



UNIVERZITET U NOVOM SADU
FAKULTET TEHNIČKIH NAUKA
DEPARTMAN ZA PROIZVODNO MAŠINSTVO



Razvoj nanoslojnih i nanokompozitnih metal-nitridnih prevlaka

DOKTORSKA DISERTACIJA

Aleksandar Miletić dipl.inž.

Novi Sad, 2015



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ • ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА
21000 НОВИ САД, Трг Доситеја Обрадовића 6

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, РБР:	
Идентификациони број, ИБР:	
Тип документације, ТД:	Монографска публикација
Тип записа, ТЗ:	Текстуални штампани материјал
Врста рада, ВР:	Докторска дисертација
Аутор, АУ:	Александар Милетић, дипл. инж.
Ментор, МН:	Проф. др Бранко Шкорић, редовни професор
Наслов рада, НР:	Развој нанослојних и нанокompatитних метал-нитридних превлака
Језик публикације, ЈП:	Српски
Језик извода, ЈИ:	Српски/Енглески
Земља публиковања, ЗП:	Р. Србија
Уже географско подручје, УГП:	АП Војводина
Година, ГО:	2015.
Издавач, ИЗ:	Ауторски репринт
Место и адреса, МА:	Нови Сад, Трг Доситеја Обрадовића 6
Физички опис рада, ФО: (поглавља/страна/цитата/табела/слика/графика/прилога)	8/199/412/8/112/-/-
Научна област, НО:	Машинско инжењерство
Научна дисциплина, НД:	Инжењерство површина
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	Нанослојне превлаке, нанокompatитне превлаке, микроструктура, механичке особине, отпорност на лом, адхезија, триболошко понашање
УДК	
Чува се, ЧУ:	Библиотека Факултета техничких наука, Нови Сад
Важна напомена, ВН:	
Извод, ИЗ:	Развијене су TiAlN/TiSiN и CrAlN/TiSiN нанослојне превлаке у којима је направљен спој нанослојног и нанокompatитног дизајна. Акцент је стављен на производњу превлака високе тврдоће и високе отпорности на лом. Проучаване су и једнослојне TiAlN, нанокompatитне TiSiN и вишеслојне TiAlN/TiSiN превлаке како би се утврдило како дизајн утиче на особине превлака. Све превлаке припремане су са једним, два и три степена ротације. Показано је да дизајн и вид ротације значајно утичу на микроструктуру и текстуру превлака, а тиме на њихове механичке особине, отпорност на лом, адхезију између превлаке и подлоге, топографију површине и триболошко понашање. Нанослојне и нанокompatитне превлаке одликују се компактном нанокристалном микроструктуром, док једнослојне TiAlN превлаке имају стубасту структуру са кристалним зрнима веће величине. При преласку са једног на више степена ротације микроструктура превлака постаје компактнија са кристалним зрнима мање величине и мањом порозношћу. У складу са тим, најмању храпавост, највећу тврдоћу, највећу отпорност на лом и највећу отпорност на хабање имају нанослојне и нанокompatитне превлаке припремане са два и три степена ротације.



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ • ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА
21000 НОВИ САД, Трг Доситеја Обрадовића 6

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Датум прихватања теме, ДП :	19.04.2013.		
Датум одбране, ДО :	2015.		
Чланови комисије, КО :	Председник:	Проф. др Дамир Какаш, редовни професор	
	Члан:	Проф. др Лепосава Шиђанин, проф. емеритус	
	Члан:	Др Петер Пањан, научни саветник	Потпис ментора
	Члан:	Проф. др Велимир Радмиловић, науч. саветник	
Члан, ментор:	Проф. др Бранко Шкорић, редовни професор		

Образац **Q2.НА.06-05**- Издање 1



KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO :	
Identification number, INO :	
Document type, DT :	Monographic publication
Type of record, TR :	Textual material, printed
Contents code, CC :	Doctoral Thesis
Author, AU :	Aleksandar Miletić, MSc
Mentor, MN :	Prof. dr Branko Škorić, full professor
Title, TI :	Design of nanolayered and nanocomposite metal-nitride coatings
Language of text, LT :	Serbian
Language of abstract, LA :	Serbian/English
Country of publication, CP :	Republic of Serbia
Locality of publication, LP :	AP Vojvodina
Publication year, PY :	2015.
Publisher, PB :	Authors reprint
Publication place, PP :	Novi Sad, Serbia
Physical description, PD : <small>(chapters/pages/ref./tables/pictures/graohs/appendixes)</small>	8/199/412/8/112/-/-
Scientific field, SF :	Mechanical Engineering
Scientific discipline, SD :	Surface Engineering
Subject/Key words, S/KW :	Nanolayered coatings, nanocomposite coatings, microstructure, mechanical properties, crack resistance, adhesion, tribological behavior
UC	
Holding data, HD :	Library of the Faculty of Technical Sciences
Note, N :	
Abstract, AB :	<p>With the aim to develop hard coatings characterized by both, high hardness and high resistance to cracking, synergy between nanolayered and nanocomposite design was made and nanolayered TiAlN/TiSiN and CrAlN/TiSiN coatings were produced. Monolayer TiAlN, nanocomposite TiSiN and multilayer TiAlN/TiSiN were also studied in order to find the relation between the coating design and their properties. All coatings were deposited with 1-fold, 2-fold and 3-fold rotation. It is shown that coating design and type of rotation have great influence on coating microstructure and texture, and in this way on their mechanical properties, resistance to cracking, adhesion between coating and substrate, surface topography and tribological behavior. Nanolayered and nanocomposite coatings are characterized by compact nanocrystalline microstructure, while monolayer TiAlN coatings have columnar structure with larger crystalline grains. By increasing the number of rotational degrees from 1-fold to 3-fold size of crystalline grains decreases and microstructure becomes more dense. Therefore, nanolayered and nanocomposite coatings deposited with 2-fold and 3-fold rotation are characterized by the highest hardness, highest resistance to cracking, highest wear resistance and the smoothest surface topography.</p>



UNIVERSITY OF NOVI SAD • FACULTY OF TECHNICAL SCIENCES
21000 NOVI SAD, Trg Dositeja Obradovića 6

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accepted by the Scientific Board on, ASB:	19.04.2013.	
Defended on, DE:	2015.	
Defended Board, DB:	President: Prof. dr Damir Kakaš, full professor	
	Member: Prof. dr Leposava Šidjanin, professor emeritus	
	Member: Dr Peter Panjan, research councillor	Menthor's sign
	Member: Prof. dr Velimir Radmilović, research councillor	
	Member, Mentor: Prof. dr Branko Škorić, full professor	

Obrazac Q2.HA.06-05- Izdanje 1

ZAHVALNICA

Pre svega zahvaljujem se mentoru, prof. dr Branku Škoriću za svesrdnu pomoć tokom izrade ove doktorske disertacije. Profesor Branko otvorio mi je vrata nauke i pokazao put ka ovoj disertaciji još kao mentor pri izradi diplomskog rada. Zahvalan sam mu što mi je svojim stručnim i životnim savetima pružio podršku da na tom putu uspešno dođem do cilja.

Zahvaljujem se naučnom savetniku, gospodinu Peteru Panjanu koji mi je pružio priliku da koristim savremene laboratorije i savremenu opremu Instituta "Jožef Štefan" pri izradi ove disertacije. Zahvalan sam na ukazanom poverenju, savetima i dugim diskusijama.

Zahvaljujem se svima koji su ustupanjem opreme, stručnim savetima, ličnim angažovanjem u toku eksperimentalnog rada i na bilo koji drugi način doprineli pri izradi ove disertacije.

Zahvaljujem se supruzi Tihani i ćerkici Kristini za pruženu ljubav, podršku i odricanja kroz koja su morale proći tokom izrade disertacije.

Sadržaj

1	UVOD	1
2	TEORETSKI DEO	4
2.1	TVRDE PREVLAKE	4
2.1.1	KRATAK ISTORIJSKI RAZVOJ TVRDIH PREVLAKA ZA ALATE ZA OBRADU REZANJEM	5
2.1.2	POSTUPCI NANOŠENJA TVRDIH PREVLAKA	7
2.2	NANOKOMPOZITNE PREVLAKE	10
2.2.1	OSNOVE	10
2.2.2	STVARANJE NANOKOMPOZITNE STRUKTURE	13
2.2.3	OSOBINE NANOKOMPOZITNIH PREVLAKA	15
2.3	NANOSLOJNE PREVLAKE	18
2.3.1	OSNOVE	18
2.3.2	KLASIFIKACIJA NANOSLOJNIH PREVLAKA	19
2.3.3	KONTROLA OSOBINA KROZ NANOSLOJNI DIZAJN	22
2.3.4	MEHANIZMI OJAČAVANJA NANOSLOJNIH PREVLAKA	27
2.4	DEFORMACIONI MEHANIZMI I MEHANIZMI LOMA	32
2.4.1	MEHANIZMI DEFORMACIJE I LOMA STUBASTIH PREVLAKA	33
2.4.2	MEHANIZMI DEFORMACIJE I LOMA NANOKOMPOZITNIH PREVLAKA	34
2.4.3	MEHANIZMI DEFORMACIJE I LOMA NANOSLOJNIH PREVLAKA	36
3	CILJEVI ISTRAŽIVANJA	42
4	EKSPERIMENTALNI DEO	44
4.1	PRIPREMA PREVLAKA	44
4.1.1	MATERIJALI I PRIPREMA PODLOGA	44
4.1.2	NANOŠENJE PREVLAKA	44
4.2	KARAKTERIZACIJA PREVLAKA	49
4.2.1	HEMIJSKI SASTAV I HEMIJSKE VEZE	49
4.2.2	STRUKTURA	50
4.2.3	ODREĐIVANJE DEBLJINE PREVLAKA	55
4.2.4	TOPOGRAFIJA POVRŠINE	56
4.2.5	MEHANIČKE OSOBINE	58
4.2.6	ADHEZIJA	59
4.2.7	TRIBOLOŠKE OSOBINE	61
5	REZULTATI ISTRAŽIVANJA	63
5.1	HEMIJSKI SASTAV I HEMIJSKE VEZE	63
5.2	STRUKTURA	68

5.2.1	XRD ANALIZA	68
5.2.2	SEM ANALIZA	73
5.2.3	TEM ANALIZA	77
5.3	DEBLJINA PREVLAKA	87
5.4	TOPOGRAFIJA POVRŠINE	88
5.5	MEHANIČKE OSOBINE	93
5.6	OTPORNOST NA LOM	97
5.6.1	FIB SNIMCI VIKERSOVIH OTISAKA	97
5.6.2	SILA LOMA	101
5.7	ADHEZIJA	107
5.7.1	TEST ZAPARAVANJA	107
5.7.2	HRC TEST	113
5.8	TRIBOLOŠKE OSOBINE	115
5.8.1	TRENJE	116
5.8.2	HABANJE	117
6	DISKUSIJA REZULTATA	124
6.1	STRUKTURA	124
6.1.1	FAZNI SASTAV I KRISTALNA STRUKTURA	124
6.1.2	SLOJEVITOST	126
6.1.3	MIKROSTRUKTURA	128
6.1.4	TEKSTURA - DOMINANTNA ORIJENTACIJA	129
6.1.5	UTICAJ ROTACIJE NA MIKROSTRUKTURU I TEKSTURU	132
6.2	TOPOGRAFIJA POVRŠINE	134
6.3	MEHANIČKE OSOBINE	135
6.3.1	TVRDOĆA	135
6.3.2	MODUL ELASTIČNOSTI	138
6.4	OTPORNOST NA LOM	139
6.4.1	MODUL ELASTIČNOSTI I ODNOS H^3/E^{*2}	139
6.4.2	DEFORMACIONI MEHANIZMI - MEHANIZMI LOMA	143
6.5	ADHEZIJA	152
6.5.1	MEHANIZMI OŠTEĆENJA I KRITIČNA SILA	153
6.5.2	UTICAJ ROTACIJE	157
6.6	TRIBOLOŠKO PONAŠANJE	159
6.6.1	TRENJE	159
6.6.2	HABANJE	163
6.6.3	UTICAJ ROTACIJE	165
7	ZAKLJUČAK	168
8	LITERATURA	171

1 Uvod

Predmet istraživanja ove teze su tvrde prevlake koje se koriste na alatima za obradu rezanjem. Akcenat je stavljen na usavršavanje otpornosti prevlaka na lom, povećanje adhezije između prevlake i osnovnog materijala alata i povećanje optornosti na habanje.

Alati zauzimaju važno mesto u životu ljudi. Značaj alata se ogleda u tolikoj meri da su velike ere ljudskog razvoja nazvane upravo prema materijalima koji su korišćeni za izradu alata.

U svakodnevnoj industrijskoj praksi koristi se paleta različitih tehnologija za proizvodnju elemenata i delova različitih sistema. Među njih se ubrajaju tehnologije obrade rezanjem, livenjem, plastičnim deformisanjem, brizganjem ako se radi o plastičnim proizvodima i druge. Alati koji se koriste u okviru ovih tehnologija izloženi su velikim opterećenjima (rezanje, kovanje), visokim temperaturama (rezanje, livenje, oblikovanje na toplo) i agresivnom dejstvu pri brizganju plastike.

Stoga se moderni alati u najvećoj meri izrađuju od visoko kvalitetnih čelika, tvrdog metala i keramika (Al_2O_3 i Si_3N_4). Međutim, ovi materijali ne mogu da odgovore na izazove savremenog doba. Savremeni kupac koji svakim danom zahteva sve veći kvalitet proizvoda u što kraćem vremenskom periodu i stalna trka za profitom na globalnom tržištu zahtevaju neprestani porast produktivnosti. Sa jedne strane, produktivnost se može povećati dužim vekom trajanja alata, jer se time skraćuje vreme izmene alata i podešavanja mašina na kojima se koristi alat. Sa druge strane, produktivnost se najčešće povećava pooštavanjem režima obrade, što rezultuje kraćim vekom trajanja alata. Na primer, u tehnologiji obrade rezanjem produktivnost se povećava povećanjem brzine i dubine rezanja čime se radni uslovi reznog alata značajno pooštavaju. Temperature u toku obrade lako dostižu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pa pored visoke tvrdoće materijal alata mora biti termički stabilan i otporan na oksidaciju. Danas je svest o očuvanju životne sredine na visokom nivou, pa se teži smanjenju ili potpunom izbegavanju upotrebe sredstava za hlađenje i podmazivanje, što dodatno pooštava radne uslove.

Moguća su dva pravca razvoja. Jedan podrazumeva razvoj i primenu novih materijala alata, ali ovakvo rešenje nije jeftino. Sa druge strane, kako se kontakt alata i radnog predmeta odvija preko njihove površine, trajnost i upotrebne osobine alata mogu se povećati poboljšanjem osobina površine i nanošenjem tvrdih prevlaka na postojeće materijale. Nanošenjem tvrdih prevlaka povećavaju se trajnost alata i kvalitet proizvoda uz mala ulaganja.

Tvrde prevlake prave se od keramičkih materijala koji se odlikuju visokom tvrdoćom, termičkom stabilnošću i otpornošću na oksidaciju. Komercijalna upotreba tvrdih prevlaka na alatima započeta je sedamdesetih godina prošlog veka [1], a danas je oko 90% reznih pločica prevučeno nekom vrstom tvrde prevlake. Prvim tvrdim prevlakama poput TiC i TiN trajnost alata uvećana je 100 - 2800% [2]. Zahvaljujući visokoj tvrdoći ($\approx 25\text{ GPa}$), hemijskoj inertnosti i privlačnoj zlatnoj boji TiN prevlake se i danas naširoko primenjuju, ne samo za zaštitu alata, već i u dekorativne svrhe. Nedostatak TiN je niža oksidaciona postojanost. Značajna oksidacija TiN javlja se već pri oko $550\text{ }^\circ\text{C}$ [3].

Dalji napredak u produženju veka trajanja alata postignut je nanošenjem višekomponentnih prevlaka poput TiAlN i TiCN. Originalno je aluminijum dodat u TiN kako bi se povećala oksidaciona postojanost. Pokazalo se da se pored povećane oksidacione postojanosti ($> 800\text{ }^\circ\text{C}$ [3]) TiAlN prevlake odlikuju višom tvrdoćom ($\approx 32\text{ GPa}$ [4]) i boljom termičkom stabilnošću ($\approx 900\text{ }^\circ\text{C}$ [5]). Povećanje udela kovalentnih veza i stvaranje metastabilnog čvrstog rastvora glavni su faktori povećane tvrdoće TiAlN prevlaka. Kako pri ravnotežnim termodinamičkim uslovima Al nije rastvorljiv u TiN strukturi, pri

povišenim temperaturama ($\approx 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5]) dolazi do spinodalnog razlaganja kubnog TiAlN na kubni TiN i kubni AlN što rezultuje povećanjem tvrdoće.

Kako je otpornost na abrazivno habanje direktno proporcionalna tvrdoći, trend razvoja tvrdih prevlaka u velikoj meri kretao se u pravcu povećanja tvrdoće. Značajan napredak postignut je razvojem nanoslojnih i nanokompozitnih prevlaka. Nanoslojne prevlake sastoje se od naizmenično složenih slojeva različitih materijala, debljine do nekoliko desetina nanometara. Osobine nanoslojnih prevlaka u velikoj meri zavise od debljine pojedinih slojeva, broja i osobina graničnih površina. Primeri materijala koji se kombinuju su TiN/AlN [6], TiN/CrN [7], TiN/VN [8] i drugi. Ove prevlake odlikuju se visokom tvrdoćom jer veliki broj graničnih površina ograničava kretanje dislokacija. Najveća tvrdoća ($> 40\text{ GPa}$) postiže se pri debljinama dvosloja između 3 i 10 nm [8–10]. Nanokompozitne prevlake sastoje se od nanokristala jednog materijala okruženih osnovom drugog materijala. Veliki broj istraživanja posvećen je proučavanju nanokompozitnih prevlaka u kojima je tvrda nitridna faza okružena amorfnom Si_3N_4 fazom. Primeri takvih prevlaka su TiN/ Si_3N_4 [11,12], CrN/ Si_3N_4 [13,14], TiAlN/a- Si_3N_4 [15,16] i druge. Ovakve prevlake ispoljavaju sasvim drugačije osobine od materijala koji ih sačinjavaju. Na primer nanokompozitne Ti-Si-N prevlake u kojima su TiN nanokristali okruženi Si_3N_4 fazom odlikuju se tvrdoćom oko 47 GPa, što je znatno više od tvrdoće jednoslojnih TiN (25 GPa) ili Si_3N_4 (18 - 25 GPa) prevlaka. Visoka tvrdoća nanokompozitnih prevlaka posledica je ograničene dislokacione aktivnosti u kristalnim zrnima reda veličine 5 nm [11,12].

Supertvrde nanoslojne i nanokompozitne prevlake omogućavaju obradu teško obradivih materijala. U toku obrade takvih materijala na površini alata vladaju visoka kontaktna opterećenja, pa se od materijala prevlake pored visoke tvrdoće zahteva visoka otpornost na lom. Pojedina istraživanja pokazuju da se pukotine u nanoslojnim prevlakama skreću na graničnim površinama individualnih slojeva [17–19], dok se u slučaju nanokompozitnih prevlaka pukotine prostiru između nanokristalnih zrna uz izraženo grananje [20]. Oba načina prostiranja pukotina zahtevaju veći utrošak deformacione energije u poređenju sa direktnim prostiranjem duž stubastih zrna jednoslojnih prevlaka [21,22]. Iako je razvoju nanoslojnih i nanokompozitnih prevlaka posvećen veliki broj istraživanja, samo manji broj istih je posvećen problematici loma.

Glavni cilj ovog doktorata je razvoj prevlaka visoke tvrdoće i visoke otpornosti na lom, koje bi se koristile na alatima za obradu rezanjem teško obradivih materijala poput čelika visoke tvrdoće. U tu svrhu napravljen je spoj nanoslojnog i nanokompozitnog dizajna i razvijene su nanoslojne TiAlN/TiSiN i CrAlN/TiSiN prevlake. Pored ove dve grupe prevlaka paralelno su proučavane jednoslojne TiAlN i nanokompozitne TiSiN prevlake.

Kako bi se utvrdio uticaj dizajna prevlaka na njihovu otpornost na lom sprovedena je detaljna analiza hemijskog i faznog sastava, mikrostrukture, kristalne strukture, teksture, tvrdoće i modula elastičnosti. Detaljna tribološka ispitivanja sprovedena su kako bi se uspostavila veza između otpornosti na lom sa jedne i otpornosti na habanje sa druge strane.

Doktorat se takođe bavi problematikom adhezije između prevlaka i podloga. Visoka kontaktna opterećenja koja vladaju na površini prevučenog alata, prenose se na graničnu površinu prevlake i podloge gde mogu dovesti do odvajanja prevlake [17,23]. Proučavan je uticaj višeslojnog dizajna na otpornost prevlake na odvajanje od podloge. U tu svrhu pripremljena je prevlaka koja se sastojala iz tri sloja: 1. jednoslojni TiAlN, 2. nanokompozitni TiSiN i 3. nanoslojni TiAlN/TiSiN.

Najveći broj istraživanja posvećen je tvrdim prevlakama pripremanim u laboratorijskim uređajima za nanošenje prevlaka, jer je upotreba industrijskih uređaja skuplja. Međutim, ukoliko se neka prevlaka proizvedena u laboratorijskom uređaju pokaže odgovarajućom za industrijsku primenu, potrebna su dodatna istraživanja u cilju pronalaženja odgovarajućih parametara nanošenja u industrijskom uređaju. Shodno tome, sve prevlake koje su predmet istraživanja ovog doktorata pripremane su u industrijskom uređaju. U industrijskim uređajima vrši se rotacija alata kako bi se prevlake ravnomerno nanele na sve površine. Pri tome se koriste jednostruka, dvostruka ili trostruka rotacija, zavisno od složenosti geometrije alata. Međutim, osobine prevlaka pripremanih u istoj šarži razlikuju se za različite rotacije [24]. Kako bi se utvrdilo na koji način izbor broja stepeni rotacije utiče na osobine nanokompozitnih i nanoslojnih prevlaka, sve proučavane prevlake pripremane su sa jednim, dva i tri stepena rotacije. Ispitivan je uticaj rotacije na strukturu, mehaničke osobine, otpornost na lom i tribološko ponašanje prevlaka.

2 Teoretski deo

2.1 Tvrde prevlake

Tvrde prevlake predstavljaju tanke keramičke slojeve čija se debljina najčešće kreće u rasponu od 1 µm do 20 µm. Zahvaljujući svojim osobinama tvrde prevlake našle su široku primenu u zaštiti alata i mašinskih elemenata. Koriste se za povećanje otpornosti na habanje, otpornosti na koroziju i smanjenje koeficijenta trenja. Najviše se primenjuju na alatima za obradu rezanjem, a koriste se i za zaštitu kalupa za livenje, kalupa za oblikovanje plastike i alata za obradu deformisanjem.

Primenom tvrdih prevlaka na alatima za obradu rezanjem ostvaruje se višestruka korist:

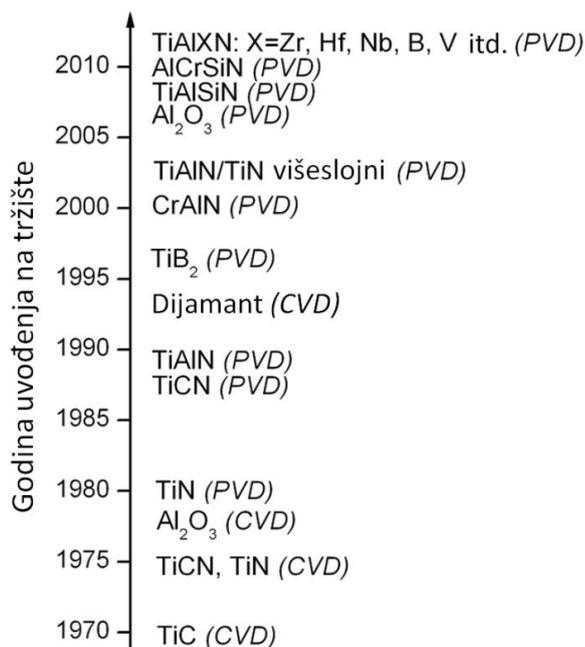
- **Povećanje produktivnosti** - Tvrde prevlake omogućavaju upotrebu većih brzina rezanja i pomaka, čime se skraćuju vreme i cena obrade po komadu.
- **Povećanje kvaliteta obrade** - Povećana brzina rezanja omogućava dobijanje većeg kvaliteta obrađene površine, pa se smanjuje potreba za naknadnom obradom brušenjem.
- **Kraće pripremno vreme** - Produžetkom radnog veka alata smanjuje se potreba za zamenom alata, a time se postižu uštede vremena za podešavanje alata i mašine na kojoj se alat koristi.
- **Smanjenje zagađenja okoline i očuvanje prirodnih resursa** - Prevlake visoke termičke stabilnosti i oksidacione postojanosti omogućavaju obradu materijala bez ili uz minimalnu primenu ekološki štetnih sredstava za hlađenje i podmazivanje (SHP). Ukoliko se uzme u obzir da su SHP sredstva štetna za zdravlje ljudi, primena tvrdih prevlaka koja omogućava smanjenje upotrebe ovih sredstava od dodatnog je značaja. Produžetkom veka trajanja alata posredno se smanjuje nivo zagađenja okoline koje je sastavni deo proizvodnje alata. Takođe, smanjuje se potrošnja skupih i retkih elemenata kao što su W, Cr, Co i drugi, koji su sastavni činioci materijala alata.
- **Direktno smanjenje troškova** - Dužim vekom trajanja alata smanjuju se troškovi kupovine alata koji mogu biti veoma skupi, zavisno od složenosti geometrije. Smanjena upotreba SHP sredstava pored ekološkog donosi i ekonomsku korist.
- **Obrada teško obradljivih materijala** - Primenom prevlaka niskog koeficijenta trenja smanjuje se lepljenje materijala obratka na alat u toku obrade teško obradljivih materijala poput legura titanijuma i nikla. Prevlake visoke tvrdoće i visoke oksidacione postojanosti poput TiAlN omogućavaju obradu čelika tvrdoće veće od 50 HRC.

Osobine koje se zahtevaju od tvrdih prevlaka zavise od vrste obrade rezanjem i osobina materijala koji se obrađuje. Na primer, pri obradi materijala poput niskougljeničnog i nerđajućeg čelika stvara se duga strugotina, velika je površina kontakta između alata i obratka usled čega se grudna površina alata zagreva do visokih temperatura, deluju velike smicajne sile na površini alata i velika je tendencija lepljenja materijala obratka. Stoga se pri obradi takvih materijala zahtevaju glatka površina, nizak koeficijent trenja, otpornost na hemijsko habanje i visoka adhezija između prevlake i alata. Sa druge strane pri obradi krtih materijala poput livenog gvožđa i kaljenog čelika stvara se kratka strugotina, razvijaju se nešto niže temperature i deluju velike sile rezanja. Pri obradi ovakvih materijala zahtevaju se visoka otpornost na abrazivno habanje i visoka žilavost.

Uopšteno od tvrdih prevlaka koje se koriste na alatima za obradu rezanjem zahtevaju se sledeće osobine: visoka tvrdoća, žilavost, termička stabilnost, oksidaciona postojanost, otpornost na koroziju, hemijska stabilnost, hemijska inertnost, nizak koeficijent toplotne provodljivosti, glatka površina i visoka adhezija. Nemogućnost da se sve zahtevane osobine postignu sa jednim materijalom pokretačka je sila za neprestani razvoj novih tvrdih prevlaka.

2.1.1 Kratak istorijat razvoja tvrdih prevlaka za alate za obradu rezanjem

Industrijska primena tvrdih prevlaka na alatima za obradu rezanjem započeta je 1969. godine nanošenjem TiC prevlaka debljine 3 - 5 μm na alate od tvrdog metala. Primenom ovih prevlaka napravljen je značajan napredak u obradi čelika i livenih gvožđa, jer je smanjena tribohemijaska reakcija između karbida tvrdog metala i materijala obratka i povećana otpornost na abrazivno habanje. Nedugo posle razvijene su TiN prevlake koje odlikuje manja tvrdoća ($H_{\text{TiN}} \approx 25 \text{ GPa} < H_{\text{TiC}} \approx 30 \text{ GPa}$), veći koeficijent trenja, ali i bolja hemijska inertnost, manja tendencija lepljenja čelika i veća otpornost na oksidaciju [25]. Na slici 1 prikazan je kratak pregled godina uvođenja na tržište pojedinih tvrdih prevlaka za zaštitu alata za obradu rezanjem.



Slika 1. Godina uvođenja pojedinih prevlaka za primenu na alatima za obradu rezanjem [26]

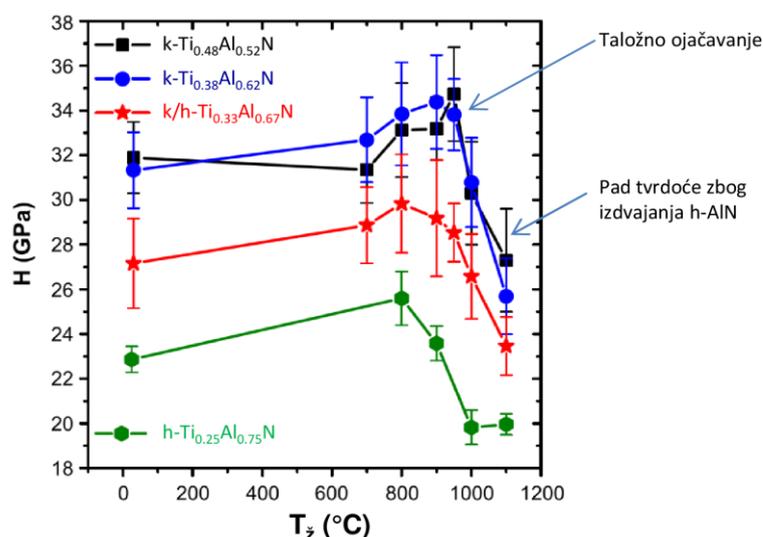
Vrlo brzo se pokazalo da se primenom TiN prevlaka mogu poboljšati tribološke osobine u velikom broju različitih primena. TiN prevlake se koriste za alate za obradu rezanjem niskougleničnih čelika i legura aluminijuma, alate za hladno deformisanje i prosecanje, zaštitu alata za brizganje plastike i zaštitu medicinskih instrumenata. Zbog široke rasprostranjenosti nose naziv prevlake opšte namene. Zlatna boja takođe je jedan od razloga koji su doveli do velike komercijalne upotrebe TiN prevlaka. Između ostalog, zlatna boja omogućava lakšu detekciju pohabanosti alata.

TiC i TiN prevlake spadaju u prvu generaciju tvrdih prevlaka. U prevlake prve generacije ubrajaju se i CrN prevlake. CrN prevlake odlikuju se nižom tvrdoćom u poređenju sa TiN ($H_{\text{CrN}} \approx 19 \text{ GPa}$), ali većom termičkom stabilnošću i otpornošću na koroziju. Primenuju se za obradu rezanjem bakra, zaštitu alata za brizganje plastike i zaštitu alata za livenje lakih legura pod pritiskom. CrN prevlake razvijane su i kao potencijalna zamena za tvrdi hrom sa ciljem smanjenja zagađenja životne sredine koje izaziva tvrdo hromiranje [27].

Dalji napredak u zaštiti alata postignut je nanošenjem višekomponentnih prevlaka poput TiAlN, TiCN i CrAlN prevlaka. TiCN prevlake napravljene su kako bi se iskoristile prednosti TiC i TiN prevlaka. Shodno tome, TiCN prevlake se odlikuju većom tvrdoćom od TiN prevlaka i većom hemijskom inertnošću od TiC prevlaka. TiC i TiN se odlikuju istom površinski centriranom kubnom kristalnom strukturom i potpuno se međusobno mešaju. Sa druge strane, AlN se odlikuje heksagonalnom kristalnom strukturom, pa se dodatkom Al u TiN ili CrN formiraju metastabilni čvrsti rastvori.

Kako se razvijene prevlake sastoje iz TiAlN i CrAlN slojeva, u nastavku će se izložiti nešto više informacija o TiAlN i CrAlN prevlakama.

U početku se aluminijum dodavao u TiN kako bi se povećala otpornost na oksidaciju. Značajna oksidacija TiN javlja se već pri oko 550 °C, dok TiAlN prevlake oksidišu na temperaturama iznad 800 °C [3]. Pokazalo se da se, pored veće otpornosti na oksidaciju, TiAlN prevlake odlikuju većom tvrdoćom (≈ 32 GPa [4]) i boljom termičkom stabilnošću (≈ 900 °C [5]). Pri udelima aluminijuma $x < 0.6$ $Ti_{1-x}Al_xN$ čvrsti rastvor odlikuje se površinski centriranom kristalnom strukturom, za $x > 0.7$ formira se heksagonalni čvrsti rastvor [28–30]. Na povišenim temperaturama (≈ 750 °C [5]) površinski centrirani čvrsti rastvor spinodalno se razlaže na kubni TiN i kubni AlN. Nastali talozi stvaraju koherentne granične površine što rezultira povećanjem tvrdoće jer se stvaraju dodatne prepreke za kretanje dislokacija [31]. Promena tvrdoće sa temperaturom $Ti_{1-x}Al_xN$ prevlaka sa različitim udelom aluminijuma prikazana je na slici 2. Zbog visoke termičke stabilnosti TiAlN prevlake koriste se na alatima za obradu tvrdih materijala ($H > 50$ HRC), pogodne su za visokobrzinsku obradu i obradu bez upotrebe SHP sredstava.



Slika 2. Tvrdoća $Ti_{1-x}Al_xN$ prevlaka sa različitim udelom aluminijuma u funkciji temperature žarenja [32]. Oznaka "k" odnosi se na kubnu kristalnu strukturu, a oznaka "h" na heksagonalnu kristalnu strukturu.

Dodatkom aluminijuma u CrN formira se $Cr_{1-x}Al_xN$ čvrsti rastvor. Pri udelima aluminijuma $x < 0.6$ čvrsti rastvor ima površinski centriranu kubnu strukturu. Heksagonalna struktura formira se pri udelima aluminijuma $0.6 < x < 0.7$ [33]. Pored rastvarajućeg ojačavanja, dodatak aluminijuma dovodi do rafinacije strukture, pa se CrAlN prevlake odlikuju tvrdoćom većom od CrN prevlaka. Tvrdoća CrAlN prevlaka zavisna je od udela aluminijuma, veća je za površinski centrirani CrAlN, a formiranje heksagonalnog AlN dovodi do pada tvrdoće. Pri srednjim udelima aluminijuma (oko 30 at.%) tvrdoća CrAlN prevlaka iznosi oko 33 GPa [33,34]. Kao i TiAlN, CrAlN prevlake odlikuje visoka oksidaciona postojanost. Na temperaturama od oko 700 °C na površini CrAlN prevlaka stvara se oksid tipa $(Cr,Al)_2O_3$ koji štiti prevlaku od dalje oksidacije pri višim temperaturama [35]. CrAlN prevlake takođe odlikuje visoka otpornost na koroziju koja je veća u poređenju sa TiAlN prevlakama [36].

Za razliku od TiAlN prevlaka, efekat taložnog ojačavanja manje je izražen kod CrAlN prevlaka jer se pri razlaganju ne formiraju koherentne granične površine. U početku se površinski centrirani kubni CrAlN (pov-c-k-CrAlN) razlaže na gusto složeni heksagonalni Cr_2N (g-s-h- Cr_2N) i N_2 na temperaturama od 800 do 900 °C [35]. Slična pojava se beleži za CrN prevlake kod kojih se pov-c-k-CrN razlaže na g-s-h- Cr_2N i

N₂ ali na nižoj temperaturi od oko 600 °C [35,37]. Zavisno od udela Al, na temperaturama od 900 do 1000 °C dolazi do izdvajanja g-s-h-AlN, kao i razlaganja g-s-h-Cr₂N na Cr i N₂ [35,38]. Dodatkom Al u CrN prevlake smanjuje se gubitak N₂ zbog prirode Al-N veze koja je kovalentna, dok metalna Cr-N veza lakše oslobađa N₂ [38,39]. CrAlN prevlake pogodne su za obradu glodanjem čelika (< 53 HRC), livenog gvožđa, legura nikla za avioindustriju i legura titanijuma.

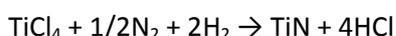
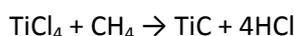
Pored legiranja, osobine prevlaka mogu se kontrolisati odgovarajućim projektovanjem, tj. izborom njihovog dizajna. Prema dizajnu (arhitekturi) prevlake se dele na jednoslojne, gradijentne, višeslojne, nanoslojne i nanokompozitne (slika 3). Gradijente prevlake su one čiji se hemijski sastav menja od podloge do vrha prevlake. Gradijentni dizajn često se koristi za povećanje adhezije između prevlake i podloge i smanjenje zaostalih napona u prevlaci. Višeslojne prevlake sastoje se od većeg broja naizmenično nanešenih slojeva dva ili tri različita materijala. Debljina pojedinih slojeva kreće se najčešće oko nekoliko stotina nanometara. Osobine ovih prevlaka (npr. tvrdoća i modul elastičnosti) određuju osobine materijala koji ih sačinjavaju i mogu se odrediti pravilom smeše. Nanoslojne prevlake sastoje se od naizmenično složenih slojeva različitih materijala, debljine do nekoliko desetina nanometara. Osobine nanoslojnih prevlaka ne mogu se odrediti pravilom smeše i u velikoj meri zavise od debljine pojedinih slojeva, broja i osobina graničnih površina. Nanokompozitnim prevlakama nazivaju se one u kojima su nanokristali jedne faze okruženi drugom kristalnom ili amorfnom fazom. Kako su nanoslojne i nanokompozitne prevlake tema disertacije više detalja o njima izloženo je u posebnim poglavljima u nastavku.



Slika 3. Šematski prikaz različitog dizajna (arhitekture) tvrdih prevlaka.

2.1.2 Postupci nanošenja tvrdih prevlaka

Tvrde prevlake pripremaju se postupcima hemijskog nanošenja iz parne faze (CVD) i fizičkog nanošenja iz parne faze (PVD). U CVD postupcima tvrde prevlake formiraju se na površini zagrejane podloge kao rezultat hemijskih reakcija između gasa ili gasova koji se nalaze u komori za nanošenje. Na primer TiC i TiN se formiraju putem sledećih reakcija:



Za pokretanje reakcije potrebna je energija. U klasičnom CVD postupku energija se unosi zagrevanjem podloge do visoke temperature. Proces se tipično odvija na temperaturama oko 1000 °C na pritiscima koji su bliski atmosferskom. Postoje različite CVD izvedbe koje podrazumevaju primenu plazme, laserskog snopa ili snopa jona kojima se mogu sniziti temperatura i povećati brzina nanošenja. CVD postupci u kojima se koristi plazma nazivaju se plazma poboljšani postupci (PECVD) ili postupci podržani plazmom (PACVD). U plazma CVD postupcima temperature nanošenja mogu se sniziti do 300 °C. Primena plazme takođe omogućava bombardovanje rastuće prevlake jonima, čime se povećava gustina prevlaka. Glavne prednosti CVD postupaka su nanošenje prevlaka uniformne debljine na delovima složene geometrije, velike brzine nanošenja, dobra adhezija između prevlake i podloge, zahteva se niži vakuum u poređenju sa PVD postupcima. Glavni nedostatak CVD postupaka je primena reaktanata koji mogu biti veoma otrovni, lako zapaljivi, eksplozivni i korozivni. Pored

visokih temperatura nanošenja, nedostatak može predstavljati inkorporacija elemenata iz reaktivnog gasa (H, Cl) u prevlaku [25,40]. CVD postupci manje su pogodni za dobijanje nanokompozitnih prevlaka zbog ograničenog broja reaktanata i njihovih međusobnih reakcija. Takođe, CVD postupci nisu pogodni za dobijanje nanoslojnih prevlaka.

U PVD postupcima materijal se prevodi iz čvrstog u gasovito stanje, odnosno stanje pare koja se kondenzuje na površini podloge i formira prevlaku. U zavisnosti od načina dovođenja čvrstog materijala u gasovito stanje PVD postupci se dele na postupke isparavanja (*eng. evaporation deposition*) i postupke raspršivanja (*eng. sputtering deposition*). Isparavanje materijala mete može se vršiti primenom elektronskog snopa, elektrootpornim zagrevanjem, indukcionim zagrevanjem, laserskim snopom i električnim lukom. U procesu raspršivanja materijal se iz čvrstog stanja u gasovito stanje prevodi bombardovanjem jonima. Joni se dobijaju iz plazme, ili se koristi poseban jonski izvor. Moderni PVD procesi odvijaju se u plazmi, pri čemu se kao aktivni gas najčešće koristi argon. Ukoliko se u toku nanošenja koristi reaktivan gas, poput N_2 ili O_2 , dolazi do reakcije isparenog materijala i reaktivnog gasa, a takvi procesi nazivaju se reaktivni procesi nanošenja. Na primer, reakcijom isparenog titanijuma i azota formira se TiN.

U nastavku će se izložiti više detalja o postupku magnetronskog raspršivanja koji je korišćen u ovoj doktorskoj disertaciji.

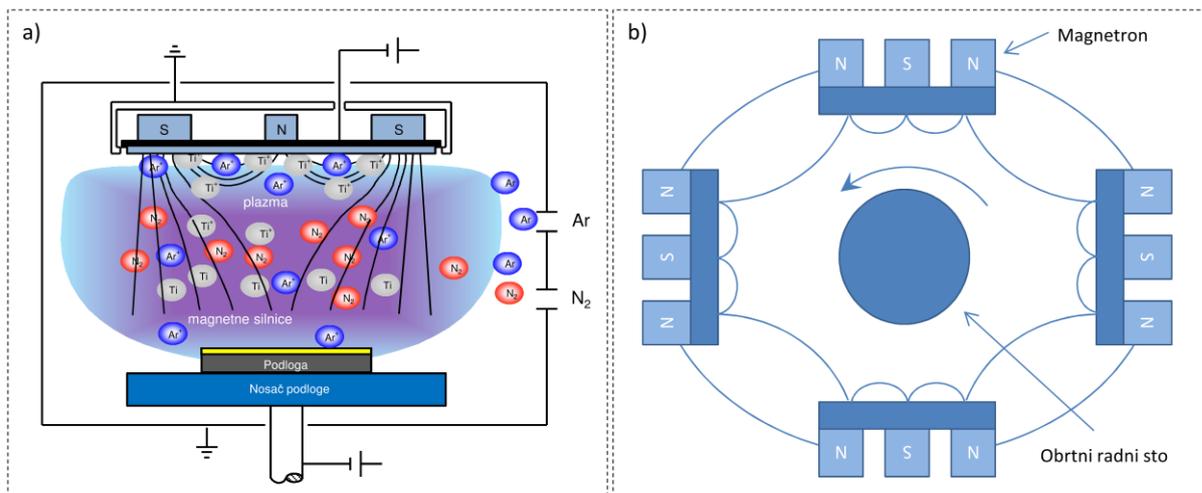
2.1.2.1 Nanošenje prevlaka magnetronskim raspršivanjem

U toku nanošenja raspršivanjem materijal mete se prevodi iz čvrstog u gasovito stanje bombardovanjem visokoenergetskim jonima iz plazme. Najjednostavniji je postupak diodnog raspršivanja. U okviru ovog postupka proces nanošenja odvija se pri pritiscima 1 - 10 Pa, dok je napon između anode i katode 2 - 5 kV. Plazma se uspostavlja između katode (mete) i anode (nosač podloga). Katoda vrši dvostruku ulogu, predstavlja izvor elektrona koji jonizuju atome gasa (održavaju plazmu) i izvor materijala za nanošenje. Brzina nanošenja je mala i zavisi od većeg broja faktora kao što su gustina struje jona, pritisak gasa i vrsta materijala mete. Gustina struje jona, a time brzina nanošenja, lako se može povećati povećanjem pritiska. Međutim, pri suviše velikim pritiscima (> 10 Pa) brzina nanošenja opada zbog rasipanja fluksa raspršenih atoma. Zbog velikih pritisaka slobodna putanja raspršenih čestica je vrlo kratka, pa se u diodnom sistemu podloge nalaze na rastojanju od mete od svega nekoliko centimetara. Usled toga je veliki broj sekundarnih elektrona koji bombarduju i zagrevaju uzorak [41].

Postupak magnetronskog raspršivanja razvijen je kao odgovor na nedostatke postupka diodnog raspršivanja. U procesima magnetronskog raspršivanja stvara se magnetno polje paralelno površini mete koje zadržava sekundarne elektrone u blizini mete. Naime, elektroni se kreću duž helikoidnih putanja oko linija magnetnog polja čime se povećava njihova slobodna putanja i broj sudara sa atomima gasa. Time se povećava efekat jonizacije gasa u blizini mete, smanjuje se bombardovanje podloga elektronima i gubitak elektrona na zidovima komore. Povećanje nivoa jonizacije omogućava održavanje plazme na nižim pritiscima (oko 0.1 Pa) i ostvarivanje velike gustine struje pri nižim naponima na meti (oko 400 - 500 V). Kao rezultat povećavaju se brzina raspršivanja i brzina nanošenja [25].

Razlikuju se uravnoteženi i neuravnoteženi magnetronski izvori. Klasični (uravnoteženi) magnetron projektovan je tako da se elektroni, a time i plazma zadrže u blizini meta. Razvijen je za primenu u mikroelektronici, gde bombardovanje rastućeg filma nije poželjno. Sa druge strane, bombardovanje u

toku nanošenja tvrdih prevlaka je od ključnog značaja za formiranje prevlaka kompaktne mikrostrukture i dobre adhezije. Stoga su za tvrde prevlake pogodniji neuravnoteženi magnetroni kod kojih se plazma ne nalazi samo u blizini meta, već i u blizini podloga (slika 4a).



Slika 4. a) Šema delovanja neuravnoteženog magnetronskog izvora za raspršivanje. b) Šematski prikaz industrijskog sistema sa četiri nebalansirana magnetrona sa zatvorenim poljem [41].

U industrijskim sistemima za nanošenje tvrdih prevlaka koristi se najčešće veći broj neuravnoteženih magnetronskih izvora. Izvori se postavljaju na različite strane komore za nanošenje, a između njih se nalazi nosač uzoraka. U primeni su najčešće sistemi sa zatvorenim poljem (*eng. close-field*). U takvim sistemima polaritet magneta u magnetronskim izvorima je takav da se magnetne linije povezane među izvorima (slika 4b).

Postupak magnetronskog raspršivanja je postupak koji omogućava dobijane kvalitetnih prevlaka kompaktne mikrostrukture, odgovarajuće adhezije, uz velike brzine nanošenja. Rotacijom u toku nanošenja omogućava se nanošenje prevlaka uniformne debljine i na uzorke složene geometrije. Postupak je pogodan za nanošenje nanokompozitnih prevlaka, jer se primenom jednog izvora mogu raspršivati različiti materijali. Nanoslojne prevlake mogu se proizvesti postavljanjem različitih materijala na posebne magnetronske izvore i postavljanjem podloga na obrtni sto. Debljina slojeva nanoslojne prevlake određena je snagom na metama i brzinom obrtanja obrtnog stola.

2.2 Nanokompozitne prevlake

2.2.1 Osnove

Uopšteno, nanokompozitni materijali sastoje se iz većeg broja različitih faza čije su dimenzije reda veličine do nekoliko desetina nanometara. U oblasti inženjerstva površina pod pojmom nanokompozitnih prevlaka podrazumevaju se one prevlake koje se sastoje od nanokristala jedne faze koji su okruženi osnovom druge faze (v. sliku 5). Ovakve prevlake ispoljavaju sasvim drugačije osobine od materijala koji ih sačinjavaju. Tako se npr. nanokompozitne Ti-Al-Si-N prevlake u kojima su $Ti_{1-x}A_xN$ nanokristali okruženi Si_3N_4 fazom odlikuju većom tvrdoćom (40 - 50 GPa) i termičkom stabilnošću (oko 1200 °C) od jednoslojnih TiAlN prevlaka čija je tvrdoća reda veličine 32 GPa postojana do oko 900 °C [42,43].

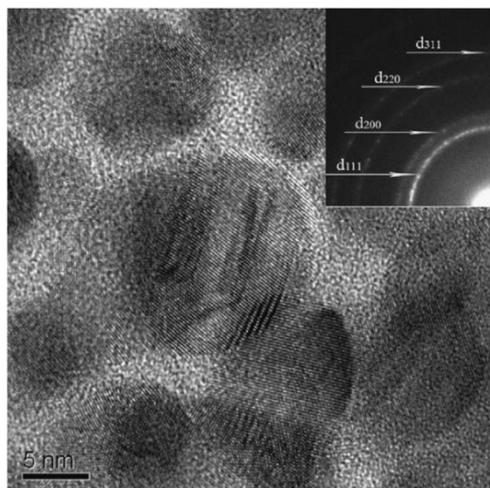
Kada je reč o tribološkim nanokompozitnim prevlakama, za kristalnu fazu najčešće se biraju tvrdi nitridi i karbidi prelaznih metala. Biraju se oni elementi koji grade termodinamički stabilne nitride/karbide koji lako kristališu čak i kada se nanose na niskim temperaturama [44,45], kao što su Ti, Cr, Zr, V, Nb i Ta. Veličina kristalnih zrna ne bi trebalo da prelazi nekoliko nanometara, jer je dislokaciona aktivnost ograničena u tako malim kristalima [46]. Najveći broj istraživanja posvećen je nanokompozitnim prevlakama u kojima su nanokristali okruženi fazom koja se nalazi u amorfnom stanju, poput Si_3N_4 , BN ili a-C. Uloga amorfne faze je da spreči klizanje granice zrna koje se javlja kao najzastupljeniji mehanizam deformacije kada se veličina kristala smanji ispod vrednosti 10 - 15 nm [47,48]. Za amorfnu fazu biraju se ona jedinjenja koja kristališu na visokim temperaturama nanošenja [44,45]. Na taj način izborom odgovarajuće temperature nanošenja moguće je proizvesti materijal koji se sastoji iz kristalne i amorfne faze. Veoma važan preduslov za formiranje odvojenih kristalnih i amorfnih faza jeste da se za njih biraju materijali koji se međusobno ne mešaju [44].

Koncept za izradu opisane nanokompozitne strukture prvi put su predstavili S. Vepřek i S. Reiprich 1995. godine [44]. Oni su primenom PECVD postupka uspešno pripremili Ti-Si-N prevlake u kojima su TiN kristalna zrna veličine 4 - 7 nm okružena Si_3N_4 fazom. Najveću tvrdoću od oko 47 GPa prevlake su dostigle pri udelu silicijuma od 8 at.%, što je znatno više od tvrdoće TiN (26 GPa) ili Si_3N_4 (18 - 26 GPa [49,50]). Valjanost koncepta S. Vepřek i dr. [51] su ubrzo potvrdili pripremanjem W-Si-N prevlaka u kojima su W_2N kristali okruženi Si_3N_4 fazom i za koje je zabeležena najveća tvrdoća od oko 51 GPa pri udelu silicijuma između 7 i 8 at.%.

Međutim, Vepřekova grupa nije bila prva koja je napravila Ti-Si-N prevlake sa efektom supertvrdoće. Nekoliko godina ranije Li Shizhi i dr. [52] proizveli su Ti-Si-N prevlake za koje su zabeležili najveće vrednosti tvrdoće između 60 i 70 GPa, pri udelima silicijuma između 7 i 10 at.%. Tada su Li Shizhi i dr. [52] veliko povećanje tvrdoće pripisali taloženju Si_3N_4 faze unutar TiN kristala. No, kako je veličina TiN zrna za najtvrdje prevlake iznosila svega 3 do 4 nm, taloženje Si_3N_4 unutar tako malih kristala nije moguće. Odmah po objavljivanju koncepta izrade supertvrdih nanokompozitnih prevlaka, S. Vepřek i Li Shizhi nastavili su zajednički rad na Ti-Si-N sistemu gde su visoku tvrdoću pripisali malim kristalnim zrnima u kojima je dislokaciona aktivnost otežana i koja su okružena Si_3N_4 fazom [11,12]. U okviru ovih istraživanja [11,12] pokazalo se da, pored visoke tvrdoće, Ti-Si-N prevlake odlikuje visoka otpornost na oksidaciju, što je od velikog značaja za tribološke prevlake. Značajnija oksidacija zabeležena je na temperaturama iznad 800 °C.

