 48 (81), pp. 31767–31768. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.04.322.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2023 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>).