Ovi rezultati privukli su pažnju šire naučne javnosti, što je rezultovalo povećanim brojem istraživanja Ti-Si-N sistema. Nanokompozitne Ti-Si-N prevlake pripremane su, više ili manje uspešno, u najvećoj meri tehnikama magnetronskog raspršivanja [53–59], katodnog luka [60–62], hibridnim postupcima [63–66], a u manjoj meri CVD postupcima [67].

Z.T. Yang i dr. [64] pripremali su Ti-Si-N prevlake hibridnim postupkom nanošenja, gde je katodni luk korišćen za isparavanje Ti mete, a magnetronski izvor za raspršivanje atoma Si mete. Najveća tvrdoća od 40 GPa dobijena je za prevlake u kojima su TiN zrna okružena Si_3N_4 fazom. Na slici 5 prikazan je snimak ove prevlake dobijen visoko rezolucionom transmissionom elektronskom mikroskopijom (HRTEM).



Slika 5. HRTEM snimak Ti-Si-N prevlake pripremljene hibridnim postupkom. TiN kristalna zrna veličine od 8 do 15 nm okružena su Si_3N_4 fazom. Elektronska difrakciona slika sa odabranog dela strukture (SAED), prikazana u gornjem desnom uglu, karakteristična je za TiN fazu [64].

Pored Ti-Si-N sistema, razvijen je veći broj različitih nanokompozita tipa nc-MeN/a- Si_3N_4 , nc-Me₁Me₂N/a- Si_3N_4 , nc-MeN/a-BN, nc-MeC/a-C, nc-MeCN/a-C, nc-MeCN/a- Si_3N_4 i nc-MeCN/a-SiCN, gde *nc* označava nanokristal, *a* amorfno stanje i *Me* - prelazne metale koji formiraju tvrde nitride, karbide ili karbonitride. Primeri pojedinih proučavanih nanokompozitnih prevlaka su dati u nastavku:

- nc-MeN/a- Si_3N_4 i nc-MeN/a-SiN_x: nc-CrN/a- Si_3N_4 [13,14,68], nc-NbN/a- Si_3N_4 [69], nc-VN/a-SiN_x [70], nc-W₂N/a- Si_3N_4 [51,71,72], nc-ZrN/SiN_x [73,74];
- nc-MeSiN/a-SiN_x: nc-Al_{1-x}Si_xN/a-SiN_y [75–77], nc-Cr_{1-x}Si_xN/a-SiN_y [78,79];
- nc-Me₁Me₂/a- Si_3N_4 i nc-Me₁Me₂N/a-SiN_x: nc-CrAlN/a-SiN_x [80,81], nc-CrAlN/a- Si_3N_4 [82,83], nc-TiAlN/a-SiN_x [84], nc-TiAlN/a- Si_3N_4 [15,16,85], nc-TiAlN/a- Si_3N_4 /a-AlN [86];
- nc-MeN/a-BN i nc-Me₁Me₂/a-BN: nc-TiN/a-BN [87,88], nc-CrN/a-BN [89,90], nc-CrAlN/a-BN [91];
- nc-MeCN/a- Si_3N_4 i nc-MeCN/a-SiC_xN_y: nc-TiCN/a-SiC_xN_y [92], nc-TiCN/a- Si_3N_4 [93].

Parametri nanošenja i osobine pojedinih nanokompozitnih prevlaka prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Osobine pojedinih nanokompozitnih prevlaka.

Prevlaka	Parametri nanošenja					Osobine							Referenca
	Postupak	Temperatura (°C)	Pritisak (Pa)	Prednapon (V)	Brzina nanošenja (μm/h)	Debljina (μm)	Tvrdoća (GPa)	Modul elastičnosti (GPa)	Udeo Si, tj. B za Hmax	Oksidaciona postojanost (°C)	Termička stabilnost (°C)	Zaostali napon (GPa)	
AlSiN	DC MS	200	0.4	Plivajući	0.46 - 0.6	1.0 - 1.2	12.7 - 19	179 - 189	6			0.25 - 0.49	[76]
AlSiN	HPPMS	200	0.4	Plivajući	0.31 - 0.44	0.4 - 0.65	22 - 27.5	140 - 202	7			-0.02 do -0.5	[76]
CrAlBN	PDC MS; RF MS	350	0.25			1.6 - 2	35 - 46	300 - 440	7 - 8 vol.% BN	900	800		[91]
CrAlSiN	DC MS; PDC MS	300	0.1	-100		1.5	32	305	7.5	900			[83]
CrAlSiN	HPPMS	500	0.42	-110	1.75	3	41	490					[94]
CrAlTiCN	DC MS	200		-70		5	19 - 25	230 - 285					[95]
CrSiN	CA; MF MS	400	0.4	-150			12 - 31	395 - 415	7				[13]
CrSiN	PDC MS	300	0.8	-300		1.2-1.5	8.9 - 15.3	123 - 143					[96]
CrSiN	DC MS; MPP MS	200	0.67			4 - 4.5	17 - 38	200 - 395					[78]
NbSiN	DC MS	250	0.4			1.2 - 1.9	23 - 34	245 - 330					[69]
TiAlSiN	DC MS		0.52	-100	0.65 i 1.5		30	481					[97]
TiAlSiN	DC MS; RF MS	200 - 500		-25 do -100		2	23 - 46				1000	-1.5 do -10.3	[98]
TiAlSiN	AIP; DC MS						30 - 50						[16]
TiBN	PE CVD	550 - 600	300		2.34 - 3.6	5 - 10	28 - 48		4 - 5	700	1000		[87]
TiSiCN	AIP		0.08	-100		0.5	18 - 43		3				[93]
TiSiCN	LPCVD	800 - 900	6000			5	34.5 - 41		12	900			[92]
TiSiN	AIP; DC MS	300	0.08	-100		3	25 - 45		7.7				[66]
TiSiN	DC MS; PDC MS	300	0.1	-100		1.5	31.4 - 51	270 - 339	12	800	> 850		[58]
TiSiN	AIP	350 - 400	1.3 - 4.0	-150			29 - 45	310 - 390	6			-7.0 do -9.5	[62]
TiSiN	LPCVD	800 - 900	6000			5	30 - 36		7	700			[92]
WSiN	MS	500	0.12 - 0.3	-60		1.7 - 3.0	29 - 49					-2.3	[72]
ZrSiN	DC MS		0.3	-100		3	16 - 37	205 - 375				0.5 - 4	[74]
ZrSiN	DC MS; RF MS	237	0.44	0 i -150	0.5	0.9 - 1.1	12 - 39		2.5				[73]

Napomena: DC MS - magnetronsko raspršivanje sa jednosmernom strujom, PDC MS - pulсно magnetronsko raspršivanje sa jednosmernom strujom, MS - magnetronsko raspršivanje, HPPMS - pulсно magnetronsko raspršivanje visoke snage, RF MS - radio frekventno magnetronsko raspršivanje, AIP - nanošenje prevlaka primenom katodnog luka, CA - katodni luk, MF MS - srednje frekventno magnetronsko raspršivanje, LPCVD - hemijsko nanošenje iz parne faze na niskim pritiscima.

2.2.2 Stvaranje nanokompozitne strukture

Preduslov za stvaranje nanokompozitne strukture je izbor sistema u kome se barem dve faze ne mešaju. Tokom procesa nanošenja prevlaka najčešće vladaju uslovi koji su daleko od ravnotežnih. Stoga se u početnim fazama nanošenja nanokompozitnih prevlaka stvara neravnotežni čvrsti rastvor. Ukoliko je difuzija dovoljno velika, u sistemima koje odlikuje jaka pokretačka sila za razdvajanje (*eng. demixing driving force*) doćiće do razlaganja čvrstog rastvora na termodinamički stabilnije faze i formiranja nanokompozitne strukture. Kada je reč o Me-Si-N sistemu, odgovarajuća brzina difuzije postiže se pri temperaturama nanošenja od oko 550 °C [99–101]. Pri nižim temperaturama moguća je delimična segregacija faza, a potpuno odvajanje faza može se postići naknadnim zagrevanjem [43]. Ukoliko se u toku nanošenja dodatna energija unosi jonskim bombardovanjem, do segregacije može doći i pri temperaturama nanošenja nižim od 550 °C [56,101].

Do razlaganja sistema $A_{1-x}B_x$ može doći na dva načina [99,102]:

- nukleacijom i rastom - kada je drugi izvod Gibsove slobodne energije po sastavu pozitivan

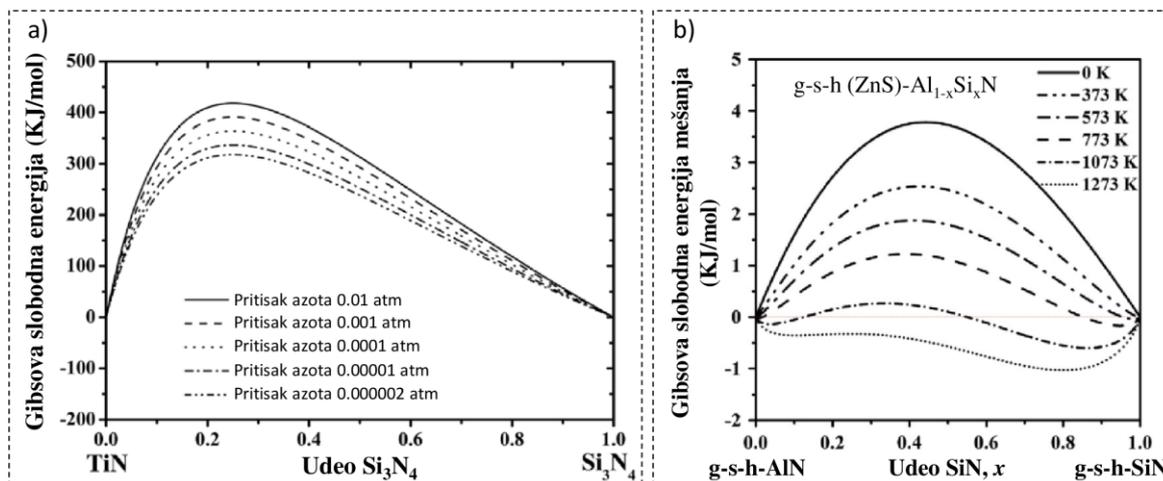
$$\text{Jed. 1} \quad d^2\Delta G_{A_{1-x}B_x}/dx^2 > 0$$

- spinodalnim razlaganjem - kada je drugi izvod Gibsove slobodne energije po sastavu negativan

$$\text{Jed. 2} \quad d^2\Delta G_{A_{1-x}B_x}/dx^2 < 0$$

Kao rezultat spinodalnog razlaganja formira se nanostruktura sa kristalnim zrnima ujednačenije veličine. Sa druge strane, nanostruktura koja nastaje nukleacijom i rastom sastoji se od nanokristala čija veličina varira u nešto širem opsegu vrednosti [102]. Shodno tome, osobine nanokompozitnih prevlaka zavise između ostalog od načina njihovog formiranja.

R.F. Zhang i S. Vepřek [99] su odredili slobodnu energiju mešanja u Ti-Si-N sistemu i pokazali da je za temperaturu nanošenja od 500 °C Gibsova slobodna energija pozitivna, tj. drugi izvod negativan (slika 6a), što znači da se TiN i Si_3N_4 faze razdvajaju spinodalnim razlaganjem. U Ti-Al-Si-N i Cr-Al-Si-N sistemima dolazi do spinodalnog razlaganja na TiAlN i Si_3N_4 , tj. CrAlN i Si_3N_4 faze. Energija razlaganja Ti-Al-N [103] i Cr-Al-N [104] čvrstih rastvora je mnogo manja nego u slučaju Ti-Si-N sistema. Stoga je pokretačka sila za segregaciju Si_3N_4 faze mnogo veća od pokretačke sile za razlaganje Ti-Al-N i Cr-Al-N čvrstih rastvora [102].

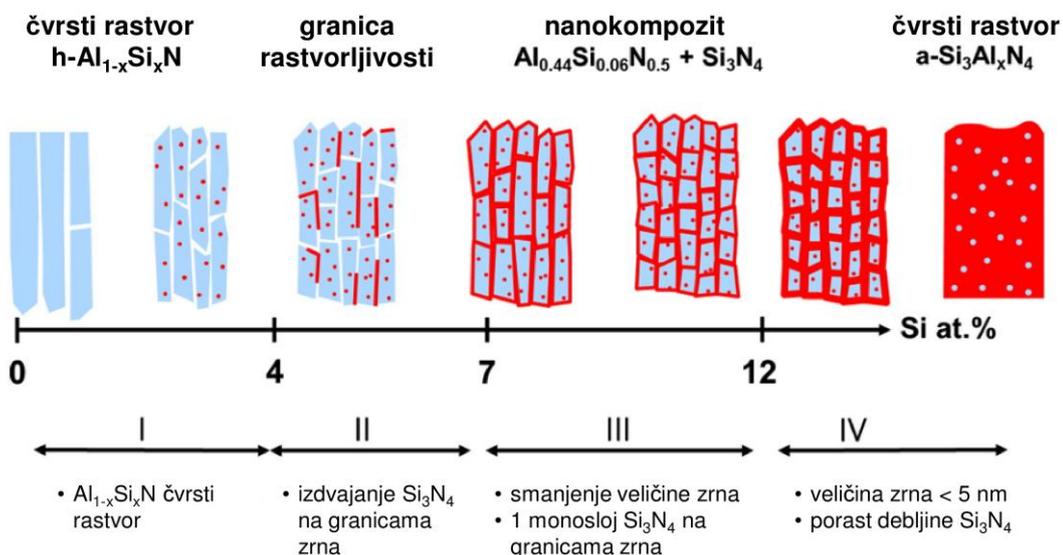


Slika 6. Gibsova slobodna energija mešanja: a) Ti-Si-N sistema u funkciji pritiska azota sa stehiometrijskim TiN i Si_3N_4 kao referentnim stanjima [99], b) $Al_{1-x}Si_xN$ sistema u funkciji temperature sa g-s-h-AlN i g-s-h-SiN kao referentnim stanjima [105].

S.H. Sheng i R.F. Zhang proučavali su načine razlaganja većeg broja sistema i stabilnost faza u tim sistemima primenom *ab initio* teorije funkcionala gustine (*eng. ab initio density functional theory - ab initio DFT*) u kombinaciji sa termodinamičkim proračunima [105–108]. Valjanost dobijenih rezultata dokazivali su poređenjem sa poznatim eksperimentalnim rezultatima. Tako su za Zr-Al-N sistem pokazali da do razlaganja na pov-c-k-ZrN i g-s-h-AlN faze dolazi nukleacijom i rastom [106]. U ovom sistemu Gibsova slobodna energija pov-c-k-Zr_{1-x}Al_xN faze je pozitivna, tj. drugi izvod Gibsove slobodne energije je negativan za sve udele pov-c-k-AlN faze, gde su pov-c-k-ZrN i pov-c-k-AlN uzeti za referentna stanja. To znači da postoji mogućnost da se razlaganje metastabilnog pov-c-k-Zr_{1-x}Al_xN na pov-c-k-ZrN i pov-c-k-AlN odvija spinodalnim putem. Međutim, negativna vrednost drugog izvoda Gibsove slobodne energije predstavlja uslov samo za stvaranje hemijske spinodale, dok je za stvaranje koherentne spinodale potrebno uzeti u obzir i deformacionu energiju koja se javlja između razdvojenih faza [102]. Zbog velike razlike u parametru rešetke pov-c-k-ZrN i pov-c-k-AlN u Zr-Al-N sistemu ne dolazi do stvaranja koherentne spinodale već nastaju pov-c-k-ZrN i g-s-h-AlN faze [106].

Do sličnih zapažanja ovi autori su došli kada je reč o Al-Si-N sistemu [105]. Pokazali su da do razlaganja g-s-h-Al_{1-x}Si_xN čvrstog rastvora može doći spinodalnim putem, pri čemu se formiraju g-s-h-AlN i hipotetička g-s-h-SiN faza. Međutim, pošto je za tipične temperature nanošenja energija razlaganja sličnih ili manjih vrednosti od elastične energije nepodudaranja polukoherentnih AlN/SiN_x graničnih površina, u ovom sistemu do razlaganja dolazi putem nukleacije i rasta pri čemu se stvaraju g-s-h-AlN i Si₃N₄. Gibsova slobodna energija g-s-h-Al_{1-x}Si_xN sistema u funkciji udela hipotetičke SiN faze i temperature prikazana je na slici 6b. Nanokompozitna ZrN/Si₃N₄ struktura takođe nastaje putem nukleacije i rasta [107].

Najčešće se Me-Si-N nanokompozitne prevlake pripremaju tako što se udeo silicijuma povećava od 0 at.% do neke najveće vrednosti, sa ciljem pronalaženja optimalnog udela silicijuma pri kome se stvaraju ravnoosna MeN zrna ravnomerno okružena Si₃N₄ fazom [13,14,69,76,78,109–113].



Slika 7. Šematski prikaz mikrostrukture Al-Si-N prevlaka sa različitim udelom silicijuma [75]. Oznaka "h" odnosi se na heksagonalni, a oznaka "a" označava amorfni.

Radi ilustracije strukturnih promena sa dodatkom silicijuma, na slici 7 dat je šematski prikaz strukture Al-Si-N prevlaka sa različitim udelom silicijuma. A. Pélisson-Schecker i dr. [75] izdvojili su četiri oblasti razvoja mikrostrukture. U prvoj oblasti, za udele silicijuma do 6 at.% stvara se g-s-h-Al_{1-x}Si_xN čvrsti rastvor. Dalje povećanje udela silicijuma dovodi do izdvajanja Si₃N₄ faze na granicama g-s-h-Al_{1-x}Si_xN

kristala. Izdvajanje Si_3N_4 faze sprečava rast kristalita čija se visina smanjuje sa povećanjem udela silicijuma (oblast III). Za udele silicijuma veće od 15 at.% stvara se $\alpha\text{-Si}_3\text{Al}_x\text{N}_4$ čvrsti rastvor (*oznaka "a" odnosi se na amorfni*).

Struktura se razvija na sličan način i u drugim Me-Si-N i $\text{Me}_1\text{-Me}_2\text{-Si-N}$ sistemima. Dodatkom silicijuma dolazi do izdvajanja Si_3N_4 faze koja u početku delimično prekriva nanokristale, povećanjem udela silicijuma povećava se procenat prekrivenosti kristala, daljim porastom udela silicijuma povećava se debljina Si_3N_4 osnove. Izdvajanje Si_3N_4 faze dovodi do blokiranja rasta kristalnih zrna koja menjaju oblik iz stubastog u globularni.

Razlika se može javiti u pogledu stvaranja čvrstog rastvora pri malim udelima silicijuma. U velikom broju istraživanja nije primećena promena parametra rešetke MeN faze sa dodatkom silicijuma, tj. nije primećeno stvaranje $\text{Me}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$ čvrstog rastvora ni pri malim udelima silicijuma [53,57,65,110,114]. Sa druge strane, pojedine grupe istraživača navode formiranje čvrstog rastvora pri dodatku silicijuma u MeN ili $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{N}$ nitride [79,84,85,115].

T. Schmitt i dr. [79] pripremali su Cr-Si-N prevlake primenom tehnike katodnog luka sa temperaturom nanošenja oko 300 °C i ustanovili da se $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$ čvrsti rastvor stvara za udele silicijuma ispod oko 2 at.%. Oni takođe tvrde da se njihove nanokompozitne prevlake sastoje iz $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$ kristala koji su okruženi SiN_x osnovom. Slično su I.W. Park i dr. [85], koji su pripremali Ti-Al-Si-N prevlake primenom tehnike katodnog luka na temperaturi od 300 °C, utvrdili da se dodatkom do 6 at.% silicijuma u TiAlN stvara $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Si}_y\text{N}$ čvrsti rastvor. Daljim dodatkom silicijuma dolazi do izdvajanja Si_3N_4 faze, pri čemu se udeo silicijuma u čvrstom rastvoru smanjuje i formira se nc- $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Si}_y\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$ kompozit.

Stvaranje čvrstog rastvora može da se javi kao posledica neodgovarajućih uslova nanošenja, zbog nedostatka azota, ili kao posledica jonskog mešanja. X.Liu i dr. [116] sproveli su *ab initio* studiju strukture Ti-Si-N prevlaka i pokazali da Si ne gradi intersticijski čvrsti rastvor u TiN rešetci, ali da ako nedostaju pojedini atomi Ti ili N, Si može da okupira prazna mesta i formira supstitucijski čvrsti rastvor. Kao što je već bilo reči, odgovarajuća difuzivnost koja obezbeđuje razdvajanje faza u Me-Si-N sistemu postiže se pri temperaturi od oko 550 °C [99–101]. C.S. Sandu i dr. [115] pripremali su Zr-Si-N prevlake na različitim temperaturama nanošenja i uočili da se rastvorljivost silicijuma u ZrN rešetci smanjuje, a pokrivenost kristala povećava sa porastom temperature. N. Jiang i dr. [84] pripremali su Ti-Al-Si-N prevlake postupkom magnetronskog raspršivanja, bez zagrevanja podloge i sa temperaturom podloge od 500 °C. Formiranje faza poput $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$ i $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Si}_y\text{N}$ izraženo je u većoj meri za prevlake pripremane bez dodatnog zagrevanja, dok je za zagrevane uzorke u većoj meri izraženo formiranje odvojenih TiN, AlN i SiN_x faza. Potpuno odvajanje faza može se postići naknadnim zagrevanjem [43].

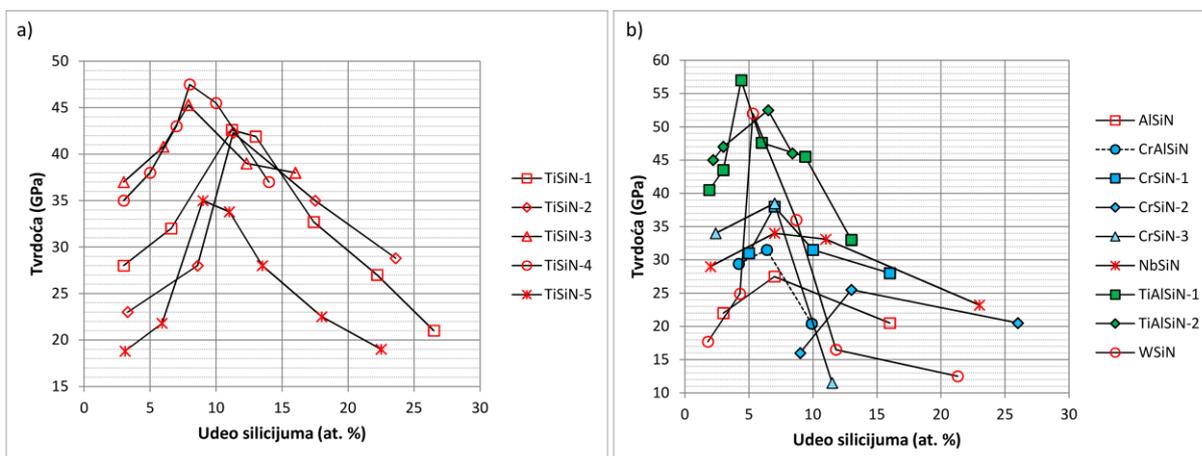
2.2.3 Osobine nanokompozitnih prevlaka

Osobine nanokompozitnih prevlaka zavise od većeg broja faktora kao što su hemijski i fazni sastav, granične površine između faza, veličina i oblik kristalnih zrna, tekstura i drugi. Ovde će se dati samo kratak osvrt na ulogu nanokompozitne strukture na osobine prevlaka.

Kada je reč o tribološkim prevlakama, iako su značajne različite osobine, poput mehaničkih, oksidacione postojanosti, termičke stabilnosti, niskog koeficijenta trenja, najveći broj istraživanja posvećen je postizanju visoke tvrdoće. Mikrostruktura nanokompozitnih Me-Si-N prevlaka u velikoj

meri zavisi od udela silicijuma, o čemu je bilo više reči u prethodnom poglavlju. Shodno tome i osobine Me-Si-N prevlaka zavise od udela ovog elementa.

Na slici 8 prikazana je promena tvrdoće pojedinih Ti-Si-N i drugih Me-Si-N, tj. Me₁-Me₂-Si-N prevlaka sa udelom silicijuma. Najveće tvrdoća postiže se pri optimalnom udelu silicijuma, koji se kreće u granicama od 5 do 12 at.% [13,14,69,76,78,82,85,109–113,117]. Za ove vrednosti udela silicijuma stvaraju se kristali veličine od oko 4 - 15 nm, koji su potpuno okruženi Si₃N₄ ili SiN_x fazom. Pri sadržaju silicijuma manjem od optimalnog formiraju se krupniji kristali, koji nisu potpuno okruženi Si₃N₄ ili SiN_x fazom pa se dobijaju manje vrednosti tvrdoće. Ukoliko je udeo silicijuma veći od optimalnog dolazi do omekšavanja zbog povećanog udela Si₃N₄, tj. SiN_x faze.



Slika 8. Zavisnost tvrdoće od udela silicijuma: a) TiSiN prevlaka i b) MeSiN prevlaka. Rezultati su preuzeti iz sledećih referenci: TiSiN-1 [109], TiSiN-2 [110], TiSiN-3 [111], TiSiN-4 [112], TiSiN-5 [113], AlSiN [76], CrAlSiN [82], CrSiN-1 [78], CrSiN-2 [14], CrSiN-3 [13], NbSiN [69], TiAlSiN-1 [85], TiAlSiN-2 [117], WSiN [112].

Nekoliko godina posle predstavljanja koncepta za izradu supertvrdih nanokompozitnih prevlaka [44], S. Vepřek i dr. [112,118] pokazali su da se najveća tvrdoća Ti-Si-N prevlaka postiže kada su TiN kristali veličine od 3 - 4 nm prekriveni monoslojem Si₃N₄ faze. Slično su P. Karvankova et al. [119] zaključili da se najveća tvrdoća Ti-B-N prevlaka postiže kada su TiN kristali prekriveni monoslojem BN faze.

Ova eksperimentalna zapažanja nedavno su potkrepljena teoretskim proračunima. Hao i dr. [120] sprovedli su *ab initio* DFT studiju većeg broja TiN-Si₃N₄ struktura koje su se sastojale od TiN slojeva debljine nekoliko nanometara i Si₃N₄ slojeva različite debljine. Najveća čvrstoća otkrivena je za TiN/Si₃N₄/TiN konfiguraciju koja sadrži monosloj α - ili β - Si₃N₄, pri čemu je ta čvrstoća znatno veća od čvrstoće samog Si₃N₄. U sličnim *ab initio* DFT studijama, S. Vepřek i dr. [121] i R.F. Zhang i dr. [122] pokazali su da je čvrstoća TiN/SiN_x granične površine, sa monoslojem SiN_x, veća 4 do 10 puta od čvrstoće samog Si₃N₄. Ovako ojačane granične površine sprečavaju klizanje granice zrna, što zajedno sa izostankom dislokacione aktivnosti rezultuje visokom tvrdoćom Ti-Si-N prevlaka. Postoji veći broj mogućih faktora koji dovode do smanjenja tvrdoće za veće debljine SiN_x faze [102,123,124], a jedan od njih je destabilizacija SiN_x monosloja [124]. Naime, pseudomorfnost stabilizovani SiN_x monosloj je termodinamički nestabilan, pa pri većim debljinama dolazi do njegove destabilizacije.

Postoji bitna razlika između nanokompozitnih prevlaka koje nastaju spinodalnim razlaganjem i onih koje nastaju nukleacijom i rastom [102,125]. Na osnovu postojećih eksperimentalnih rezultata smatra se da je stvaranje MeN/SiN_x graničnih površina visoke čvrstoće karakteristično samo za spinodalno razložene sisteme. Shodno tome, najveća tvrdoća nanokompozitnih prevlaka nastalih spinodalnim razlaganjem pripisuje se izostanku dislokacione aktivnosti u kristalima veličine 3 do 4 nm i blokiranju

klizanja granice zrna. Sa druge strane, najveća tvrdoća nanokompozitnih prevlaka koje nastaju nukleacijom i rastom pripisuje se samo smanjenju veličine kristalnih zrna.

Na primer, u slučaju AlN/Si₃N₄ nanokompozitnih prevlaka, koje bi trebalo da nastaju putem nukleacije i rasta [105], zabeležena je najveća tvrdoća do 30 GPa (slika 8b) [75–77]. Međutim, pokazalo se da su ove prevlake prozirne [76,77] i da imaju potencijalnu primenu u optici, gde je 30 GPa više nego dovoljno.

Iako se struktura Cr-Si-N i Cr-Al-Si-N nanokompozitnih prevlaka formira spinodalnim razlaganjem, često se dobijaju male vrednosti tvrdoće (< 35 GPa) ovih prevlaka (slika 8b). Kao moguć razlog izostanka efekta supertvrdoće H.C. Barshilia i dr. [83] navode ograničeno spinodalno razlaganje usled otežanog izdvajanja Si₃N₄ faze u Cr-Si-N i Cr-Al-Si-N sistemima.

Velika zainteresovanost za razvoj nanokompozitnih nc-MeN/Si₃N₄ i nc-MeN/BN prevlaka nije posledica samo visoke tvrdoće ovih prevlaka, već i njihove visoke termičke stabilnosti i oksidacione postojanosti koje predstavljaju važne osobine sa stanovišta tribološke primene.

Nanokompozitne Ti-Si-N prevlake zadržavaju visok nivo tvrdoće do 1100 °C [126], Ti-Al-Si-N do 1200 °C [43], Ti-B-N do 1000 °C [127], Cr-Si-N do 900 °C [79,128], Cr-Al-B-N do 800 °C [91], a W-Si-N do 900 °C [71]. Visoka termička stabilnost ovih prevlaka zasniva na izostanku reakcije na graničnoj površini MeN ili Me₁Me₂N faze sa jedne strane i Si₃N₄, tj. BN faze sa druge strane, odnosno na činjenici da se faze nastale tokom spinodalnog razlaganja, međusobno ne mešaju [126].

Na primer, u Cr-N prevlakama već negde na temperaturama od oko 500 do 600 °C dolazi do transformacije iz pov-c-k-CrN faze u g-s-h-Cr₂N fazu [37][35]. U nanokompozitnim CrN/Si₃N₄ prevlakama, Si₃N₄ faza otežava oslobađanje azota iz CrN kristala [79,81,128], pa se prelaz iz pov-c-k-CrN u g-s-h-Cr₂N javlja tek na temperaturi od 900 °C. Pri zagrevanju Ti-Al-N prevlaka iznad 800 °C dolazi do transformacije iz kubne Ti_{1-x}Al_xN faze u kubne TiN i AlN, a daljim porastom temperature na 900 °C kubni AlN prelazi u heksagonalni AlN [5,31]. Sa druge strane, u Ti-Al-Si-N nanokompozitnim prevlakama Si₃N₄ faza sprečava izdvajanje kubne AlN faze iz Ti_{1-x}Al_xN nanokristala, tako da su ove prevlake termički stabilne do 1200 °C [43].

Visoka oksidaciona postojanost nanokompozitnih prevlaka pripisuje se između ostalog povećanju dužine granice zrna, tj. povećanju difuzione putanje što za posledicu ima otežano kretanje azota van prevlake i kiseonika u prevlaku [82,83,129]. Takođe, značajnim se smatra stvaranje oksida SiO₂ koji, jednom kada nastane, otežava difuziju kiseonika u prevlaku [81,83,129,130]. Sličnu ulogu vrše Al₂O₃ i Cr₂O₃ oksidi u nanokompozitnim prevlakama koje sadrže aluminijum i hrom. Kada se radi o Me-Si-N i Me₁-Me₂-Si-N sistemima oksidacija se javlja uglavnom na temperaturama od oko 700 °C na više. Tako se na primer značajnija oksidacija Ti-Si-N prevlaka javlja iznad 850 °C [131], za Cr-Si-N prevlake zabeležena je otpornost čak do 1000 °C [128], Cr-Al-Si-N koje su proizveli H.C. Barshilia i dr. [83] oksidaciono su postojane do 900 °C, pojava oksida pri zagrevanju Ti-Al-Si-N nanokompozitnih prevlaka uočena je pri temperaturi od 800 °C, značajniju oksidaciju Cr-Al-B-N prevlake M. Nose i dr. [91] otkrili su za temperaturu od 900 °C.

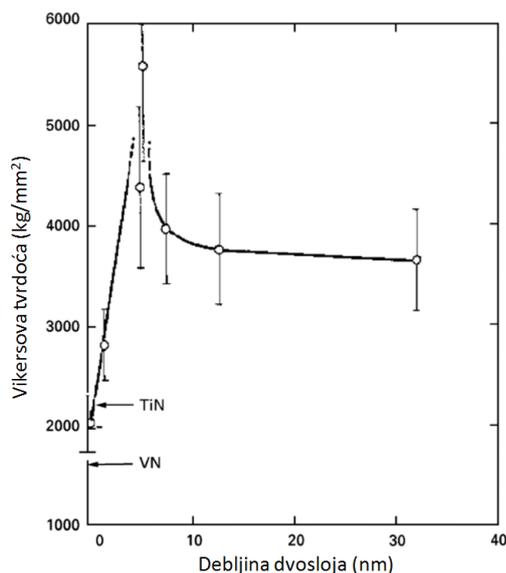
2.3 Nanoslojne prevlake

2.3.1 Osnove

Nanoslojne prevlake sastavljene su od većeg broja naizmenično nanešenih slojeva najčešće dva različita materijala, debljine od nekoliko do nekoliko desetina nanometara. Dok se u slučaju klasičnih višeslojnih prevlaka, čije su debljine pojedinih slojeva reda veličine više od 100 nm, osobine poput tvrdoće i modula elastičnosti mogu odrediti pravilom smeše, isto ne važi u slučaju nanoslojnih prevlaka, čije osobine u velikoj mjeri zavise od broja i osobina graničnih površina.

Nanoslojna arhitektura zanimljiva je jer omogućava dobijanje prevlaka čije se osobine potpuno razlikuju od osobina materijala sastavnih slojeva. Nanoslojnim dizajnom moguće je postići veću tvrdoću, otpornost na lom, veću oksidacionu postojanost i termičku stabilnost u poređenju sa sastavnim materijalima. Na primer, kada se CrN i AlN slojevi tvrdoće od 26.7 GPa, tj. 16.2 GPa naizmenično nanose tako da debljina dvosloja iznosi 3.8 nm, formira se nanoslojna prevlaka tvrdoće od 40 GPa [132]. Nadalje, dok oksidacija TiN i CrN jednoslojnih prevlaka započinje već na 550 °C, tj. 600 °C, kada se ova dva materijala nanose naizmenično sa debljinom slojeva od nekoliko nanometara, dobija se prevlaka koja oksidiše na temperaturama većim od 750 °C [7].

Veliku prekretnicu u razvoju nanoslojnih supertvrđih, triboloških prevlaka napravili su U. Helmersson i dr. [8] koji su sredinom 80-tih godina prošlog veka proizveli monokristalne TiN/VN nanoslojne prevlake tvrdoće oko 55 GPa, što je značajno više u poređenju sa jednoslojnim TiN (≈ 22 GPa) i VN (≈ 16 GPa). Prevlake su nanosili na monokristalne MgO (100) podloge tehnikom magnetronskog raspršivanja, sa temperaturom nanošenja od 750 °C. Pokazali su da tvrdoća zavisi od debljine dvosloja i da se najveća vrednost dobija za veličine dvosloja oko 5 nm (slika 9).



Slika 9. Tvrdoća nanoslojnih monokristalnih TiN/VN prevlaka u funkciji debljine dvosloja. Debljine individualnih TiN i VN slojeva su iste za svaku debljinu dvosloja, tj. $t_{\text{TiN}}/t_{\text{VN}} = 1$ [8].

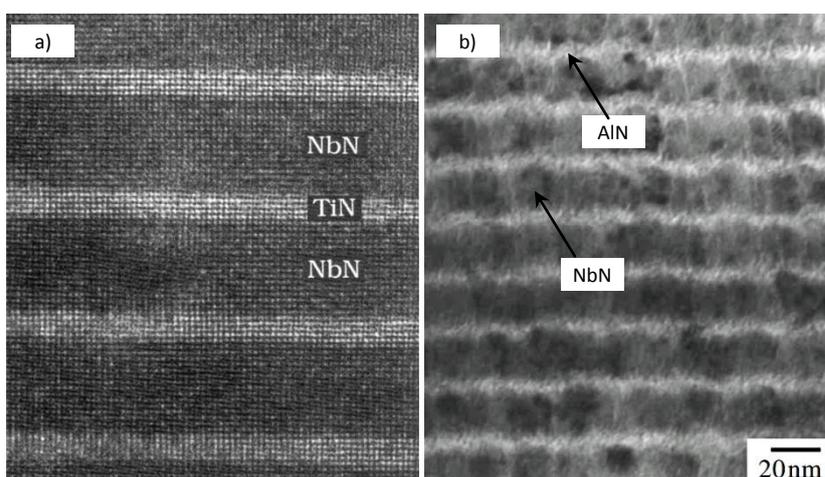
Nekoliko godina posle P.B. Mirakami i dr. [133] pronalaze efekat supertvrdoće u monokristalnim TiN/VNbN nanoslojnim prevlakama. Oni su izmerili najveće vrednosti tvrdoće od oko 40 GPa za debljinu dvosloja od oko 8 nm. Nedugo potom M. Shinn i dr. [134] otkrivaju da se supertvrdoća može postići i u kod monokristalnih TiN/NbN nanoslojnih prevlaka. Najveća vrednost tvrdoće od oko 48.5 GPa dobijena je za debljinu dvosloja 4.6 nm. Paralelno su X. Chu i dr. [135] po prvi put pokazali da se supertvrdoća može postići i kod polikristalnih TiN/NbN prevlaka. Oni su TiN/NbN prevlake

nanosili na čelične podloge i dobili najveću tvrdoću od oko 52 GPa. Ubrzo su L.A. Donohue i dr. [136] pokazali da se supertvrde nanoslojne prevlake mogu proizvesti i na industrijskom nivou. Rezultati navedenih istraživanja izazvali su veliko interesovanje naučne javnosti i doveli do ubrzanog razvoja nanoslojnih prevlaka.

2.3.2 Klasifikacija nanoslojnih prevlaka

Prema kristalnoj strukturi kombinovanih materijala nanoslojne prevlake se mogu podeliti na izostrukturane i ne-izostrukturane. Izostrukturane prevlake sastoje se od slojeva materijala koje odlikuje ista struktura. Najčešće se naizmenično nanose nitridi sa površinski centriranom kubnom rešetkom tipa NaCl. Takve su na primer TiN/VN [8], TiN/NbN [134,135,137–142], TiN/ZrN [143,144], TiN/CrN [7,145] CrN/NbN [146–149], CrN/ZrN [150–152] i druge kombinacije. Neizostrukturane prevlake sastoje se od slojeva sa različitim strukturama čiji se sistemi klizanja dislokacija razlikuju. Dosta su proučavane kombinacije heksagonalnog AlN i kubnih nitrida poput TiN/AlN [6,153,154] CrN/AlN [9,10,132,155] i ZrN/AlN [6]. U ovim sistemima često je primetan efekat stabilizacije kubne AlN strukture, o čemu će više biti reči u nastavku.

Nanoslojne prevlake se takođe mogu podeliti na monokristalne i polikristalne. Monokristalne nanoslojne prevlake sastoje se od monokristalnih individualnih slojeva. Pri tome, kristalna struktura posebnih slojeva ne mora biti ista. U polikristalnim nanoslojnim prevlakama stvara se veći broj kristala koji mogu biti ograničeni na pojedine slojeve, ili da se prostiru preko većeg broja slojeva. Dok kod monokristalnih prevlaka ključnu ulogu igraju faktori poput osobina graničnih površina i debljine pojedinih slojeva, kod polikristalnih prevlaka, pored navedenih faktora, kao značajni javljaju se krupnoća i granica kristalnih zrna. Monokristalne prevlake nanose se na monokristalne podloge (npr. MgO (100) [8,133]) i pri visokim temperaturama nanošenja (> 700 °C) pa je u slučaju ovih prevlaka moguće postići veliku oštrinu graničnih površina (slika 10a). Sa druge strane, polikristalne prevlake, koje se nanose na industrijski relevantne podloge poput čelika i tvrdog metala, uglavnom se odlikuju hrapavim graničnim površinama (slika 10b).



Slika 10. TEM snimci nanoslojnih prevlaka: a) monokristalna TiN/NbN [156], b) polikristalna AlN/NbN [157].

Kako se za pripremu monokristalnih prevlaka zahtevaju monokristalne podloge i visoke temperature nanošenja, sa stanovišta praktične primene na alatima i mašinskim elementima zanimljivije su polikristalne prevlake. Međutim, sa stanovišta utvrđivanja fundamentalnih osobina nanoslojnog dizajna, proučavanje monokristalnih prevlaka je od izuzetnog značaja. Između ostalog, ispitivanja monokristalnih prevlaka poslužila su za otkrivanje mehanizama ojačavanja nanoslojnih prevlaka, mogućnosti stabilizacije epitaksijalnim rastom termodinamički nestabilnih faza i drugih fenomena.

U nešto novijem preglednom članku M. Stueber i dr. [158], pored navedene klasifikacije, grupišu nanoslojne prevlake na one kod kojih se javlja i kod kojih se ne javlja efekat stabilizacije termodinamički nestabilnih faza.

Nadalje se klasifikacija vrši na osnovu materijala koji grade nanoslojnu strukturu. Proučavan je veliki broj kombinacija dvokomponentnih, trokomponentnih i višekomponentnih materijala, a neke od njih su: nitrid/nitrid, karbid/nitrid, karbonitrid/nitrid, karbonitrid/karbonitrid, nitrid/metal, metal/metal i druge. Kada je reč o tribološkim prevlakama, u najvećoj meri se nanoslojne prevlake grade naizmeničnim slaganjem nitrida. Između ostalog, proučavane su sledeće nitrid/nitrid kombinacije:

- **TiN/MeN**: TiN/AlN [6,153,154], TiN/CrN [7,145], TiN/NbN [134,135,137–142], TiN/VN [8], TiN/ZrN [143,144];
- **TiN/Me₁Me₂N**: TiN/VNbN [133,156], TiN/TiAlN [159];
- **CrN/MeN**: CrN/AlN [9,10,132,155], CrN/NbN [146–149], CrN/ZrN [150–152];
- **CrN/Me₁Me₂N**: CrN/AlTiN [160–162], CrN/CrAlN [163], CrN/TiHfN [164,165], CrN/TiSiN [166];
- **SiN_x/MeN i SiN_x/Me₁Me₂N**: SiN_x/TiN [17,167–173], SiN_x/CrN [50,174], SiN_x/CrAlN [175,176], SiN_x/TiAlN [177–179];
- **CN_x/MeN**: CN_x/TiN [180], CN_x/CrN [181,182], CN_x/ZrN [183,184];
- **VN/Me₁Me₂N**: VN/TiAlN [185,186], VN/CrAlN [187];
- **ZrN/MeN i ZrN/Me₁Me₂N**: ZrN/AlN [6], ZrN/WN [188], ZrN/TiAlN [189].

Nanoslojne prevlake koje se sastoje iz dva trokomponentna nitrida ili koje sadrže četvorokomponentne nitride su manje izučavane, ali se broj istraživanja ovakvih sistema brzo povećava. Primeri takvih prevlaka su: TiAlN/CrAlN [190,191], TiAlN/TiAlZrN [192], CrAlYN/CrN [193], TiAlN/CrSiN [194], TiAlSiN/SiN_x [195], TiAlSiN/CrAlN [196], TiCrAlN/AlSiN [197] i druge.

Dodavanje ugljenika i formiranje nanoslojnih prevlaka koje sadrže karbonitride često je motivisano smanjenjem koeficijenta trenja. Tako su P.E. Hovsepian i dr. [198] izmerili niže vrednosti koeficijenta trenja i koeficijenta habanja TiAlCN/VCN prevlake u poređenju sa TiAlN/VN prevlakom bez ugljenika. K. Yamamoto i dr. [199] dobili su znatno manje vrednosti koeficijenta trenja nanoslojnih CrN/BCN prevlaka (≈ 0.2) u poređenju sa CrN prevlakama (≈ 0.6). Takođe, A. Vyas i dr. [180] su merili niske vrednosti koeficijenta trenja TiN/CN_x prevlaka (0.1 - 0.25) i pokazali da koeficijent trenja opada sa povećanjem debljine CN_x slojeva. Primeri pojedinih prevlaka koje sadrže karbide ili karbonitride:

- **karbid/nitrid**: WC/TiN [200], WC/TiAlN [201], SiC/TiN [202,203], SiC/CrAlN [204], BCN/CrN [199];
- **karbonitrid/nitrid i karbonitrid/karbonitrid**: TiCN/ZrCN [205], TiCN/TiNbCN [206], CrCN/CrN [207], CrCN/CrAlYCN [208], VCN/TiAlCN [198].

Razvoj savremenih nanoslojnih prevlaka često je inspirisan prirodnim višeslojnim materijalima kao što su školjke [209,210], kosti [211], zubi [212] i spikule sunđera [213]. Ljuštura školjke se sastoji iz naizmenično složenih mekih organskih slojeva i mineralnih krtih slojeva, što joj obezbeđuje odgovarajuću čvrstoću i žilavost [210,214]. Polazeći od ovakve arhitekture razvijene su keramičko-metalne višeslojne prevlake poput TiN/Ti [19]. U ovakvim prevlakama keramički sloj obezbeđuje tvrdoću, dok metalni sloj koji se plastično deformiše sprečava nagli rast pukotina [19]. Pored TiN/Ti [19,215], razvijene su i sledeće nanoslojne prevlake koje sadrže keramičke i metalne slojeve: TiN/Ag [216], TiN/Cu [216,217], CrN/Ag [218], CrN/Cu [219], CrSiN/Ag [218], ZrN/W [217], TiAlN/Mo [220], TiAlN/TiAl [221], SiC/Al [222] i druge.

Parametri nanošenja i osobine pojedinih nanoslojnih prevlaka prikazani su u tabeli 2.

Tabela 2. Parametri nanošenja i osobine pojedinih nanoslojnih prevlaka.

Prevlaka	Parametri nanošenja						Osobine								Ref.
	Postupak	Temp. (°C)	Pritisak (Pa)	Prednapon (V)	Brzina nanošenja (nm/s)	Debljina (μm)	Tvrdoća (GPa)	Modul elastičnosti (GPa)	Debljina dvosloja (nm)	Debljine - odnosi debljine slojeva	Uslov za najveću tvrdoću	Oksidaciona postojanost (°C)	Termička stabilnost (°C)	Zaostali napon (GPa)	
CrAlN/SiN	MS	300	0.2		CrAlN: 0.5	2	28 - 37	379 - 438		l_{CrAlN} : 5 nm; l_{SiN} : 0.4 - 1.2 nm	$l_{SiN} = 0.6$ nm				[175]
CrN/AlN	PDC MS		0.27	-50		2 - 2.5	31 - 42	330 - 390	3 - 12.4	l_{AlN} : 2.5 nm; l_{CrN} : 0.5 - 9.9 nm	$\lambda = 4$ nm			2.1 - 5.5	[10]
CrN/AlSiN	AIP	300		-100			29 - 42	475 - 570	10 - 14						[223]
CrN/NbN	MS	450	0.3 - 0.35	-75		3 - 5	35		3.8					-1.5	[224]
CrN/SiN	RF MS	< 50	0.21			0.3	21.5 - 24.5	240 - 290	2.1 - 40.5	za $\lambda = 5$ nm; $l_{CrN}/l_{SiN} = 1 - 30$	$\lambda = 5$ nm; $l_{CrN}/l_{SiN} = 1$				[50]
CrN/ZrN	AIP	150	0.86	-100		0.5	22 - 25	238 - 280	5 - 30	$l_{CrN}/l_{ZrN} = 1$					[151]
TiAlN/CrAlN	DC MS	300	0.4	-200		1	28 - 39		6.8 - 30		900				[190]
TiAlN/CrN	MS	450	0.3 - 0.35	-75		3 - 5	22 - 34		0 - 5		$\lambda = 3.9$ nm			-6.1	[224]
TiAlN/CrSiN	DC MS	250	0.4	-100		1	32.2 - 35	330 - 347	6 - 40	$l_{TiAlN}/l_{CrSiN} \approx 3$	$\lambda = 12$ nm				[194]
TiAlN/Mo	MS	250		0 do - 100			23 - 60		1.6 - 20	$l_{Mo}/\lambda = 0.56$	$\lambda = 4.8$ nm			-0.4 do -3.7	[220]
TiAlN/SiN	MS	300	0.2			1	26 - 42			l_{TiAlN} : 4 nm; l_{SiN} : 0.4 i 1 nm	$l_{SiN} = 0.4$ nm				[177]
TiAlN/TiAlZrN	AIP			-100		4.8	30.2 - 49.2		6.7 - 600	$l_{TiAlZrN}/l_{TiAlN} = 2.4$	$\lambda = 13.3$ nm				[192]
TiAlN/VN	MS	450	0.3 - 0.35	-75		3 - 5	35		3					-4	[224]
TiAlSiN/Si ₃ N ₄	MS	300	0.6				17.2 - 36.3		5.9 - 7	$l_{SiN} = 0.1 - 1.2$ nm; $l_{TiAlSiN} = 3.5 - 9.3$ nm	$\lambda = 6.1$ nm; $l_{SiN} = 0.3$ nm	800			[195]
TiB ₂ /VC	RF MS		1.2	Bez	TiB ₂ : 0.25; VC: 0.28	2	31.5 - 44	283 - 357		$l_{TiB_2} = 3.1$ nm; $l_{VC} = 0.5 - 3.2$ nm					[225]
TiCrAlN/AlSiN	AIP	550		100		2	25 - 28		5 - 60		$\lambda = 7$ nm		1000		[197]
TiCrN/AlSiN	AIP	300		0 do - 200			26 - 42								[226]
TiN/AlN	AIP		3.9	-200	0.42	1.3	27 - 39		2.5 - 35						[153]
TiN/AlN	MS	200	1	Pliv. do -150		1 - 2	10 - 33		1 - 160		$\lambda = 3$ nm				[6]
TiN/CrN	DC MS		0.5	-50 do -250	Ti: 0.2; Cr: 0.6	2	18 - 38		4 - 13		$\lambda = 8$ nm				[7]
TiN/NbN	DC MS		1.1	-50 do -200		6	33 - 52		2.5 - 150	$l_{NbN} = 1.5 \times l_{TiN}$	$\lambda = 5.8$ nm				[139]
TiN/SiN _x	DC MS	300 - 700		-17 do -60	TiN: 0.15; SiN: 0.05		27 - 40			$l_{SiN} = 0.15 - 2.5$ nm; $l_{TiN} = 0.5 - 4$ nm	$\lambda = 2.5$ nm; $l_{SiN} = 0.5$ nm				[169]
TiN/SiN _x	MS	200	0.8	-80			30.7 - 38.3	337 - 400	2.5 - 36.8	$l_{SiN}/l_{TiN} = 1/5$	$\lambda = 5$ nm		900	3.5 - 6.8	[167]
TiN/TiAlN	AIP		0.04	-100		0.8	20.7 - 28.2	218 - 275	6 - 30	$l_{TiN}/l_{TiAlN} = 1$					[159]
TiN/VN	DC MS	750	0.5		0.28	2.5	27.5 - 54.5		0.75 - 16	$l_{TiN}/\lambda = 0 - 1$; $l_{VN}/\lambda = 1 - 0$	$\lambda = 5.2$ nm; $l_{TiN}/\lambda = 0.5$				[8]
TiN/VNbN	MS	700	2.7			2.5	31 - 41			$l_{TiN}/\lambda = 0.3$	$\lambda = 8.2$ nm				[133]
WC/TiN	AIP			-200	1.1	3	26 - 42.5	550	5 - 13		$\lambda = 7$ nm				[200]
ZrN/AlN	MS	200	1	Pliv. do -150		1 - 2	13 - 23.5		1 - 160		$\lambda \approx 8$ nm				[6]

Napomena: DC MS - magnetronsko raspršivanje sa jednosmernom strujom, PDC MS - pulsno magnetronsko raspršivanje sa jednosmernom strujom, MS - magnetronsko raspršivanje, RF MS - radio frekventno magnetronsko raspršivanje, AIP - nanošenje prevlaka primenom katodnog luka.

2.3.3 Kontrola osobina kroz nanoslojni dizajn

Nakon otkrivanja efekta supertvrdoće u TiN/VN sistemu [8], istraživanja koja su usledela ukazala su kroz samo nekoliko godina na velike mogućnosti kontrole osobina materijala putem nanoslojnog dizajna. Osobine nanoslojnih prevlaka mogu se kontrolisati putem:

- naizmeničnog nanošenja materijala različitog sastava i/ili kristalne strukture,
- kontrole broja i osobina graničnih površina,
- kontrole debljine individualnih slojeva,
- kontrole naprezanja na graničnim površinama,
- stabilizacije termodinamički nestabilnih faza.

Ovde nisu zasebno navedeni parametri nanošenja prevlaka, jer iako uticajni, nisu posledica nanoslojnog dizajna. Međutim, ukoliko se za nanošenje ne izabere odgovarajuća kombinacija parametara nanoslojni dizajn sam po sebi gubi smisao jer se ne mogu u potpunosti ispoljiti njegovi efekti. Tako na primer protok azota ima veliki uticaj na stehiometriju materijala, najveća tvrdoća se beleži upravo za stehiometrične prevlake, a mala promena u protoku azota može dovesti do gubika efekta supertvrdoće [135,139]. T. An i dr. [227] pokazali su da se povećanjem odnosa N_2/Ar menja orijentacija kristala TiN/SiN_x prevlaka iz 200 u 111 i da su tvrde prevlake sa 111 orijentacijom. A. Vyas i dr. [180] zabeležili su značajan uticaj protoka azota na tvrdoću TiN/CN_x prevlaka, ali nisu dali obrazloženje. Napon na podlozi (prednapon) tokom nanošenja takođe značajno utiče na osobine prevlaka. Odgovarajući prednapon tokom nanošenja je od velikog značaja pre svega kada se nanošenje radi na niskim temperaturama. Povećanjem prednapona raste tvrdoća jer se snažnim jonskim bombardovanjem smanjuju gustina defekata i poroznost [7,135,137,139,228]. Jonskim bombardovanjem se takođe može ograničiti rast kristala kao posledica renukleacije [7]. Međutim, prevelike vrednosti prednapona mogu dovesti do međusobnog mešanja individualnih slojeva i pada mehaničkih osobina, o čemu će više biti reči u nastavku.

Kontrola naprezanja na graničnim površinama

Ukoliko se naizmenično nanose dva materijala iste kristalne strukture, sa bliskim parametrom rešetke, nanoslojne prevlake rastu epitaksijalno. Kao rezultat epitaksijalnog rasta menja se međuravansko rastojanje originalnih materijala što dovodi do pojave koherentnih naprezanja na graničnim površinama [134,156]. Stvara se naponsko-deformaciono polje koje otežava kretanje dislokacija preko graničnih površina, što je jedan od mehanizama ojačavanja nanoslojnih prevlaka.

Kada se kombinuju dvokomponentni materijali tipa Me₁N/Me₂N, gde su Me₁ i Me₂ metali koji grade nitrde, promena međuravanskog rastojanja i veličina naprezanja zavise od izabrane kombinacije (parametra rešetke) i debljine slojeva pojedinih materijala. Veća razlika parametra rešetke dva materijala rezultuje većom promenom međuravanskog rastojanja kada ti materijali epitaksijalno rastu. U slojevima veće debljine moguća je relaksacija, pa međuravanska rastojanja više odgovaraju originalnim.

Ukoliko se jedan dvokomponentni materijal zameni trokomponentnim, mogućnosti variranja međuravanskog rastojanja i koherentnosti između slojeva, a time i osobina materijala znatno se povećavaju. Na primer, P.B. Mirakami i dr. [133,156] pripremali su monokristalne nanoslojne TiN/V_{1-x}Nb_xN prevlake. Kako bi menjali razliku parametra rešetke, menjali su sastav V_{1-x}Nb_xN sloja. Razlika u parametru rešetke za $x = 0.4$ iznosi svega oko 0.3% [133], dok je ta razlika 1.7% za $x = 0.7$ [156]. Za dvokomponentne TiN/VN i TiN/NbN razlika iznosi 2.4%, tj. 3.6%. Ovim istraživanjima

pokazano je da povećanje razlike parametra rešetke dovodi do povećanja tvrdoće. Za TiN/V_{0.6}Nb_{0.4}N prevlaku izmerena je najveća tvrdoća od oko 40.5 GPa, dok je u slučaju TiN/V_{0.3}Nb_{0.7}N prevlake ta vrednost iznosila oko 46.5 GPa. J.S. Yoon i dr. [201] pripremali su WC/Ti_{1-x}Al_xN nanoslojne prevlake i pokazali da se između WC i Ti_{1-x}Al_xN slojeva formiraju koherentne granične površine za $0.35 \leq x \leq 0.47$, dok se koherentnost gubi za $x \geq 0.5$.

Stabilizacija epitaksijalnim rastom

Ono što nanoslojni dizajn čini posebno zanimljivim jeste mogućnost stabilizacije epitaksijalnim rastom termodinamički nestabilnih struktura. Naime, kada se naizmenično nanose dva materijala različite kristalne strukture, za veoma tanke slojeve (par nm i manje), moguće je formiranje koherentnih graničnih površina tako što materijal jednog sloja uslovljava materijal drugog sloja da raste sa istom kristalnom strukturom.

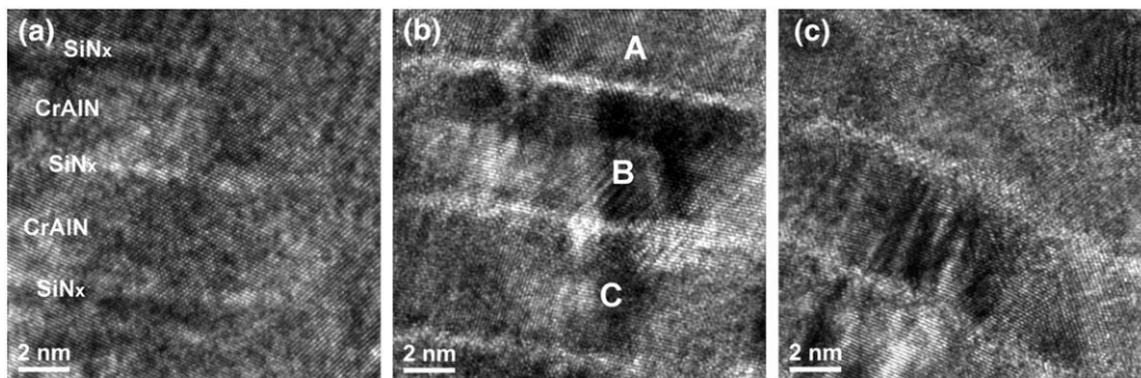
Na primer, u nanoslojnim TiN/AlN prevlakama dolazi do stabilizacije kubne AlN strukture za debljine AlN slojeva oko 2 - 3 nm [6,153,229], dok se za veće debljine formira termodinamički stabilna heksagonalna AlN struktura. Do stabilizacije dolazi kako bi se smanjila energija sistema. Sa jedne strane energija koherentne granične površine je manja od energije nekoherentne granične površine, ali je sa druge strane Gibsova slobodna energija heksagonalnog AlN manja od energije kubnog AlN. Za male debljine AlN sloja prevladava efekat minimalizacije energije na graničnoj površini, dok za veće debljine prevladava Gibsova slobodna energija AlN faze. Kod CrN/AlN prevlaka, kubna faza stabilna je za debljine AlN sloja između 2.5 nm i 3.8 nm [9,10,132].

Najveća tvrdoća ovih prevlaka dobija se upravo kada je stabilizovan kubni AlN. M. Setoyama i dr. [153] zabeležili su najveću tvrdoću nanoslojnih TiN/AlN prevlaka od oko 39 GPa. J.K. Park i dr. [132] ispitivali su nanoslojne CrN/AlN prevlake i dobili najveću tvrdoću od 45 GPa. Smatra se da su za povećanje tvrdoće zaslužna koherentna naprezanja koja otežavaju kretanje dislokacija preko graničnih površina. U literaturi se takođe navodi da se kubni AlN odlikuje većom tvrdoćom od termodinamički stabilnog heksagonalnog AlN [153].

G. Li i dr. [225] su ispitivali nanoslojne TiB₂/VC prevlake i pokazali da se VC, koji je kubne strukture, može epitaksijalno stabilizovati u heksagonalni, kada je debljina VC slojeva ≤ 0.8 nm. Tvrdoća TiB₂/VC prevlaka dostigla je vrednost od oko 44 GPa, što je znatno više od jednoslojnog TiB₂ (30 - 36 GPa) i jednoslojnog VC (25 - 35 GPa).

Efekat stabilizacije faza primetan je i u nanoslojnim prevlakama tipa MeN/SiN_x, tj. Me₁Me₂N/SiN_x i MeN/SiC. Kada se nanose u standardnim uslovima SiN_x i SiC su amorfni. Međutim, kada se naizmenično nanose sa kristalnim materijalima, SiN_x i SiC rastu epitaksijalno i poseduju kristalnu strukturu ukoliko je njihova debljina ispod određene kritične vrednosti. Kristalan rast SiN_x slojeva u TiN/SiN_x prevlakama javlja se kada je njihova debljina ispod 0.3 - 0.7 nm [167,169,170]. Slični rezultati dobijeni su kod TiAlN/SiN_x i CrAlN/SiN_x prevlaka, gde je zabeležen kristalan rast SiN_x slojeva za debljine manje od 0.4 - 0.6 nm [175-177]. W. Li i dr. [204] pokazali su da u okviru CrAlN/SiC prevlaka SiC slojevi poseduju kristalnu strukturu kada je njihova debljina ispod 0.8 nm. Kong i dr. [202] proučavali su TiN/SiC nanoslojne prevlake i utvrdili da SiC slojevi poseduju kristalnu strukturu za debljine manje od 0.6 nm. Izmerili su najveću tvrdoću od oko 60 GPa, što je znatno više od tvrdoće jednoslojnog SiC (30 GPa) i jednoslojnog TiN (22 GPa).

Radi ilustracije efekta stabilizacije, na slici 11 prikazani su HRTEM snimci CrAlN/SiN_x prevlaka koje su pripremali W. Li i dr. [175]. Prikazani su snimci za prevlake sa različitim debljinama SiN_x slojeva. Snimak na slici 11a pokazuje da su SiN_x slojevi debljine 0.6 nm potpuno kristalni i da rastu epitaksijalno na CrAlN slojevima. Pri debljini od 0.8 nm, SiN_x slojevi su i dalje kristalni, ali se gubi epitaksijalni rast između većeg broja slojeva (slika 11b). CrAlN slojevi, obeleženi sa A, B i C na slici 11b, rastu u različitim pravcima. Pri debljinama od 1.2 nm, SiN_x slojevi nalaze se u amorfnom stanju, a epitaksijalni rast je u potpunosti izgubljen (slika 11c). U svakom CrAlN sloju primetan je veći broj različito orijentisanih kristala.

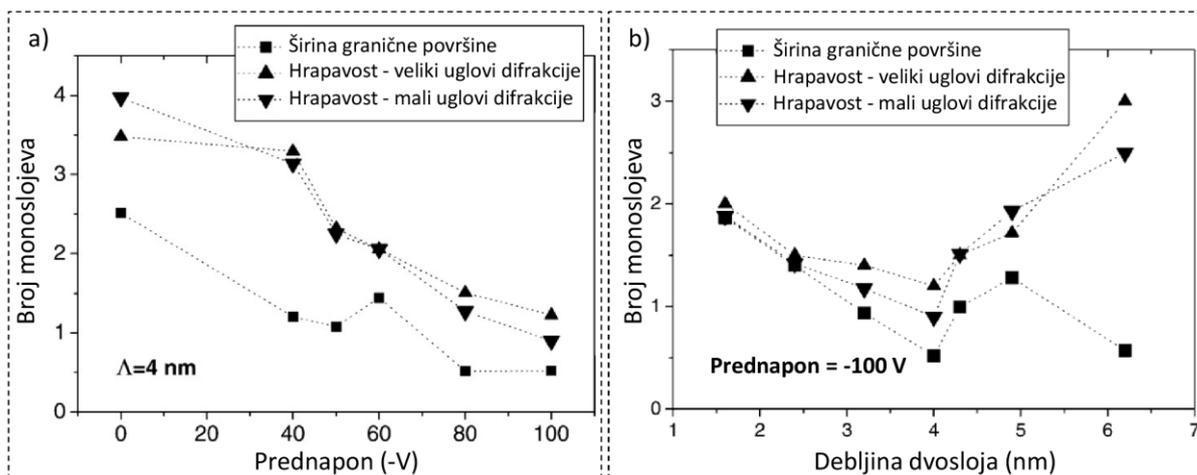


Slika 11. HRTEM snimci CrAlN/SiN_x nanoslojnih prevlaka sa debljinama SiN_x slojeva: a) 0.6 nm, b) 0.8 nm, c) 1.2 nm [175].

Osobine graničnih površina

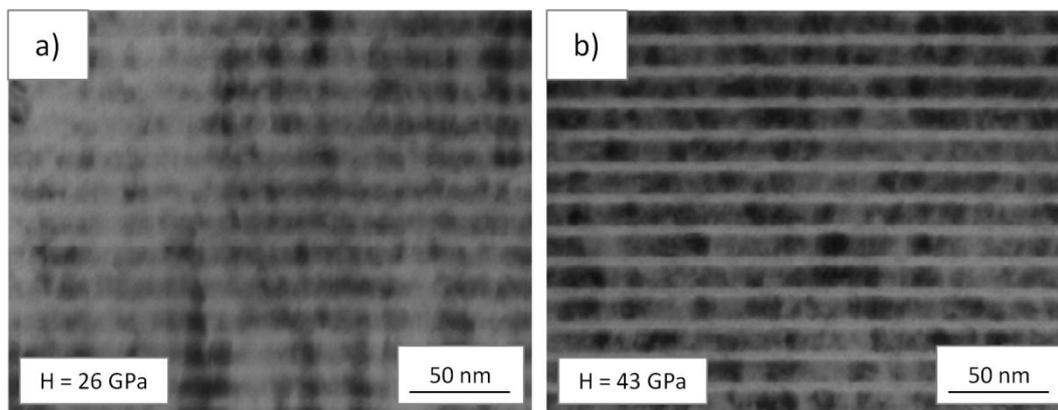
Granične površine igraju značajnu ulogu u nanoslojnim prevlakama. Kretanje dislokacija zaustavlja se na graničnim površinama, što može dovesti do ojačavanja materijala. U nanoslojnim prevlakama takođe je otežan rast pukotina, jer se iste skreću na graničnim površinama i kreću po "cik-cak" putanji. Skretanjem pukotina deformaciona energija se troši u većoj meri, tj. povećava otpornost na lom ovih prevlaka. Više detalja o mehanizmima ojačavanja i načinu loma nanoslojnih prevlaka može se pronaći u poglavljima koja slede.

Stepen ojačavanja zavisi od osobina graničnih površina. Najveće vrednosti tvrdoće beleže se kada su granične površine oštre i glatke (mala hrapavost) [167,168,220,223,226]. Na osobine graničnih površina utiče više faktora poput temperature nanošenja [174,230], prednapona [168,169,220,223,226,230], pritiska [174] i debljine individualnih slojeva [167,220]. Ukoliko se u toku nanošenja koriste niska temperatura i prednapon, u rastuću prevlaku se ne uvodi dovoljno energije neophodne za preraspodelu dolazećih atoma, što za posledicu ima formiranje hrapavih graničnih površina. Sa druge strane, ukoliko su temperatura i prednapon suviše visoki dolazi do mešanja individualnih slojeva čime se povećavaju širina i hrapavost graničnih površina. Optimalne vrednosti temperature i prednapona omogućavaju ravanski (*eng. planar*) rast sloj po sloj i formiranje užih i gladih graničnih površina [168,169,174,220,223,226,230].



Slika 12. Promena širine i hrapavosti graničnih površina TiAlN/Mo nanoslojnih prevlaka sa: a) prednaponom, b) debljinom dvosloja [220].

Primer uticaja prednapona na širinu i hrapavost graničnih površina nanoslojnih TiAlN/Mo prevlaka prikazan je na slici 12a. Vrednosti širine graničnih površina i hrapavosti izražene su u monoslojevima, pri čemu su autori smatrali da jedan monosloj odgovara međuravanskom rastojanju (0.23 nm). Porastom prednapona povećavala se oštrina i smanjivala hrapavost graničnih površina. Na slici 13 prikazani su TEM snimci TiCrN/AlSiN nanoslojnih prevlaka pripremanih bez prednapona i sa prednaponom od -200 V. Znatno oštrije granične površine i veća tvrdoća dobijeni su kada je korišćen prednapon.



Slika 13. TEM slike TiCrN/AlSiN nanoslojnih prevlaka nanešenih: a) bez prednapona, b) sa prednaponom od -200 V [226].

X. Bai i dr. [174] pokazali su da se širina i hrapavost graničnih površina CrN/Si₃N₄ prevlaka povećavaju sa povećanjem radnog pritiska. Oni navode da se povećanjem pritiska povećava broj sudara raspršenih atoma i atoma gasa, čime se smanjuje njihova energija. Stoga se pri većim pritiscima unosi manje energije u rastuću prevlaku, a nedovoljna pokretljivost atoma na površini rezultuje hrapavijim graničnim površinama.

Pored uticaja na mehaničko ponašanje, broj i osobine graničnih površina utiču na termičku stabilnost i oksidacionu postojanost nanoslojnih prevlaka. Pad mehaničkih osobina pojedinih nanoslojnih prevlaka javlja se na sledećim temperaturama: TiN/AlN 1000 °C [154], TiN/CrN 700 °C [7], TiN/NbN 700 °C [142], TiN/SiN_x 1000 °C [173], CrN/CrAlN 600 °C [163], TiAlN/CrN 800 °C [231], TiAlN/Si₃N₄ 800 °C [179], TiCrAlN/AlSiN 1100 °C [197]. Pri zagrevanju na visoke temperature dolazi do difuzije između individualnih slojeva, povećava se širina graničnih površina i dolazi do pada mehančkih osobina.

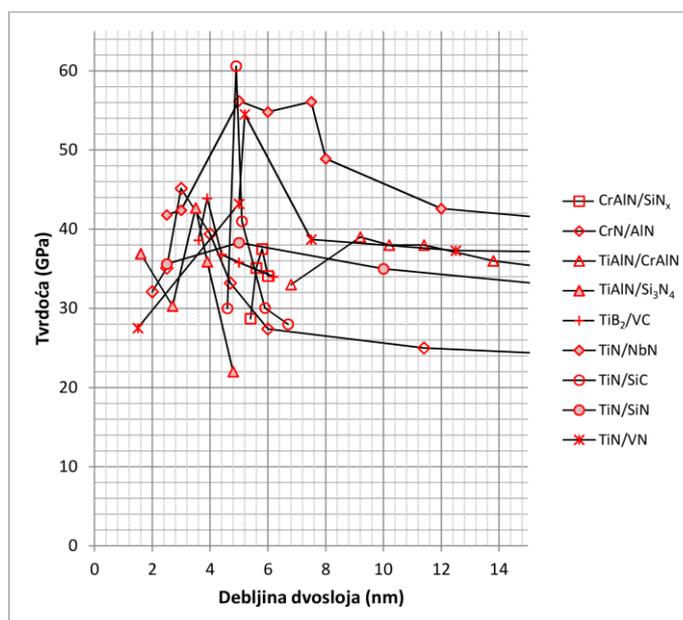
Pored navedenog, mogući razlozi pada tvrdoće su reakcije između slojeva tokom kojih se stvaraju nove faze, kao i fazne transformacije unutar pojedinih slojeva [197].

U literaturi se navodi da je za visoku oksidacionu postojanost nanoslojnih prevlaka zaslužan veliki broj graničnih površina koje otežavaju difuziju kiseonika u prevlaku [146,149,160,196]. Rezultati istraživanja koje su sproveli N. Fukumoto i dr. [196] idu u prilog ovoj tvrdnji. Oni su ispitivali oksidacionu postojanost TiAlSiN/CrAlN nanoslojnih prevlaka i otkrili da su prevlake sa većim brojem graničnih površina otpornije na oksidaciju. Navode da se kretanje kiseonika zaustavlja na defektima ili prazninama koji postoje na graničnim površinama usled razlike u parametru rešetke TiAlSiN i CrAlN slojeva. Sa druge strane, H.C. Barshilia i dr. [142] ispitivali su otpornost na koroziju TiN/NbN nanoslojnih prevlaka i dobili samo manje poboljšanje u odnosu na jednoslojne prevlake. Međutim, nisu dali pojašnjenje izostanka veće razlike. Osim sprečavanja difuzije kiseonika na graničnim površinama, oksidaciona postojanost nanoslojnih prevlaka pripisuje se stvaranju oksida koji prevlaku štite od dalje oksidacije, poput oksida hroma i aluminijuma [160,162,196]. Podaci o temperaturama na kojima dolazi do oksidacije prevlaka teže se nalaze u literaturi, a ovde se navode za nekoliko nanoslojnih prevlaka: CrN/NbN 850 °C [149], AlTiN/CrN 900 °C [162], TiAlN/CrN 900 °C [231], TiAlN/CrAlN 900 °C [190], CrAlYCN/CrCN 900 °C [208].

Debljina slojeva

Zavisnost tvrdoće od debljine dvosloja pojedinih nanoslojnih prevlaka prikazana je na slici 14. Vrednosti debljine dvosloja pri kojima se dobija najveća tvrdoća većeg broja nanoslojnih prevlaka mogu se pronaći u tabeli 2.

Optimalna debljina dvosloja pri kojoj se beleži najveća tvrdoća nanoslojnih prevlaka najčešće se kreće u granicama između 3 i 10 nm. Postoji veći broj teorija koje objašnjavaju zašto dolazi do povećanja tvrdoće [232], o čemu će više biti reči u nastavku. Međutim, uopšteno važi da su za povećanje tvrdoće zaslužni ograničena dislokaciona aktivnost unutar slojeva i otežano kretanje dislokacija preko graničnih površina.



Slika 14. Zavisnost tvrdoće pojedinih nanoslojnih prevlaka od debljine dvosloja. Rezultati su preuzeti iz sledećih referenci: CrAlN/SiN_x [175], CrN/AlN [9], TiAlN/CrAlN [190], TiAlN/Si₃N₄ [233], TiB₂/VC [225], TiN/NbN [139], TiN/SiC [203], TiN/SiN [167], TiN/VN [8].

Manje vrednosti tvrdoće za debljine dvosloja manje od optimalne vrednosti najčešće se pripisuju inter-difuziji, tj. međusobnom mešanju individualnih slojeva [9,10,141,220]. Kao posledica inter-difuzije povećavaju se širina i hrapavost graničnih površina, gubi se hemijska modulacija i dolazi do pada mehaničkih osobina. Primer zavisnosti širine i hrapavosti graničnih površina TiAlN/Mo nanoslojnih prevlaka od debljine dvosloja prikazan je na slici 12b.

U zavisnosti od konkretnog sistema, postoji više mogućih uzroka pada tvrdoće sa porastom debljine dvosloja. Između ostalog, povećanjem debljine slojeva povećavaju se broj i pokretljivost dislokacija unutar slojeva što rezultuje padom tvrdoće [232]. Nadalje, kako raste debljina slojeva, tako raste i fluktuacija njihove debljine, povećava se hrapavost graničnih površina [220] (slika 12b) i smanjuje tvrdoća. U prevlakama u kojima slojevi rastu koherentno, koherentna naprezanja otežavaju kretanje dislokacija. Međutim, za veće debljine slojeva teže se održava koherentan rast, stvaraju se dislokacije usled neusklađenosti parametara rešetki i dolazi do relaksacije koherentnih naprezanja, što dovodi do pada tvrdoće.

U sistemima u kojima dolazi do stabilizacije epitaksijalnim rastom termodinamički nestabilnih faza, efekat stabilizacije se gubi kada debljina sloja koji je stabilizovan pređe određenu kritičnu vrednost, što za posledicu ima pad tvrdoće [132,167,175,202,225]. Naime, gubi se koherentnost, a time i koherentna naprezanja koja otežavaju kretanje dislokacija preko graničnih površina. Pored navedenog, kada je reč o MeN/AlN sistemima, u literaturi se navodi da kubni AlN ima veću tvrdoću od termodinamički stabilnog heksagonalnog AlN [153], pa gubitkom efekta stabilizacije dolazi do pada tvrdoće.

2.3.4 Mehanizmi ojačavanja nanoslojnih prevlaka

Visoka otpornost na plastičnu deformaciju nanoslojnih prevlaka može se pripisati dejstvu većeg broja mehanizama. Pored mehanizama koji su tipični za jednoslojne prevlake, poput rastvarajućeg ojačavanja, ili ojačavanja granicama zrna u polikristalnim prevlakama, u nanoslojnim prevlakama mogu delovati i sledeći mehanizmi: ojačavanje usled razlike u modulu smicanja susednih slojeva (Koehler-ov mehanizam), ojačavanje usled koherentnih naprezanja, ojačavanje usled nagomilavanja dislokacija na graničnoj površini (Hall-Petch-u-slično ojačavanje, *eng. Hall-Petch-like strengthening*), ojačavanje usled otežanog klizanja dislokacija unutar individualnih slojeva (Orowan-u-slično ojačavanje, *eng. Orowan-like strengthening*), ojačavanje dislokacijama prisutnim usled neusklađenosti parametara rešetki (*eng. misfit dislocation*), ojačavanje usled stabilizacije epitaksijalnim rastom, ojačavanje zbog razlike u sistemu klizanja susednih slojeva.

Koji će mehanizam biti aktivan zavisi od osobina materijala susednih slojeva (poput modula elastičnosti), strukture materijala i debljine individualnih slojeva. Mehanizam nagomilavanja dislokacija može se javiti kao preovlađujući za slojeve veće debljine (nekoliko desetina do nekoliko stotina nm), u kojima je aktivan veći broj dislokacija. U nanoslojnim prevlakama, slojevi od nekoliko nm suviše su tanki da bi u njima došlo do stvaranja većeg broja dislokacija, pa preovlađuju mehanizmi koji se zasnivaju na blokiranju kretanja pojedinačnih dislokacija. U nastavku će se dati kratak osvrt na navedena dva režima, režim gde preovlađuje nagomilavanje dislokacija (Hall-Petch ojačavanje) i režim blokiranja kretanja pojedinačnih dislokacija.

Hall-Petch-u-slično ojačavanje

Originalni Hall-Petch model razvijen je za zapreminske polikristalne materijale. U polikristalnim materijalima granice zrna predstavljaju prepreku za kretanje dislokacija. Shodno tome, što su zrna sitnija, tj. što je granica zrna veća to je veća otpornost na plastičnu deformaciju. Prema Hall-Petch modelu tvrdoća H i veličina zrna d nalaze se u sledećoj vezi [234]:

$$\text{Jed. 3} \quad H = H_0 + k \cdot d^{-1/2}$$

gde su H_0 unutrašnja osobina materijala i k konstanta koja je u vezi sa modulom smicanja i kritičnim naponom za kretanje dislokacija u materijalu. Usled nagomilavanja dislokacija, na granici zrna dolazi do koncentracije napona čije dejstvo može aktivirati izvore dislokacija u susednom zrnu, čime se klizanje prenosi iz jednog u susedno zrno.

Hall-Petch model može se primeniti i u višeslojnim sistemima. Ukoliko se kretanje dislokacija sprečava na jednoj graničnoj površini za svaki par slojeva, umesto prečnika zrna, u jednačinu se uvrštava debljina dvosloja Λ i dobija sledeća zavisnost [232]:

$$\text{Jed. 4} \quad H = H_0 + k \cdot \Lambda^{-1/2}$$

gde H_0 predstavlja tvrdoću određenu pravilom smeše.

Umesto debljine dvosloja, u jednačini se može uvrstiti debljina individualnih slojeva h , kada se smatra da se kretanje dislokacija sprečava na svim graničnim površinama, tada se dobija sledeća zavisnost [235]:

$$\text{Jed. 5} \quad H = H_0 + k \cdot h^{-1/2}$$

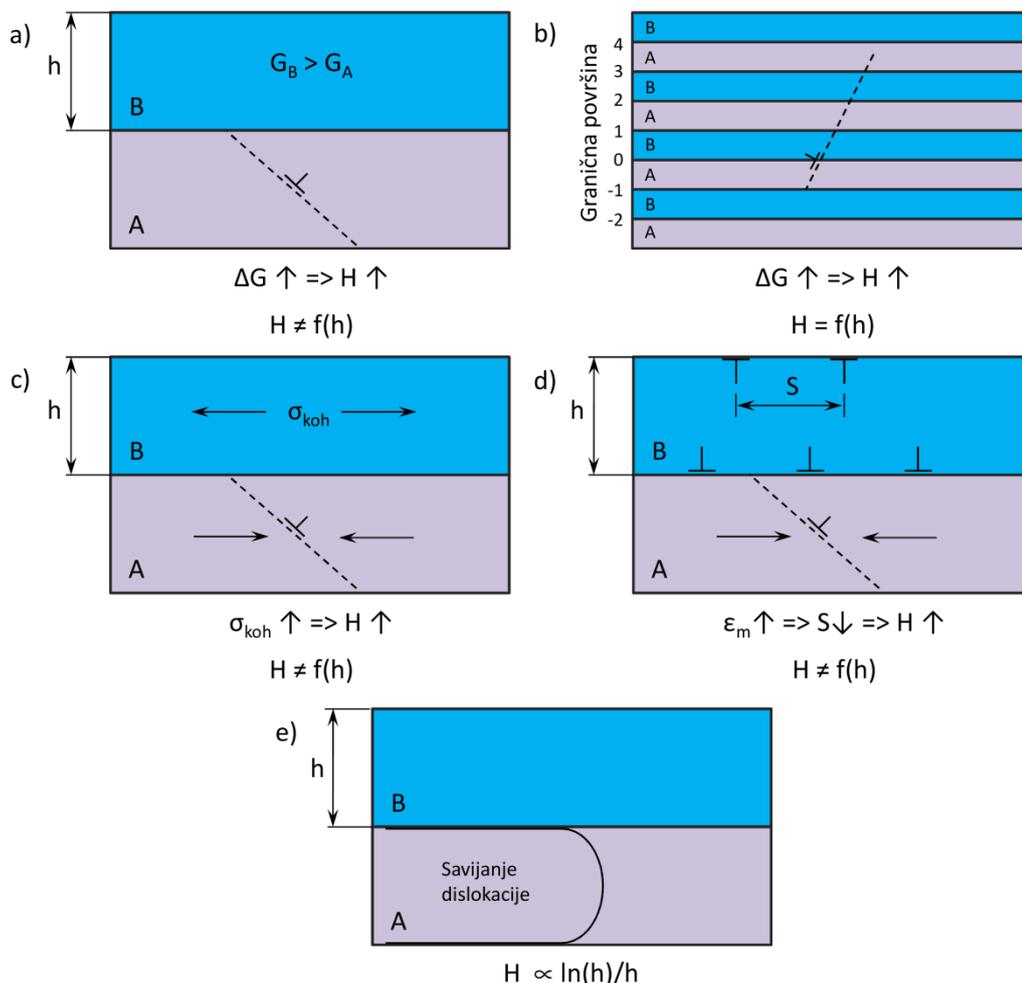
Međutim, jednačine 4 i 5 važeće su samo kada se na graničnim površinama zaustavlja veći broj dislokacija, odnosno samo za slojeve veće debljine ($\Lambda > 100$ nm) [232,235]. U slučaju nanoslojnih prevlaka gde se u slojevima nalazi svega nekoliko dislokacija može se primeniti modifikovana Hall-Petch zavisnost $H = f(h^{-a})$, tj. $H = f(\Lambda^{-a})$, gde je $a \neq 0.5$.

Söderberg i dr. [170] ustanovili su da kod nanoslojnih TiN/SiN_x prevlaka, za $l_{\text{TiN}} > 20$ nm važi zavisnost $H = f(\Lambda^{-0.4})$. Za manje debljine TiN slojeva gubi se ova zavisnost, pri čemu se dobijaju manje vrednosti tvrdoće od onih koje predviđa model. Do odstupanja dolazi zbog povećanja udela amorfne SiN_x faze (debljina SiN_x slojeva bila je fiksna i iznosila 1.7 nm), kao i zbog smanjenja debljine slojeva. C.J. Tavares i dr. [220] ustanovili su da je tvrdoća nanoslojnih TiAlN/Mo prevlaka u funkciji $\Lambda^{-0.65}$ za debljine dvosloja veće od 5 nm. Za manje debljine dvosloja tvrdoća je manja od vrednosti koju predviđa model, što autori pripisuju povećanju širine i hrapavosti graničnih površina. S.A. Barnett i dr. [236] su kod nanoslojnih NbN/Mo prevlaka dobili najbolje podudaranje izmerenih vrednosti tvrdoće sa modelom za $a = 0.38$.

Odstupanje parametra a od vrednosti $-1/2$, koju predviđa originalni Hall-Petch model, ukazuje da u slučaju nanoslojnih prevlaka sa debljinama dvosloja manjim od 100 nm nagomilavanje dislokacija nije preovlađujući mehanizam. Koji će mehanizam preovladavati pri manjim debljinama slojeva zavisi od velikog broja faktora, poput toga da li postoji ili ne postoji razlika u modulu smicanja, da li su granične površine prohodne ili ne za prolaz dislokacija, da li su prisutna koherentna naprezanja ili ne itd.

Mehanizmi ojačavanja zasnovani na ograničavanju kretanja pojedinačnih dislokacija

Šematski prikaz mehanizama ojačavanja koji su karakteristični za slojeve debljine nekoliko nanometara, u kojima nisu aktivni izvori dislokacija, predstavljen je na slici 15.



Slika 15. Šematski prikaz mehanizama ojačavanja koji preovlađuju u slojevima debljine nekoliko nanometara: a) ojačavanje usled razlike u modulu smicanja u slučaju dva sloja (Koehler-ov mehanizam), b) ojačavanje usled razlike u modulu smicanja za višeslojni sistem, c) ojačavanje usled koherentnih naprezanja, d) ojačavanje dislokacijama prisutnim usled neusklađenosti parametara kristalnih rešetki, e) ojačavanje usled ograničenog kretanja unutar slojeva (Orowan-u-slično ojačavanje) [232,237].

Koehler-ov mehanizam ojačavanja - Prema ovom mehanizmu (slika 15a) do ojačavanja dolazi usled razlike u modulu smicanja [238]. Ukoliko se optereti materijal koji se sastoji od slojeva različitog modula smicanja, kretanje dislokacije ka graničnoj površini kroz sloj manjeg modula smicanja dovodi do pojave elastičnih deformacija u sloju većeg modula smicanja. Kao posledica elastičnih deformacija javlja se odbojna sila koja sprečava prelazak dislokacije preko granične površine. Što je veća razlika u modulu smicanja ΔG to je veća vrednost barijere koju je potrebno savladati da bi dislokacija prešla graničnu površinu.

Ukoliko se posmatraju samo dva sloja i ukoliko se modul smicanja ne menja sa debljinom, vrednost barijere ne zavisi od debljine slojeva. Međutim, u višeslojnim sistemima, pored odbojne sile na graničnoj površini kojoj se dislokacija približava, na dislokaciju deluju odbojne i privlačne sile sa svih ostalih graničnih površina (slika 15b) [232]. Na primer, sa granične površine -1 deluje odbojna sila na dislokaciju, a sa granične površine +1 privlačna sila. Dejstvo obe sile olakšava kretanje dislokacije iz sloja sa manjim modulom (A) u sloj sa većim modulom (B). Sa druge strane, sa graničnih površina -2 i

+2 deluju sile koje otežavaju kretanje dislokacije preko A/B granične površine. Iako je dominantno dejstvo sile sa granične površine na kojoj se nalazi dislokacija, usled dejstva drugih graničnih površina barijera se smanjuje u poređenju sa dvoslojnim sistemom. Intenzitet sile sa ostalih graničnih površina povećava se sa smanjenjem rastojanja između dislokacije i posmatrane granične površine. Shodno tome, efekat ojačavanja zavisi od debljine slojeva. Najveće ojačavanje (tvrdoća) postiže se pri optimalnoj debljini slojeva. Kada je debljina manja od optimalne, dolazi do izražaja efekat ostalih graničnih površina i do pada tvrdoće. Ukoliko se između slojeva stvaraju koherentne granične površine, elastične osobine se menjaju sa debljinom, pa je tada barijera takođe zavisna od debljine slojeva [237].

Ojačavanje usled koherentnih naprezanja - Ukoliko se između slojeva sa različitim parametrom rešetke formira koherentna granična površina, dolazi do koherentne deformacije, pri čemu u jednom sloju vladaju zatezni, a u drugom pritisni naponi (slika 15c). Nastala periodična naponsko-deformaciona polja otežavaju kretanje dislokacija preko graničnih površina. Što je veća razlika u parametru rešetke veća je barijera za prelaz dislokacije preko granične površine. Ovaj mehanizam ojačavanja nanoslojnih prevlaka baziran je na Cahn-ovim istraživanjima uticaja unutrašnjih napona između koherentnih faza na pokretljivost dislokacija [239].

Ojačavanje dislokacijama prisutnim usled neusklađenosti parametara kristalnih rešetki - Koherentnost se gubi kada debljina slojeva pređe neku kritičnu vrednost. Tada se na graničnoj površini pojavljuju dislokacije zbog neusklađenosti parametara kristalnih rešetki, koje se u najprostijem slučaju nalaze na rastojanju $S = b/\epsilon_m$, gde je b Burgers-ov vektor, a ϵ_m neusklađenost parametra rešetke susednih slojeva. Slojevi mogu od starta da rastu nekoherentno, uz formiranje dislokacija, ukoliko je razlika u parametru rešetke suviše velika (5 - 25 % [106]). Red dislokacija na graničnoj površini, prisutnih usled neusklađenosti parametara rešetki, suprotstavlja se klizanju dislokacija preko granične površine (slika 15d) [237]. Efekat ojačavanja povećava se sa povećanjem broja dislokacija prisutnih zbog neusklađenosti parametara rešetki, tj. sa smanjenjem rastojanja među njima. Ukoliko se rastojanje između dislokacija prisutnih zbog neusklađenosti parametara rešetki (S) ne menja sa debljinom slojeva, onda ni efekat ojačavanja ne zavisi od debljine.

Orowan-u-slično ojačavanje - Originalno se Orowan-ovo ojačavanje odnosi na disperziono ojačavanje, gde se dislokacije zaustavljaju na čvrstim česticama poput karbida i nitrida. Kako bi nastavile kretanje dislokacije se savijaju i zaobilaze čvrste čestice. Što je rastojanje među česticama manje, potreban je veći napon da se zaobiđu čestice. Ukoliko dislokacije zaobilaze čestice Orowan-ovim mehanizmom oko čestica se stvaraju dislokacione petlje koje se nazivaju Orowan-ove petlje. Sa druge strane, u višeslojnim sistemima Orowan-u-slično ojačavanje posledica je kretanja i savijanja dislokacija unutar jednog sloja (slika 15e). Napon potreban za kretanje dislokacije, a time i efekat ojačavanja, povećava se sa smanjenjem debljine sloja [235,237]. Međutim, kada se debljina sloja smanji ispod neke kritične, veličina napona za kretanje dislokacije kroz sloj prelazi vrednost za prelazak dislokacije preko granične površine. Tada je tvrdoća određena veličinom barijere za prelaz dislokacije iz jednog u drugi sloj.

Pored opisanih mehanizama, u nanoslojnim prevlakama koje se sastoje od slojeva sa različitom strukturom dislokacije otežano prelaze iz jednog u drugi sloj zbog razlike u sistemu klizanja. Do ojačavanja može takođe da dođe stabilizacijom termodinamički nestabilnih faza, koje se odlikuju većom tvrdoćom od termodinamički stabilnih faza. Na primer, u MeN/AlN sistemima beleži se najveća tvrdoća kada je stabilizovan kubni AlN, za koga se u literaturi navodi da ima veću tvrdoću od

termodinamički stabilnog heksagonalnog AlN [153]. U prevlakama tipa MeN/CN_x, CN_x sloj se najčešće nalazi u amorfnom stanju [180,181,183,184]. Međutim, postoji tendencija da se stabilizuje hipotetički, kristalni β-C₃N₄, za koga se predviđa da ima modul elastičnosti sličan dijamantu, shodno tome i visoku tvrdoću [183,184,232]. M.L. Wu i dr. [184] merili su visoke vrednosti tvrdoće TiN/CN_x i ZrN/CN_x prevlaka od oko 50 GPa, kada su CN_x slojevi kristalni, ali nisu utvrdili da li se zaista radi o β-C₃N₄.

2.4 Deformacioni mehanizmi i mehanizmi loma

Pored habanja, postoji veći broj oštećenja poput loma prevlake, odvajanja prevlaka od podloge, kao i plastične deformacije podloge, koja dovode do povlačenja prevučenog elementa iz upotrebe. Stoga bi, pored visoke tvrdoće, za praktičnu tribološku primenu prevlaka trebalo da poseduje odgovarajuću žilavost (otpornost na lom), adheziju i elastičnost.

Prema definiciji žilavost predstavlja sposobnost materijala da apsorbuje energiju tokom deformacije sve do loma. Obuhvata energiju potrebnu za stvaranje i širenje pukotine do loma.otpornost materijala na rast prethodno nastale pukotine predstavlja žilavost loma [240]. Kada je reč o prevlakama ne postoje standardizovane metode za određivanje žilavosti i žilavosti loma. Različite laboratorije uglavnom koriste različite uređaje i tehnike za utvrđivanje *otpornosti na lom*, pa su neposredna poređenja otežana.

Poznavanje deformacionih mehanizama od suštinskog je značaja kada je u pitanju dizajn triboloških prevlaka. Na primer, ukoliko je poznato da otpornost na intergranularno smicajno klizanje kod stubastih prevlaka značajno utiče na njihovu nosivost, moguće je istu povećati blokiranjem smicanja stubova. Takođe, ukoliko se pri opterećenju javljaju poprečne pukotine na granici prevlake i podloge koje neizbežno vode odvajanju prevlake, moguće je smanjiti mogućnost odvajanja prevlake uvođenjem međuslojova koji poboljšavaju vezu prevlake i podloge, poput Ti slojeva između TiN prevlake i čelika [241]. Koji će mehanizmi deformacije i oštećenja biti aktivni zavisi od materijala prevlake i podloge, debljine prevlake, arhitekture i mikrostrukture prevlake, prisustva zaostalih napona, veličine opterećenja, kao i geometrije kontakta.

Najčešće se deformaciono ponašanje keramičkih prevlaka ispituje utiskivanjem sferične prizme [242–245], oštre prizme poput Berkovičeve [21,246,247] i Vickersove [243,247] i posmatranjem nastalih otisaka. Za krte i deblje prevlake žilavost loma može se odrediti merenjem dužine radialne pukotine koja se prostire iz uglova nastalih otisaka [248]. Međutim, u slučaju prevlaka povećane žilavosti koje zahtevaju velike dubine utiskivanja za stvaranje i širenje pukotina, kao i za prevlake manje debljine uticaj podloge je neizbežan.

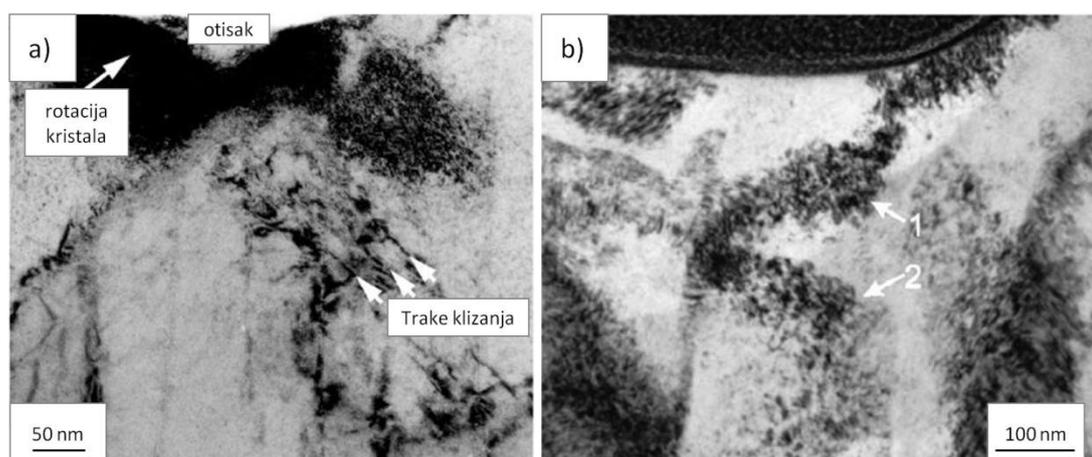
Veliki napredak u razumevanju deformacionog ponašanja prevlaka omogućila je primena fokusiranog jonskog snopa (FIB) za pripremu i elektronske mikroskopije za posmatranje poprečnih preseka nastalih otisaka. Pored toga, značajnu ulogu ima metoda konačnih elemenata (MKE) koja se koristi za simulaciju naponsko-deformacionog stanja u sistemu prevlaka-podloga [22,245,246]. Inkorporacijom eksperimentalno utvrđenih deformacionih mehanizama u simulacije omogućava se predviđanje mehaničkih osobina prevlaka [22,249].

Kako je jedan od ciljeva doktorata da se razviju prevlake koje se odlikuju visokom otpornošću na lom, u nastavku se daje pregled mehanizama deformacije sa akcentom na mehanizme loma stubastih, nanokompozitnih i nanoslojnih prevlaka.

2.4.1 Mehanizmi deformacije i loma stubastih prevlaka

Jednoslojne keramičke prevlake poput TiN, TiAlN i drugih odlikuje stubasta struktura, sa stubovima upravnim na površinu podloge. Prilikom utiskivanja stubaste prevlake na duktilnoj podlozi može doći do smicanja duž kristalnih ravni, rotacije kristalnih ravni, smicajnog klizanja između stubastih zrna, pojave međustubastih, radijalnih, ivičnih i poprečnih pukotina [22,242,244,247,250].

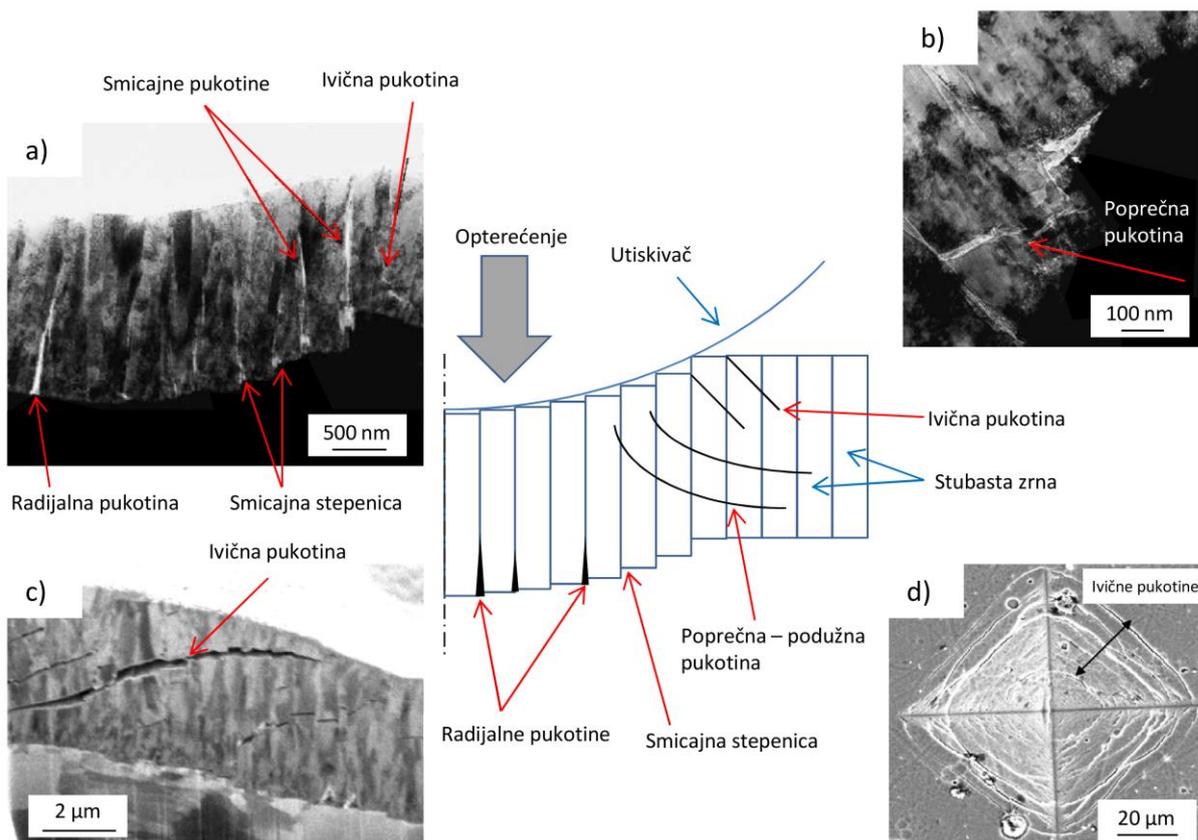
Primarni sistem klizanja u materijalima sa izraženim jonskim vezama, poput TiN i CrN, čine ravni familije {110} i pravci familije <110>. Materijale u kojima je kovalentni način vezivanja izraženiji, poput TiC, odlikuje {111}<110> sistem klizanja [251]. Tipične trake klizanja koje nastaju pri utiskivanju prizme u TiN prevlaku mogu se videti na TEM snimku prikazanom na slici 16a. Na snimku se takođe vide tamna područja u kojima je došlo do rotacije kristalnih ravni. Snimak otiska u TiAlN prevlaci (slika 16b) otkriva rotaciju kristalnih ravni unutar stuba koji se nalazi u osi simetrije otiska.



Slika 16. TEM snimak poprečnog preseka otiska u: a) TiN prevlaci, sila 30 mN [252]., b) TiAlN prevlaci, sila 50 mN [253].

Kada se radi o veličini primenjenog opterećenja uopšteno se može reći da za manja opterećenja (dubine utiskivanja oko 5-10% od debljine prevlake) dominiraju elastično-plastične deformacije prevlake (dislokaciona aktivnost). Kako je napon koji dovodi do klizanja stubova znatno manji od napona neophodnog za klizanje kretanjem dislokacija, pri većim opterećenjima smicajno klizanje stubastih zrna je dominantan mehanizam deformacije stubastih prevlaka [242,244,250]. Dejstvo ovog mehanizma je pozitivno u smislu utroška značajnije količine deformacione energije, jer se time sprečava nagomilavanje energije na graničnoj površini i smanjuje mogućnost odvajanja prevlake [22,242,244,250]. Tvrdća stubastih prevlaka, između ostalog, određena je otpornošću na intergranularno smicanje, pa se povećanjem otpornosti na klizanje stubova može povećati nosivost prevlaka [242,250]. Ukoliko je prevlaka nanešena na mekši materijal, poput čelika, u toku smicanja stubova dolazi do plastične deformacije mekše podloge i formiranja smicajnih stepenica.

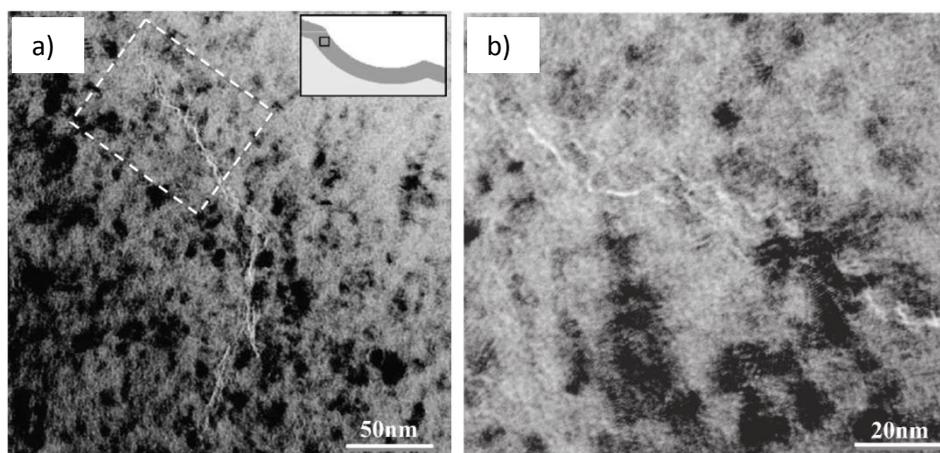
Šematski prikaz mehanizma intergranularnog smicanja, kao i različitih vrsta oštećenja, zajedno sa snimcima konkretnih otisaka predstavljen je na slici 17. Radijalne pukotine javljaju se u osi utiskivača na graničnoj površini prevlake i podloge u oblasti najvećih zateznih napona. Prostiru se do oblasti ispod utiskivača u kojoj deluju pritisni naponi [22,250,254]. Podužne (poprečne) pukotine prostiru se paralelno površini prevlake, a nastaju u toku rasterećenja kada dolazi do relaksacije pritisnih napona i širenja oblasti dejstva zateznih napona [22]. Ivične pukotine nastaju na ivici kontakta utiskivača i prevlake u oblasti visokih zateznih napona [247,250,254]. Najčešće se prostiru na periferiji nastalog otiska, pod uglom u odnosu na površinu prevlake. Pukotina se zatvara kada dostigne oblast dejstva pritisnih napona.



Slika 17. Šematski prikaz oštećenja tipičnih za stubaste prevlake (zasnovano na referencama [22,247]) i snimci konkretnih otisaka: a) i b) Snimak poprečnog preseka otiska u TiN prevlaci, sila 300 mN [250]; c) Snimak poprečnog preseka otiska u TiN prevlaci, sila 5 N [247]; Otisak u TiN prevlaci, sila 10 N [247].

2.4.2 Mehanizmi deformacije i loma nanokompozitnih prevlaka

Nanokompozitne prevlake sastoje se od kristala veličine od nekoliko do par desetina nanometara u kojima je dislokaciona aktivnost ograničena. U nanokristalnim materijalima značajnu ulogu preuzimaju granice zrna, a deformacija se odvija putem klizanja ili rotacije granice zrna [255–259]. Međutim, kada je reč o nanokompozitnim prevlakama poput TiSiN dejstvo ovih mehanizama je ograničeno zbog jake veze između TiN i SiN_x faze [121,122].

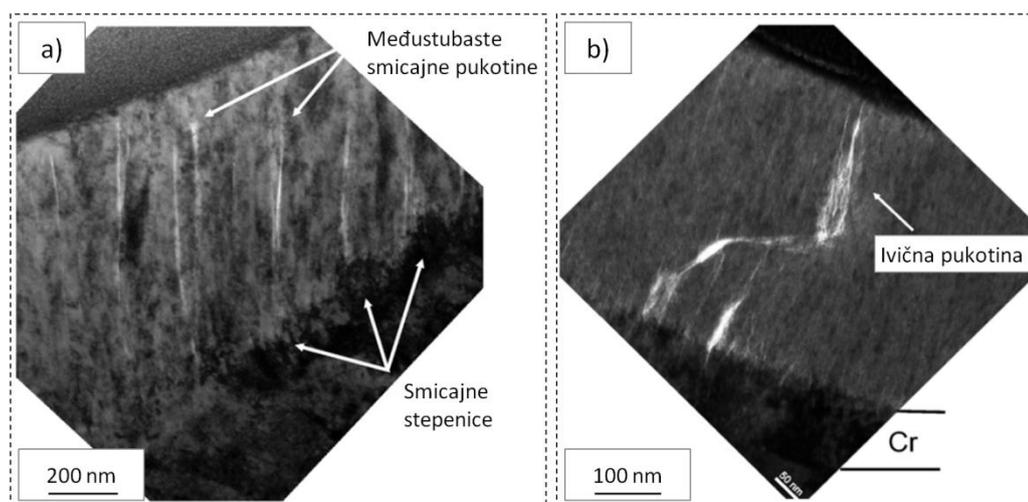


Slika 18. Prostiranje pukotine u nanokompozitnoj Ti-Si-N prevlaci. Utiskivanje je vršeno silom od 400 mN, a korišćen je utiskivač radijusa 5 μm. Na slici b) prikazan je snimak većeg uvećanja segmenta označenog na slici a) [20].

Malobrojna istraživanja deformacionog ponašanja nanokompozitnih prevlaka pokazuju da se deformacija odvija kvazi-plastično, putem stvaranja pukotina na granicama nanokristala [20]. Na slici

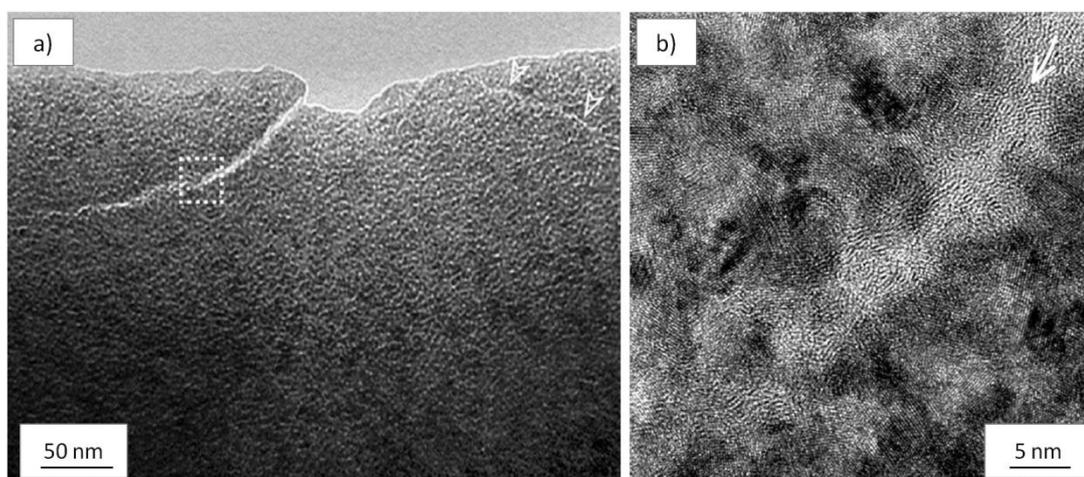
18 prikazani su TEM snimci koji pokazuju da se pukotine u TiSiN prevlaci prostiru na granici TiN i Si₃N₄ faze ili unutar Si₃N₄ faze. Pri manjim opterećenjima nastaju individualne nanopukotine na granicama kristala. Kada se dostigne određeno kritično opterećenje broj nanopukotina povećava se u toj meri da dolazi do njihovog spajanja i prostiranja na granicama zrna.

P. Wo i dr. [260] pripremali su CrSiN prevlake sa različitim udelom silicijuma. Dodatak silicijuma rezultovao je prelaskom iz stubaste u ravnoosnu strukturu, pri čemu se veličina kristalnih zrna smanjivala sa dodatkom silicijuma. Pokazali su da za prevlake sa manjim udelom silicijuma, tj. prevlake sa krupnijim kristalnim zrnima dolazi do plastične deformacije i da se u najvećoj meri stvaraju intergranularne smicajne pukotine (slika 19a). Za prevlake sa većim udelom silicijuma koje se odlikuju ravnoosnom nanokompozitnom strukturom deformacija se odvijala putem stvaranja radijalnih i ivičnih pukotina (slika 19b) koje su se prostirale kroz amorfnu Si₃N₄ fazu.



Slika 19. TEM snimci poprečnog preseka otisaka u Cr-Si-N prevlakama sa udelom silicijuma: a) 8.3 at.%, b) 18.5 at.%. Otisci su napravljeni sferičnim utiskivačem i silom od 500 mN [260].

Chen i dr. [261] su ispitivali TiC/a-C nanokompozitne prevlake i takođe ustanovili da se pukotine prostiru unutar a-C osnove između TiC nanokristala (slika). Pored skretanja pukotina na granicama kristala, ova grupa autora ustanovila je da se pukotine zaustavljaju na određenim kristalima, a da se nova pukotina inicira nekoliko nanometara dalje. Nisu primetili da dolazi do plastične deformacije unutar TiC kristala.



Slika 20. Prostiranje pukotina pri utiskivanju nanokompozitne TiC/a-C prevlake: a) snimak manjeg uvećanja, b) HRTEM snimak [261].

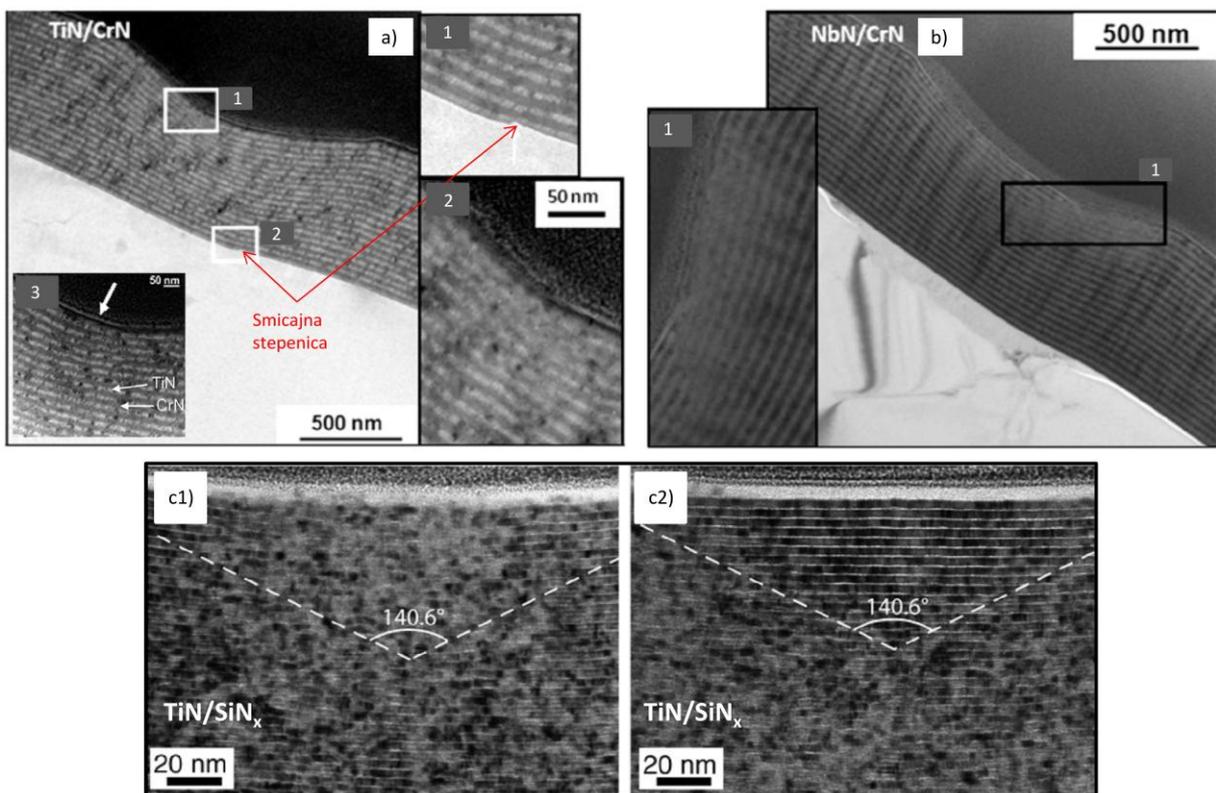
2.4.3 Mehanizmi deformacije i loma nanoslojnih prevlaka

Kao i u nanokompozitnim prevlakama, u nanoslojnim prevlakama koje se sastoje od slojeva debljine nekoliko nanometara dislokaciona aktivnost je ograničena. Osim dimenzione ograničenosti, u nanoslojnim prevlakama kretanje dislokacija preko graničnih površina ograničeno je delovanjem različitih mehanizama o kojima je više bilo reči u poglavlju 2.3.4. Ipak, ukoliko su slojevi veće debljine kretanje dislokacija unutar slojeva sasvim je izvesan mehanizam deformacije nanoslojnih prevlaka.

Sa jedne strane, veliki broj faktora utiče na dominantni način deformacije, dok je sa druge strane veoma mali broj istraživanja posvećen deformacionom ponašanju nanoslojnih prevlaka. Pojedini faktori su debljina individualnih slojeva, vrsta materijala individualnih slojeva (keramika, metal), vrsta kristalne strukture, prisustvo koherentnih naprezanja i drugi. Pri manjim dubinama utiskivanja mogu se pojaviti sledeći mehanizmi deformacije: rotacija slojeva, smicanje duž kristalnih ravni, rotacija kristalnih ravni, stanjivanje i zadebljavanje slojeva, klizanje granice zrna, dvojnikovanje i pomeranje atoma i rotacija međuatomskih veza u amorfim materijalima. Ukoliko opterećenje pređe neku kritičnu vrednost dolazi do pojave loma. Mogu se pojaviti različite vrste pukotina poput radijalnih, podužnih, smicajnih (posledica klizanja granice zrna), ivičnih i pukotina na graničnoj površini prevlake i podloge. Velika prednost nanoslojnih prevlaka je mogućnost skretanja pukotina na graničnoj površini, pa se nabrojane pukotine najčešće prostiru duž cik-cak putanje (*eng. step-like crack, stair-like crack, zig-zag crack*). Za skretanje i prekid prostiranja pukotina često su zaslužni neki od prethodno navedenih mehanizama deformacije.

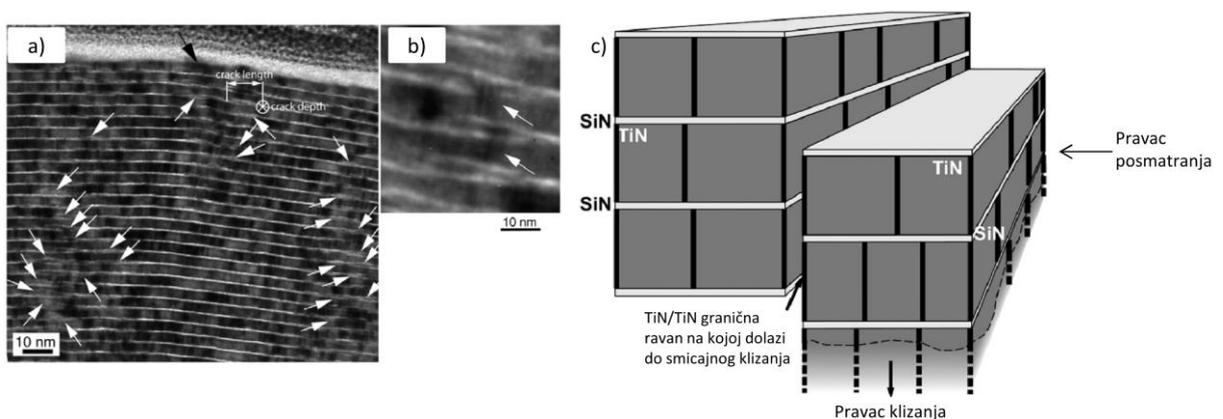
Na slici 21 prikazano je nekoliko primera nanoslojnih prevlaka kod kojih je u toku utiskivanja došlo do rotacije slojeva. Rotacija slojeva može se prepoznati po gubitku slojevitosti u oblasti ispod utiskivača. Okretanjem oko horizontalne ose koja je paralelna slojevima može se odrediti ugao rotacije slojeva. Snimci rotiranih uzoraka (detalj "3" slika a i slika c2) otkrivaju da je slojevita struktura sačuvana i da nema pukotina između, niti unutar slojeva.

Na slici 21a prikazana je TiN/CrN prevlaka u kojoj je došlo do rotacije slojeva za 10°. Pored rotacije, zastupljen je mehanizam klizanja granice zrna koji je tipičan za TiN slojeve. Da zaista dolazi do smicanja između zrna TiN ukazuje smicajna stepenica vidljiva na granici prevlake i podloge (detalj "1" na slici a). Sa druge strane, ovaj mehanizam nije aktivan u CrN slojevima koji se plastično deformišu putem kretanja dislokacija što za posledicu ima stvaranje traka klizanja. Autori predstavljenog istraživanja proučavali su i deformaciono ponašanje jednoslojnih TiN prevlaka [262]. Ustanovili su da je mehanizam smicanja između zrna mnogo izraženiji za TiN prevlaku i da je utrošak energije na plastičnu deformaciju CrN slojeva zaslužan za smanjeni efekat smicanja zrna u nanoslojnoj TiN/CrN prevlaci.



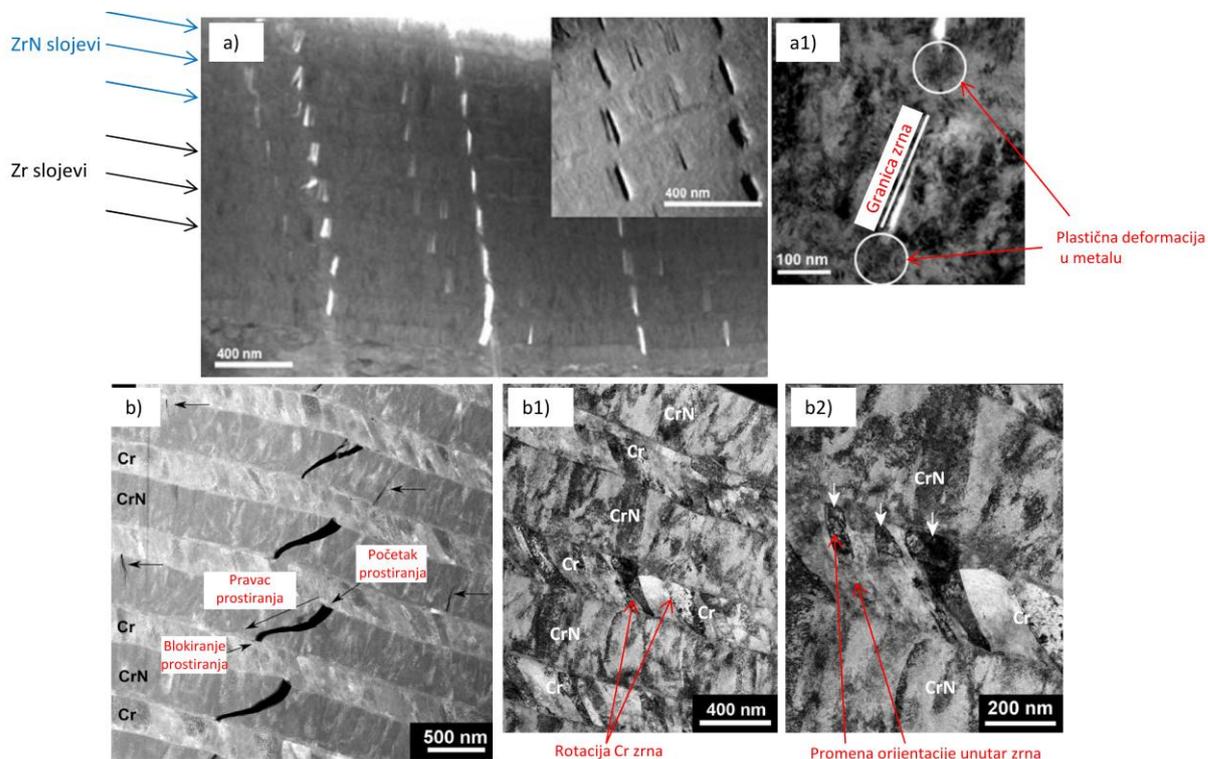
Slika 21. TEM snimci koji pokazuju rotaciju slojeva: a) TiN/CrN prevlake, sa "1" i "2" su označene snimci većih uvećanja obeleženih područja, sa "3" je obeležen snimak dobijen nakon rotacije za 10°; b) NbN/CrN prevlake, sa "1" je označen snimak većeg uvećanja oblasti u kojoj je došlo do rotacije slojeva, rotacija 15° [263]; c) TiN/SiN_x prevlake, sa "c1" obeležen je snimak na kome se usled rotacije ne vide pojedini slojevi, sa "c2" obeležen je snimak dobijen nakon rotacije za 8° [17].

Parlinska-Wojtan i dr. [17] proučavali su deformaciono ponašanje nanoslojnih TiN/SiN_x prevlaka i uočili da se nakon utiskivanja pojavljuju "dvostruki" SiN_x slojevi (slika 22a i b). Ovi dvostruki slojevi nastaju usled pomeranja jednog ili nekoliko TiN/SiN_x slojeva, koji se lome u pravcu poprečnom na slojeve na TiN/TiN granicama zrna. Šema predstavljena na slici 22c pokazuje kako se komad prevlake koji se sastoji od tri SiN_x i dva TiN sloja, koji sadrže više TiN zrna, pomera na dole za polovinu debljine dvosloja. Ovako pomereni slojevi zajedno sa originalnim, nedeformisanim slojevima stvaraju utisak dvostrukih SiN_x slojeva. Autori ovog istraživanja nisu primetili plastičnu deformaciju slojeva i navode kako ista izostaje zbog ograničene dislokacione aktivnosti u zrnima veličine nekoliko nanometara.



Slika 22. a) TEM snimak poprečnog preseka otiska u nanoslojnoj TiN_{5nm}/SiN_{x0.5nm} prevlaci, bele strelice ukazuju na efekat "dvostrukih slojeva", b) Snimak većeg uvećanja istog otiska, bele strelice ukazuju na individualna TiN zrna koja su se pomerila klizanjem za oko 2.5 nm, c) šematski prikaz mehanizma deformacije TiN/SiN_x prevlaka [17].

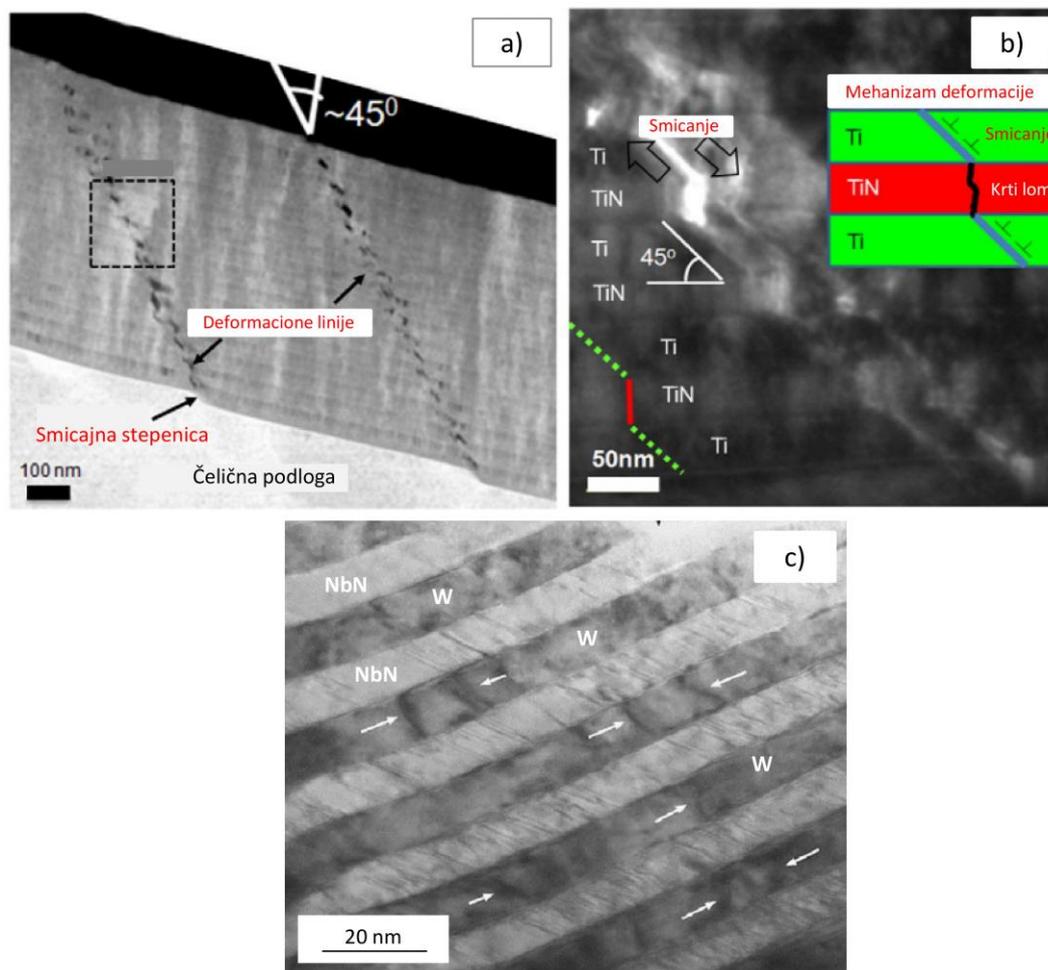
Plastična deformacija najčešće se javlja kao dominantan mehanizam kod prevlaka koje sadrže metalne slojeve veće debljine. U metalno-keramičkih prevlakama deo deformacione energije troši se na plastičnu deformaciju metalnih slojeva, čime se zaustavlja prostiranje pukotina. Na slici 23 može se videti kako se u ZrN/Zr i CrN/Cr prevlakama pukotine prostiru samo kroz keramičke slojeve. Naponsko polje na vrhu pukotine dovodi do emisije dislokacija u metalne slojeve što rezultuje smanjenjem napona na vrhu pukotine i zaustavljanjem njenog prostiranja.



Slika 23. TEM snimci otisaka: a) ZrN_{220nm}/Zr_{110nm} prevlake, pod oznakom "a1" predstavljen je detalj koji pokazuje plastičnu deformaciju metalnog sloja [264]; b) CrN_{320nm}/Zr_{260nm} prevlake, pod oznakom "b1" predstavljen je detalj koji pokazuje rotaciju Cr zrna, pod oznakom "b2" predstavljen je detalj koji pokazuje promenu orijentacije unutar jednog Cr zrna [265].

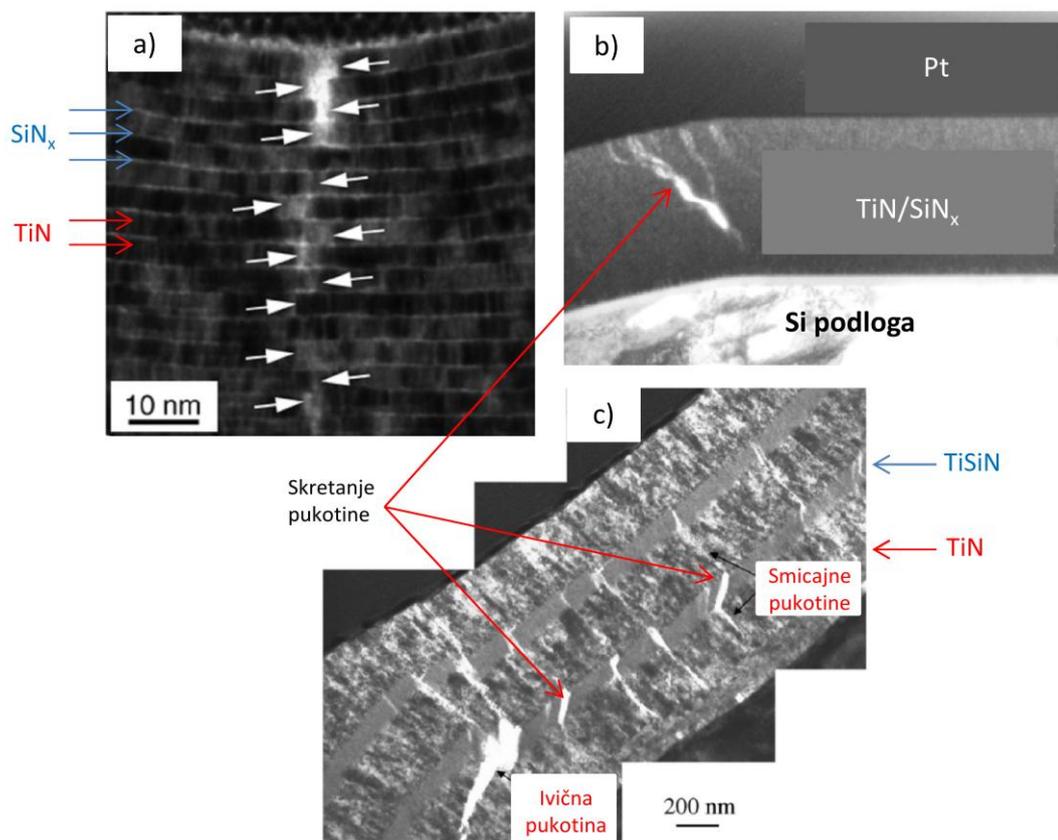
P. Wieceński i dr. [264] otkrili su da se metalni slojevi CrN/Cr prevlake deformišu putem više različitih mehanizama. Snimak većeg uvećenja prikazan na slici 23b1 otkriva da dolazi do rotacije Cr kristala. U konkretnom slučaju prikazana je zona otiska u kojoj deluju smicajni naponi. Smicajni naponi dovode do rotacije Cr kristala čime se omogućuje pomeranja CrN slojeva duž graničnih površina. Različiti kontrast unutar jednog Cr zrna (slika 23b2) otkriva da je došlo do promene orijentacije unutar zrna. Autori smatraju da do promene orijentacije dolazi usled kretanja dislokacija. Pored ova dva mehanizma, P. Wieceński i dr. su utvrdili da se Cr slojevi deformišu putem stvaranja dvojnika (snimak nije prikazan na slici). Svi ovi mehanizmi su pozitivni jer se njihovim delovanjem smanjuju naponi na graničnoj površini slojeva i graničnoj površini prevlake i podloge.

Međutim, plastična deformacija se javlja i za prevlake sa slojevima manje debljine. TEM snimci prikazani na slici 24a i b pokazuju da se Ti slojevi debljine 30 nm plastično deformišu putem kretanja dislokacija. Sa druge strane, TiN slojevi deformišu se putem stvaranja intergranularnih pukotina. Visoki naponi na vrhu pukotine iniciraju plastičnu deformaciju unutar Ti slojeva. Smicanje u Ti slojevima povećava koncentraciju zateznog napona na Ti-TiN graničnoj površini, koji kada dostigne odgovarajuću vrednost inicira kretanje pukotine kroz sledeći TiN sloj. TEM snimak prikazan na slici 24c pokazuje da se pri utiskivanju NbN/W prevlaka metalni slojevi deformišu kretanjem dislokacionih petlji, dok u keramičkih slojevima preovladava mehanizam dvojnikovanja.



Slika 24. a) TEM snimak otiska TiN_{30nm}/Ti_{30nm} prevlake; b) Snimak većeg uvećanja područja obeleženog na slici a i šematski prikaz mehanizma deformacije [19]; c) TEM snimak otiska NbN_{10nm}/W_{10nm} prevlake [236].

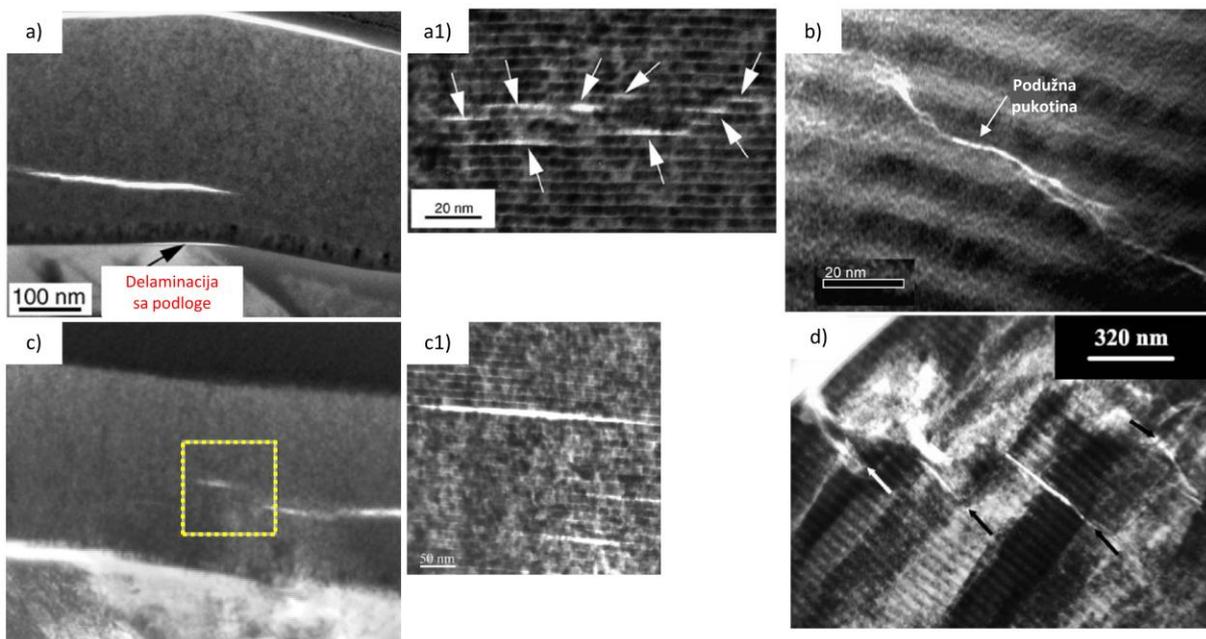
Pri većim opterećenjima dolazi do loma nanoslojnih prevlaka. Prednost nanoslojnih prevlaka je veliki broj graničnih površina na kojima se skreću pukotine, što zahteva veći utrošak deformacione energije u poređenju sa direktnim prostiranjem pukotina. M. Parlinska-Wojtan i dr. [17] i H. Soderberg [18] ispitivali su nanoslojne TiN/SiN_x prevlake i ustanovili da se pri utiskivanju pukotine prostiru duž "cik-cak" putanje (slika 25a i b). Pukotina se kreće vertikalno kroz TiN sloj, kada dođe do TiN/SiN_x granične površine skreće i nastavlja kretanje kroz amorfni SiN_x sloj dok ponovo ne skrene na SiN_x/TiN graničnoj površini u sledeći TiN sloj. U TiN slojevima pukotine se kreću između kristalnih zrna, jer je kretanje kroz zrna veličine nekoliko nanometara otežano. Skretanje pukotina na graničnim površinama karakteristično je i za višeslojne prevlake poput TiN/TiSiN [266,267] (slika 25c). U prethodnom izlaganju pokazano je da se kretanje pukotina po "cik-cak" putanji javlja i pri deformaciji metalo-keramičkih prevlaka, gde se pukotine iz keramičkih slojeva zaustavljaju na metalnim slojevima.



Slika 25. TEM snimci detalja otisaka koji pokazuju prostiranje pukotina u: a) i b) nanoslojnim TiN/SiN_x prevlakama [17,18] i c) višeslojnoj TiN/TiSiN prevlaci [266]. Bele strelice na slici a ukazuju na prostiranje pukotine po granicama TiN zrna.

Integritet nanoslojnih prevlaka može biti ugrožen stvaranjem podužnih pukotina na graničnim površinama individualnih slojeva ili unutar slojeva. Ovakve pukotine nisu poželjne jer dovode do kohezivnog odvajanja delića prevlake koji u tribološkom kontaktu poštavaju uslove trenja i habanja. Pojavu podužnih pukotina na graničnim površinama TiN i SiN_x slojeva primetili su M. Parlinska-Wojtan i dr. [17] i H. Soderberg [18] pri utiskivanju nanoslojnih TiN/SiN_x prevlaka (slika 26a, a1, c i c1). M. Parlinska-Wojtan i dr. smatraju da je granična površina najslabiji deo TiN/SiN_x prevlake, dok H. Soderberg tvrdi da se pukotine javljaju na graničnim površinama TiN i SiN_x slojeva jer je na njima najveća koncentracija napona. B.S. Yau i dr. ispitivali su TiAlN/Si₃N₄ prevlake i otkrili da se pukotine prostiru kroz amorfne Si₃N₄ slojeve (slika 26b). Oni su takođe ustanovili da se pukotine skreću na TiAlN/Si₃N₄ graničnim površinama.

C. Mendibide i dr. [268] otkrili su da se podužne pukotine stvaraju u TiN/CrN prevlakama u toku triboloških ispitivanja (slika 26d). Oni navode da se podužne pukotine prostiru kroz TiN slojeve u kojima deluju zatezni naponi upravni na granične površine. Sa druge strane, u CrN slojevima deluje zatezna komponenta napona paralelna graničnim površinama, pa se pukotine kroz CrN slojeve prostiru po debljini. Periodično naponsko-deformaciono polje posledica je epitaksijalnog rasta između TiN i CrN slojeva. Pojavu podužnih pukotina primetili su i G. Tang i dr. [23] pri utiskivanju nanoslojne Al/SiC prevlake i N.J.M. Carvalho i dr. [253] pri utiskivanju višeslojne TiN/TiAlN prevlake. N.J.M Carvalho i dr. navode da TiN/TiAlN granične površine nisu u mogućnosti da skrenu pukotinu, niti da spreče njeno kretanje zbog malog nepodudaranja kristalne rešetke, kao i male razlike u hemijskom sastavu TiN i TiAlN slojeva.



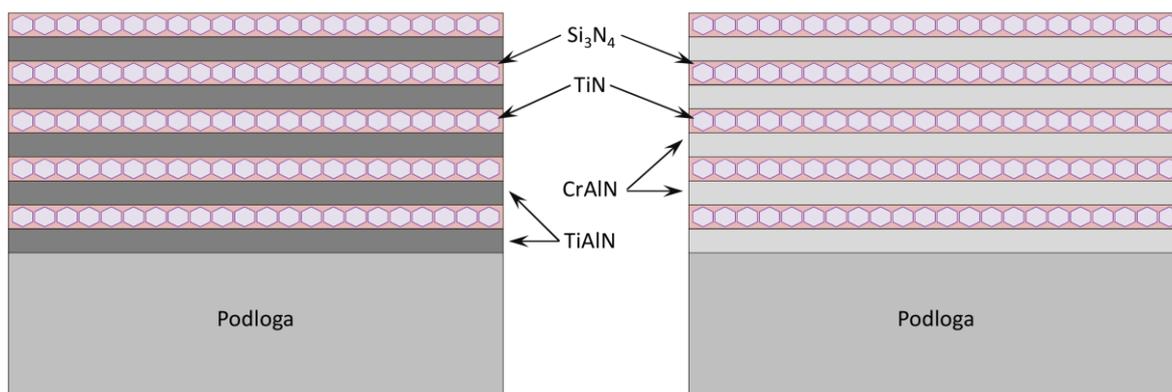
Slika 26. a) Podužna pukotina u $\text{TiN}_{5\text{nm}}/\text{SiN}_{x0.5\text{nm}}$ prevlaci, sa "a1" označen je TEM snimak većeg uvećanja gde se vide sitnije podužne pukotine za otisak prikazan na slici a; b) Prostriranje podužne pukotine kroz Si_3N_4 slojeve $\text{TiAlN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ prevlake ($\lambda = 20$ nm) [178]; c) podužne pukotine u $\text{TiN}_{10\text{nm}}/\text{SiN}_{x1.7\text{nm}}$ prevlaci, sa "c1" označen je snimak većeg uvećanja oblasti označene pod c; Podužne pukotine u TiN/CrN prevlaci ($\lambda = 40$ nm) [268].

Može se sumirati da je nanoslojni dizajn pogodan sa stanovišta optornosti na lom jer se pukotine ne prostiru direktno već se skreću na graničnim površinama. Skretanje pukotina je pozitivno sa stanovišta većeg utroška deformacione energije, čime se ostvaruje veća otpornost na lom. Sa druge strane, pojava podužnih pukotina na graničnim površinama ili unutar pojedinih slojeva nije poželjna jer može dovesti do odvajanja tvrdih delića prevlake koji u tribološkom kontaktu intenziviraju habanje i dovode do porasta koeficijenta trenja.

3 Ciljevi istraživanja

U toku dosadašnjih ispitivanja nanokompozitnih i nanoslojnih prevlaka najviše se težilo postizanju velike tvrdoće, dok se manje pažnje pridavalo otpornosti na lom ovih prevlaka. Cilj ovog doktorata je doprinos razvoju nanoslojnih prevlaka sa akcentom na proizvodnju nanostrukturiranih prevlaka koje bi se pored visoke tvrdoće odlikovale visokom otpornošću na lom. U tu svrhu napravljen je spoj nanoslojnog i nanokompozitnog dizajna i razvijene su nanoslojne TiAlN/TiSiN i CrAlN/TiSiN prevlake, u kojima su naizmenično nanošeni slojevi trokomponentnih TiAlN, tj. CrAlN nitrida i slojevi nanokompozitnog TiSiN. Šematski izgled predloženog dizajna prikazan je na slici 27.

Pretpostavlja se da u ovako dizajniranim nanoslojnim prevlakama nanokompozitni TiSiN slojevi blokiraju rast TiAlN, tj. CrAlN kristalnih zrna, čime se ograničava dislokaciona aktivnost i obezbeđuje visoka tvrdoća. Očekuje se da će povećanje granice zrna i prisustvo velikog broja graničnih površina rezultirati visokom otpornošću na lom nanoslojnih TiAlN/TiSiN i CrAlN/TiSiN prevlaka.



Slika 27. Šematski prikaz dizajna (arhitekture) nanoslojnih TiAlN/TiSiN i CrAlN/TiSiN prevlaka.

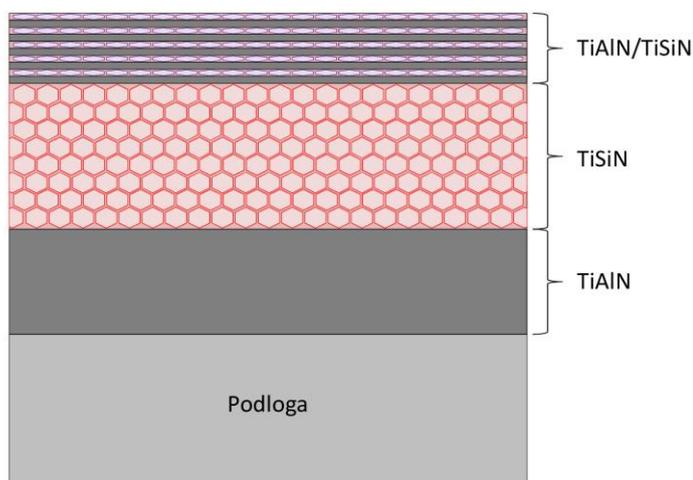
Tribološko ponašanje prevlaka u atmosferskim uslovima u velikoj meri zavisi od vrste oksida koji se stvaraju u tribološkom procesu. Ova činjenica uzeta je u obzir pri izboru sastavnih elemenata prevlaka. Kako hrom sa kiseonikom gradi Cr_2O_3 oksid čija je smicajna čvrstoća smanjena na povišenim temperaturama [33,37,269], pretpostavlja se da će prisustvo hroma u nanoslojnoj CrAlN/TiSiN prevlaci rezultirati manjim koeficijentom trenja, a time i habanja ove prevlake u poređenju sa prevlakama koje ne sadrže hrom.

Nanokompozitne i nanoslojne prevlake omogućavaju obradu tvrdih materijala, gde u toku obrade tvrde čestice vrše veliki pritisak na prevlaku. Stoga su ove prevlake izložene dejstvu većih napona nego jednoslojne prevlake koje se koriste za obradu mekših materijala. Nanokompozitne i nanoslojne prevlake karakterišu visoka otpornost na stvaranje i kretanje dislokacija [11,12,232], kao i visoka otpornost na stvaranje i prostiranje pukotina [17–20,262], usled čega se deformaciona energija teško oslobađa. Pri dejstvu spoljašnjeg opterećenja javlja se koncentracija napona na graničnoj površini što može dovesti do odvajanja prevlake od podloge [17,23].

Kada je reč o monolitnim stubastim prevlakama, pri manjim opterećenjima deformaciona energija troši se na kretanje dislokacija, a pri većim opterećenjima na klizanje stubova i stvaranje radijalnih pukotina, pa je smanjena mogućnost odvajanja prevlake od podloge [22,244,250,266].

Može se pretpostaviti da se manja opasnost od preuranjenog odvajanja nanokompozitnih i nanoslojnih prevlaka, pri dejstvu visokih kontaktnih opterećenja, može postići ukoliko se pre nanošenja nanostrukturne prevlake nanese stubasta jednoslojna prevlaka. Kako bi se testirala ova

pretpostavka pripremljena je višeslojna prevlaka koja se sastojala iz tri sloja: 1. jednoslojni TiAlN, 2. nanokompozitni TiSiN i 3. nanoslojni TiAlN/TiSiN. Očekuje se da će pri dejstvu spoljašnjeg opterećenja utrošak deformacione energije na klizanje stubova i stvaranje radijalnih pukotina unutar TiAlN sloja rezultovati smanjenjem vrednosti zateznih napona na granici prevlake i podloge. Zahvaljujući tome, ova prevlaka biće u mogućnosti da u poređenju sa nanokompozitnom TiSiN i nanoslojnom TiAlN/TiSiN prevlakom izdrži veća opterećenja pre nego što dođe do njenog odvajanja od podloge. Šematski prikaz ispitivane višeslojne prevlake predstavljen je na slici 28.



Slika 28. Šematski prikaz višeslojne TiAlN/TiSiN prevlake.

Radi boljeg razumevanja strukture, mehaničkog i tribološkog ponašanja nanoslojnih TiAlN/TiSiN i CrAlN/TiSiN prevlaka, kao i višeslojnih TiAlN/TiSiN prevlaka, posebno su proučavane jednoslojne TiAlN i nanokompozitne TiSiN prevlake. Priprema prevlaka različitog dizajna vršena je takođe kako bi se ustanovila veza između dizajna sa jedne i strukture, mehaničkih osobina, otpornosti na lom i tribološkog ponašanja sa druge strane.

Sve prevlake pripremane su u industrijskom uređaju u kome se podloge (alati) rotiraju kako bi se prevlake ravnomerno nanele na sve površine. Alati se postavljaju na jednostruku, dvostruku ili trostruku rotaciju u zavisnosti od složenosti njihove geometrije. Prethodna istraživanja pokazuju da se mikrostruktura i tvrdoća prevlaka pripremanih u istoj šarži značajno razlikuju za različite rotacije [24]. Varijacije u osobinama prevlaka pripisane su razlikama u brzini nanošenja i intenzitetu bombardovanja. Oba ova faktora mogu da budu od ključnog značaja za uspostavljanje uslova za razlaganje faza u Ti-Si-N sistemu i stvaranje nanokompozitne strukture. Sa ciljem da se utvrdi da li se neophodni uslovi uspostavljaju pri svim brojevima stepeni rotacije i kakav je opšti uticaj rotacije na osobine nanokompozitnih i nanoslojnih prevlaka, sve prevlake pripremane su sa jednim, dva i tri stepena rotacije.

4 Eksperimentalni deo

4.1 Priprema prevlaka

4.1.1 Materijali i priprema podloga

Sve prevlake nanošene su na podloge od čelika EN X160CrMoV121 i od tvrdog metala WC-Co. Na prevlakama koje su nanošene na podloge od tvrdog metala vršena su isključivo ispitivanja mikrostrukture primenom skenirajuće elektronske mikroskopije. Sva ostala ispitivanja sprovedena su na prevlakama nanešenim na čelične podloge.

Korišten je čelik proizvođača Metal Ravne. Proizvođački naziv čelika je OCR12VM. Hemijski sastav i tvrdoća čelika izmereni pre nanošenja dati su u tabeli 3.

Tabela 3. Hemijski sastav i tvrdoća čelika EN X160CrMoV121

C (tež.%)	Si (tež.%)	Mn (tež.%)	Cr (tež.%)	Mo (tež.%)	V (tež.%)	HRC
1.53	0.35	0.4	12.00	1.0	0.85	56 - 60

Pre nanošenja prevlaka vršena je priprema podloga u četiri stadijuma: 1. mehaničko brušenje i poliranje, 2. hemijsko čišćenje, 3. zagrevanje u vakuumu i 4. jonsko nagrizanje. Brušenje je vršeno u više koraka primenom brusnog papira različite finoće, a završno poliranje vršeno je dijamantskom pastom gradacije 3 μm . Srednja aritmetička hrapavost ovako pripremljenih uzoraka, izmerena taktilnim profilometrom na površini 1 mm x 1 mm, iznosi $S_a < 15 \pm 3$ nm.

Hemijsko čišćenje vršeno je pre samog postavljanja uzoraka u uređaj za nanošenje prevlaka. Cilj hemijskog čišćenja je uklanjanje organskih nečistoća, a sprovedeno je potapanjem podloga u ultrazvučne kade sa različitim vrstama deterdženata. Nakon hemijskog tretmana podloge su ispirane u dejonizovanoj vodi i sušene čistim vrućim vazduhom.

Nakon prva dva stadijuma podloge još uvek nisu spremne za nanošenje prevlaka jer se na njihovoj površini nalazi adsorbovana vodena para i tanak sloj oksida. Ostaci vodene pare uklanjaju se zagrevanjem u vakuumu, a oksidi jonskim nagrizanjem. Kako se ova dva postupka obavljaju u uređaju za nanošenje, isti su opisani u nastavku.

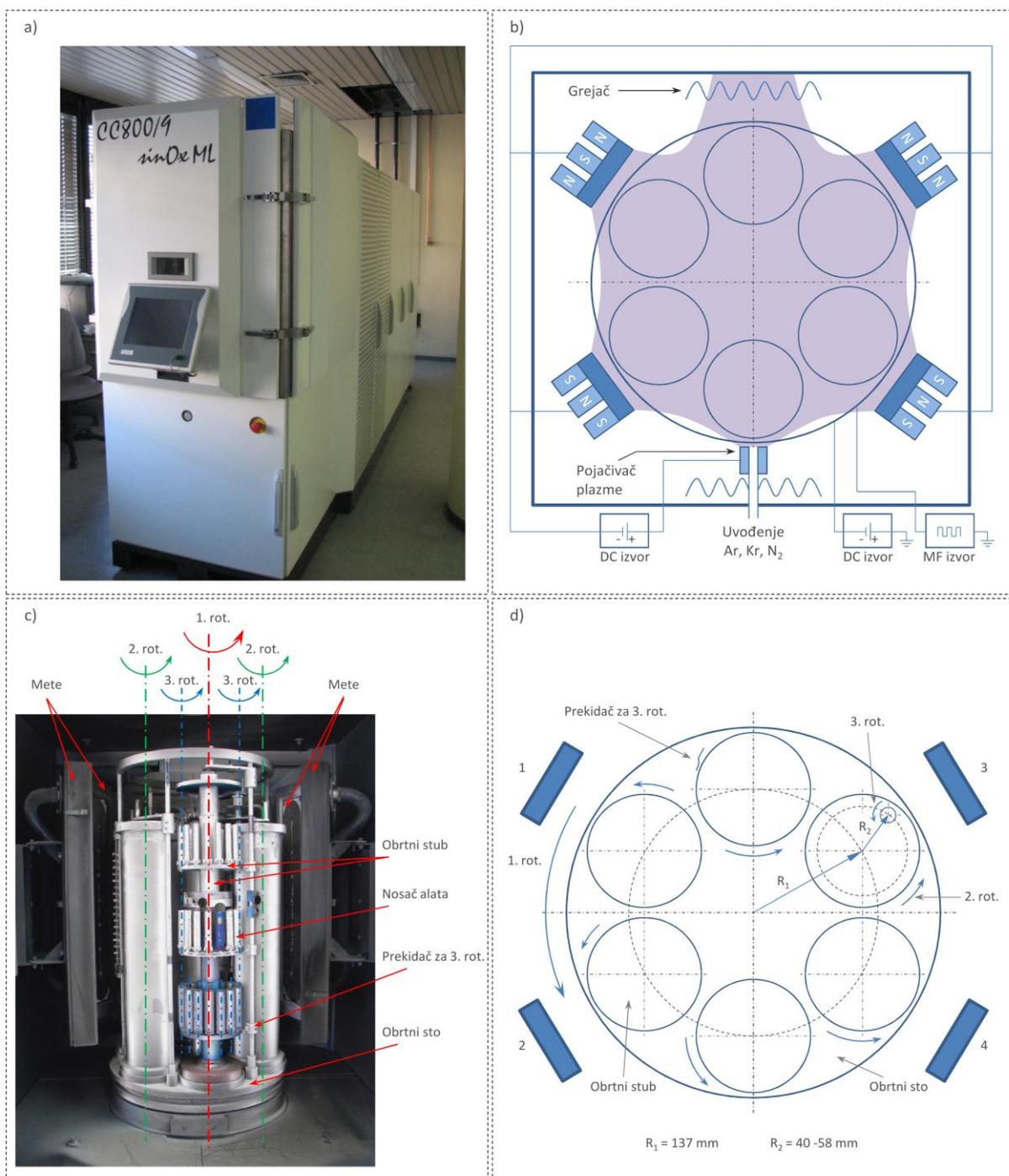
4.1.2 Nanošenje prevlaka

Prevlake su pripremane magnetronskim raspršivanjem u industrijskom uređaju CC800/9 kompanije CemeCon (slika 29a). Osnovni elementi uređaja prikazani su šematski na slici 29b, dok šematski prikaz na slici 29d pruža detaljan uvid u geometriju sistema za prihvatanje uzoraka.

Uređaj je opremljen sa četiri pravougaona nebalansirana magnetronska izvora koji su raspoređeni u uglovima komore (slika 29b i 29c). Dimenzije meta su 88 mm x 500 mm. Mete se napajaju iz izvora jednosmerne struje (DC). U središnjem delu uređaja smešten je obrtni sto na kome se nalazi šest obrtnih stubova. Na svakom stubu nalazi se veći broj držača uzoraka. U toku nanošenja obrtni sto se napaja iz DC izvora, dok se u toku nagrizavanja koristi srednjefrekventni (MF) izvor.

Na strani uređaja sa koje se gasovi uvode u komoru nalazi se pojačivač plazme. Pojačivač plazme je okrugla šuplja anoda (*eng circular hollow anode*), kroz koju se uvode aktivni i reaktivni gasovi. Specifičnost korišćenog uređaja jeste da se plazma uspostavlja između meta i pojačivača (slika 29b). Pri tome se mete postavljaju na negativni, a pojačivač na pozitivni potencijal. Elektroni iz plazme

koncentrišu se u blizini pozitivno naelektrisanog pojačivača i jonizuju gasove koji se u komoru uvode kroz pojačivač. Na ovaj način postiže se visok nivo jonizacije gasova.



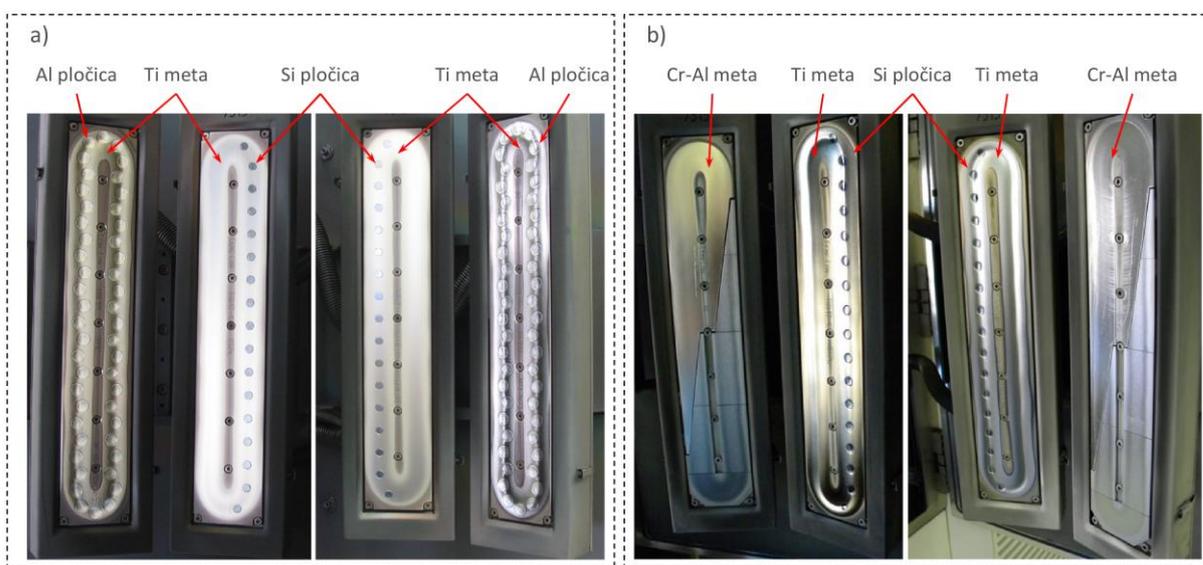
Slika 29. Uređaj Cemecon CC800/9: a) spoljašnji izgled uređaja, b) šematski prikaz osnovnih elemenata uređaja, c) unutrašnjost uređaja, d) šematski prikaz sistema za prihvatanje podloga.

Osobine nanoslojnih prevlaka u velikoj meri zavise od debljine individualnih slojeva. Faktori koji utiču na debljinu pojedinih slojeva su snaga na metama, geometrija i dimenzije sistema za prihvatanje podloga, broj stepeni obrtanja i brzina obrtanja.

Unutrašnjost korišćenog uređaja, gde je sistem za prihvatanje uzoraka stavljen u prvi plan, prikazana je na slici 29c. Šematski prikaz ovog sistema predstavljen je na slici 29d. Sistem se sastoji iz obrtnog stola na kome se nalazi šest obrtnih stubova. Na svakom stubu nalazi se veći broj nosača podloga

(alata). Sistem se odlikuje sa tri ose rotacije. Obrtni sto obrće se oko prve ose rotacije koja se nalazi u centru stola. Obrtni stubovi rotiraju oko druge ose koja se nalazi na rastojanju $R_1 = 137$ mm od prve ose rotacije. Treća osa rotacije nalazi se u centru nosača podloge, na rastojanju $R_2 = 40 - 58$ mm od druge ose. Vreme za koje obrtni sto napravi jedan pun obrtaj može se menjati u rasponu od 38 do 97 sekundi. Kretanje sa obrtnog stola na obrtne stubove prenosi se preko zupčastog prenosa, pa je vreme rotacije obrtnih stubova određeno prenosnim odnosom koji za korišćeni uređaj iznosi 100/37. Obrtanje oko treće ose nije kontinualno i ostvaruje se dejstvom prekidača koji su postavljeni na šipku. Za svaki obrtaj stuba oko druge ose, prekidač zaokreće uzorak za $\approx 120^\circ$.

Za pripremu prevlaka korišćene su Ti-Al, Ti-Si i Cr-Al mete (slika 30). Ti-Al mete izrađene su od titanijuma sa pločicama aluminijuma postavljenim po konturi mete koja se raspršava. Sličnom konstrukcijom odlikuju se Ti-Si mete, uz razliku da su Si pločice postavljene samo sa jedne strane mete. Pri nanošenju TiAlN prevlaka bile su aktivne dve Ti-Al mete, za nanošenje TiSiN prevlaka korišćene su dve Ti-Si mete. Nanoslojne TiAlN/TiSiN prevlake nanošene su primenom dve Ti-Al i dve Ti-Si mete, a nanoslojne CrAlN/TiSiN prevlake primenom dve Cr-Al i dve Ti-Si mete.



Slika 30. Mete korišćene za nanošenje: a) TiAlN, TiSiN i TiAlN/TiSiN prevlaka, b) CrAlN/TiSiN prevlaka.

Proces nanošenja prevlaka odvijao se u tri koraka:

1. Vakuumiranje i zagrevanje komore

U prvom koraku komora je vakuumirana primenom rotacione i turbomolekularne pumpe. Osnovni pritisak iznosio je 3.0×10^{-3} Pa. Nakon toga vršeno je zagrevanje komore primenom infra grejača do temperature od 450°C . Zagrevanjem se vrši degazacija podloga, nosača i ostalih komponenti vakuumske komore i postiže temperatura podloga, koja je neophodna za nanošenje.

2. Jonsko nagrizanje podloga

Predstavlja poslednji stadijum čišćenja u kome se površina podloga nagriža jonima iz plazme. U ovoj fazi korišćen je srednjefrekvetni (240 kHz) izvor napajanja na radnom stolu na kome je potencijal iznosio 650 V. Plazma se sastojala iz mešavine jona argona i kriptonu, a ukupan pritisak iznosio je 0.35 Pa. Jonsko nagrizanje trajalo je 45 min, čime je uklonjen tanak površinski sloj približne debljine $0.1 \mu\text{m}$.

3. Nanošenje prevlaka

U ovom koraku pored aktivnih gasova argona i kriptonu u komoru se uvodi reaktivni gas azot. Gasovi se uvode kroz pojačivač plazme gde se jonizuju. Visok nivo jonizacije takođe se postiže ispred svake mete. Magneti postavljeni iza meta stvaraju magnetno polje koje drži elektrone u blizini meta i koji jonizuju gasove. Pozitivno naelektrisani joni iz plazme ubrzavaju se na mete koje su na potencijalu katode i vrše njihovo raspršivanje. Prevlaka se formira kada raspršeni atomi na površini podloge reaguju sa reaktivnim gasom. Parametri nanošenja su se razlikovali za različite prevlake i prikazani su u tabeli 4. Parametri nanošenja višeslojne TiAlN/TiSiN prevlake nisu posebno navedeni jer parametri nanošenja TiAlN, TiSiN i TiAlN/TiSiN slojeva ove prevlake odgovaraju parametrima nanošenja TiAlN, TiSiN i TiAlN/TiSiN prevlaka. Sve prevlake pripremane su sa jednim, dva i tri stepena rotacije.

Tabela 4. Parametri nanošenja TiAlN, TiSiN, TiAlN/TiSiN i CrAlN/TiSiN prevlaka

Prevlaka	Snaga (W)				Prednapon (V)	Brzina obrtanja (o/min)	Protok (ml/min)			Pritisak (Pa)	Vreme (min)
	Ti-Al	Ti-Si	Cr-Al	Pojačivač			Ar	Kr	N ₂		
TiAlN	9500	-	-	1200	- 90	1	160	110	100	0.66	108
TiSiN	-	6000	-	1200	- 110	1	160	110	80	0.67	254
TiAlN/TiSiN	4800	6000	-	1700	- 100	3	160	110	90	0.67	71
CrAlN/TiSiN	-	4000	2500	1000	- 100	1.5	160	110	80	0.66	132

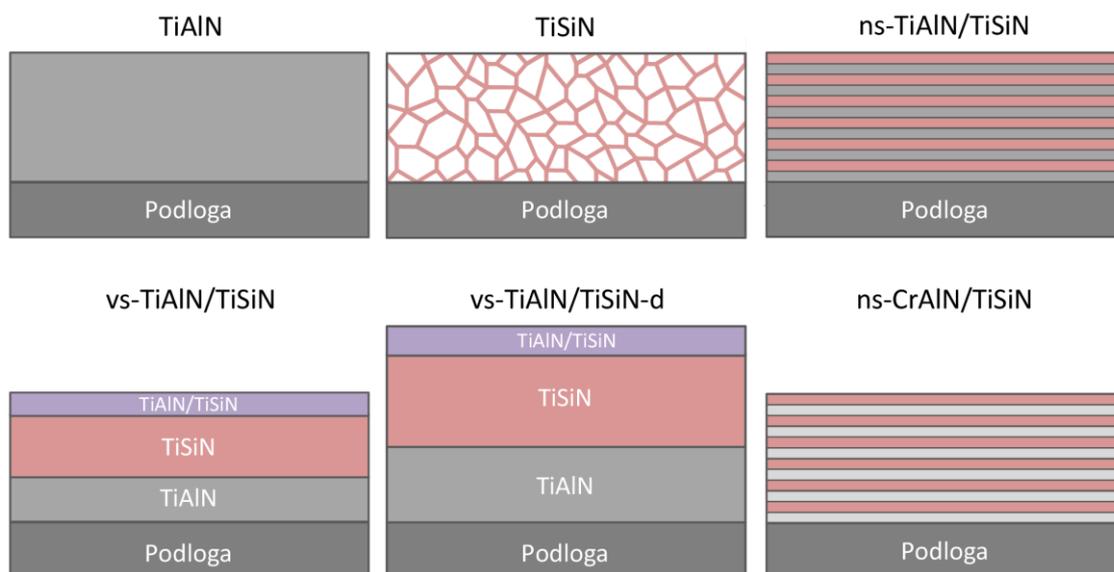
Ukupno je pripremljeno 15 prevlaka. Spisak svih prevlaka i nazivi koji su korišteni u rezultatima i diskusiji dat je u tabeli 5. Naziv prevlaka formiran je tako da sadrži informacije o materijalu, arhitekturi i broju stepeni rotacije. Nanoslojna arhitektura označena je sa "ns", a višeslojna sa "vs", broj stepeni rotacije označen je brojevima od 1 do 3. Na primer nanoslojna TiAlN/TiSiN prevlaka pripremana sa jednim stepenom rotacije nosi naziv ns-TiAlN/TiSiN-1.

Tabela 5. Nomenklatura proučavanih prevlaka

Materijal prevlake	Arhitektura	Broj stepeni rotacije		
		1	2	3
TiAlN	Jednoslojna	TiAlN-1	TiAlN-2	TiAlN-3
TiSiN	Nanokompozitna	TiSiN-1	TiSiN-2	TiSiN-3
TiAlN/TiSiN	Nanoslojna	ns-TiAlN/TiSiN-1	ns-TiAlN/TiSiN-2	ns-TiAlN/TiSiN-3
TiAlN/TiSiN	Višeslojna	vs-TiAlN/TiSiN-1	vs-TiAlN/TiSiN-2	vs-TiAlN/TiSiN-3
CrAlN/TiSiN	Nanoslojna	ns-CrAlN/TiSiN-1	ns-CrAlN/TiSiN-2	ns-CrAlN/TiSiN-3

Samo za potrebe ispitivanja otpornosti na lom, za svaki stepen rotacije napravljeno je po dve višeslojne TiAlN/TiSiN prevlake različite debljine. Tanja prevlaka označena je prema tabeli 5, a za deblju prevlaku pridodata je slovna oznaka "d". Na primer, deblja višeslojna TiAlN/TiSiN prevlaka pripremana sa jednim stepenom rotacije nosi oznaku vs-TiAlN/TiSiN-d-1.

Šematski prikaz proučavanih prevlaka predstavljen je na slici 31. Kako bi se olakšali opis i diskusija rezultata, često su prevlake pripremane sa jednim, dva ili tri stepena rotacije nazivane prevlake sa jednom, dve i tri rotacije, respektivno.



Slika 31. Šematski prikaz proučavanih prevlaka.

4.2 Karakterizacija prevlaka

4.2.1 Hemijski sastav i hemijske veze

Određivanje hemijskog sastava vršeno je spektroskopijom fotoelektrona dobijenih X-zracima (*eng. X-ray photoelectron spectroscopy - XPS*) i energetske disperzivnom spektroskopijom (EDS).

4.2.1.1 XPS analiza -

XPS tehnikom određuje se hemijski sastav površine slojeva materijala debljine do oko 5 nm (najviše 10 nm). Ovom tehnikom ne mogu se detektovati vodonik i helijum, a ostali elementi detektuju se pod uslovom da ih ima najmanje 0.1 - 0.5 at. %. XPS tehnika je nerazarajuća i može se koristiti za sve vrste materijala uključujući i izolatore. Velika prednost u odnosu na ostale metode analize hemijskog sastava je mogućnost određivanja faznog sastava [270].

Kratak opis principa rada: U toku ispitivanja XPS postupkom uzorak se izlaže dejstvu snopa X-zraka. Najčešće se koriste Al K α (1486.6 eV) i Mg K α (1253.6 eV) upadna zračenja. Upadni fotoni interaguju sa elektronima atoma uzorka. Ukoliko se elektrone sa unutrašnjih energetskih nivoa preda dovoljna količina energije može doći do pobuđivanja atoma uzorka i izbijanja elektrona iz atoma. Oslobođeni elektroni nazivaju se fotoelektroni, a njihova kinetička energija jednaka je razlici energije upadnog fotona $h\nu$ i energije veze tog elektrona. Kako se energija veze razlikuje za svaki element, merenjem kinetičke energije fotoelektrona moguće je odrediti hemijski sastav uzorka.

Srednja slobodna putanja fotoelektrona reda je veličine nekoliko nanometara. Stoga se XPS postupkom utvrđuje hemijski sastav površine slojeva debljine do 5 nm (najviše 10 nm). Dubinski profili rasporeda hemijskih elemenata mogu se praviti tako što se analizira jedan sloj materijala, koji se potom raspršuje primenom snopa jona argona, zatim se vrši analiza sledećeg sloja i procedura se ponavlja dok se ne dostigne željena dubina. Snop jona argona takođe se koristi za čišćenje površine uzorka od nečistoća poput oksida.

Energija veze, ne razlikuje se samo od elementa do elementa, već zavisi od hemijskog stanja atoma. To znači da je primenom XPS postupka moguće, pored elementarnog sastava, vršiti određivanje faznog sastava materijala.

Uređaj i parametri korišćeni u doktoratu: XPS ispitivanja u okviru rada na izradi ove disertacije vršena su na uređaju PHI-TFA kompanije *Physical Electronics Inc.* Korišćeni su upadni Al K α X-zraci energije 1486.6 eV. Vršena je analiza tankog sloja materijala debljine do 5 nm. Pre analize, primenom snopa jona argona uklonjen je tanak kontaminirani površinski sloj. Energetska rezolucija uređaja iznosi oko 0.3 eV, a relativna greška utvrđenog hemijskog sastava procenjena je na $\pm 20\%$. Vršeno je snimanje spektara manje i spektara veće rezolucije. Za svaki uzorak prvo je vršeno snimanje sa manjom rezolucijom preko šireg energetskog područja kako bi se utvrdilo koji su elementi prisutni i koliki je njihov udeo. Potom je vršeno snimanje sa visokom rezolucijom u užem rasponu energija veze tipičnim za svaki element kako bi se utvrdilo kakve su veze između hemijskih elemenata.

Mesto sprovođenja eksperimenta: Institut "Jožef Stefan", Ljubljana, Slovenija

4.2.1.2 EDS analiza

EDS metoda pogodna je za brzo određivanje hemijskog sastava. EDS analizom moguće je detektovati sve elemente periodnog sistema čiji je atomski broj $Z > 4$, pod uslovom da je njihov udeo veći od praga detekcije. Prag detekcije manji je za teže elemente i za $Z > 11$ može da dostigne 0.02 tež.%, dok za elemente sa $Z < 10$ prag detekcije pada na 1 - 2 tež.%. Glavni nedostaci EDS tehnike su slaba energetska rezolucija i niža tačnost kvantitativne analize [271]. Primenom EDS tehnike moguće je vršiti analizu hemijskog sastava u jednoj tački, duž linije, kao i na izabranom području. Snimanjem EDS spektara na širem području moguće je napraviti mape hemijskih elemenata.

Kratak opis principa rada: Pri ispitivanju EDS tehnikom uzorak se izlaže dejstvu ubrzanih elektrona energije od nekoliko do nekoliko desetina keV. Upadni elektroni mogu da reaguju sa materijalom uzorka na veći broj načina, a različita međudejstva mogu se svrstati u elastična i neelastična. Među neelastična međudejstva spada i sudar upadnih elektrona i elektrona atoma uzorka koji se nalaze na unutrašnjim ljuskama. Ukoliko primi dovoljno energije, elektron atoma uzorka koji se nalazi na jednoj od unutrašnjih ljuski napustiće atom koji se tada nalazi u neravnotežnom stanju. Ravnoteža se uspostavlja kada elektron iz višeg energetskog nivoa pređe na mesto "izbačenog" elektrona. Međutim, pri ovom procesu javlja se višak energije koji se može osloboditi stvaranjem X-zraka. Ovako nastali X-zraci nazivaju se karakteristični jer je njihova energija jedinstvena za svaki hemijski element. Razdvajanjem X-zraka prema njihovoj energiji vrši se određivanje hemijskog sastava ispitivanog uzorka.

Uređaji i parametri korišćeni u doktoratu: Pri izradi ove teze EDS tehnika korišćena je pre svega za određivanje hemijskog sastava tragova habanja formiranih u toku triboloških ispitivanja. Takođe, hemijski sastav TiAlN prevlake određen je primenom ovog postupka. Za EDS analizu korišćeni su radni naponi od 10 do 20 kV. Korišćeni su sledeći SEM uređaji: JEOL JSM 7600F, JEOL JSM 6460 LV, Zeiss SUPRA 35 VP.

Mesto sprovođenja eksperimenta: Univerzitet Novi Sad, Novi Sad; Institut "Jožef Stefan", Ljubljana, Slovenija; Nacionalni institut za hemiju, Ljubljana, Slovenija.

4.2.2 Struktura

U okviru ispitivanja strukture vršena je analiza mikrostrukture, kristalne strukture, teksture i slojevitosti prevlaka. U tu svrhu korišćene su sledeće tehnike: skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) i difrakcija X-zraka (XRD).

4.2.2.1 Skenirajuća elektronska mikroskopija

Moderni skenirajući elektronski mikroskopi, opremljeni sa većim brojem različitih detektora, omogućavaju dobijanje velikog broja informacija o ispitivanom uzorku. Pre svega su namenjeni za snimanje topografije uzoraka. Pored topografije svaki SEM omogućava dobijanje kontrasta sastava (prostorna varijacija hemijskog sastava). Takođe, skenirajući elektronski mikroskopi se redovno koriste za određivanje hemijskog sastava (EDS tehnika) i orijentacije kristalnih zrna (EBSD tehnika). Prednosti skenirajuće elektronske mikroskopije u poređenju sa optičkom mikroskopijom su veća dubina fokusa i veća uvećanja. Moderni SEM uređaji omogućavaju snimanje sa rezolucijom od 1 do 2 nm [272].

Kratak opis principa rada [273]: Snop elektrona energije do oko 40 keV kreće se po ispitivanom uzorku, pri čemu dolazi do emitovanja većeg broja čestica. Između ostalog, emituju se sekundarni elektroni čijom se detekcijom stvara slika topografije uzorka. Snop elektrona formira se u izvoru

elektrona, a na uzorak se fokusira pomoću elektromagnetnih sočiva. Položaj fokusirane tačke menja se pomoću skenirajućih namotaja. Upadni elektron sudara se sa elektronima atoma uzorka na više načina. Ovde će se navesti samo dva vida međudejstva, ključna za stvaranje kontrasta u SEM-u:

1. Upadni elektron sudara se sa elektronima koji se nalaze na unutrašnjim ljuskama atoma uzorka. Ukoliko primi dovoljno energije, elektron atoma uzorka napustiće atom i takav elektron naziva se sekundarni elektron. Sekundarni elektroni odlikuju se niskom energijom, pa uzorak napuštaju samo oni elektroni koji se nalaze u tankom površinskom sloju, debljine nekoliko nm. Broj sekundarnih elektrona u najvećoj meri zavisi od lokalnog nagiba površine. Broj sekundarnih elektrona najmanji je za površinu koja je upravna na upadni snop, a povećava se povećanjem nagiba površine, tj. smanjenjem ugla između updanog snopa i površine uzorka. Stoga se detekcijom sekundarnih elektrona dobija slika topografije površine ispitivanog uzorka.
2. Upadni elektron sudara se sa jezgrom atoma ispitivanog uzorka. Pri ovoj vrsti međudejstva Kulonova sila između pozitivno naelektrisanog jezgra i negativno naelektrisanog elektrona skreće elektron pod određenim uglom. Kroz veći broj ovakvih međudejstava pravac kretanja upadnog elektrona može se promeniti u toj meri da elektron napusti uzorak. Primarni elektron koji napusti uzorak naziva se povratno rasejani elektron. Povratno rasejani elektroni odlikuju se većom energijom od sekundarnih elektrona. Elektroni koji napuste površinu uzorka sa energijom manjom od 50 eV smatraju se sekundarnim, dok se oni koji napuste površinu uzorka sa energijom većom od 50 eV smatraju povratno rasejanim elektronima. Broj povratno rasejanih elektrona u najvećoj meri zavisi od težine atomskih elemenata. Pri tome, što su elementi teži to je broj veći. Stoga se detekcijom povratno rasejanih elektrona može formirati slika koja pokazuje prostorne varijacije hemijskog sastava (Z-contrast).

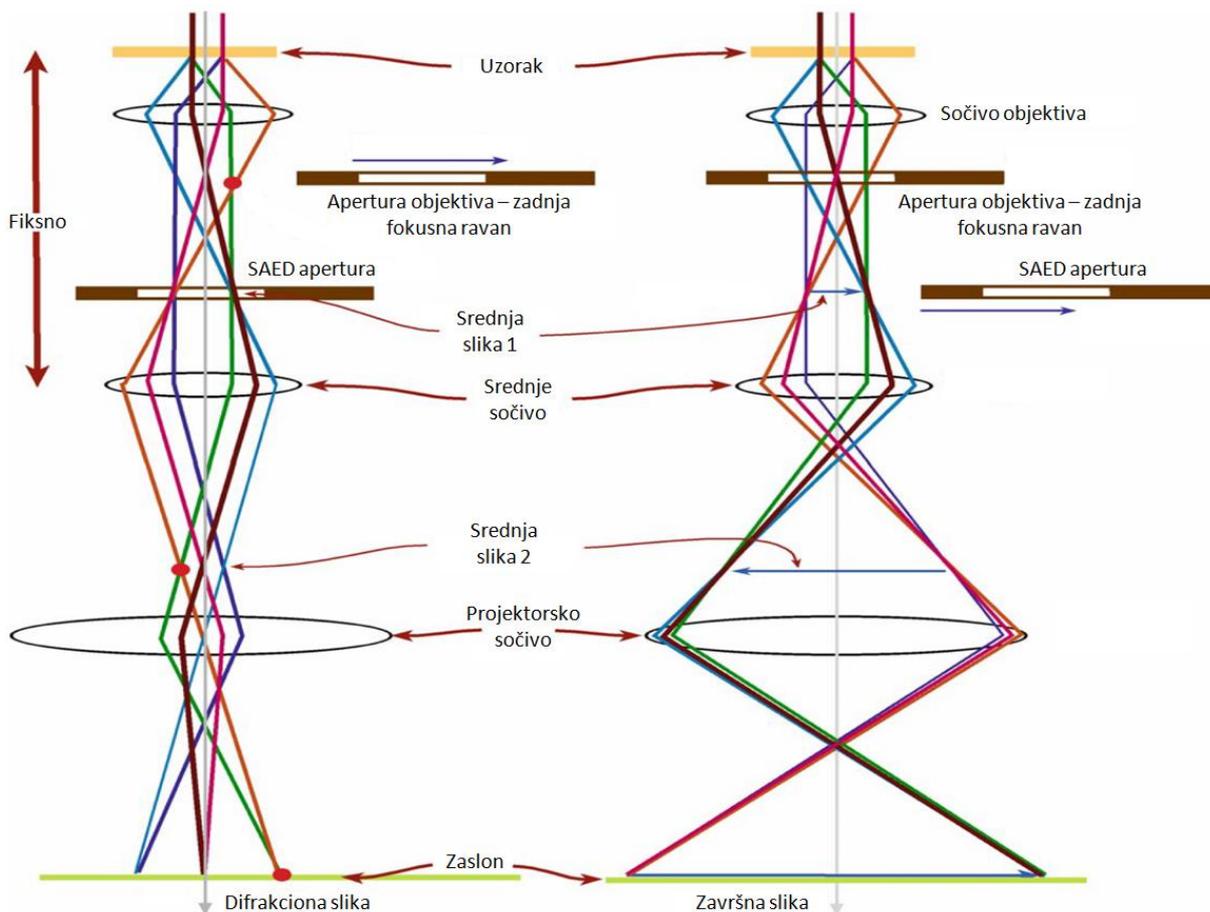
Namena, uređaji i detalji ispitivanja u doktoratu: U ovom radu skenirajuća elektronska mikroskopija je korišćena za analizu mikrostrukture prevlaka, tragova habanja formiranih tokom triboloških ispitivanja, tragova zaparavanja formiranih pri ispitivanju adhezije i analizu otisaka formiranih Vickersovim utiskivačem. Mikrostrukturna analiza vršena je na poprečnom preseku prevučениh uzoraka, pri čemu je presek pripreman lomljenjem uzoraka. Korišćeni su sledeći uređaji: *JEOL JSM 7600F*, *JEOL JSM 6460 LV* i *Zeiss SUPRA 35 VP*. Detalji analize Vickersovih otisaka dati su u podpoglavlju o ispitivanju mehaničkih osobina.

Mesto sprovođenja eksperimenta: Univerzitet Novi Sad, Novi Sad; Institut "Jožef Stefan", Ljubljana, Slovenija; Nacionalni institut za hemiju, Ljubljana, Slovenija.

4.2.2.2 Transmisiona elektronska mikroskopija

Transmisiona elektronska mikroskopija pruža širok spektar mogućnosti analize materijala. U poređenju sa skenirajućom elektronskom mikroskopijom, transmisiona elektronska mikroskopija odlikuje se većom rezolucijom, pa je pogodna za proučavanje nanostrukturnih materijala. Moderni TEM uređaji postižu vidljivost detalja ispod 0.2 nm, a komercijalno dostupni visoko-rezolucijski uređaji odlikuju se rezolucijom ispod 70 pm [274]. Ovako visoke rezolucije omogućavaju analizu materijala na atomskom nivou. Između ostalog, transmisioni elektronski mikroskopi mogu se koristiti za proučavanje mikrostrukture materijala, kristalne strukture, slojevite strukture, otkrivanje grešaka poput dislokacija, kao i za određivanje hemijskog sastava tehnikama kao što su energetska disperzivna spektroskopija (EDS) i spektroskopija gubitka energije elektrona (EELS).

Kratak opis principa rada [275]: Kao i u skenirajućim, tako i u transmisionim elektronskim mikroskopima površina uzorka izlaže se dejstvu snopa elektrona. Fokusiranje snopa elektrona postiže se primenom elektromagnetnih sočiva. U poređenju sa SEM-om, elektroni se u TEM-u ubrzavaju do većih energija, tipično od 100 keV do 300 keV. Pri interakciji upadnih elektrona i materijala uzorka stvara se veći broj čestica čijom se detekcijom dobija širok spektar informacija o ispitivanom materijalu. Uopšteno pri interakciji elektrona i debljih uzoraka stvaraju se sekundarni elektroni, povratno rasejani elektroni, Ožeovi elektroni, karakteristični X-zraci i kontinualni spektar X-zraka. Međutim, ukoliko su uzorci dovoljno tanki (ispod ≈ 200 nm), pored navedenih čestica mogu se detektovati propušteni, elastično i neelastično rasejani elektroni. Transmisiona elektronska mikroskopija zasniva se upravo na detekciji propuštenih elektrona.



Slika 32. Šematski prikaz dva osnovna režima rada TEM-a: difrakcioni režim, leva šema i kontrastni režim, desna šema [275].

Razlikuju se dva osnovna režima rada (slika 32): kontrastni i difrakcioni. U kontrastnom režimu stvara se slika uzorka koja može da posluži za analizu mikrostrukture materijala. U difrakcionom režimu dobija se difrakciona slika koja služi za analizu kristalne strukture materijala. Izbor režima rada vrši se podešavanjem elektromagnetnih sočiva. Uređaj radi u kontrastnom režimu kada objektna ravan (*eng. object plane*) srednjeg sočiva odgovara ravni slike (*eng. image plane*) sočiva objektivnog. Ukoliko se želi preći na difrakcioni režim potrebno je srednje sočivo podesiti tako da njegova objektna ravan odgovara zadnjoj fokusnoj ravni (*eng. back-focal plane*) objektivskog sočiva.

U kontrastnom režimu rada snimanje se može vršiti u svetlom polju i u tamnom polju. Pri snimanju u svetlom polju u stvaranju slike učestvuju samo direktno propušteni elektroni. Sa druge strane, pri snimanju u tamnom polju u stvaranju slike učestvuju samo određeni difraktovani elektroni. Razlikuju

se tri vrste kontrasta: maseni, debljinski i difrakcioni. Verovatnoća da će se elektron skrenuti sa početne putanje povećava se sa povećanjem mase atoma. Ukoliko se snimanje vrši u svetlom polju, područja u kojima se nalaze lakši atomi biće svetlija od područja u kojima se nalaze teži atomi. Ovako nastali kontrast naziva se maseni kontrast. Broj rasejanih elektrona povećava se sa povećanjem broja atoma na koje oni nailaze. Stoga se broj direktno propuštenih elektrona smanjuje sa povećanjem debljine uzorka. Tanji segmenti nekog uzorka izgledaju svetlije, a deblji tamnije. Ovako nastali kontrast naziva se debljinski. U engleskom govornom području oba opisana kontrasta nose zajednički naziv *mass-thickness contrast*, tj. maseno-debljinski kontrast. Ukoliko je uzorak kristalan javlja se i treća vrsta kontrasta, difrakcioni kontrast koji pokazuje razlike u intenzitetu difrakcije elektrona na različitim područjima ispitivanog uzorka. Za mikrostrukturnu analizu najznačajniji je difrakcioni kontrast. Za analizu slojevitosti od velikog značaja je maseni kontrast.

Radom u difrakcionom režimu mogu se dobiti odgovori na mnoga pitanja poput toga da li je materijal kristalan ili amorfan, ukoliko je kristalan koliki je parametar rešetke i kakva je simetrija kristala, da li je u pitanju monokristal ili polikristal, ukoliko je polikristal kolika je veličina zrna, kakva je orijentacija zrna, kao i da li je prisutna jedna kristalna faza ili više kristalnih faza. U nastavku će se dati kratak osvrt na difrakciju izabrane oblasti (*eng. selected-area electron diffraction - SAED*) koja predstavlja najčešće korišćenu difrakcionu tehniku. Da bi se dobila SAED difrakciona slika potrebno je postaviti SAED aperturu na ravan slike objektivskog sočiva. Veličina izabrane oblasti sa koje se formira difrakciona slika zavisi od prečnika aperture. Najmanje aperture su veličine oko 10 μm , a za tu veličinu aperture izabrana oblast na uzorku prečnika je oko 0.4 μm . U polikristalnim materijalima čija su kristalna zrna veća od 1 μm SAED slike sa ovako malog područja odlikuju se difrakcionim tačkama i odgovaraju SAED slikama monokristala. Međutim, u nanokristalnim materijalima čija su kristalna zrna veličine nekoliko desetina nm, čak i sa najmanje izabrane oblasti u stvaranju slike učestvuju elektroni difraktovani sa većeg broja kristala. Stoga se, umesto diskretnih tačaka, na difrakcionim slikama javljaju difrakcioni prstenovi.

Za stvaranje slika visoke rezolucije koristi se HRTEM (*eng. high resolution TEM*) režim rada. Ovaj režim omogućava dobijanje informacija na atomskom nivou. Pogodan je za određivanje simetrije kristalne rešetke, određivanje rastojanja između kristalnih ravni, analizu granice zrna polikristalnih materijala, analizu graničnih površina između individualnih slojeva višeslojnih prevlaka itd. U HRTEM režimu slika se stvara kao posledica interferencije difraktovanog snopa elektrona i snopa direktno propuštenih elektrona (fazni kontrast). Za dobijanje kvalitetnih HRTEM snimaka debljina uzorka trebalo bi da bude ispod 10 do 20 nm.

Namena, uređaji i detalji ispitivanja u doktoratu: Za analizu mikrostrukture i slojevite strukture prevlaka korišćen je kontrastni režim rada, a TEM snimci formirani su u svetlom i tamnom polju. SAED tehnika korišćena je određivanje faznog sastava (na osnovu parametra rešetke), za procenu krupnoće kristalnih zrna, procenu stepena kristalnosti materijala, kao i za određivanje orijentacije kristalnih zrna. Analiza kristalne strukture vršena je takođe primenom HRTEM režima rada. Ovaj režim rada upotrebljen je i za analizu epitaksijalnosti između pojedinih slojeva nanoslojnih prevlaka, epitaksijalnosti između materijala prevlake i materijala podloge i osobina graničnih površina između pojedinih slojeva. HRTEM snimci obrađivani su primenom algoritma brze Furijeove transformacije (*eng. Fast Fourier Transformation - FFT*). Kao rezultat dobijene su FFT šeme. Inverznom brzom Furijeovom transformacijom FFT šema, uz primenu odgovarajućih filtera dobijene su inverzne FFT slike koje se razlikuju od originalnih slika. Filtiranje i inverzna brza Furijeova transformacija korišćeni

su za uklanjanje šuma na originalnim HRTEM snimcima. Brza i inverzna brza Furijeova transformacija sprovedeni su primenom programskog paketa "SPIP™". Korišćena su dva TEM uređaja: JEOL JEM 2010F i JEOL ARM 200 CF.

TEM analiza vršena je na poprečnom preseku uzoraka. Svi uzorci su pripremljeni standardnom procedurom: 1. uzorci su isečeni na pločice pravougaonog oblika, 2. dve pločice su zalepljene licem na lice, 3. tako zalepljene pločice postavljene su u mesinganu cevčicu i fiksirane lepkom, 4. cevčica sa pločicama isečena je na dužinu od nekoliko stotina μm , 4. dobijeni diskovi brušeni su do debljine od oko 100 μm , 5. uređajem *dimpler* u uzorku je pravljena kalota čime je uzorak stanjen na debljinu od oko 20 μm , 6. završno stanjivanje vršeno je jonskim poliranjem.

Mesto sprovođenja eksperimenta: Institut "Jožef Stefan", Ljubljana, Slovenija; Nacionalni institut za hemiju, Ljubljana, Slovenija.

4.2.2.3 Difrakcija X-zraka - difraktografska metoda (XRD)

Postoji već broj metoda ispitivanja materijala koje se zasnivaju na difrakciji X-zraka. Za ispitivanje prevlaka koristi se difraktografska metoda. Ova metoda omogućava brzo dobijanje niza informacija o ispitivanom uzorku, bez razaranja. Između ostalog, ova metoda omogućava određivanje faznog sastava, vrste kristalne strukture, parametra rešetke, najizraženije orijentacije, veličine kristala, mikro i makro napona, a kod višeslojnih prevlaka debljine pojedinih slojeva i hrapavosti graničnih površina.

Kratak opis principa rada: Na površinu uzorka usmerava se monohromatski snop X-zraka koji interaguju sa atomima ispitivanog uzorka. Kao posledica ove interakcije dolazi do rasejavanja X-zraka u različitim pravcima. Ukoliko postoji uređenost, kao u kristalnim materijalima, X-zraci rasejani u određenim pravcima mogu se prostirati u fazi, ali se većina prostire van faze. Kada se X-zraci kreću u fazi dolazi do njihovog pojačavanja, a ovaj proces naziva se difrakcija. Za određenu talasnu dužinu i za određeno rastojanje između ravni postoji samo jedan ugao pod kojim dolazi do pojačavanja, taj ugao naziva se Bragov ugao. Prema Bragovom zakonu, ako dva X-zraka dolaze na dve paralelne atomske ravni koje se nalaze na rastojanju d , do pojačavanja će doći samo ako je razlika u pređenom putu ta dva talasa jednaka celobrojnom umnošku n talasnih dužina X-zraka λ , odnosno:

$$\text{Jed. 6} \quad n\lambda = 2d\sin\theta$$

gde je θ ugao između upadnog X-zraka i posmatrane atomske ravni.

Uređaji za difraktografska ispitivanja (difraktometri) izrađuju se sa različitim geometrijama. Često se koristi Brag-Brentano $\theta:2\theta$ geometrija. U uređajima sa ovakvom geometrijom izvor X-zraka je fiksiran. Uzorak se postavlja na nosač koji se lagano okreće oko ose upravne na pravac upadnog snopa X-zraka, tako da se ugao θ između snopa i površine uzorka konstantno menja. Detektor se sinhrono kreće sa okretanjem uzorka, tako da je ugao između upadnog snopa i detektora uvek 2θ . U polikristalnim uzorcima za svaki ugao θ za određene ravni pojedinih kristala zadovoljen je Bragov zakon. Međutim, kako se u odnosu na površinu uzorka i upadni i detektovani snop X-zraka nalaze pod istim uglom, detektuju se samo refleksije sa ravni koje su paralelne površini uzorka.

Namena, uređaji i detalji ispitivanja u doktoratu: Difraktografska metoda korišćena je za određivanje vrste kristalne strukture, parametra kristalne rešetke, preferirane orijentacije, procene veličine kristalnih zrna i procene prisustva amorfnih faza. Za ispitivanja su korišćeni sledeći uređaji: BRUKER AXS D4 ENDEAVOR i PANalytical X'Pert PRO MPD. Oba uređaja koriste Brag-Brentano $\theta:2\theta$ geometriju. Primenjeno je Cu-K α 1 zračenje talasne dužine 0.15406 nm. Kako bi se odredio položaj

pikova u difraktogramu, kao i njihov integralni intenzitet, XRD spektri fitovani su pseudo-Voigt funkcijom. Kako bi se odredio stepen izraženosti određene orijentacije vršeno je izračunavanje koeficijenta teksture za 111, 200 i 220 orijentacije putem sledećih izraza [276]:

$$\text{Jed. 7} \quad T_{111} = \frac{I_{111}}{I_{111} + I_{200} + I_{220} + I_{311}}$$

$$\text{Jed. 8} \quad T_{200} = \frac{I_{200}}{I_{111} + I_{200} + I_{220} + I_{311}}$$

$$\text{Jed. 9} \quad T_{220} = \frac{I_{200}}{I_{111} + I_{200} + I_{220} + I_{311}}$$

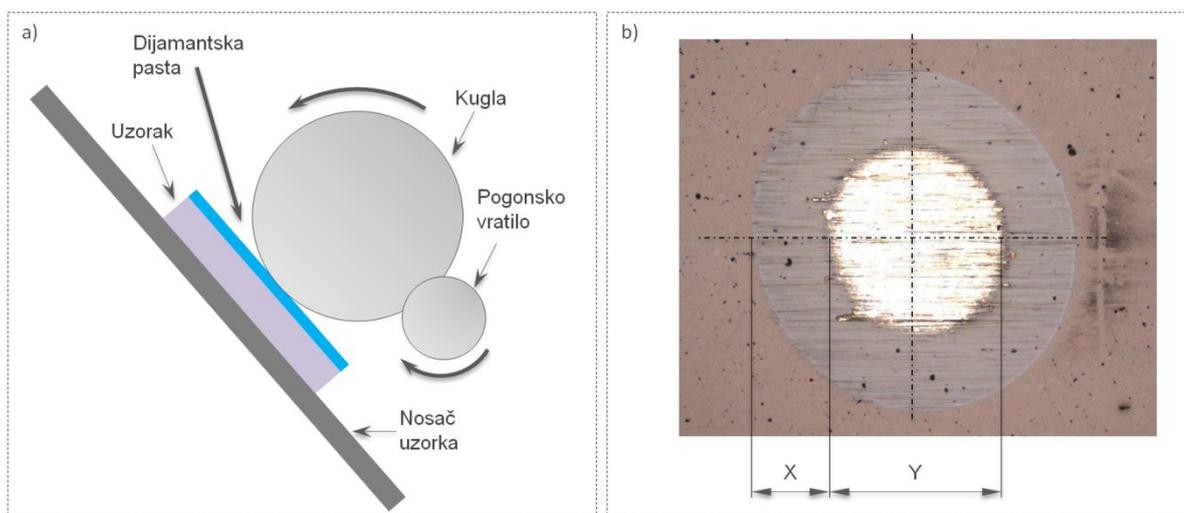
gde su I_{111} , I_{200} , I_{220} i I_{311} integralni intenziteti difrakcionih pikova sa {111}, {200}, {220} i {311} ravnima.

Mesto sprovođenja eksperimenta: Institut "Jožef Stefan", Ljubljana, Slovenija.

4.2.3 Određivanje debljine prevlaka

Za određivanje debljine prevlaka korišćena je metoda stvaranja sferičnog kratera. Ovom metodom se brzo i jednostavno može odrediti debljina prevlake. Metoda je razarajuća, što je najveći nedostatak.

Osnovni princip rada (slika 33): Kugla određenog prečnika oslanja se na površinu prevučenog uzorka. Kugla se rotira pomoću pogonskog vratila. Između kugle i uzorka dodaje se abrazivno sredstvo. Okretanje kugle dovodi do stvaranja kratera u obliku kalote. Normalna sila kojom kugla deluje na uzorak zavisi od težine kugle i nagiba uzorka.



Slika 33. a) Šema metode stvaranja sferičnog kratera, b) mikroskopski snimak kratera i način definisanja veličina X i Y.

Nastali krater se snima na mikroskopu, mere se veličine X i Y (slika 33b) na osnovu kojih se određuje debljina prevlake putem sledećeg izraza:

$$\text{Jed. 10} \quad d = \frac{XY}{R}$$

gde je R - poluprečnik korišćene kugle.

Uređaj i parametri korišćeni u doktoratu: Za određivanje debljine prevlaka korišćen je uređaj kućne izrade. Upotrebljena je čelična kuglica od čelika za ležajeve 100Cr6, prečnika 20 mm. Kao abrazivno sredstvo korišćena je dijamantska pasta granulacije 3 μm . Za svaki uzorak napravljeno je najmanje dva kratera.

Mesto sprovođenja eksperimenta: Institut "Jožef Stefan", Ljubljana, Slovenija.

4.2.4 Topografija površine

Za snimanje topografije površine korišćene su dve tehnike: 1. taktilna profilometrija (*eng. stylus profilometry*) korišćena je za snimanje topografije na većem području, 2. za snimanja finijih detalja na mikro i nano nivou korišćena je mikroskopija atomskim silama (AFM).

4.2.4.1 Taktilna profilometrija

Taktilna profilometrija je najrasprostranjenija tehnika snimanja površinske topografije. Pored snimanja topografije, koriste se za određivanje debljine prevlaka i unutrašnjih napona u prevlakama (preko zakrivljenosti prevučenog uzorka).

Osnovni princip rada: Za ispitivanje se koristi igla sa dijamantskim vrhom, koja je povezana sa senzorom pomeranja. Igla se dovodi u kontakt sa uzorkom i kreće se linearno po površini uzorka. Postoje različite izvedbe uređaja, kod jedne grupe linearno kretanje vrši igla, kod druge grupe kreće se ispitivani uzorak. Vertikalne promene na površini uzorka dovode do vertikalnog pomeranja igle. Beleženjem ovih pomeranja za svaki položaj igle na uzorku snima se 2D profil površine uzorka. 3D slike površine dobijaju se beleženjem većeg broja paralelnih 2D profila. Moderni profilometri odlikuju se visokom vertikalnom rezolucijom. Na primer, za visinski opseg od 5 μm do 10 μm postiže se rezolucija od 0.1 nm. Horizontalna rezolucija određena je radijusom igle, brzinom skeniranja i brzinom akvizicije podataka (*eng. data rate*). Za sve ostale fiksne parametre, horizontalna rezolucija najviše zavisi od radijusa dijamantske igle, koji se kreće se od oko 20 nm do oko 50 μm .

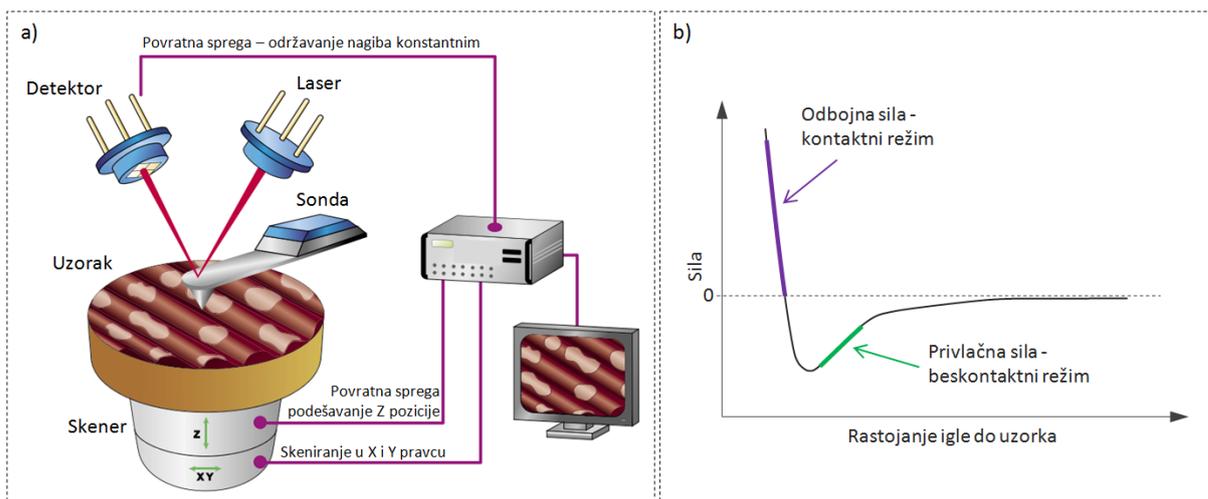
Namena, uređaji i parametri korišćeni u doktoratu: Upotrebljen je 3D profilometar *Taylor-Hobson Form Talysurf Series 2*. Rezolucija uređaja u x smeru je 250 nm, y smeru 1 μm i z smeru 3 nm. 3D merenja su vršena na površini 1 mm x 1.1 mm. Na osnovu snimaka topografije određeni su površinski parametri hrapavosti S_a - srednja aritmetička hrapavost i S_q - srednje kvadratno odstupanje. Pored snimanja površinske topografije, uređaj je korišćen za snimanje 2D profila tragova habanja.

Mesto sprovođenja eksperimenta: Institut "Jožef Stefan", Ljubljana, Slovenija.

4.2.4.2 Mikroskopija atomskim silama (AF mikroskopija)

Prvi AF mikroskop razvijen je 1986. godine [277] kao odgovor na nedostatak skenirajućeg tunelskog mikroskopa (STM) kojim se mogu snimati samo provodljivi materijale, dok se pomoću AFM-a mogu snimati polimeri, stakla, biološki i drugi neprovodljivi materijali. Mogućnost snimanja detalja na mikro, nano i atomskom nivou dovela je do brze ekspanizije upotrebe ove dve tehnike. AFM i STM, zajedno sa većim brojem tehnika, čine familiju tehnika koje su poznate pod nazivom mikroskopija skenirajućim sondama (*eng. scanning probe microscopy*). Kod SP mikroskopa ne koriste se sočiva, već se materijali proučavaju odgovarajućim sondama koje interaguju sa materijalom na određeni način zavisno od konkretne tehnike. Na primer, u slučaju AFM tehnike između sonde i ispitivanog uzorka deluju međuatomske i međumolekularne sile, u slučaju STM tehnike između sonde i uzorka uspostavlja se struja elektrona, u slučaju MFM (mikroskopija magnetnih sila, *eng. magnetic force microscopy*) tehnike između sonde i uzorka deluje magnetno polje itd.

Osnovni princip rada (slika 34a): Kada je reč o AFM tehnici, snimanje 3D topografije vrši se primenom oštne igle koja se skenira po površini uzorka. Igla je dužine nekoliko mikrona i prečnika ispod 10 nm. Nalazi se na slobodnom kraju konzole koja je široka par desetina, a dugačka par stotina μm . Sile koje deluju između igle i uzorka dovode do savijanja konzole. Ugao nagiba konzole menja se tokom skeniranja uzorka kako bi se ispratili promene u topografiji. Praćenjem promene nagiba konzole može se stvoriti 3D slika topografije površine. Promena nagiba konzole najčešće se prati pomoću sistema koji se sastoji iz lasera i fotoosetljivog detektora.



Slika 34. a) Osnovni elementi AFM-a [278], b) promena međuatomske sile sa rastojanjem.

Razlikuju se dva osnovna režima rada AFM-a: kontaktni i beskontaktni. U kontaktnom režimu rada igla se drži na rastojanju nekoliko angstrema iznad površine uzorka. Na iglu deluje privlačna međuatomska sila što dovodi do savijanja konzole na gore. U beskontaktnom režimu igla se drži na nešto većem rastojanju od oko par do par desetina nanometara. Tada na iglu deluje privlačna van der Waals-ova sila što dovodi do savijanja konzole na dole. Promena međuatomske sile sa rastojanjem igle od uzorka prikazana je na slici 34b.

Kontaktni režim - pri skeniranju igle preko uzorka (ili uzorka ispod igle) usled promene u topografiji dolazi do promene nagiba konzole. Topografski snimak može se formirati u dva podrežima rada:

- režim konstantne visine - rastojanje između konzole i uzorka se ne menja, a snimak topografije stvara se direktno na osnovu promene nagiba konzole. Ovaj podrežim upotrebljava se snimanje detalja na atomskom nivou veoma glatkih uzoraka (atomski glatkih), gde su varijacije u sili, tj. nagibu konzole male. Snimanje na hrapavim površinama nije moguće jer velike promene u vertikalnom pravcu mogu dovesti do loma konzole.
- režim konstantne sile - sila između uzorka i igle, tj. nagib konzole održavaju se konstantnim. To se postiže preko povratne sprege između detektora promene nagiba konzole i skenera. Za svaku i najmanju promenu nagiba konzole, skener se pomera duž z ose kako bi se nagib konzole održao nepromenjenim. U ovom slučaju snimak topografije generiše se na osnovu pomeranja skenera. Ovakav način snimanja je sporiji od snimanja u režimu konstantne visine, jer je brzina skeniranja ograničena vremenom odziva povratne sprege.

Beskontaktni režim - sila koja deluje između igle i uzorka manja je u poređenju sa kontaktnim režimom rada, što otežava detekciju njene promene. Za beskontaktni režim koriste se konzole veće krutosti kako bi se smanjila mogućnost da igla uđe u kontakt sa uzorkom usled savijanja konzole. Zbog veće krutosti nagib konzole se manje menja pri promeni sile, što dodatno otežava detekciju njene promene. Stoga u beskontaktnom režimu konzola vibrira sa frekvencijom koja je bliska rezonantnoj frekvenciji i amplitudom veličine od nekoliko do nekoliko desetina nanometara. Promena rastojanja između igle i uzorka dovodi do promene u frekvenciji i amplitudi oscilovanja. Praćenjem ovih promena generiše se snimak topografije površine. Beskontaktni režim rada je pogodan za karakterizaciju mekih i elastičnih uzoraka. Prednost u odnosu na kontaktni režim je duži vek trajanja sonde. Nedostatak je veća osetljivost na buku i vibracije.

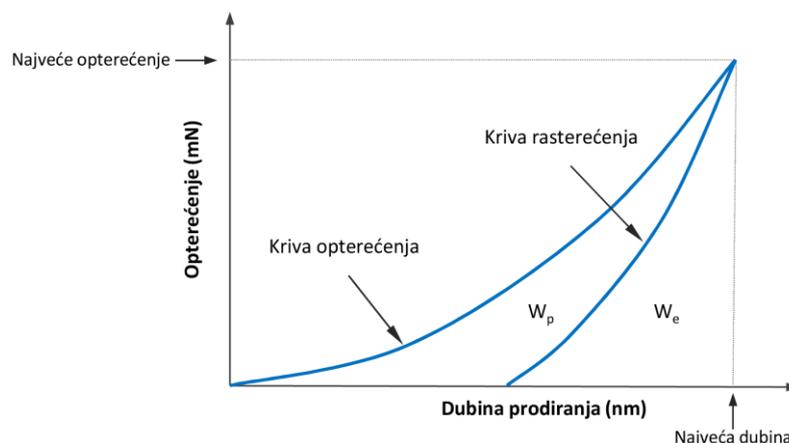
Namena, uređaj i parametri korišćeni u doktoratu: AFM je korišćen za snimanje topografije površine i snimanje tragova habanja. Korišćen je uređaj *VEECO di-CP II*. Snimanje je vršeno u kontaktnom režimu sa konstantnom silom. Upotrebljena je sonda *CONT20A-CP* sa radijusom vrha < 10 nm. Topografija je snimana na području 5 μm x 5 μm, a tragovi habanja na području 90 μm x 90 μm. Na osnovu snimaka topografije određena je srednja aritmetička hrapavost (S_a).

Mesto sprovođenja eksperimenta: Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet Novi Sad, Novi Sad.

4.2.5 Mehaničke osobine

Određivanje mehaničkih osobina vršeno je metodom instrumentisanog utiskivanja koja se često naziva metoda nanoutiskivanja. Pri ispitivanju prevučenih uzoraka mere se osobine kompozita prevlaka/podloga. Najčešće se smatra da su izmerene osobine karakteristične za materijal prevlake ukoliko je dubina utiskivanja manja od 10% od debljine prevlake. Za prevlaku debljine 2 μm najveća dubina utiskivanja iznosi 200 nm. Pri tako plitkim utiskivanjima formiraju se sitni otisci, pa je određivanje tvrdoće klasičnim načinom merenja veličine nastalog otiska nemoguće.

Kratak opis principa rada metode instrumentisanog utiskivanja: U uzorak se utiskuje dijamantski utiskivač silom koja se kontinualno povećava do prethodno definisane najveće vrednosti. Zatim se sila kontinualno smanjuje do potpunog rasterećenja. U toku utiskivanja beleže se sila i dubina prodiranja čime se dobijaju krive opterećenja-rasterećenja (krive sila-pomeranje ili *F-h* krive) (slika 35). Analizom ovih krivih određuju se tvrdoća i modul elastičnosti materijala. Najpoznatija procedura analize krivih opterećenja-rasterećenja, Oliver-Pharr procedura, nosi naziv prema njenim autorima W.C. Oliver-u i G.M. Pharr-u [279]. Oblast između krive opterećenja i krive rasterećenja predstavlja rad utrošen na plastičnu deformaciju (W_p), dok oblast ispod krive rasterećenja predstavlja rad utrošen na elastičnu deformaciju (W_e).



Slika 35. Šematski prikaz krive opterećenja-rasterećenja

Namena, uređaj i parametri ispitivanja u doktoratu: U okviru doktorata vršeno je ispitivanje tvrdoće, modula elastičnosti, udela elastične deformacije, otpornosti na plastičnu deformaciju i otpornosti na lom. Postoji više vrsta tvrdoće, a u doktoratu je određivana tvrdoća koja uzima u obzir samo plastičnu deformaciju (*eng. indentation hardness*, ili *plastic hardness*). Često se koristi Martens-ova tvrdoća koja uzima u obzir elastičnu i plastičnu deformaciju. Udeo elastične deformacije η određen je na osnovu odnosa rada utrošenog za elastičnu deformaciju i zbira rada utrošenog za elastičnu i plastičnu deformaciju, odnosno:

Jed. 11

$$\eta = \frac{W_e}{W_e + W_p} \cdot 100 (\%)$$

Otpornost na plastičnu deformaciju određena je putem odnosa H^3/E^{*2} , gde je E^* efektivni modul elastičnosti koji se sa modulom elastičnosti E nalazi u sledećoj vezi:

$$\text{Jed. 12} \quad E^* = \frac{E}{1-\nu^2}$$

gde je ν Poasonov broj - u doktoratu su korišćene vrednosti 0.25.

Za ispitivanje mehaničkih osobina korišćen je uređaj *Fischerscope H100C*. Utiskivana je Vickersova prizma, sa najvećim silama od 5 mN do 1000 mN. Za sile do 100 mN pri svakoj sili napravljeno je od 10 do 20 otisaka, dok je za sile veće od 100 mN utiskivano 3 do 5 puta. Analiza krivih opterećenja-rasterećenja vršena je Oliver-Pharr metodom [279].

Mesto sprovođenja eksperimenta: Institut "Jožef Stefan", Ljubljana, Slovenija.

Ispitivanje otpornosti na lom

Krive sila-pomeranje najčešće se koriste u svrhu određivanja modula elastičnosti i tvrdoće materijala. Međutim, ove krive mogu da se iskoriste i za određivanje nelinearnih pojava kao što su fazne transformacije, lom materijala ili odvajanje prevlake [280–282]. Pojava stepenica na krivi opterećenja za krte materijale dovodi se u vezu sa pojavom pukotina [22,267,283–286]. Sa druge strane, nagla promena dubine prodiranja pri nanoutiskivanju duktilnih materijala najčešće ne označava pojavu pukotina već se povezuje sa dislokacionom aktivnošću kao što je nedostatak dislokacija (*eng. dislocation starvation*) [287] ili nastanak velikog broja dislokacija u kratkom vremenskom periodu [288]. Pojava pukotina može da se detektuje i na osnovu iznenadne promene nagiba F-h krive [289][290].

U skladu sa iznešenim, određivanje vrednosti sile koja dovodi do loma prevlaka vršeno je praćenjem promene dubine prodiranja sa opterećenjem. Pri tome je smatrano da lom započinje pri sili pri kojoj dolazi do nagle promene dubine prodiranja sa opterećenjem. Kao pokazatelj otpornosti na lom takođe je korišćen odnos H^3/E^{*2} , a mehanizmi loma proučavani su posmatranjem preseka Vickersovih otisaka. Vickersovi otisci analizirani su u poprečnom preseku, priprema poprečnog preseka vršena je primenom fokusiranog jonskog snopa (FIB). Kako bi se uzorci zaštitili od neželjenih efekata raspršivanja, pre nagrivanja snopom jona na površinu svakog uzorka nanošen je sloj platine. Snimanje otisaka vršeno je primenom FIB i SEM tehnike. Priprema i snimanje Vickersovih otisaka vršeni su u uređaju *FEI Helios NanoLab 650* koji objedinjuje obe tehnike.

Mesto sprovođenja eksperimenta: Institut "Jožef Stefan", Ljubljana, Slovenija.

4.2.6 Adhezija

Razlikuju se bazna i praktična adhezija. Bazna adhezija predstavlja skup svih sila koje deluju između prevlake i podloge. Praktična adhezija pored bazne adhezije zavisi od načina ispitivanja, debljine prevlake, tvrdoće prevlake i podloge, prisustva zaostalih napona u prevlaci i drugih faktora.

Za ispitivanje adhezije između prevlake i podloge korišćene su metoda zaparavanja (*eng. scratch test*) i HRC test. Metodom zaparavanja meri se praktična adhezija, pa je stoga ova metoda polukvantitativna. Sa druge strane, u okviru HRC testa ne dobijaju se kvantitativne vrednosti, pa isti služi za kvalitativnu ocenu adhezije.

4.2.6.1 Test zaparavanja

Iako je metoda zaparavanja najrasprostranjenija, ova metoda omogućava određivanje samo praktične adhezije, što znači da nije potpuno kvantitativna, već je polukvantitativna. Ova metoda je definisana standardom [291].

Osnovni princip rada: U toku testa zaparavanja utiskivač određene geometrije kreće se po površini uzorka konstantnom brzinom, pri čemu se opterećenje linearno povećava do zadate vrednosti. Dejstvo utiskivača dovodi do pojave različitih vidova oštećenja, a sila pri kojoj nastaje oštećenje definiše se kao kritična sila (L_c). Najčešće se koristi *Rokvelov C* utiskivač sa radijusom vrha 200 μm . Tokom ispitivanja beleže se normalna sila, akustična emisija, tangencijalna sila i dubina prodiranja utiskivača. Na osnovu varijacije ovih veličina moguće je odrediti kritične sile pri kojima nastaju oštećenja. Kritične sile se najefikasnije određuju mikroskopskim posmatranjem nastalog traga zaparavanja i paralelnim praćenjem promena signala akustične emisije i tangencijalne sile.

Kritične sile definišu se na više načina, a u doktoratu su korišćene sledeće definicije:

L_{c1} - kritična sila pri kojoj nastaju uzdužne pukotine na ivicama traga zaparavanja,

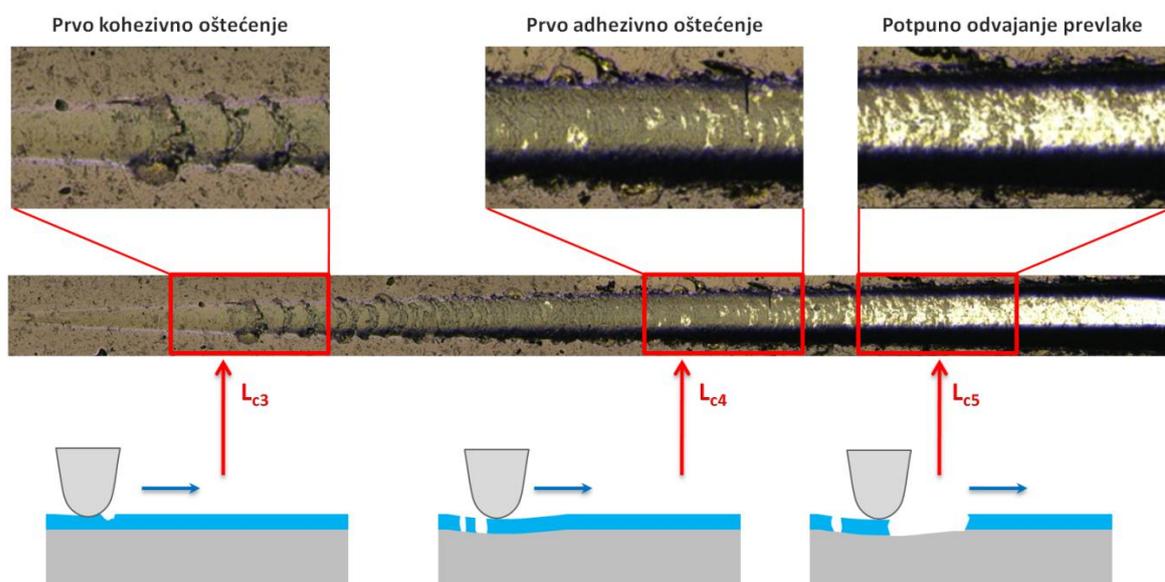
L_{c2} - kritična sila pri kojoj nastaju lučne pukotine unutar traga zaparavanja,

L_{c3} - kritična sila pri kojoj dolazi do prvog kohezivnog odvajanja prevlake,

L_{c4} - kritična sila pri kojoj dolazi do prvog adhezivnog odvajanja prevlake,

L_{c5} - kritična sila pri kojoj dolazi do potpunog odvajanja prevlake.

Na slici 36 prikazana su oštećenja pri kojima se beleže kritične sile od L_{c3} do L_{c5} .



Slika 36. Oštećenja koja nastaju pri testu zaparavanja i pripadajuće kritične sile.

Uređaj i parametri korišćeni u doktoratu: Zaparavanje je vršeno *Rokvel C* dijamantskim utiskivačem sa radijusom vrha 0.2 mm. Korišćen je *Revetest* uređaj preduzeća *CSM*. Sila je povećavana od 0 N do neke maksimalne vrednosti. Maksimalna vrednost sile kretala se od 100 do 180 N. Brzina promene sile (*eng. loading rate*) iznosila je 200 N/mm. Brzina zaparavanja iznosila je 6 mm/min. Na svakom uzorku napravljeno je najmanje dva traga zaparavanja radi utvrđivanja ponovljivosti merenja. Vršeno je određivanje tri kritične sile od L_{c3} do L_{c5} .

Mesto sprovođenja eksperimenta: Institut "Jožef Stefan", Ljubljana, Slovenija.

4.2.6.2 HRC test

U industrijski uslovima za ispitivanje adhezije često se koristi HRC test koji je kvalitativnog karaktera. Prednost ovog testa je što ne zahteva opremu posebno namenjenu za ispitivanje adhezije, već se koristi standardni uređaj za ispitivanje tvrdoće.

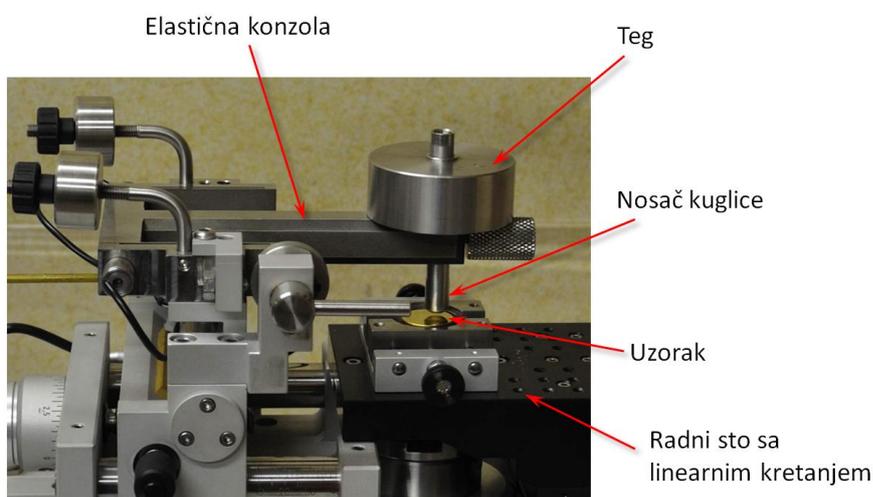
Osnovni princip rada: U toku testa vrši se utiskivanje Rokvel C prizme silom od 150 kg. Nakon toga vrši se evaluacija načina oštećenja prevlake u okolini nastalog otiska. Prema VDI 3198 standardu [292], u zavisnosti od količine pukotina i veličine adhezivnog odvajanja u okolini otiska, određuje se kvalitet prevlake. Kvalitet se obeležava slovno-brojčanom oznakom HF1 do HF6. Manji broj označava bolji kvalitet, a dovoljnim se smatra kvalitet HF4.

Uređaj i parametri korišćeni u doktoratu: Vršeno je utiskivanje na standardnom uređaju za merenje tvrdoće po Rokvelu. Korišćen je uređaj preduzeća *Wilson Wolpert* i dijamantski utiskivač tipa *Rokvel C*. Utiskivanje je vršeno silom od 1471 N, tj. 150 kg. Nakon utiskivanja otisci su snimljeni pomoću optičkog mikroskopa. Na osnovu standarda VDI 3198 [292] utvrđivano je kojoj grupi kvaliteta pripada koja prevlaka. Osim za kvalitativnu procenu adhezije, rezultati ovog testa korišćeni su za procenu otpornosti prevlaka na lom.

Mesto sprovođenja eksperimenta: Institut "Jožef Stefan", Ljubljana, Slovenija.

4.2.7 Tribološke osobine

Za ispitivanje triboloških osobina upotrebljen je test kuglica-po-ploči (*eng. ball-on-plate*). Ovaj jednostavan test upotrebljen je za habanje uzoraka i određivanje koeficijenta trenja. Za određivanje koeficijenta habanja i mehanizama habanja upotrebljeni su taktilni profilometar, optički mikroskop, skenirajući elektronska mikroskopija, mikroskopija atomskim silama i energetsko disperzivna spektroskopija.



Slika 37. Detalj standardnog tribometra kompanije CSM.

Osnovni princip rada testa kuglica-po-ploči: U toku testa kuglica od određenog materijala kreće se po površini uzorka. Između kuglice i uzorka uspostavlja se klizni kontakt, a kretanje se odvija recipročno pravolinijski. Kuglica je preko posebnog nosača vezana za elastičnu konzolu (slika 37). Sila trenja određuje se na osnovu ugiba elastične konzole. Veličina normalnog opterećenja podešava se izborom odgovarajućih tegova. Koeficijent habanja uzorka i kuglice određuje se na osnovu pohabane zapremine. Variranjem većeg broja parametara moguće je uspostaviti zahtevane/željene tribološke uslove. Pored izbora materijala i prečnika kuglice, mogu se varirati brzina kretanja, normalno

opterećenje, amplituda kretanja (dužina traga habanja) i parametri okruženja kao što su temperatura, vlažnost i atmosfera (azot, kiseonik).

Količina pohabane zapremine materijala (V_h) može se odrediti kao proizvod površine poprečnog preseka traga habanja (S_h) i dužine traga habanja (l_h). Potom se koeficijent habanja određuje primenom sledećeg izraza:

Jed. 13
$$K_h = \frac{V_h}{F_N \cdot L_h}$$

gde je F_N - normalna sila, a L_h - pređeni put.

Uređaj i parametri korišćeni u doktoratu: Tribološka ispitivanja sprovedena su na standardnom tribometru preduzeća CSM, čiji je detalj prikazan na slici 37. Kao kontra telo korišćena je Al_2O_3 kuglica prečnika 6 mm. Korišćen je režim sa linearnim recipročnim kretanjem. Brzina kretanja iznosila je 5 cm/s, normalno opterećenje 5 N, dužina traga habanja 5 mm, broj ciklusa kretao se od 1000 do 5000. Ispitivanje je vršeno na sobnoj temperaturi u atmosferskim uslovima. Pre svakog merenja uzorci su čišćeni etil alkoholom. Kako bi se odredila površina poprečnog preseka tragova habanja, a time i koeficijent habanja, vršeno je snimanje tragova habanja taktilnim profilometrom. Na svakom tragu snimljeno je najmanje pet profila, a za određivanje koeficijenta habanja korišćena je srednja vrednost površine poprečnog preseka.

Mesto sprovođenja eksperimenta: Institut "Jožef Stefan", Ljubljana, Slovenija.

5 Rezultati istraživanja

5.1 Hemijski sastav i hemijske veze

Hemijski sastav prevlaka prikazan je u tabeli 6. Analiza hemijskog sastava otkriva da su sve prevlake stehiometrične sa udelom azota od oko 50 at.%. Nisu zabeležene veće razlike u hemijskom sastavu TiSiN prevlake i TiSiN sloja u višeslojnoj vs-TiAlN/TiSiN prevlaci, kao ni u sastavu nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN prevlake i TiAlN/TiSiN sloja u višeslojnoj prevlaci.

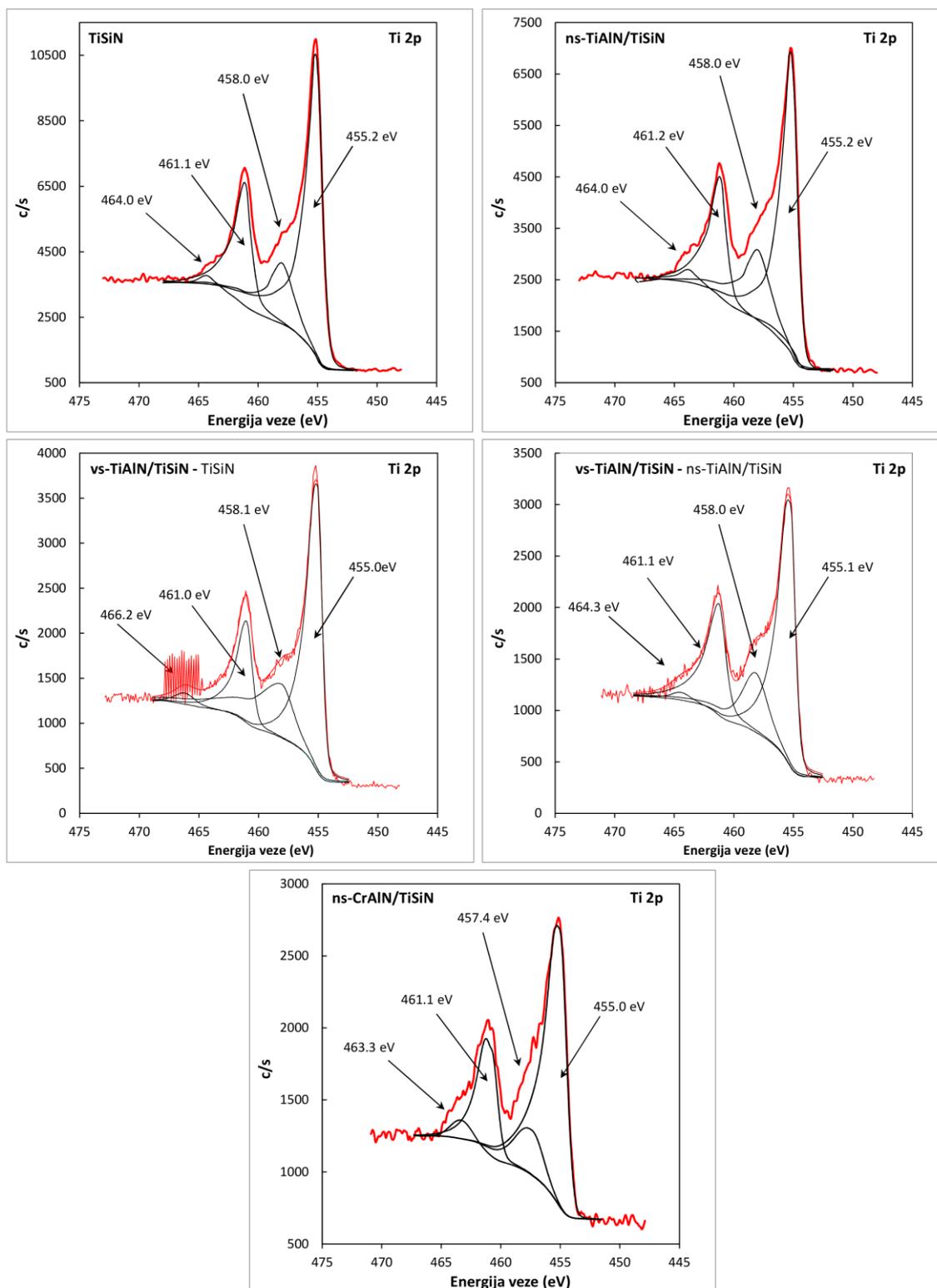
Tabela 6: Hemijski sastav prevlaka

Prevlaka	Ti (at.%)	Al (at.%)	Cr (at.%)	Si (at.%)	N (at.%)
TiAlN	19.6	25.3	-	-	55.1
TiSiN	44.3	-	-	4.1	51.6
ns-TiAlN/TiSiN	36.0	11.0	-	2.7	50.2
vs-TiAlN/TiSiN - ns-TiAlN/TiSiN sloj	38.1	9.6	-	2.9	49.4
vs-TiAlN/TiSiN - TiSiN sloj	46.0	-	-	3.8	50.2
ns-CrAlN/TiSiN	12.1	10.9	29.0	3.2	44.7

Kako bi se utvrdilo na koji su način hemijski elementi međusobno povezani primenjena je spektroskopija fotoelektrona dobijenih X-zracima (XPS). XPS analiza vršena je samo na prevlakama pripremanim sa dva i tri stepena rotacije. Nisu uočene gotovo nikakve razlike u spektrima prevlaka pripremanih sa dva, i prevlaka pripremanih sa tri stepena rotacije, pa su spektri prikazani u nastavku reprezentni za obe grupe prevlaka.

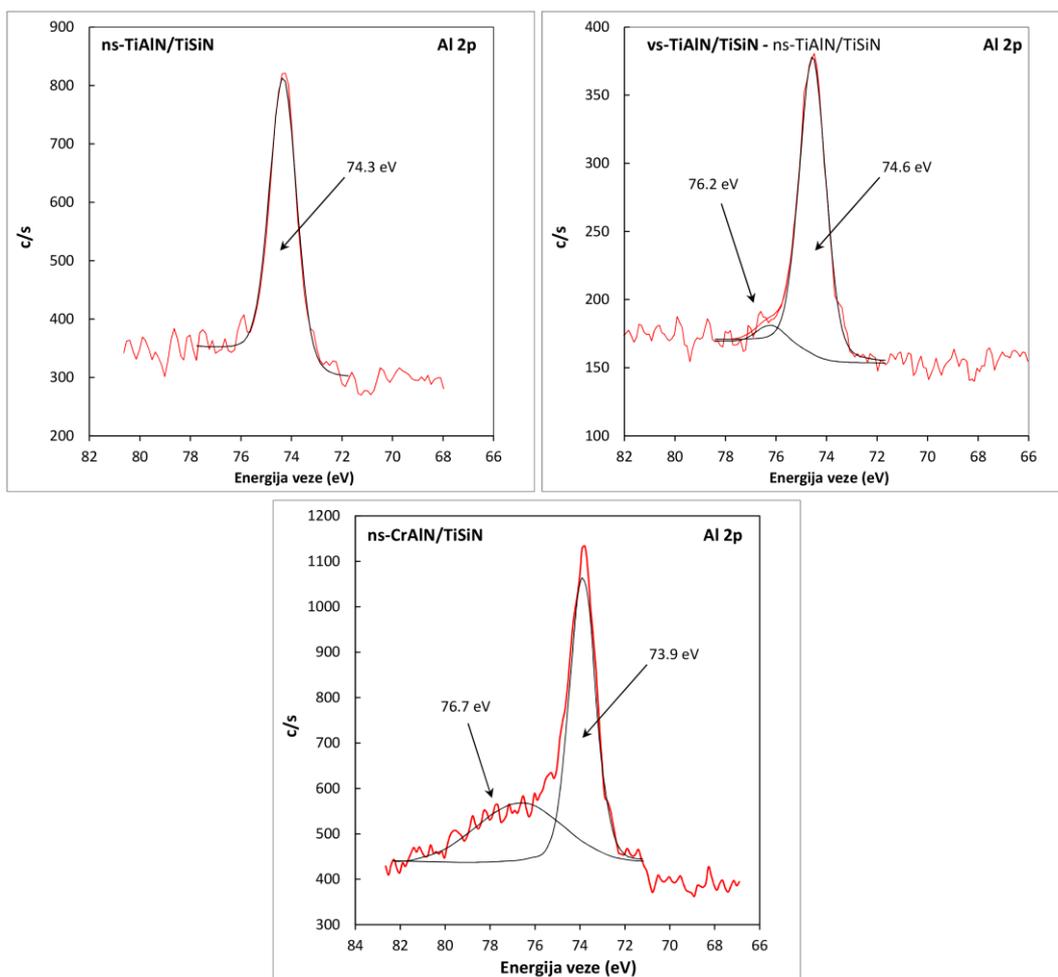
Ti 2p spektri visoke rezolucije prikazani su na slici 38. Za sve prevlake primetna su dva pika sa pratećim satelitima. Energije na kojoj se nalaze Ti 2p_{3/2} pik od oko 455 eV i Ti 2p_{1/2} pik od oko 461.1 eV odgovaraju energiji Ti-N veza u TiN [3].

Istraživanja pokazuju da su prateći sateliti koji se nalaze na energijama od oko 458 eV i 464 eV tipični za TiN [293]. Međutim, često se pikovi na ovim energijama dovode u vezu sa Ti-O vezama u TiO₂ [294,295]. Pri analizi nanokompozitne TiSiN i nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN prevlake signali na energijama tipičnim za kiseonik nisu detektovani, pa se odbacuje mogućnost postojanja Ti-O veza u ovim prevlakama. Kada je reč o višeslojnoj vs-TiAlN/TiSiN prevlaci, jedva primetan O 1s pik zabeležen je samo za gornji ns-TiAlN/TiSiN sloj, pa je moguće da u ovom sloju postoji manji broj Ti-O veza. Pri analizi nanoslojne ns-CrAlN/TiSiN prevlake detektovan je izraženiji O 1s pik, pa je moguće da pikovi na energijama od 457.4 eV i 463.3 eV zaista odgovaraju Ti-O vezama. XPS analiza ove prevlake vršena je na dubini od oko 6 nm, što bi trebalo biti dovoljno da se ukloni površinski oksidni sloj. Kiseonik u ovoj prevlaci najverovatnije je posledica kontaminacije vakuuma XPS spektrometra. Nakon raspršivanja površina postaje veoma reaktivna i ponovo oksidira, pogotovo ako su u pitanju reaktivni elementi poput titanijuma.



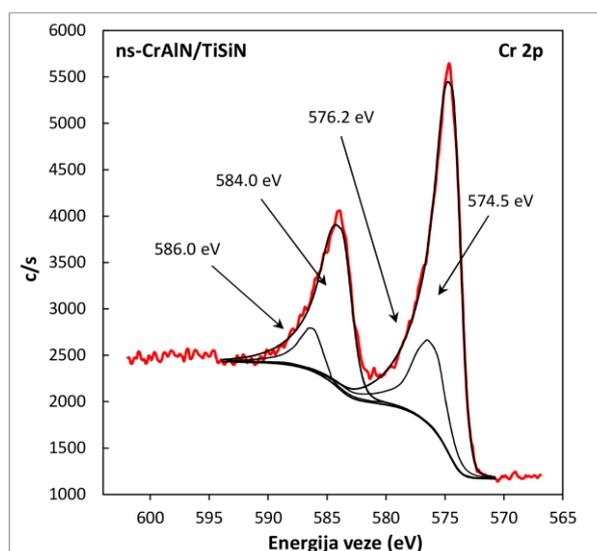
Slika 38. Ti 2p XPS spektri visoke rezolucije: a) TiSiN prevlake, b) ns-TiAlN/TiSiN prevlake, c) TiSiN sloja u vs-TiAlN/TiSiN prevlaci, d) ns-TiAlN/TiSiN sloja u vs-TiAlN/TiSiN prevlaci i e) ns-CrAlN/TiSiN prevlake.

XPS Al 2p spektri prikazani na slici 39 pokazuju da se dominantan pik za različite prevlake može naći na energiji od 73.9 do 74.3 eV, što odgovara Al-N vezama [3,296,297]. Pik manjeg intenziteta na energiji od 76.2 eV zabeležen za ns-TiAlN/TiSiN sloj višeslojne vs-TiAlN/TiSiN prevlake, kao i Al 2p pik veće površine koji se nalazi na energiji od 76.7 eV zabeležen za nanoslojnu ns-CrAlN/TiSiN prevlaku, mogu se dovesti u vezu sa Al-O vezama u oksidu aluminijuma [298].



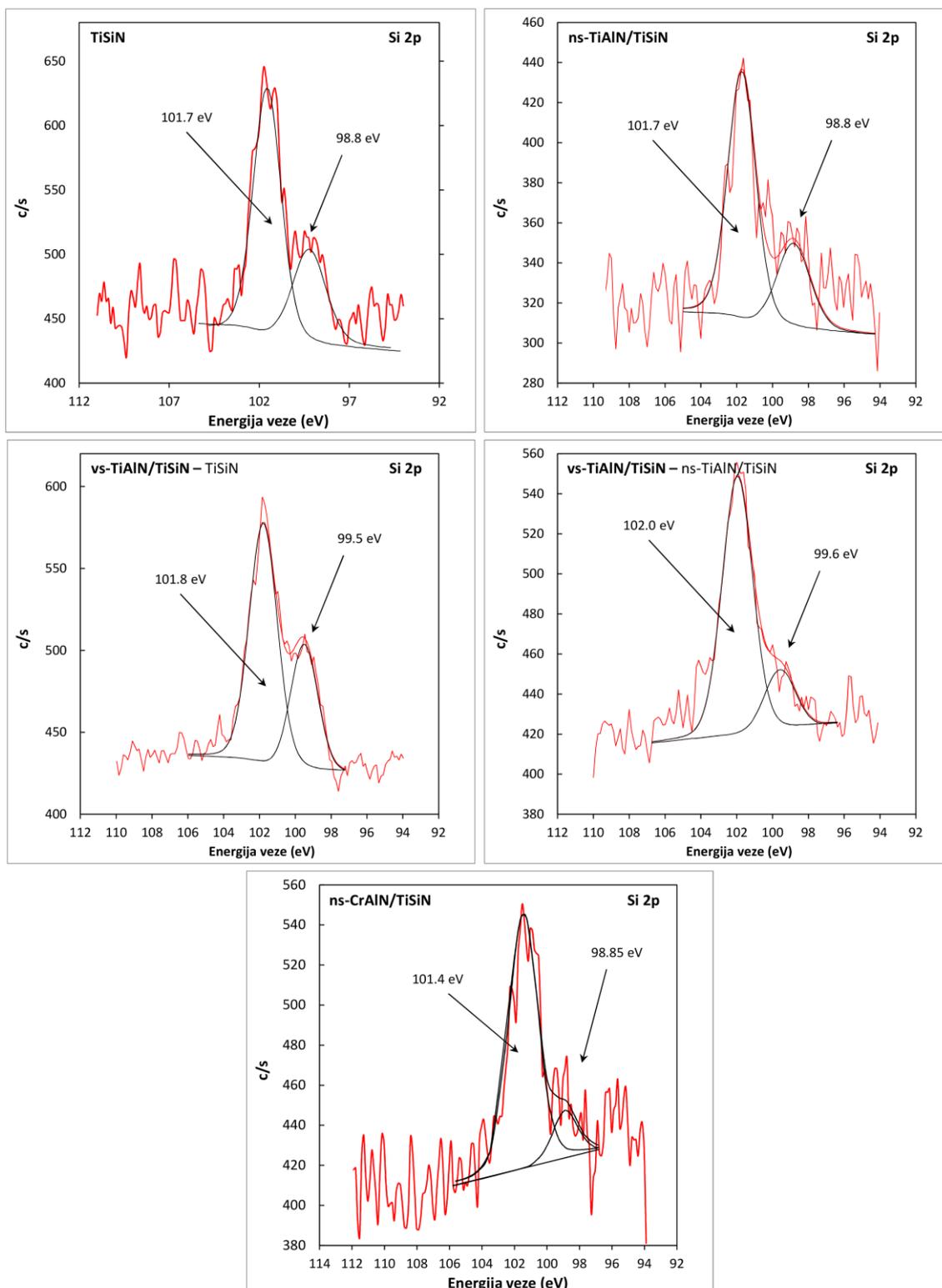
Slika 39. Al 2p XPS spektri visoke rezolucije: a) ns-TiAlN/TiSiN prevlake, b) ns-TiAlN/TiSiN sloja u vs-TiAlN/TiSiN prevlaci i c) ns-CrAlN/TiSiN prevlake.

Cr 2p spektar karakterišu Cr 2p_{3/2} i Cr 2p_{1/2} pikovi koji se nalaze na rastojanju od oko 9.5 eV (slika 40). Dekonvolucija (razdvajanje) pikova pokazuje da su u prevlaci u većoj meri prisutne Cr-N veze kojima odgovaraju energije Cr 2p_{3/2} od 574.5 eV i Cr 2p_{1/2} od 584.0 eV, a u manjoj meri Cr-O veze kojima odgovaraju energije Cr 2p_{3/2} od 576.2 eV i Cr 2p_{1/2} od 586.0 eV [295].



Slika 40. Cr 2p spektar visoke rezolucije nanoslojne ns-CrAlN/TiSiN prevlake

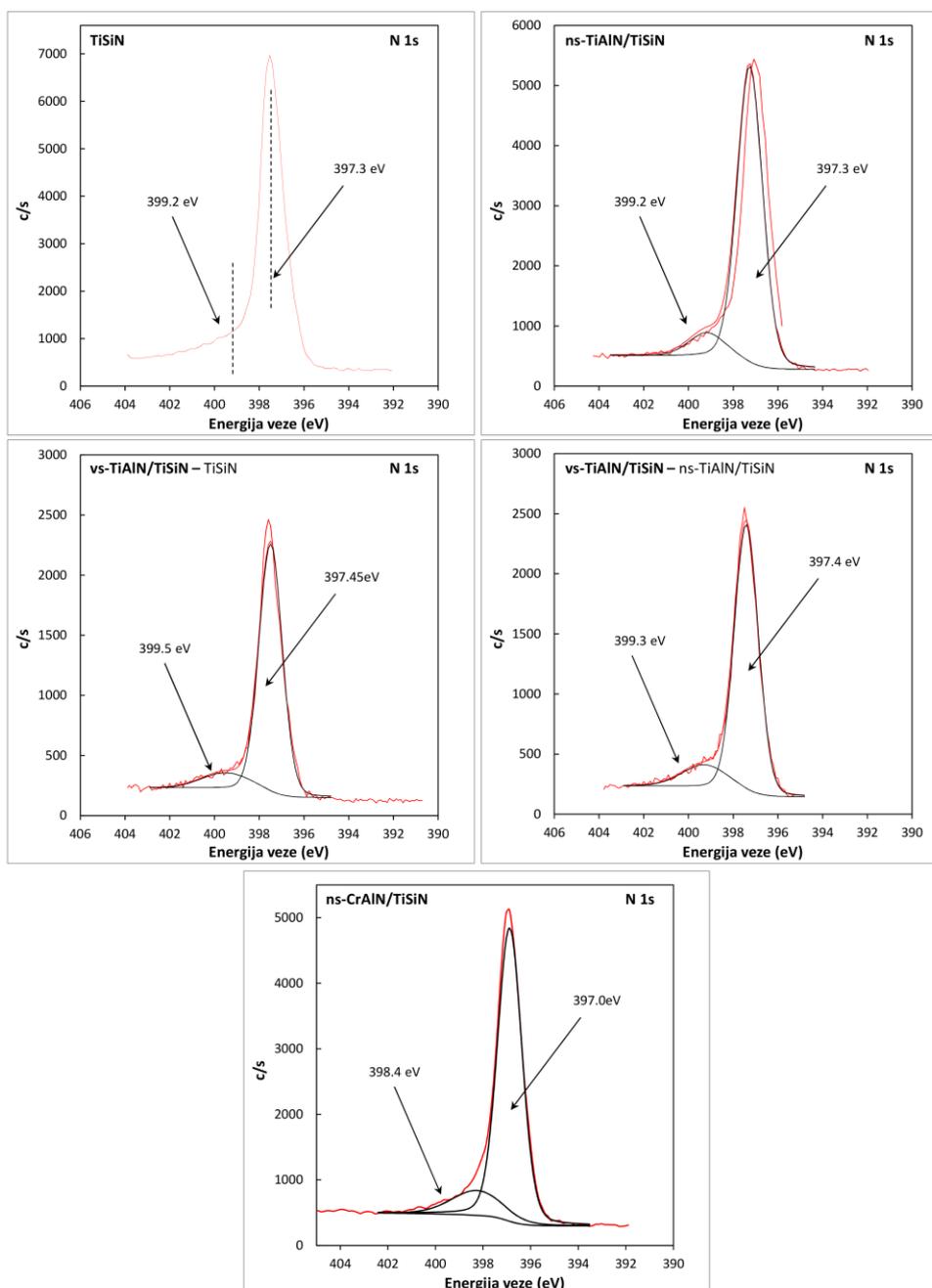
Si 2p spektri prikazani su na slici 41. Najizraženiji pik za sve prevlake javlja se na energiji između 101.4 eV i 102.0 eV. Energija od 101.7 eV do 102.0 eV karakteristična je za Si-N veze u Si_3N_4 [3,15,118]. Za nanoslojnu ns-CrAlN/TiSiN prevlaku najizraženiji pik se nalazi na nešto nižoj energiji od 101.4 eV koja se dovodi u vezu sa SiN_x [84,296]. Manje izražen pik javlja se na energijama između 98.8 eV i 99.6 eV koje su karakteristične za Si-Ti veze u TiSi_2 [118] ili Si-Si veze [299].



Slika 41. Si 2p XPS spektri visoke rezolucije: a) TiSiN prevlake, b) ns-TiAlN/TiSiN prevlake, c) TiSiN sloja u vs-TiAlN/TiSiN prevlaci, d) ns-TiAlN/TiSiN sloja u vs-TiAlN/TiSiN prevlaci i e) ns-CrAlN/TiSiN prevlake.

Za nanokompozitnu TiSiN, nanoslojnu ns-TiAlN/TiSiN i višeslojnu vs-TiAlN/TiSiN prevlaku dominantan N 1s pik javlja se na energiji između 397.3 eV i 397.6 eV (slika 42) koja ukazuje na prisustvo Ti-N i Al-N veza [3,58]. Međutim, kada je reč o TiN obično se niže energije od 396.7 eV dovode u vezu sa prisustvom ove faze [15,300]. Pomeranje N 1s pika može biti posledica promene načina vezivanja u TiN kristalima usled inkorporacije atoma aluminijuma ili silicijuma [84]. U slučaju nanoslojne ns-CrAlN/TiSiN prevlake N 1s pik javlja se na nešto nižoj energiji od 397.0 eV koja ukazuje na prisustvo Ti-N, Al-N [3,58] i Cr-N veza [260].

Energije od 399.2 eV do 399.5 eV, na kojima se javlja prateći N 1s pik manjeg intenziteta, karakteristične su za Si-N veze u Si₃N₄ [58]. Kada je reč o ns-CrAlN/TiSiN prevlaci, prateći N 1s pik javlja se na nižoj energiji od 398.4 eV koja se dovodi u vezu sa SiN_x fazom [84]. Međutim, pojedini istraživači čak i za ovako male energije navode da se radi o Si₃N₄ fazi [13,15].



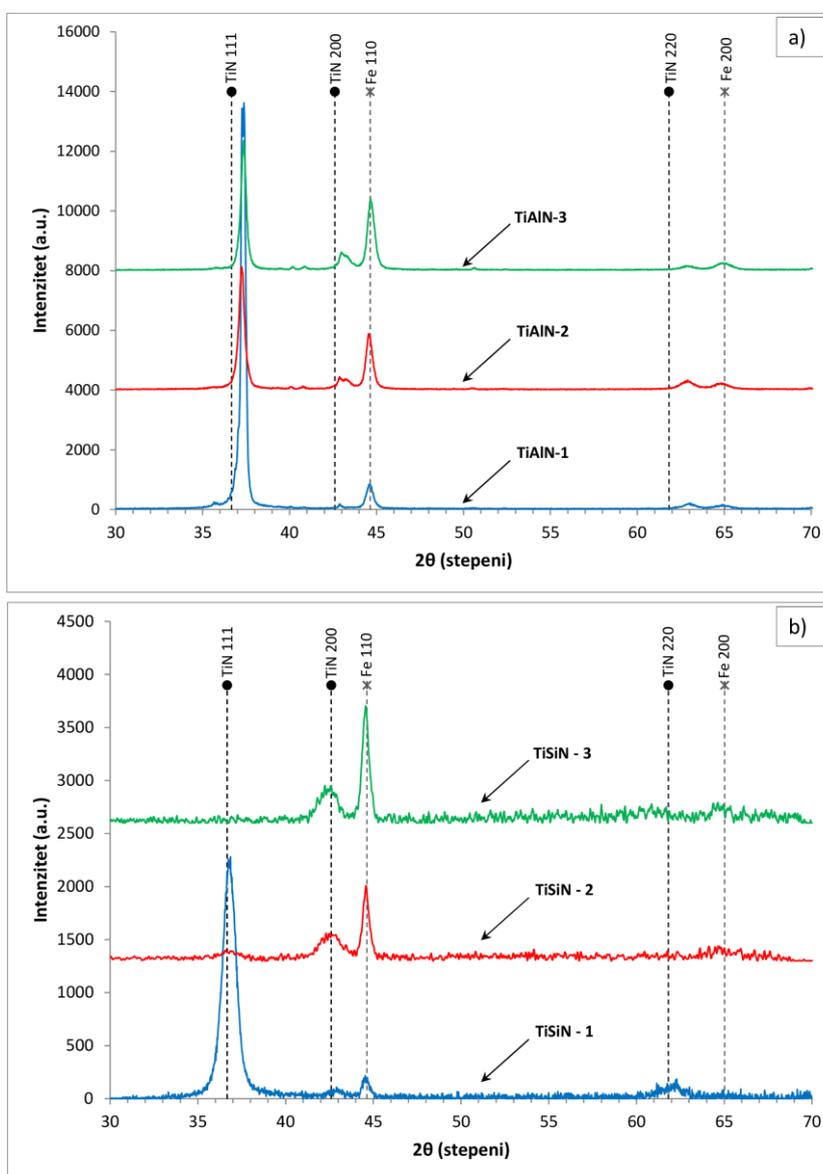
Slika 42. N 1s XPS spektri visoke rezolucije: a) TiSiN prevlake, b) ns-TiAlN/TiSiN prevlake, c) TiSiN sloja u vs-TiAlN/TiSiN prevlaci, d) ns-TiAlN/TiSiN sloja u vs-TiAlN/TiSiN prevlaci i e) ns-CrAlN/TiSiN prevlake.

5.2 Struktura

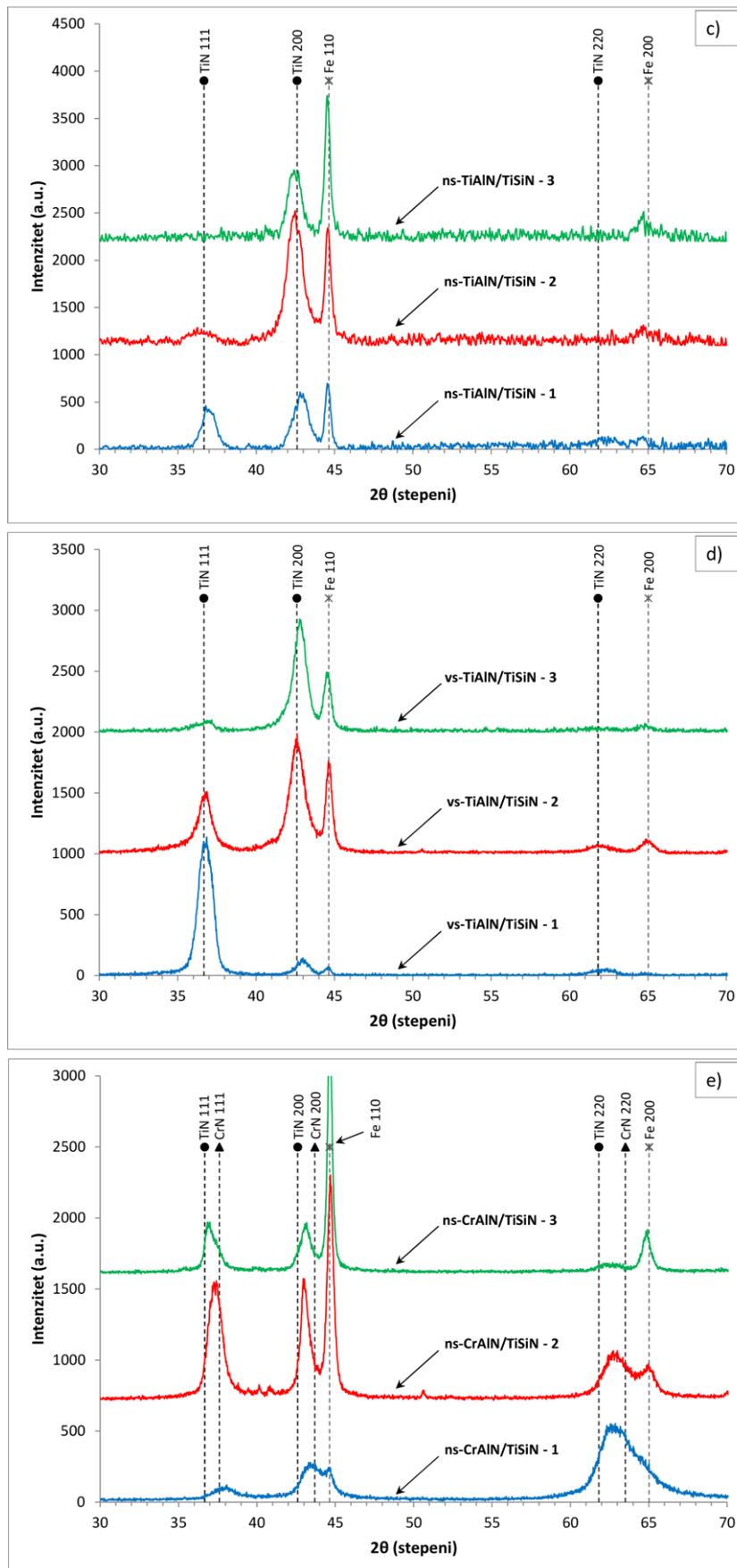
5.2.1 XRD analiza

XRD difraktogrami TiAlN, TiSiN, ns-TiAlN/TiSiN, vs-TiAlN/TiSiN i ns-CrAlN/TiSiN prevlaka pripremanih sa različitim brojem stepeni rotacije prikazani su na slici 43. Pored difraktograma, prikazani su položaji na kojima se nalaze pov-c-k-TiN i α -Fe.

TiAlN prevlake - Difrakcioni pikovi TiAlN prevlaka ukazuju na prisustvo površinski centrirane kubne rešetke tipa NaCl. Refleksije tipične za heksagonalni AlN nisu primetne. U poređenju sa stehiometrijskim TiN, pikovi su pomereni ka većim difrakcionim uglovima, što ukazuje na smanjenje parametra rešetke. Parametar rešetke ove prevlake određen je na osnovu položaja najizraženijeg 111 pika i vrednosti je oko 0.417 nm (slika 44), dok je za pov-c-k-TiN bez napona vrednost parametra rešetke 0.424 nm (JCPDS PDF 38-1420 kartica). Pored 111 pika, za sve TiAlN prevlake primetni su 200 i 220 pikovi manjeg intenziteta.



Slika 43. XRD difraktogrami: a) TiAlN, b) TiSiN, c) ns-TiAlN/TiSiN, d) vs-TiAlN/TiSiN i e) ns-CrAlN/TiSiN prevlaka.



Slika 43. XRD difraktogrami: a) TiAlN, b) TiSiN, c) ns-TiAlN/TiSiN, d) vs-TiAlN/TiSiN i e) ns-CrAlN/TiSiN prevlaka - nastavak.

TiSiN prevlake - Za sve tri TiSiN prevlake primetni su samo pikovi koji su karakteristični za pov-c-k-TiN (slika 43b). Signali iz kristalnog silicijum nitrida ili titanijum silicida nisu detektovani, što ukazuje da je faza koja sadrži silicijum amorfna ili prisutna u suviše maloj količini da bi se detektovala putem XRD tehnike.

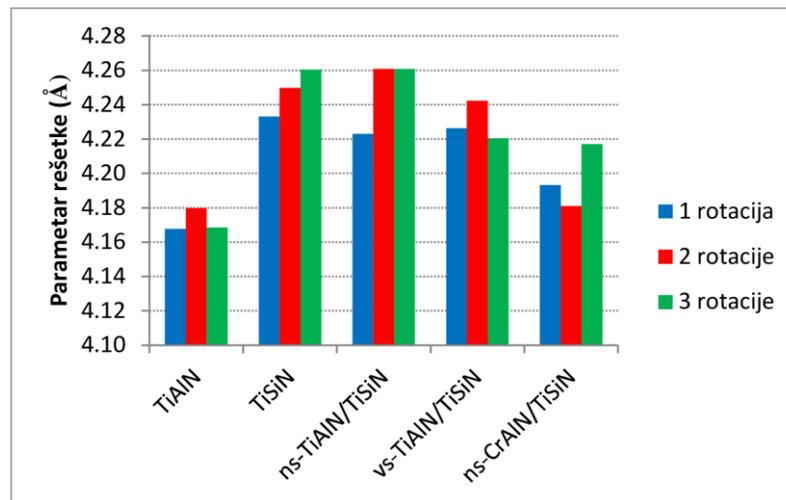
Difrakcioni pikovi TiSiN prevlake pripremane sa jednim stepenom rotacije neznatno su pomereni ka većim, a TiSiN prevlake pripremane sa tri stepena rotacije ka manjim difrakcionim uglovima. Veličina parametra rešetke menjala se sa povećanjem broja stepeni rotacije od 0.423 nm do 0.426 nm (slika 44). Za prevlaku pripremanu sa jednim stepenom rotacije najizraženiji je 111 pik, dok je za prevlake sa dva i tri stepena rotacije najveći broj refleksija zabeležen sa 200 ravni. Refleksije sa 220 ravni su slabo izražene, a kod TiSiN-2 prevlake pripremane sa dve rotacije uopšte se ne javljaju. Primetno je povećanje širine i opadanje intenziteta pikova sa povećanjem broja stepeni rotacije. Uopšteno, širenje pikova može biti posledica smanjenja veličine kristalnih zrna ili prisustva mikronapona [301,302]. Pad intenziteta pikova ukazuje na smanjenje stepena kristalnosti materijala [303].

ns-TiAlN/TiSiN prevlake - Difrakcioni pikovi iz ns-TiAlN/TiSiN prevlaka poizicionirani su na uglovima čije su vrednosti bliske difrakcionim uglovima karakterističnim za pov-c-k-TiN (slika 43c). Za sve tri prevlake najizraženiji je 200 pik, manje je izražen 111 pik čiji se intenzitet smanjuje sa povećanjem broja stepeni rotacije, a slabije izražen 220 pik primetan je samo za prevlaku sa jednim stepenom rotacije. U poređenju sa TiAlN prevlakama, difrakcioni pikovi su veće širine i neregularnog oblika, što između ostalog može biti posledica prisustva većeg broja faza. Refleksije u ns-TiAlN/TiSiN prevlakama moguće su iz pov-c-k-TiN faze koja je sastavni deo TiSiN sloja, kao i iz metastabilnih faza u kojima Al ili Si zauzimaju Ti mesta u pov-c-k-TiN rešetci. Osim za prevlake pripremane sa jednom rotacijom, snažnije refleksije zabeležene su za nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN prevlake, nego za nanokompozitne TiSiN. Pikovi tipični za heksagonalni AlN, kao i za kristalne faze koje sadrže silicijum nisu primetni.

vs-TiAlN/TiSiN prevlake - Kada je reč o višeslojnim vs-TiAlN/TiSiN prevlakama, prisustvo pikova tipičnih za zck-Fe ukazuje da refleksije dolaze iz sva tri sastavna sloja, tj. TiAlN sloja, TiSiN sloja i ns-TiAlN/TiSiN sloja (slika 43d). Stoga, difraktogrami izgledaju kao da su preklapljene refleksije posebnih TiAlN, TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN prevlaka. Tako je recimo za vs-TiAlN/TiSiN-3 prevlaku primetan 111 pik, iako isti nije zabeležen za posebne TiSiN-3 i ns-TiAlN/TiSiN-3 prevlake, ali jeste za TiAlN-3 prevlaku. Nadalje, refleksije sa 111 ravni višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake manje su izražene u poređenju sa TiAlN-2 prevlakom, ali više u poređenju sa TiSiN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlakom, itd. Takođe, prosečne vrednosti parametra rešetke nalaze se u granicama između vrednosti određenih za TiAlN prevlake sa jedne i TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN prevlake sa druge strane (slika 44).

ns-CrAlN/TiSiN prevlake - Bragove refleksije iz ns-CrAlN/TiSiN prevlaka pozicionirane su između difrakcionih uglova koji odgovaraju pov-c-k-TiN i pov-c-k-CrN fazi (slika 43e). Refleksije karakteristične za heksagonalni AlN nisu primetne. Difrakcioni pikovi su relativno široki i neregularnog oblika što ukazuje na prisustvo većeg broja kristalnih faza. Pored pov-c-k-TiN i pov-c-k-CrN, moguće je prisustvo pov-c-k-TiSiN, pov-c-k-CrAlN, kao i pov-c-k-AlN faze. Bez obzira što je verovatno prisustvo većeg broja faza čiji se parametri rešetke razlikuju, određen je parametar rešetke ns-CrAlN/TiSiN prevlaka i njegova vrednost se kretala u rasponu od 0.418 nm do 0.422 nm (slika 44).

Za ns-CrAlN/TiSiN-1 prevlaku najizraženije refleksije javljaju se sa 220 ravni. Za prevlake pripremane sa dva i tri stepena rotacije najveći intenzitet zabeležen je za 111 i 200 ravni, dok se intenzitet 220 pika progresivno smanjivao sa povećanjem broja stepeni rotacije.



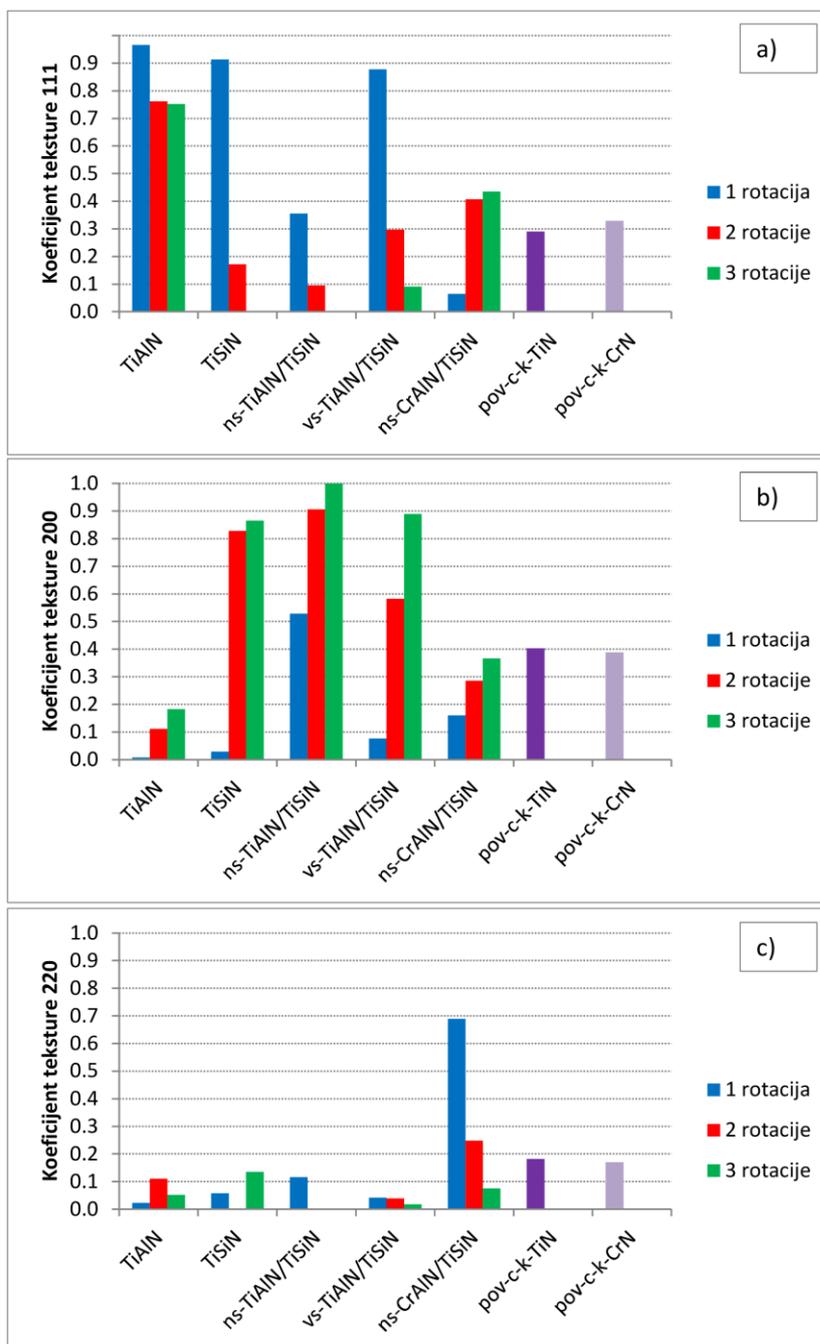
Slika 44. Parametar rešetke TiAlN, TiSiN, ns-TiAlN/TiSiN, vs-TiAlN/TiSiN i ns-CrAlN/TiSiN prevlaka.

Koeficijent teksture

Kako bi se kvantitativno uporedila orijentacija kristala u različitim prevlakama određen je koeficijent teksture za refleksije sa {111}, {200} i {220} ravni, čije su vrednosti prikazane na slici 45. Uporedo su prikazani koeficijenti teksture za pov-c-k-TiN i pov-c-k-CrN određeni na osnovu JCPDS 38-1420 i JCPDS 76-2494 kartice, respektivno.

Kada je reč o prevlakama pripremanim sa dva stepena rotacije, koeficijent teksture ukazuje da je za TiAlN-2 i nanoslojnu ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaku najizraženija 111 orijentacija, dok su unutar nanokompozitne TiSiN-2, nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-2 i višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake kristali orijentisani u najvećoj meri u <100> pravcu.

Koeficijent teksture značajno se menja sa promenom broja stepeni rotacije. Vrednost koeficijenta teksture 111 smanjuje se sa povećanjem broja stepeni rotacije za sve prevlake, osim za nanoslojnu ns-CrAlN/TiSiN prevlaku gde je primetan porast ovog koeficijenta (slika 45a). Broj kristala usmerenih u <100> pravcu povećava se za sve prevlake sa povećanjem broja stepeni rotacije (slika 45b). Veći broj refleksija sa {220} ravni primetan je samo za ns-CrAlN/TiSiN prevlake i isti se smanjuje sa povećanjem broja stepeni rotacije (slika 45c).

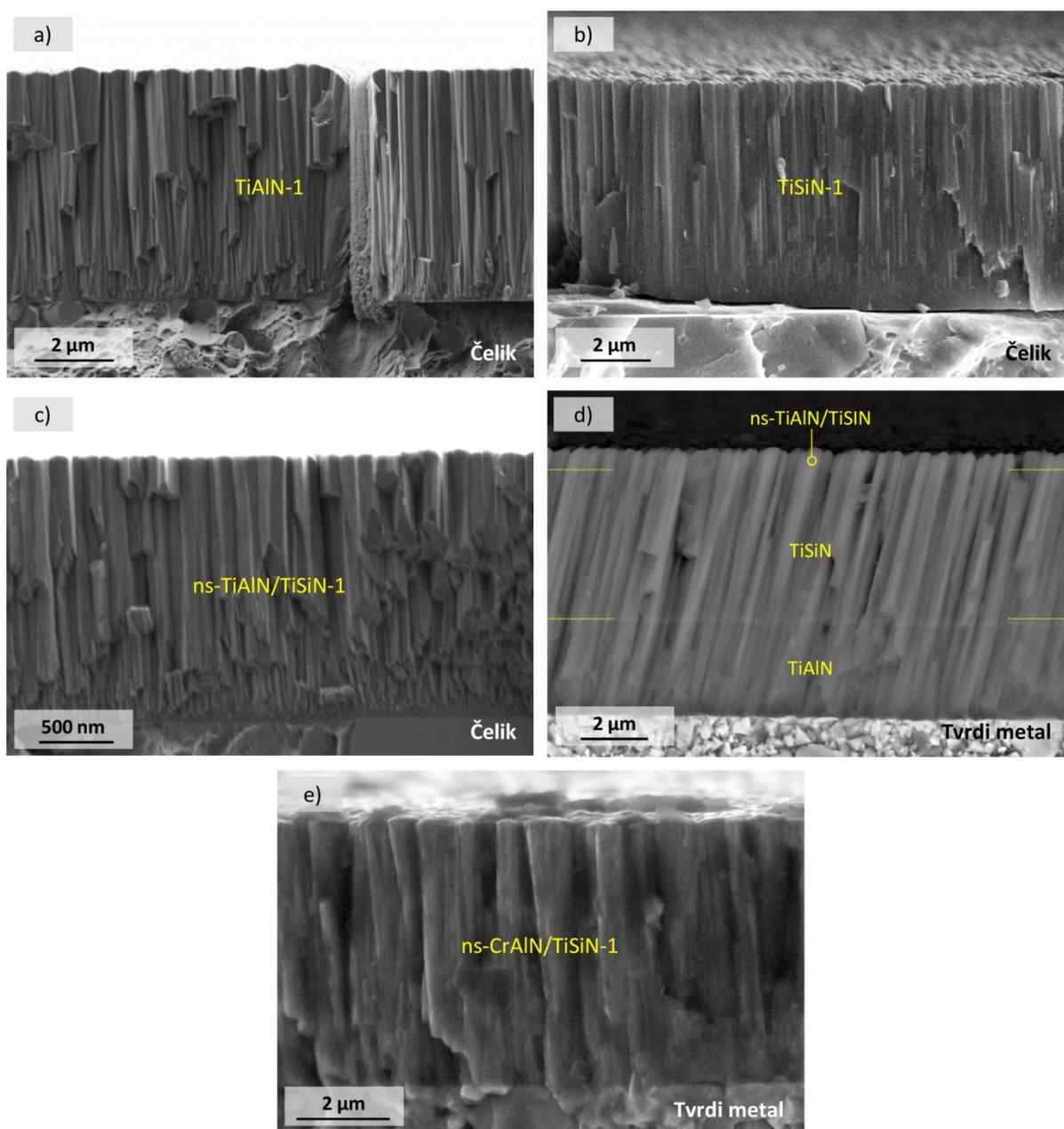


Slika 45. Koefficient teksture različitih prevlaka: a) T_{111} , b) T_{200} i c) T_{220} . Koefficienti teksture za pov-c-k-TiN i pov-c-k-CrN određeni su na osnovu JCPDS 38-1420 i JCPDS 76-2494 kartice, respektivno.

5.2.2 SEM analiza

Prevlake sa jednom rotacijom - SEM snimci površine preloma prevlaka pripremanih sa jednim stepenom rotacije prikazani su na slici 46. Za sve prevlake primetan je stubasti rast. Stubovi u najvećoj meri rastu neprekidno od podloge do vrha prevlaka. Struktura svih prevlaka je dosta otvorena, sa prazninama između stubova. Vrhovi stubova TiAlN-1, TiSiN-1 i vs-TiAlN/TiSiN-1 prevlaka u najvećoj meri su piramidalnog oblika. Sa druge strane, nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-1 i ns-CrAlN/TiSiN-1 prevlake više se odlikuju vrhovima zaobljenog oblika. Oštri vrhovi tipični su za zrna koja rastu u $\langle 111 \rangle$ pravcu, dok su zrna koja rastu u $\langle 001 \rangle$ pravcu zaobljena [304].

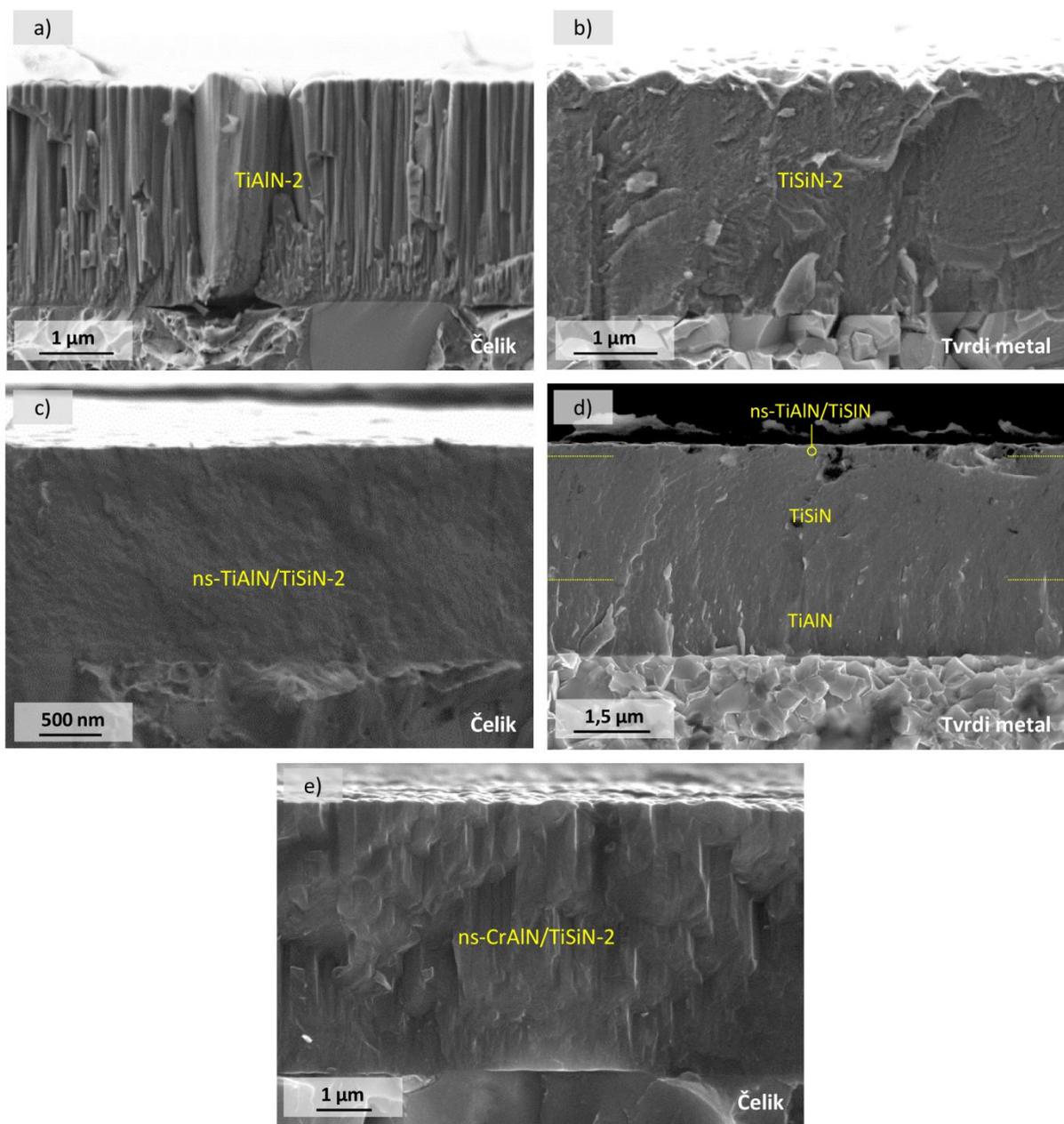
SEM snimak površine preloma višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-1 prevlake pokazuje da stubovi rastu usmereno preko sva tri sloja, tj. da nema prekida rasta na graničnim površinama različitih slojeva.



Slika 46. SEM snimci površine preloma prevlaka pripremanih sa jednim stepenom rotacije: a) TiAlN, b) TiSiN, c) ns-TiAlN/TiSiN, d) vs-TiAlN/TiSiN, e) ns-CrAlN/TiSiN.

Prevlake sa dve rotacije - SEM snimci površine preloma prevlaka pripremanih sa dva stepena rotacije prikazani su na slici 47. Jednoslojna TiAlN-2 i nanoslojna ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaka odlikuju se stubastim rastom. Stubovi jednoslojne prevlake rastu od podloge do vrha prevlake, dok je za nanoslojnu prevlaku primetan isprekidan rast stubastih zrna. Stubovi obe prevlake su manje širine u poređenju sa prevlakama pripremanim sa jednim stepenom rotacije.

TiAlN sloj višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake takođe raste stubasto, ali je stubasta struktura značajno slabije izražena u poređenju sa vs-TiAlN/TiSiN-1 prevlakom. TiSiN sloj vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake raste blago stubasto samo na početku.

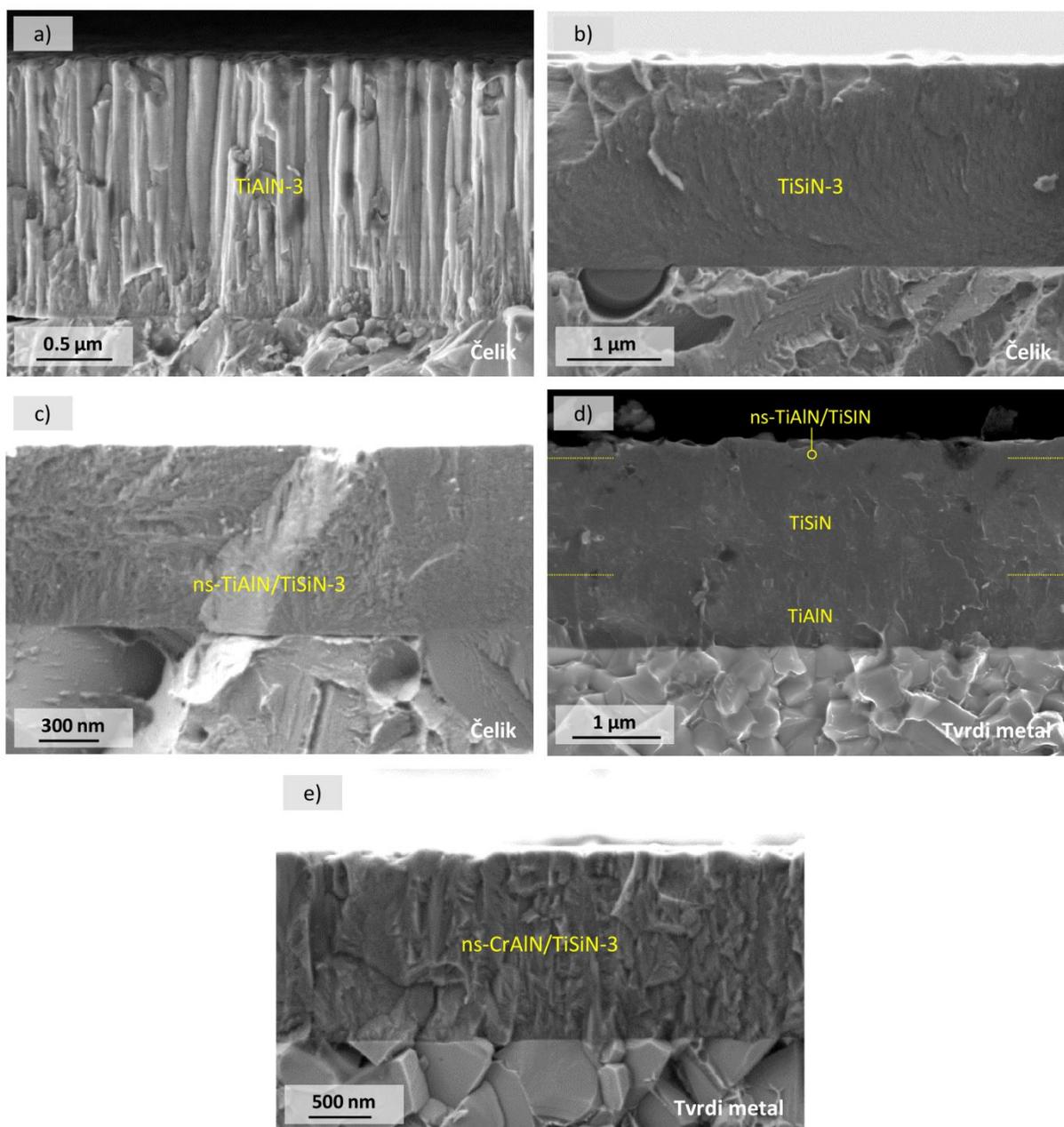


Slika 47. SEM snimci površine preloma prevlaka pripremanih sa dva stepena rotacije: a) TiAlN, b) TiSiN, c) ns-TiAlN/TiSiN, d) vs-TiAlN/TiSiN, e) ns-CrAlN/TiSiN.

Morfologija TiSiN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka, kao i TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN slojeva višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake potpuno se razlikuje u poređenju sa prevlakama pripremanim sa jednim stepenom rotacije. Prevlake pripremane sa dva stepena rotacije odlikuju se znatno kompaktnijom

mikrostrukturu, bez vidljive poroznosti. U slučaju TiSiN-2 prevlake primetni su elementi blažeg stubastog rasta, ali se čini da je takav izgled posledica efekta senke i uticaja topografije površine podloge od tvrdog metala (slika 47b). Izostanak vidljivih oblika u slučaju nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake, ukazuje na finostrukturni karakter strukture ove prevlake. Površina ove prevlake je veoma glatka.

Prevlake sa tri rotacije - Na slici 48 prikazani su SEM snimci površine preloma prevlaka pripremanih sa tri stepena rotacije. Izražen stubasti rast primetan je samo u slučaju TiAlN-3 prevlake. Stubovi su manje širine u poređenju sa prevlakom pripremanom sa dva stepena rotacije. Primetna je poroznost među stubovima.



Slika 48. SEM snimci površine preloma prevlaka pripremanih sa tri stepena rotacije: a) TiAlN, b) TiSiN, c) ns-TiAlN/TiSiN, d) ns-TiAlN/TiSiN, e) ns-CrAlN/TiSiN.

Elementi stubastog rasta nisu primetni u slučaju TiSiN-3 i ns-TiAlN/TiSiN-3 prevlaka, kao ni u slučaju TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN slojeva višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-3 prevlake. Obe prevlake odlikuju se kompaktnom strukturom i glatkom površinom. U slučaju TiSiN prevlake, površina preloma je glađa za prevlaku sa tri stepena rotacije, nego za prevlaku sa dva stepena rotacije, što ukazuje na rafinaciju strukture pri prelasku sa dva na tri stepena rotacije. Sa druge strane, kod nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN prevlake primetan je obrnut trend, tj. SEM snimci ukazuju da je struktura prevlake pripremane sa dva stepena rotacije finija.

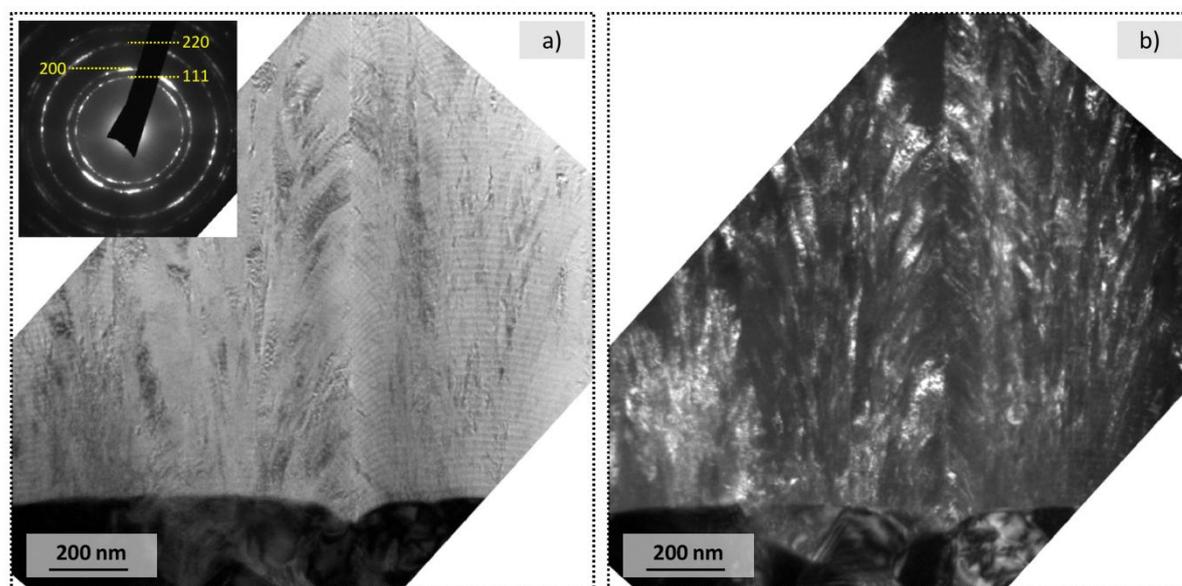
U slučaju nanoslojne ns-CrAlN/TiSiN prevlake morfologija loma ukazuje da dolazi do rafinacije mikrostrukture pri prelasku sa dva na tri stepena rotacije, ali je rafinacija mnogo manje izražena nego u slučaju TiSiN prevlake. Nanoslojnu ns-CrAlN/TiSiN-3 prevlaku odlikuje blago izražena stubasta struktura, sa zrnima koja rastu isprekidano. Za razliku od ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake, kod prevlake pripremane sa tri stepena rotacije ne rastu sva zrna vertikalno, već se prostiru u različitim pravcima (slika 48e).

Sve prevlake su ujednačene debljine i dobro prijanjaju za podlogu. Praznina između prevlake i podloge primetna je samo kod TiSiN-1 prevlake (slika 46), što ukazuje na slabiju adheziju ove prevlake.

5.2.3 TEM analiza

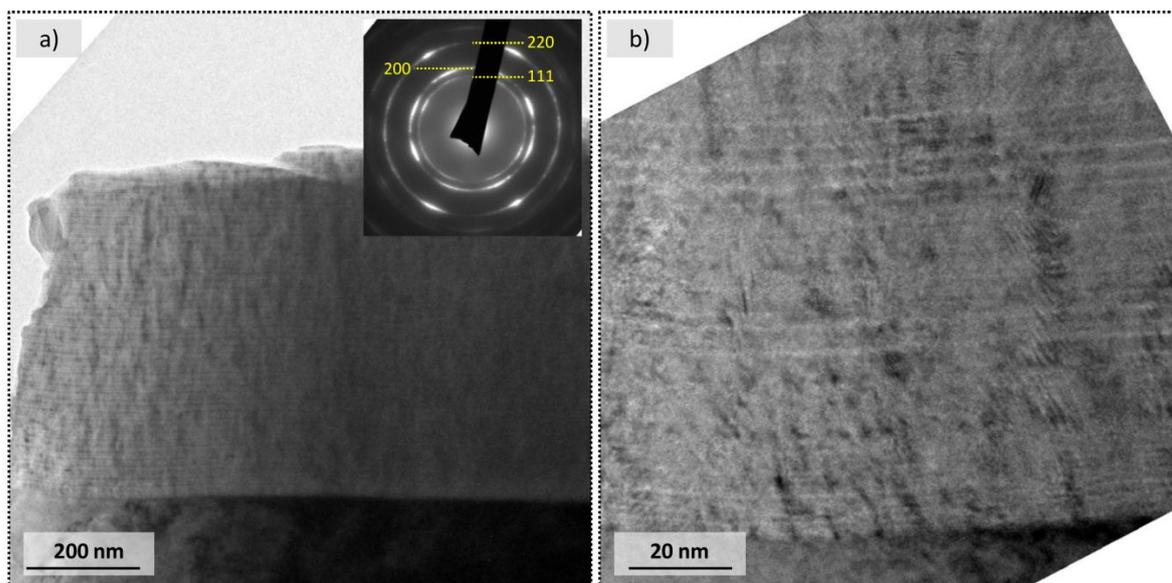
SEM analiza pokazala je da TiAlN prevlake rastu stubasto za sve stepene rotacije, s tim da dolazi do rafinacije sa povećanjem broja stepeni rotacije. Stubasti rast kod TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN prevlaka primetan je samo za prevlake sa jednim stepenom rotacije, dok su za prevlake sa dva i tri stepena rotacije elementi strukture slabo izraženi. Kod nanoslojnih ns-CrAlN/TiSiN prevlaka, stubasti rast gotovo u potpunosti izostaje pri prelasku sa dva na tri stepena rotacije. Kako bi se otkrilo više detalja o strukturi prevlaka, vršena je TEM analiza.

TiAlN-2 prevlaka - TEM snimci napravljeni u svetlom i tamnom polju, kao i difrakciona slika TiAlN-2 prevlaka predstavljeni su na slici 49. Ovi snimci potvrđuju da TiAlN-2 prevlaka raste stubasto i pokazuju da se u okviru svakog stuba nalazi veći broj kristala. Iako se radi o jednoslojnoj prevlaci, na prikazanim snimcima primetna je slojevitost slabijeg kontrasta. Difrakciona slika odgovara površinski centriranoj kubnoj strukturi sa parametrom rešetke 0.418 nm. Nisu zabeležene refleksije koje ukazuju na prisustvo heksagonalnog AlN. Difrakcija se u najvećoj meri javlja za {111}, {200} i {220} ravni, znatno je slabije izražena za ostale ravni, a najizraženija je za {200} ravni.



Slika 49. TEM snimci manjeg uvećanja TiAlN-2 prevlaka: a) svetlo polje, b) tamno polje. U gornjem levom uglu slike a) prikazana je difrakciona slika.

TiSiN-2 prevlaka - TEM snimci TiSiN-2 prevlaka prikazani su na slici 50. Snimak manjeg uvećanja (slika 50a) pokazuje da nema izraženog stubastog rasta i da se radi o finostrukturnoj strukturi. TEM snimak većeg uvećanja pokazuje da se prevlaka sastoji od nanostubova koji su visine nekoliko desetina nanometara i širine oko 4 nm. Iako su u toku nanošenja korišćene dve Ti-Si mete, vidljiva je slojevitost. Tanki svetli slojevi debljine su oko 2 nm. Prikazana difrakciona šema odgovara NaCl tipu strukture, na slici su obeležene najizraženije ravni {111}, {200} i {220}. Neprekidni difrakcioni prstenovi pokazuju da se radi o finostrukturnoj strukturi, dok difuzna difrakciona slika ukazuje na prisustvo amorfnih područja u prevlaci.

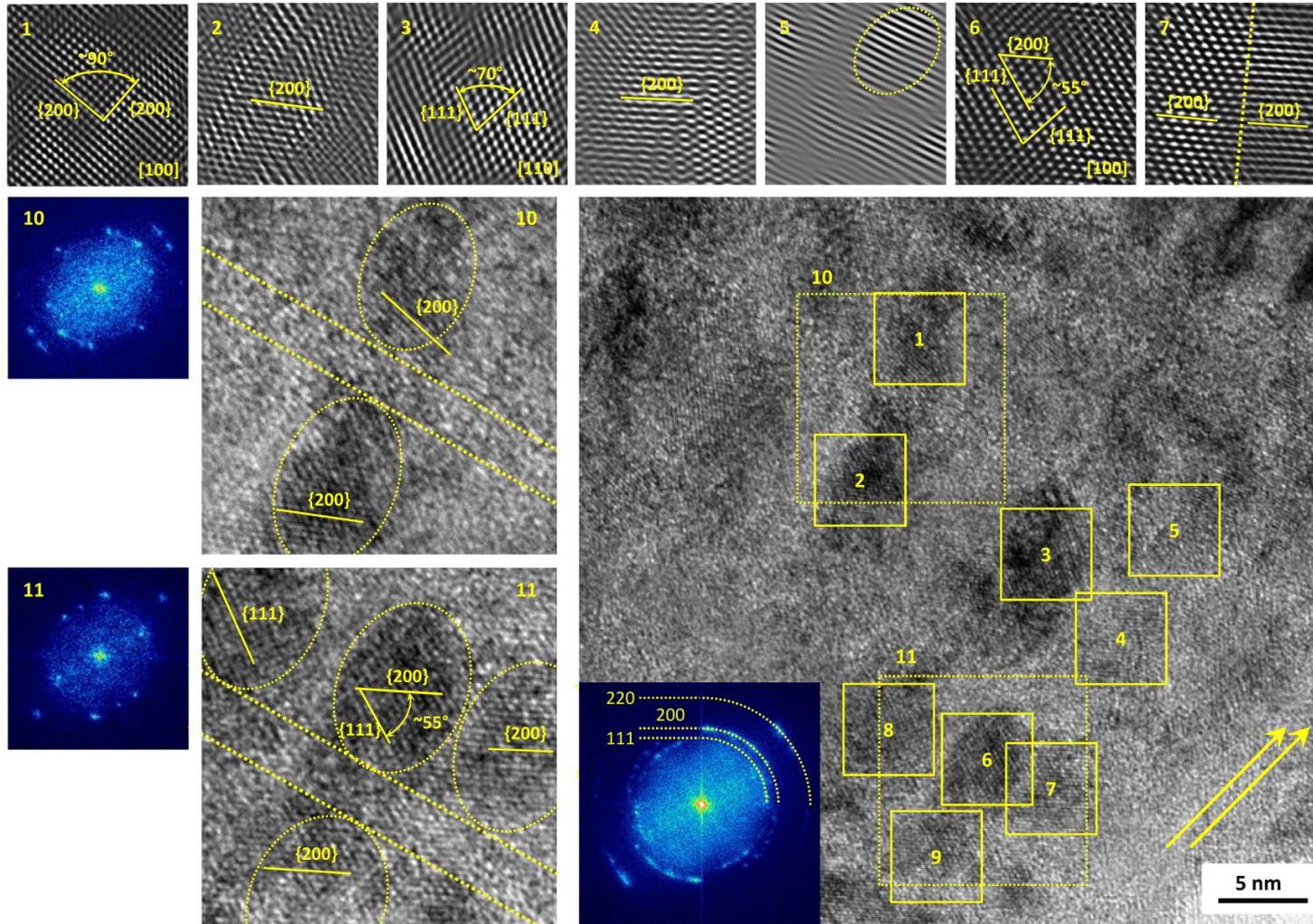


Slika 50. TEM snimci TiSiN-2 prevlake: a) snimak manjeg uvećanja sa difrakcionom slikom, b) snimak većeg uvećanja.

Više detalja o strukturi TiSiN-2 prevlake dobijeno je analizom TEM snimaka visoke rezolucije. Snimak visoke rezolucije prikazan na slici 51 pokazuje da se nanostubovi sastoje iz većeg broja nanokristala. Pored HRTEM snimka na slici su prikazane FFT šeme (dobijene brzom Furijeovom transformacijom) i inverzne FFT slike (dobijene inverznom brzom Furijeovom transformacijom) izabranih područja. FFT šeme su iskorišćene za određivanje orijentacije kristala i međuravanskog rastojanja, a inverzne slike su prikazane samo ilustrativno. Prikazane FFT šeme karakteristične su za TiN, pokazuju da su nanokristali orijentisani u različitim pravcima, pri čemu u najvećoj meri rastu tako da su im {200} ravni paralelne podlozi.

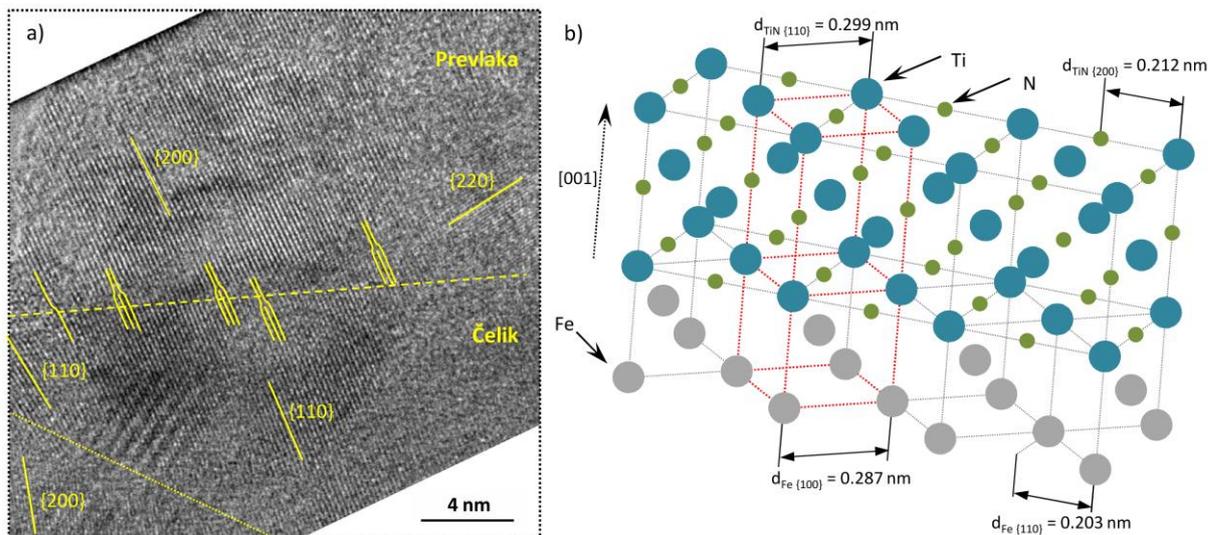
Slojevitost viđena na snimcima iz svetlog polja (slika 50b) primetna je i na HRTEM snimku. Inverzna FFT slika područja 5 i uvećane slike područja 10 i 11 pokazuju da svetliji slojevi nemaju uređenu kristalnu strukturu. Ovakva neuređenost ukazuje na amorfno stanje svetlih slojeva.

Područja za FFT analizu su izabrana tako da se stekne uvid o rastu kristala unutar pojedinih nanostubova, kao i o strukturnim detaljima između susednih nanostubova. Na primer, analiza u području 10, tj. 1 i 2 otkriva da unutar onoga što se čini jednim nanostubom rastu različito orijentisani kristali. Ovi kristali nalaze se sa različitih strana svetlog, amornog sloja. Sa druge strane, u području 11 u okviru jednog nanostuba primetna su dva kristala (oblasti 6 i 9) koji su, iako razdvojeni amornim slojem, orijentisani u istom pravcu. Različita orijentacija nanokristala iz oblasti 3 i 4 nedvosmisleno ukazuje da se radi o posebnim nanostubovima. U području 11, između kristala iz oblasti 6 i 8 primetna je šira zona koja se čini amorfnom. Prisustvo takve amorfne zone između kristala iz oblasti 6 i 7 nije zapaženo.



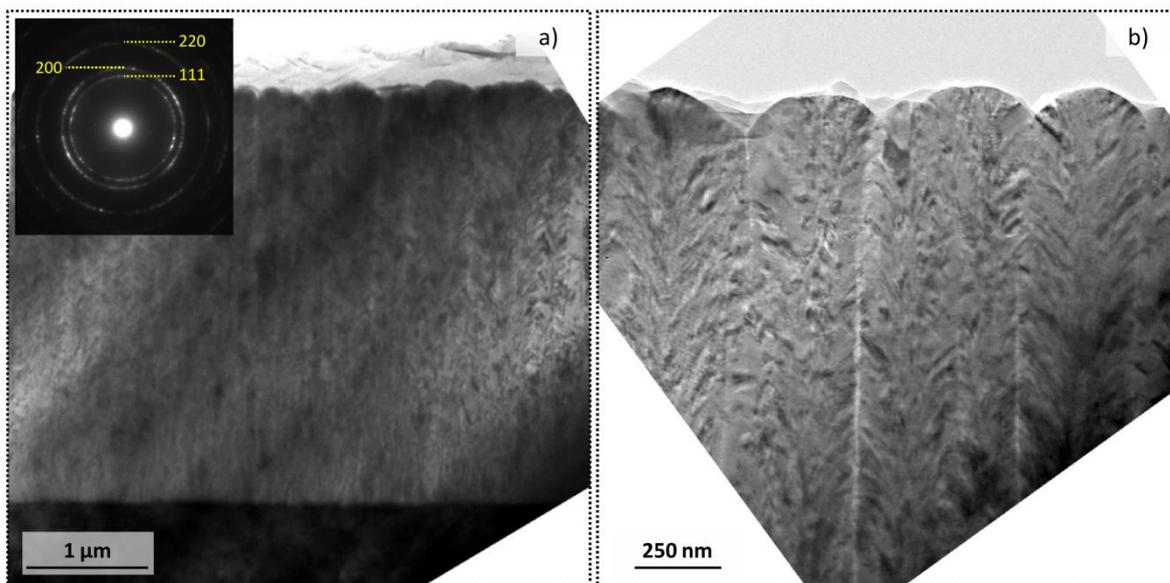
Slika 51. HRTEM snimak TiSiN-2 prevlake sa FFT šemama, inverznim FFT slikama izabranih područja (1 - 7) i uvećanim slikama izabranih područja (10 - 11). Strelice ukazuju na pravac rasta prevlake.

Na slici 52a prikazan je HRTEM snimak granice TiSiN-2 prevlake i čelične podloge. Ovaj snimak pokazuje da TiSiN-2 prevlaka delimično raste epitaksijalno u odnosu na podlogu. Epitaksijalni rast između površinski centriranih kubnih nitrida i zapreminski centriranih metala je uobičajen [220,236]. Radi se o sledećem vidu epitaksijalnog rasta: $\langle 110 \rangle_{\text{metal}} \parallel \langle 100 \rangle_{\text{nitrid}}$ i $\{001\}_{\text{metal}} \parallel \{001\}_{\text{nitrid}}$. U konkretnom slučaju pov-c-k-TiN epitaksijalno raste na zck-Fe, kao što je šematski prikazano na slici 52b. Parametar rešetke zck-Fe je vrednosti oko 0.287 nm, što je blisko rastojanju između $\{110\}$ ravni u TiN koje iznosi oko 0.299 nm (procentualna razlika iznosi oko 4%). Na granici TiSiN-2 prevlake i čelične podloge primetan je veći broj dislokacija koje se javljaju kako bi se rasteretila koherentna naprezanja. U donjem levom uglu HRTEM snimka primetna je Moiré šema koja se javlja kao posledica preklapanja kristalnih zrna slične orijentacije.



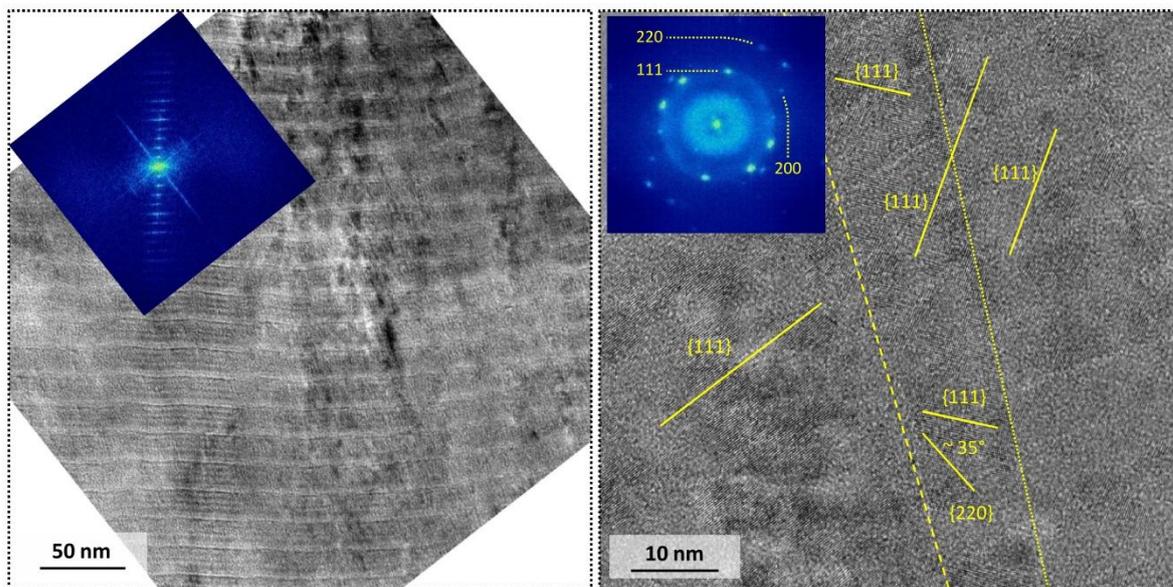
Slika 52. a) HRTEM snimak granične površine između TiSiN-2 prevlake i čelične podloge, b) šematski prikaz epitaksijalne veze između zapreminski centrirane kubne rešetke železa i površinski centrirane kubne rešetke TiN.

ns-TiAlN/TiSiN-1 prevlaka - Kako bi se izučio uticaj broja stepeni rotacije na razvoj strukture nanoslojnih prevlaka, izvršena je TEM analiza ns-TiAlN/TiSiN prevlaka pripremanih sa sve tri rotacije. TEM snimci ns-TiAlN/TiSiN-1 prevlake prikazani na slici 53 pokazuju da ova prevlaka raste izraženo stubasto, sa stubovima koji se prostiru od podloge do vrha prevlake. Primetna je poroznost na granici između stubova. Snimak većeg uvećanja (slika 53b) pokazuje da unutar svakoga stuba raste veći broj različito orijentisanih kristala. Puni difrakcioni krugovi takođe ukazuju da se prevlaka sastoji od većeg broja kristala. Najveći broj refleksija zabeležen je sa $\{111\}$, $\{200\}$ i $\{220\}$ ravni, pri čemu su najizraženije refleksije sa $\{200\}$ ravni, nešto slabije sa $\{111\}$ ravni i najslabije sa $\{220\}$ ravni.



Slika 53. TEM snimci ns-TiAlN/TiSiN-1 prevlake: a) snimak manjeg uvećanja sa difrakcionom slikom, b) snimak većeg uvećanja.

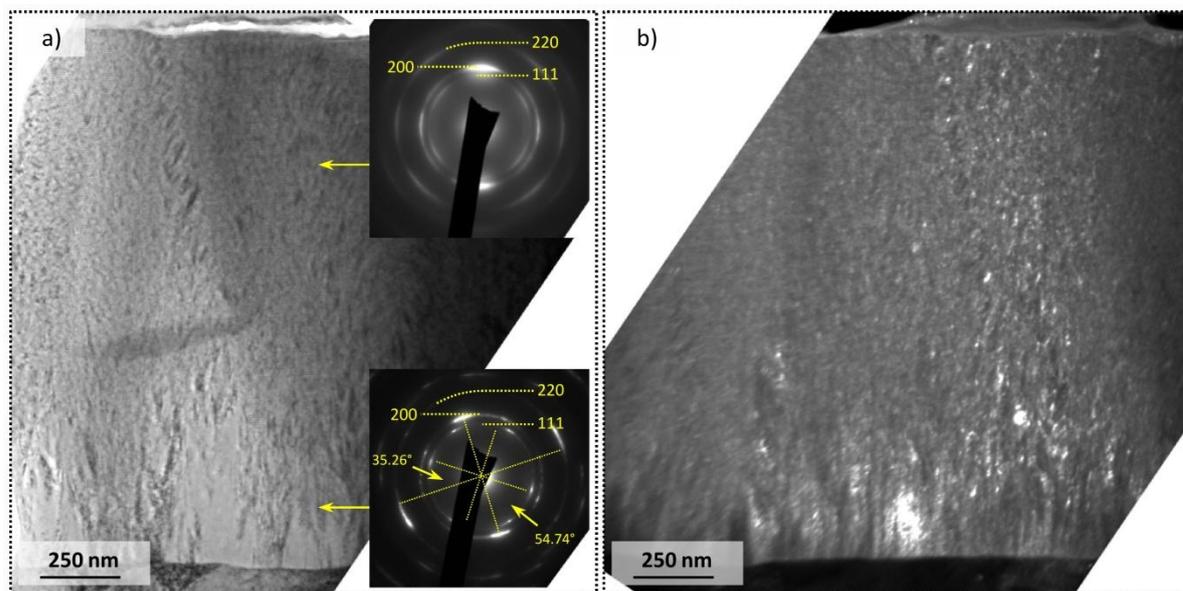
Daljim povećanjem uvećanja dobijeni su TEM snimci na kojima postaje vidljiva slojevita struktura ns-TiAlN/TiSiN-1 prevlake (slika 54a). Primetna je dosta složena slojevita struktura čiji se motiv ponavlja svakih oko 16 nm. Oba snimka prikazana na slici 54 pokazuju da kristali rastu preko većeg broja slojeva. FFT šema (slika 54b) odgovara TiN tipu rešetke sa izraženom 111 orijentacijom.



Slika 54. TEM snimci ns-TiAlN/TiSiN-1 prevlake: a) snimak većeg uvećanja - svetlo polje, b) snimak visoke rezolucije. Za oba snimka prikazane su FFT šeme u gornjem levom uglu snimka.

ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka - TEM snimci i difrakcione slike nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake prikazani su na slici 55. Snimci pokazuju da prevlaka u početku raste stubasto i da se stubasti rast prekida nakon oko 300 nm, nakon čega se formira finostrukturna struktura. Prikazane difrakcione slike odgovaraju TiN tipu rešetke. Na difrakcionoj slici iz donjeg dela prevlake primetni su izraženi lukovi. Položaj ovih lukova je takav da ukazuje na veoma izraženu 200 teksturu. Na difrakcionoj slici iz gornjeg dela prevlake primetni su potpuniji krugovi što ukazuje na nasumičniju orijentaciju kristala, u poređenju sa donjim delom prevlake. Međutim, najveći broj refleksija zabeležen je sa {200} ravni

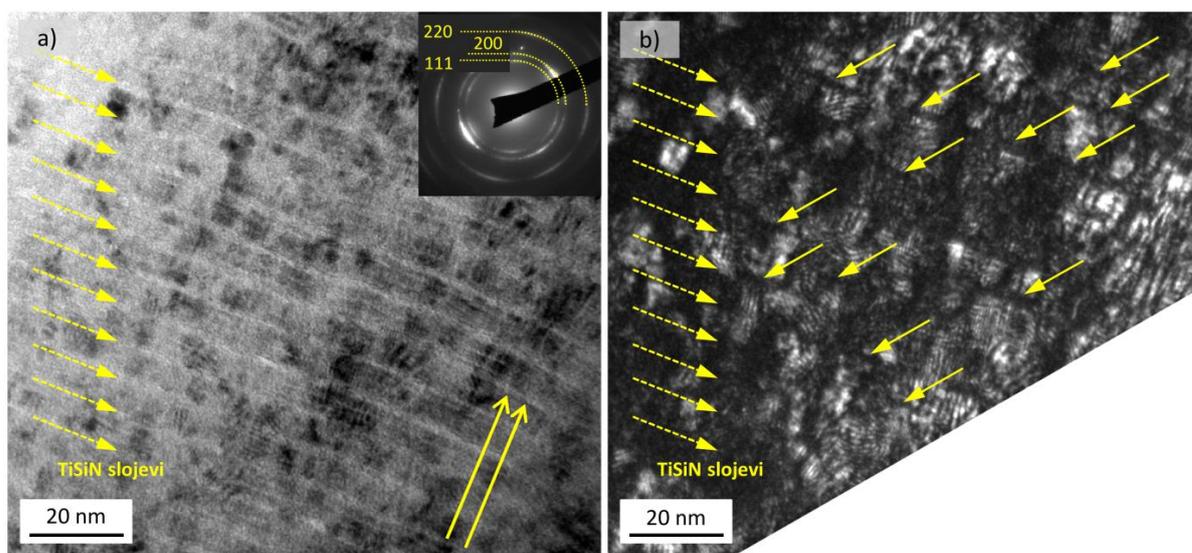
paralelnih podlozi. Takođe, na difrakcionoj slici iz gornjeg dela prevlake primetni su difuzni prstenovi, što se ne može reći za difrakcionu sliku dobijenu u donjem delu prevlake. Difuzni difrakcioni krugovi ukazuju na moguće prisustvo amorfne faze u prevlaci.



Slika 55. TEM snimci manjeg uvećanja nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake: a) snimak u svetlom polju sa difrakcionim slikama napravljenim u označenim oblastima, b) snimak u tamnom polju.

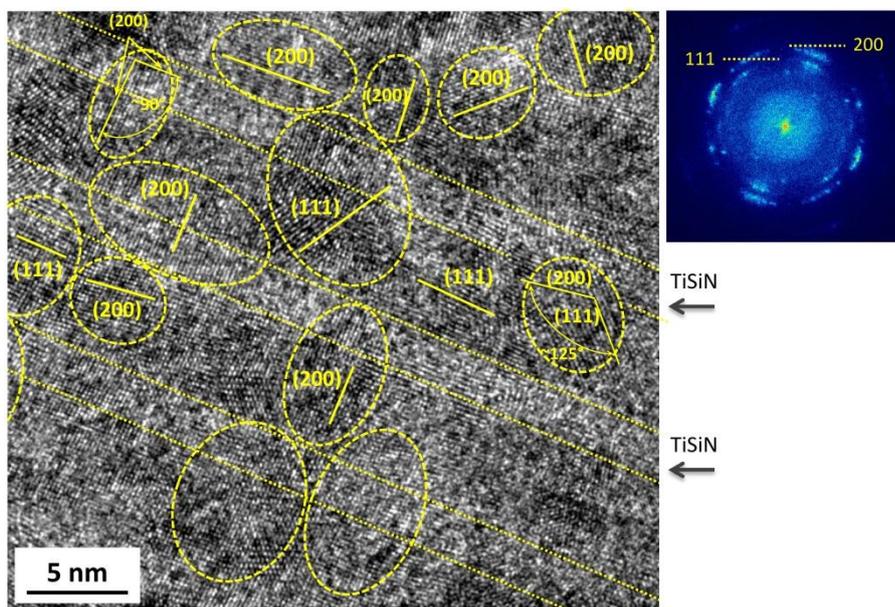
TEM snimci većeg uvećanja (slika 56) pružaju više detalja o strukturi ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake. Na snimku svetlog polja primetna je složena slojevita struktura sa slabije izraženim kontrastom između pojedinih slojeva. Međutim, izdvajaju se svetliji slojevi debljine oko 2 nm koji se periodično pojavljuju svakih oko 7 nm. Snimak tamnog polja otkriva prisustvo amorfne faze (tamne zone obeležene punim strelicama) u okviru pomenutih slojeva. Granične površine među slojevima nisu oštre.

Prikazani snimci takođe pokazuju da se prevlaka sastoji iz nanokristala veličine oko 5 nm, koji se u najvećoj meri nalaze između svetlih, delimično amorfne slojeva. Pojedini kristali epitaksijalno rastu preko većeg broja TiAlN i TiSiN slojeva. Difrakciona slika pokazuje da kristali imaju površinski centriranu kubnu strukturu i da se najveći broj refleksija javlja sa {200} ravnima.



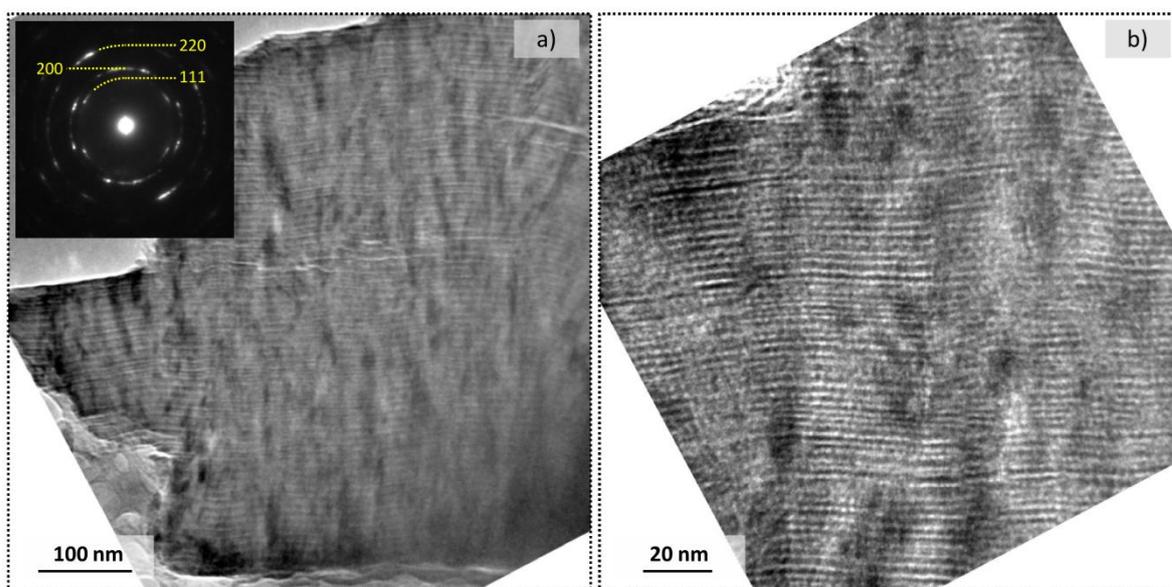
Slika 56. TEM snimci većeg uvećanja nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake: a) snimak u svetlom polju sa difrakcionom slikom, pune strelice pokazuju pravac rasta prevlake; b) snimak u tamnom polju, pune strelice ukazuju na amorfna područja unutar prevlake.

TEM snimak visoke rezolucije prikazan na slici 57 potvrđuje prisustvo neuređenih zona u okviru slojeva debljine 2 nm. Primetan je veći broj kristala veličine oko 5 nm. Pojedini kristali se nalaze između slojeva sa delimično neuređenom kristalnom strukturom, dok pojedini rastu epitaksijalno preko većeg broja graničnih površina. FFT šema otkriva izraženu 200 orijentaciju kristala.



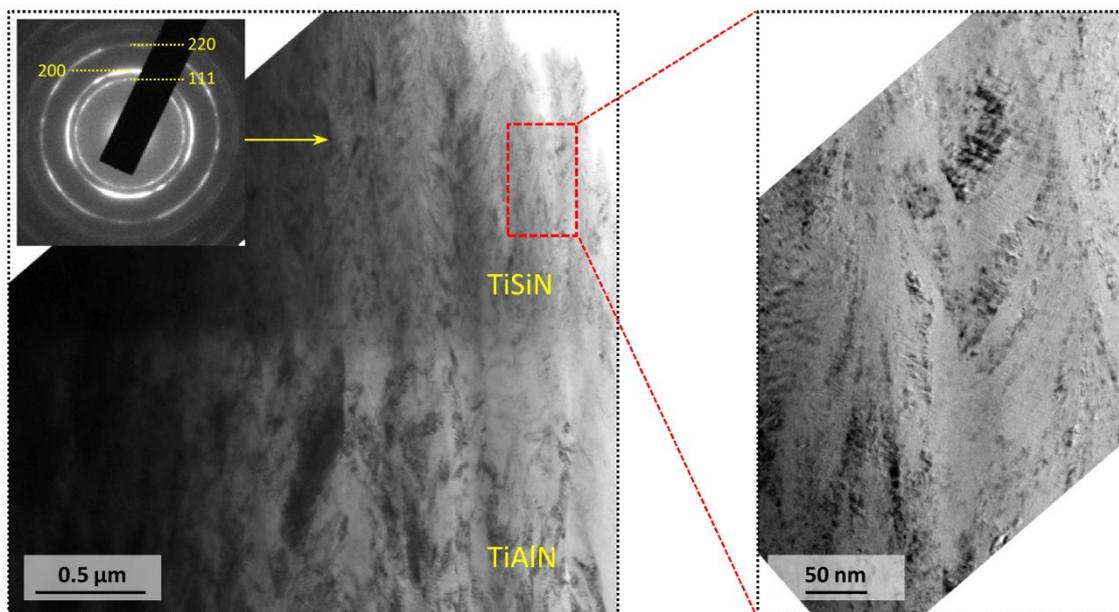
Slika 57. HRTEM snimak nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake i pripadajuća FFT šema.

ns-TiAlN/TiSiN-3 prevlaka - TEM snimci nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-3 prevlake prikazani su na slici 58. Prevlaka se sastoji od nanostubova koje rastu vrlo usmereno preko većeg broja slojeva od podloge ka vrhu prevlake. Ovi nanostubovi široki su od oko 5 nm do oko 15 nm, a visine od oko 15 nm do oko 100 nm. Na osnovu prikazanih snimaka nije moguće odrediti da li se u okviru jednog nanostuba nalazi veći broj kristala. Prikazana difrakciona slika karakteristična je za površinski centriranu strukturu i otkriva da se najveći broj refleksija javlja sa {200} ravni.



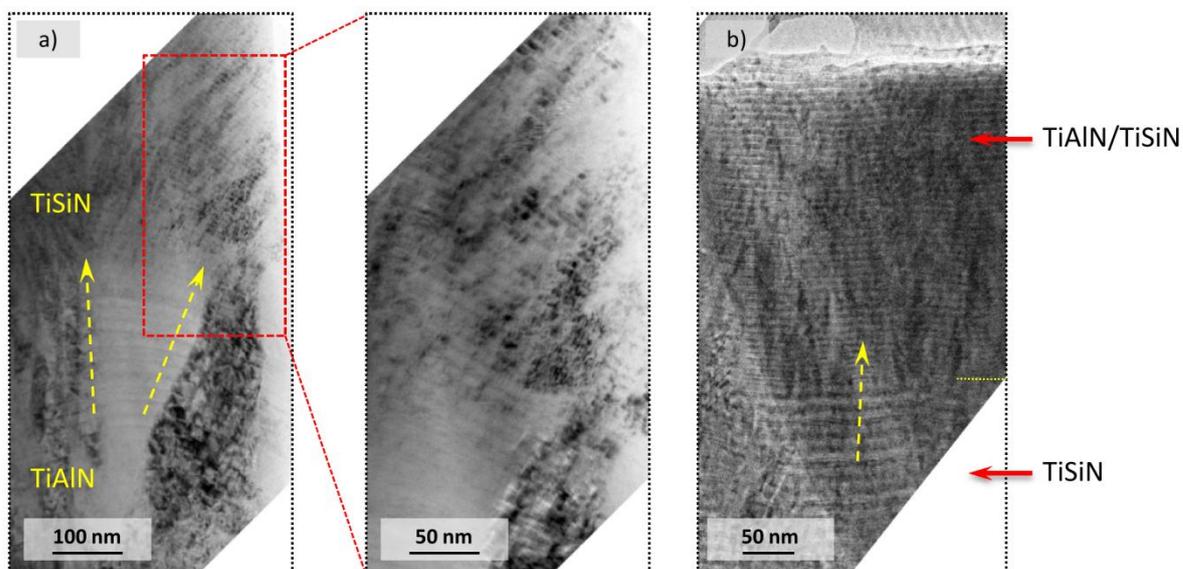
Slika 58. TEM snimci nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-3 prevlake: a) snimak manjeg uvećanja sa difrakcionom slikom, b) snimak većeg uvećanja.

vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka - TEM snimak višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake prikazan je na slici 59. Na snimku su vidljivi TiAlN i TiSiN sloj, dok se gornji TiAlN/TiSiN sloj ne vidi. TiAlN i TiSiN sloj rastu stubasto sa većim brojem kristala unutar svakog stuba. Kristali u TiAlN sloju su većih dimenzija, dužine do 500 nm i širine do više desetina nanometara. TiSiN sloj odlikuju finiji kristali dužine od 10-15 nm do oko 100 nm i širine od par nanometara do par desetina nanometara. Položaj difrakcionih prstenova odgovara površinski centriranoj kubnoj rešetci. Puni krugovi ukazuju na prisustvo većeg broja sitnijih kristala unutar TiSiN sloja. Najizraženije refleksije zabeležene su sa {200} ravni.



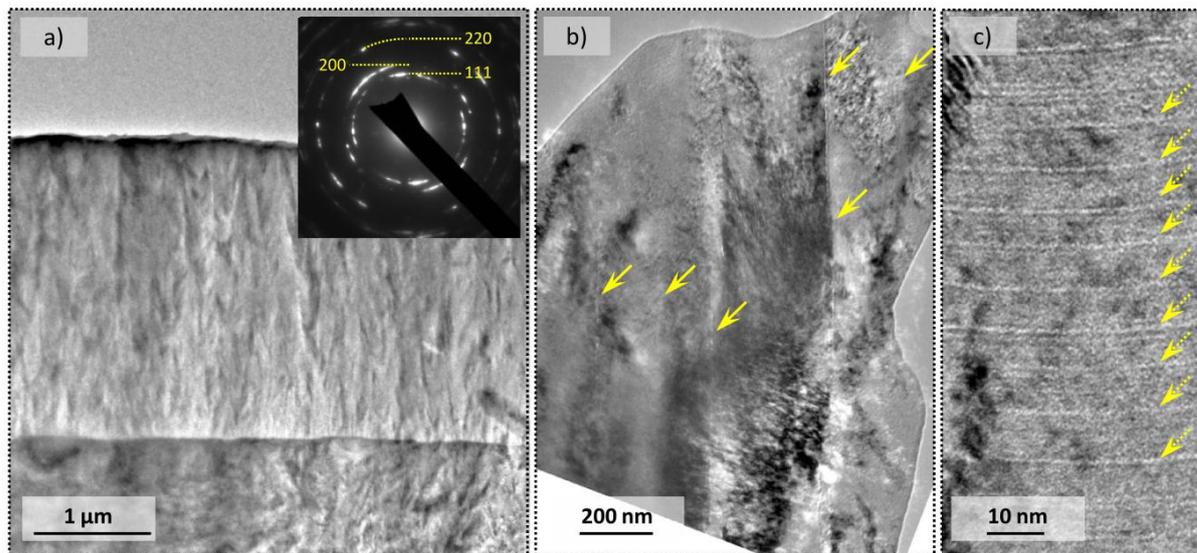
Slika 59. TEM snimak svetlog polja višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake sa difrakcionom slikom TiSiN sloja.

TEM snimci granice između pojedinih slojeva višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake prikazani su na slici 60. Ovi snimci otkrivaju da kristali iz TiAlN sloja uslovljavaju rast kristala u TiSiN sloju (slika 60a). Ovakav rast TiSiN sloja razlikuje se od rasta TiSiN-2 prevlake koja je pripremana sa istim parametrima. Kristali unutar TiAlN/TiSiN sloja dužine su do oko par desetina nm, a širine od nekoliko do desetak nanometara (slika 60b). Rast ovih kristala uslovljavaju kristali iz TiSiN sloja i njihova veličina se smanjuje od TiSiN - TiAlN/TiSiN granične površine ka vrhu prevlake.



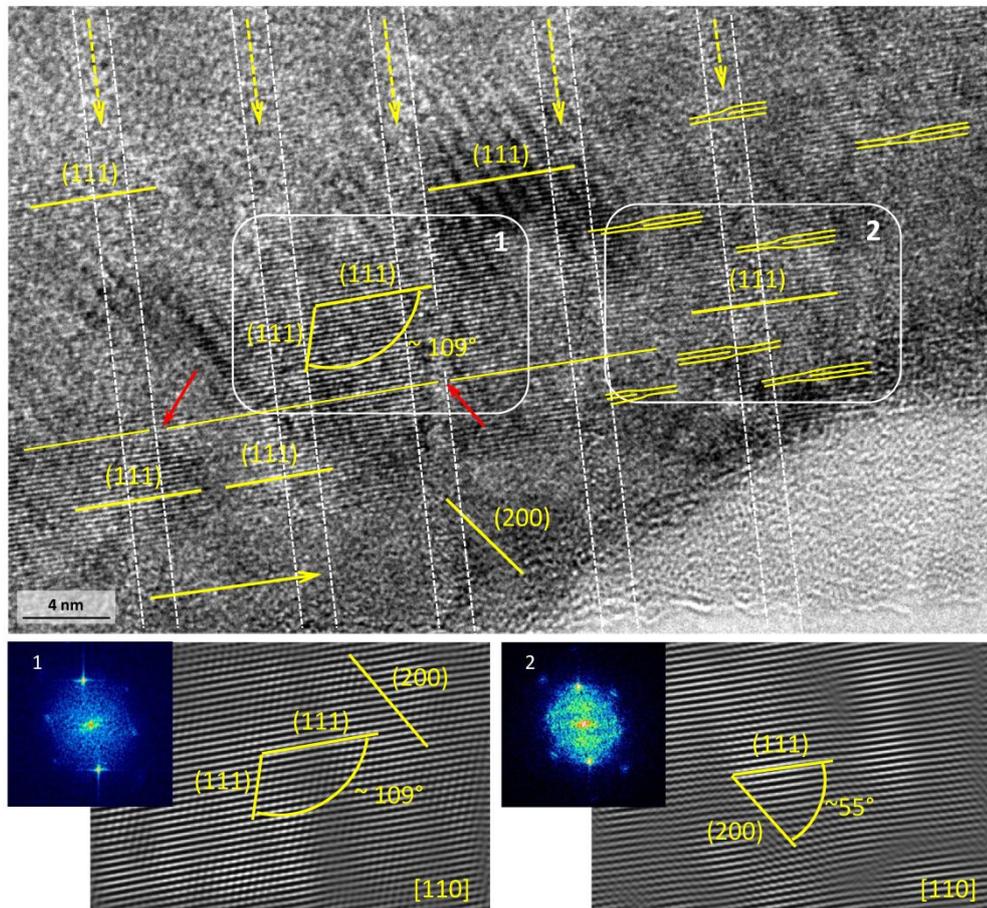
Slika 60. TEM snimci višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake: a) TiAlN - TiSiN granična površina, b) TiSiN - TiAlN/TiSiN granična površina.

ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaka - TEM snimci otkrivaju da nanoslojna ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaka raste stubasto sa većim brojem kristala unutar svakog stuba (slika 61). Granice između susednih stubova jasno su vidljive na snimku većeg uvećanja (slika 61b). Širina kristala kreće se od oko 25 do oko 50 nm, a dužina od oko 100 do oko 250 nm. Difrakciona slika pokazuje da se radi o površinski centriranoj kubnoj strukturi. Najveći broj refleksija zabeležen je sa {111} i {200} ravni i u nešto manjoj meri sa {220} ravni. Sa snimka većeg uvećanja (slika 61c) moguće je razlučiti slojevitost prevlake. Slojevitost je dosta složena, izdvajaju se svetli slojevi debljine oko 1 nm koji se periodično pojavljuju svakih ≈ 7.3 nm. Ovi slojevi označeni su isprekidanim strelicama na slici 61c.



Slika 61. TEM snimci nanoslojne ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake: a) snimak manjeg uvećanja sa difrakcionom slikom, b), c) snimci većeg uvećanja. Pune strelice ukazuju na granice između stubova, isprekidane strelice ukazuju na izraženo svetle slojeve.

Snimak visoke rezolucije prikazan na slici 62 pokazuje da kristali rastu preko većeg broja slojeva. Međutim, primetne su smetnje u rastu kristala u vidu manjih promena u pravcu rasta kristala i većeg broja dislokacija. Ovakve smetnje u rastu su sasvim jasne ako se uzme u obzir razlika u veličini kristalne rešetke CrAlN i TiSiN slojeva. FFT analiza otkriva da se kristal sa HRTEM slike odlikuje 111 orijentacijom i da se nalazi u [110] zonskoj osi.



Slika 62. TEM slika visoke rezolucije nanoslojne ns-CrAlN/TiSiN prevlake, sa FFT šemama i inverznim FFT slikama izabranih područja. Puna žuta strelica označava pravac rasta prevlake, isprekidane žute strelice ukazuju na svetle slojeve viđene na snimku svetlog polja, pune crvene strelice ukazuju na mesta na kojima dolazi do manje promene pravca rasta kristala.

5.3 Debljina prevlaka

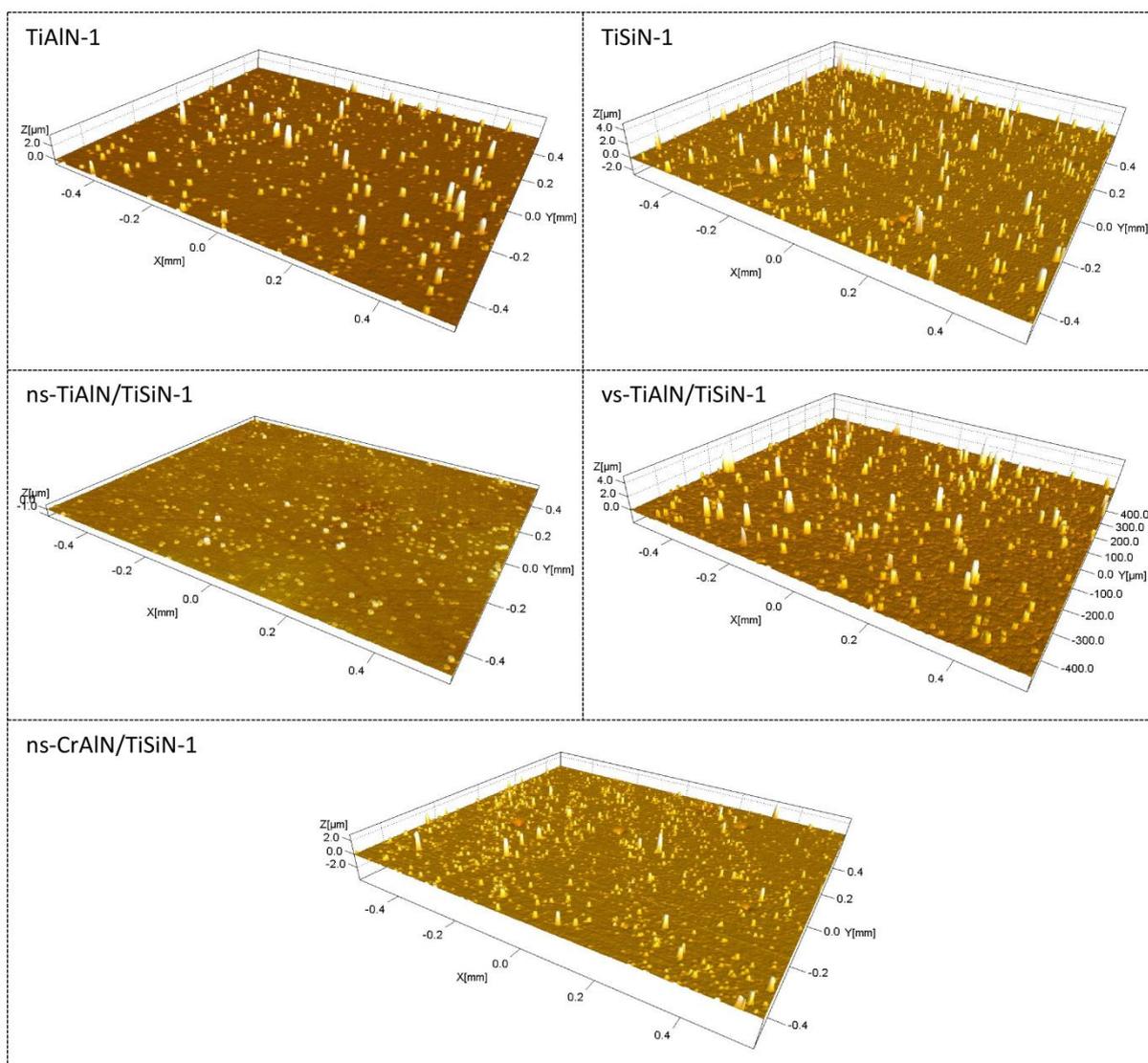
Debljina prevlaka određena je metodom stvaranja kratera. Na osnovu određenih vrednosti debljine i vremena nanošenja određena je brzina nanošenja prevlaka. Vrednosti debljine i brzine nanošenja prikazane su u tabeli 7. Brzine nanošenja višeslojnih vs-TiAlN/TiSiN prevlaka nisu prikazane, jer ove prevlake ne odlikuje jedna vrednost brzine nanošenja, već se ista razlikuje za svaki sloj. Brzine nanošenja pojedinih slojeva odgovaraju brzini nanošenja prevlaka koje su sastavni deo višeslojne prevlake. Na primer, brzina nanošenja TiSiN sloja višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-1 prevlake odgovara brzini nanošenja TiSiN-1 prevlake.

Tabela 7. Debljina i brzina nanošenja

Prevlaka	Debljina (μm)			Brzina nanošenja (nm/s)		
	1-rotacija	2-rotacije	3-rotacije	1-rotacija	2-rotacije	3-rotacije
TiAlN	6.9	3.4	2.1	1.07	0.52	0.33
TiSiN	7.6	3.7	1.6	0.50	0.24	0.11
ns-TiAlN/TiSiN	4.1	2.0	1.0	0.97	0.47	0.25
vs-TiAlN/TiSiN	8.1	5.0	2.8	-	-	-
vs-TiAlN/TiSiN-d	14.1	6.6	4.2	-	-	-
ns-CrAlN/TiSiN	6.4	2.9	2.0	0.80	0.36	0.25

5.4 Topografija površine

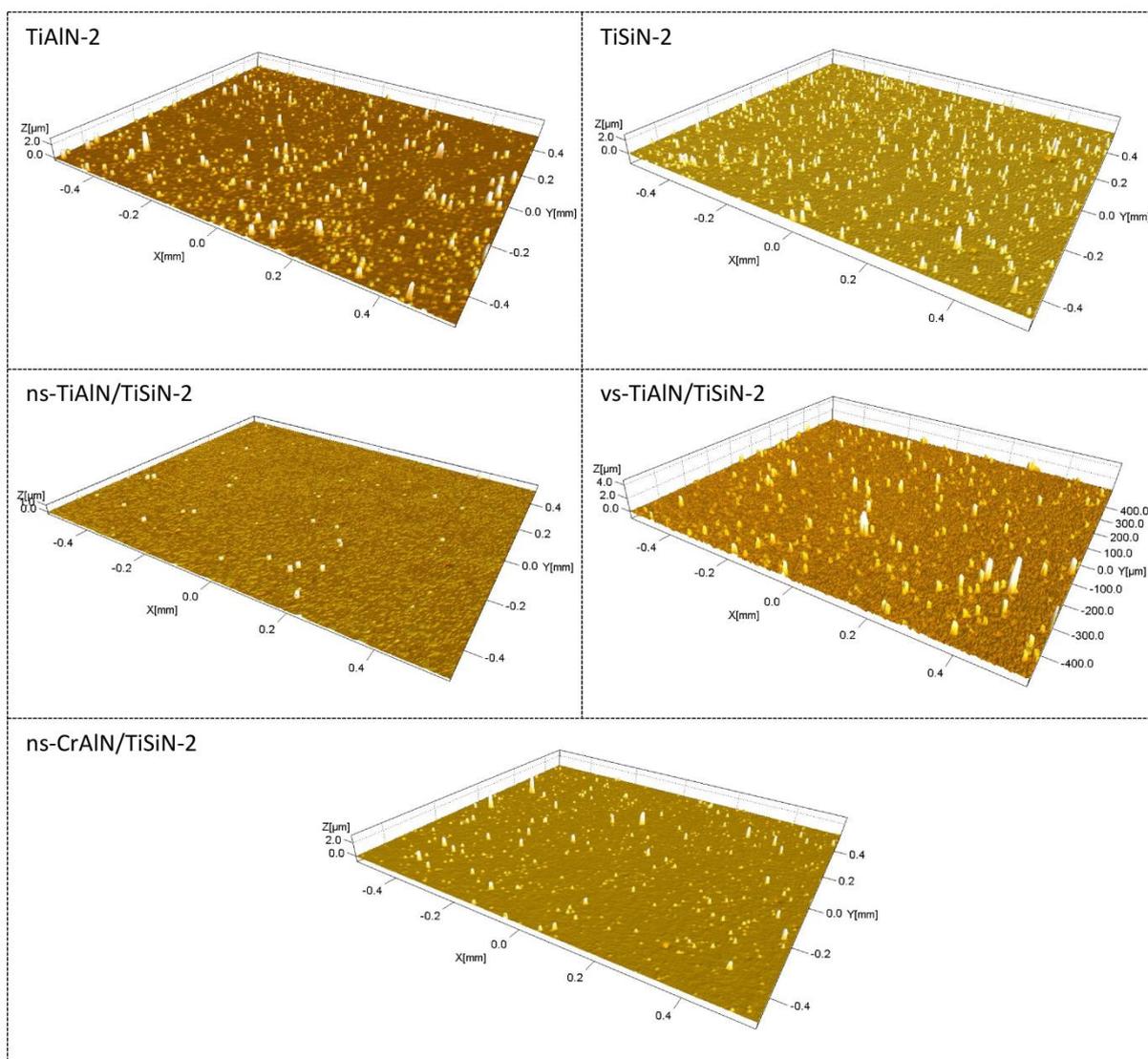
Ispitivanje topografije površine vršeno je pomoću standardnog taktilnog profilometra i AF mikroskopa. Na slici 63 prikazani su 3D slike topografije površine prevlaka pripremanih sa jednim stepenom rotacije. Na površini svih prevlaka primetan je veći broj defekata koji su tipični za prevlake pripremane PVD postupcima. U toku rasta moguć je rast različitih vrsta defekata koji se prema morfologiji dele na nodularne defekte, kratere i pore [305]. Prisustvo nodularnih defekata posebno je nepovoljno za tribološko ponašanje prevlake, jer se isti lako lome, ulaze u tribološki kontakt i pooštavaju uslove habanja. Poroznost u prevlakama nepoželjna je pre svega sa stanovišta otpornosti na oksidaciju. Defekti na slici 63, koji rastu iznad površine prevlake, predstavljaju nodularne defekte. Najmanja količina ovih defekata zabeležena je za nanoslojnu ns-TiAlN/TiSiN-1 prevlaku. Visina defekata je takođe najmanja za ovu prevlaku.



Slika 63. 3D topografija površine prevlaka pripremanih sa jednim stepenom rotacije. Veličina snimane površine 1 x 1.1 mm.

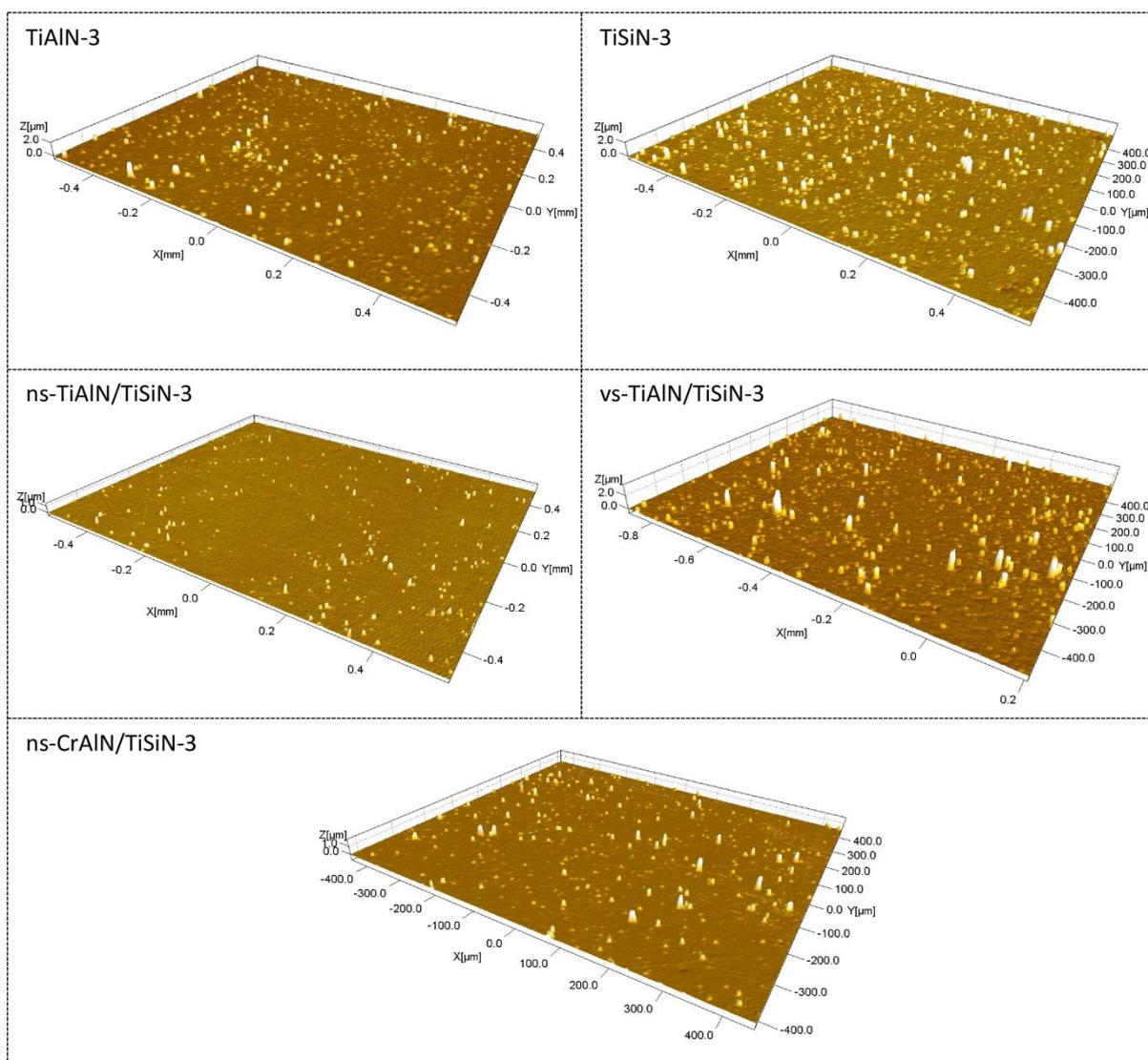
3D slike topografije površine prevlaka pripremanih sa dva stepena rotacije prikazane su na slici 64. Najmanja količina defekata zabeležena je za nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-2 i ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake. Takođe, ove prevlake karakterišu defekti najmanje veličine. Defekti najveće veličine vidljivi su na površini višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake.

U poređenju sa prevlakama sa jednom rotacijom, prevlake sa dve rotacije odlikuju se defektima manje veličine. Međutim, količina defekata TiAlN-2, TiSiN-2 i vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka ne razlikuje se mnogo u poređenju sa TiAlN-1, TiSiN-1 i vs-TiAlN/TiSiN-1 prevlakama, respektivno. Sa druge strane, kod nanoslojnih ns-TiAlN/TiSiN i ns-CrAlN/TiSiN prevlaka zabeleženo je i značajnije smanjenje količine defekata pri prelasku sa jednog na dva stepena rotacije.



Slika 64. 3D topografija površine prevlaka pripremanih sa dva stepena rotacije. Veličina snimane površine 1 x 1.1 mm.

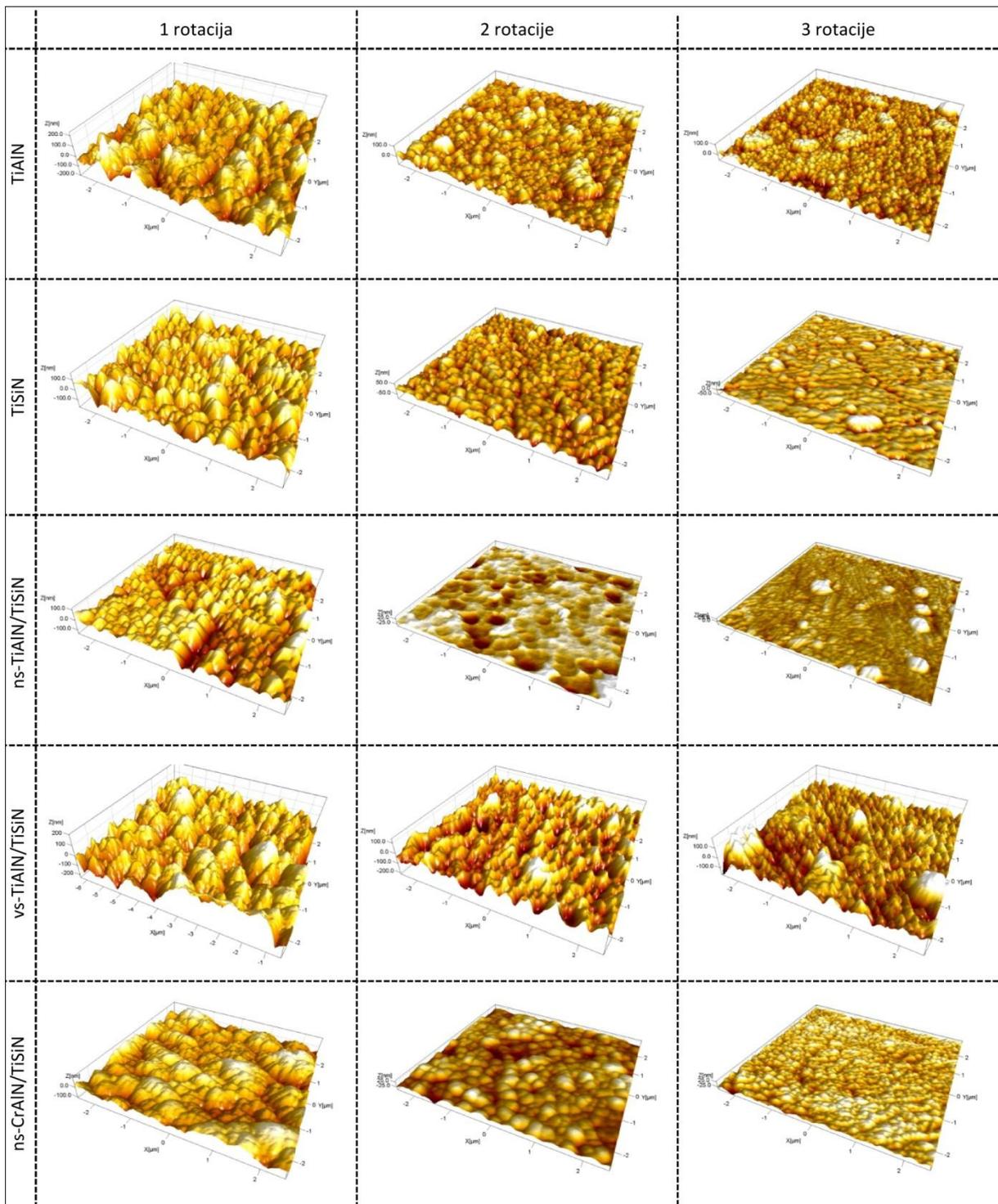
Na slici 65 prikazane su 3D slike topografije površine prevlaka pripremanih sa tri stepena rotacije. Kada se poredе prevlake pripremane sa dva i tri stepena rotacije, ne može se uočiti opšti trend po pitanju promene količine i veličine defekata. TiAlN-3 prevlaka odlikuje se značajno manjom količinom defekata i defekti su vidno manje veličine u poređenju sa TiAlN-2 prevlakom. Kada je reč o TiSiN prevlakama, količina defekata se smanjuje, ali ne i njihova visina pri prelasku sa dva na tri stepena rotacije. Nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-3 i ns-CrAlN/TiSiN-3 prevlake karakteriše nešto veći broj defekata, ali se njihova veličina ne razlikuje mnogo u poređenju sa prevlakama pripremanim sa dva stepena rotacije. Količina defekata slična je kod vs-TiAlN/TiSiN-2 i vs-TiAlN/TiSiN-3 prevlaka, no njihova veličina je nešto manja za prevlaku pripremanu sa tri rotacije.



Slika 65. 3D topografija površine prevlaka pripremanih sa tri stepena rotacije. Veličina snimane površine 1 x 1.1 mm.

Topografija površine prevlaka u velikoj meri zavisi od njihove mikrostrukture. Međutim, elementi topografije koji su posledica mikrostrukture ne mogu se uočiti na osnovu prethodno prikazanih 3D snimaka. Stoga je snimanje površine vršeno pomoću mikroskopije atomskim silama (AFM), sa veličinom snimane površine 5 x 5 μm. AFM 3D snimci prikazani na slici 66 ukazuju na značajan uticaj dizajna prevlaka i broja stepeni rotacije na topografiju površine prevlaka. Indirektno, ovi snimci pokazuju da dizajn i broj stepeni rotacije značajno utiču na mikrostrukturu prevlaka. Na primer, tipična zrnata morfologija karakteriše sve prevlake pripremane sa dve rotacije, osim nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake. Visina površinskih motiva je takođe najmanja za ovu prevlaku, u poređenju sa ostalim prevlakama sa dve rotacije. Veoma glatkom površinom na kojoj nisu primetni tipični zrnati motivi odlikuju se i TiSiN-3 i ns-TiAlN/TiSiN-3 prevlaka.

Veličina zrnatih motiva se smanjivala sa povećanjem broja stepeni rotacije. Velika visina i širina takvih motiva ukazuje na izraženi stubasti rast prevlaka pripremanih sa jednom rotacijom. Sa druge strane, manja veličina zrnatih motiva kod prevlaka sa dve i tri rotacije, kao i potpuni gubitak zrnate morfologije ukazuju na manje izražen stubasti rast ili potpuni izostanak stubastog rasta.

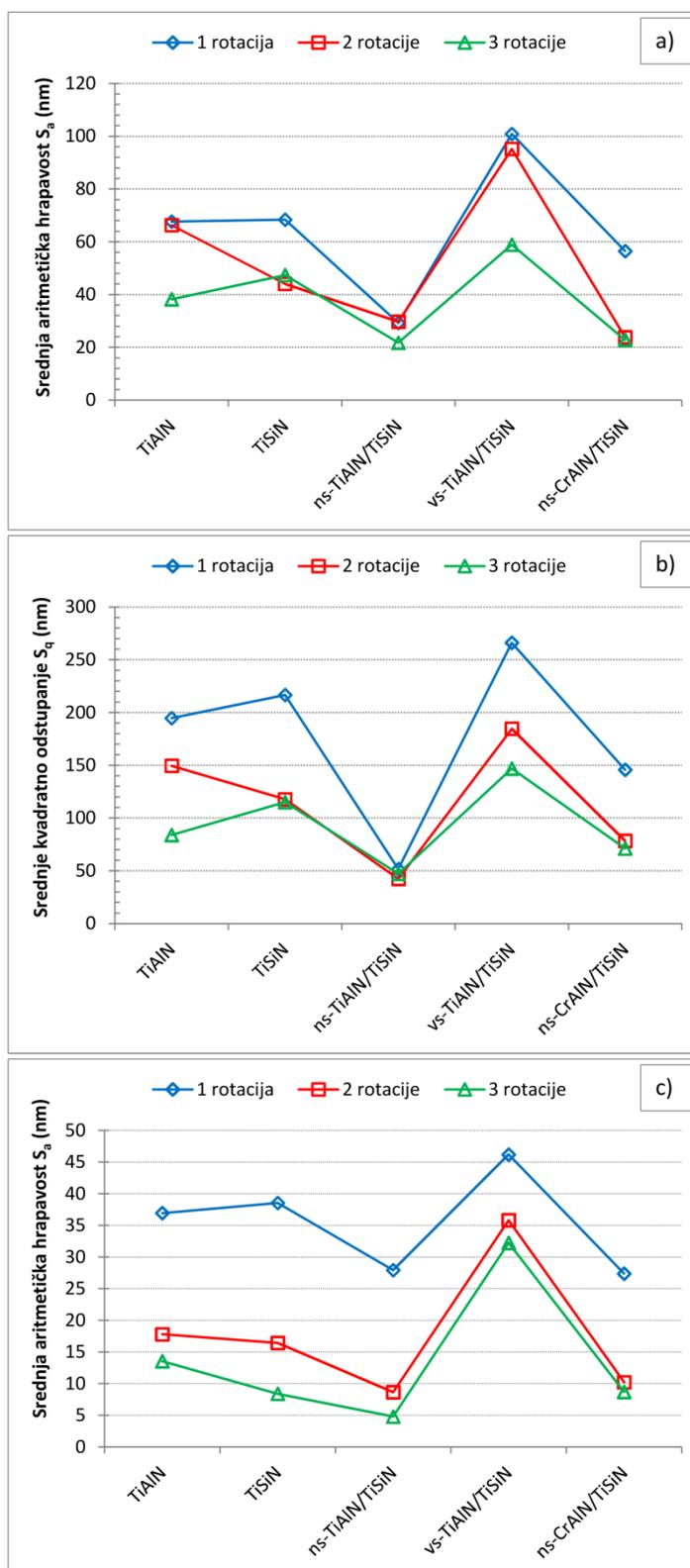


Slika 66. AFM 3D snimci snimljeni u kontaktnom režimu rada sa veličinom snimane površine 5 x 5 μm .

Kako bi se moglo izvršiti kvantitativno poređenje sa aspekta topografije površine, određeni su parametri hrapavosti S_a - srednja aritmetička hrapavost i S_q - srednje kvadratno odstupanje. Vrednosti ovih parametara prikazane su na slici 67. Za prevlake pripremane sa dva stepena rotacije, najmanje vrednosti oba parametra zabeležene su za nanoslojnu na-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku, a najveće za višeslojnu vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku. Visoke vrednosti oba parametra dobijene su i za jednoslojnu TiAlN-2 prevlaku.

U poređenju sa prevlakama pripremanim sa dva stepena rotacije, prevlake sa jednim stepenom rotacije odlikuju slične ili veće vrednosti parametara hrapavosti S_a i S_q . Obrnuto se može reći za

prevlake pripremane sa tri stepena rotacije, za koje su, u poređenju sa prevlakama sa dve rotacije, zabeležene slične ili manje vrednosti ova dva parametra. Količina i veličina defekata ne utiče na vrednosti parametra S_a određenog na osnovu AFM snimaka, pa se uticaj strukture na hrapavost površine može bolje pratiti preko ovako određenog parametra. Slika 67c pokazuje da se hrapavost svih prevlaka smanjuje sa povećanjem broja stepeni rotacije, s tim da je to smanjenje izraženije pri prelasku sa jednog na dva, nego pri prelasku sa dva na tri stepena rotacije.

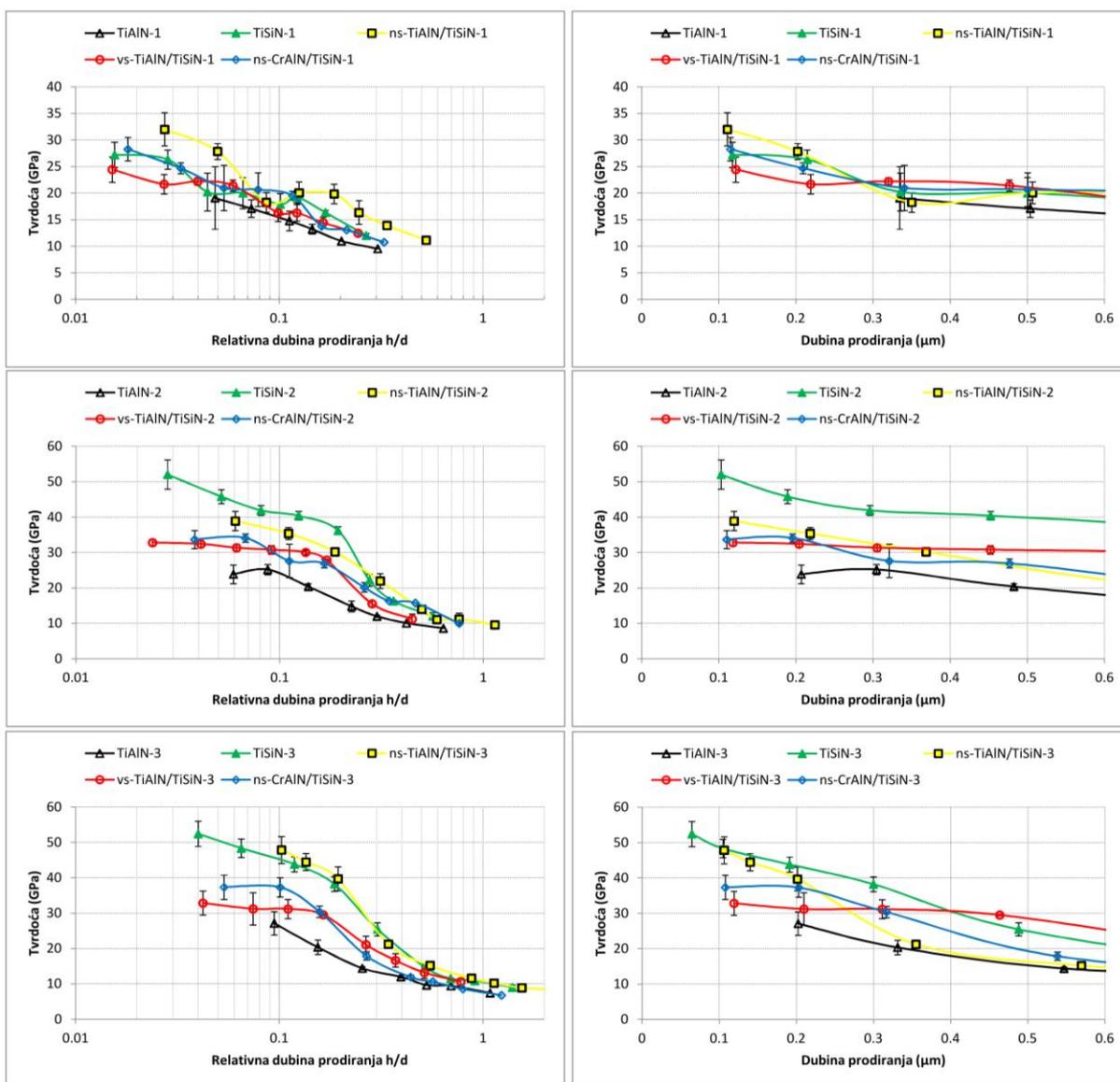


Slika 67. Parametri hrapavosti: a) S_a - standardni profilometar, b) S_q - standardni profilometar, c) S_a - AFM.

5.5 Mehaničke osobine

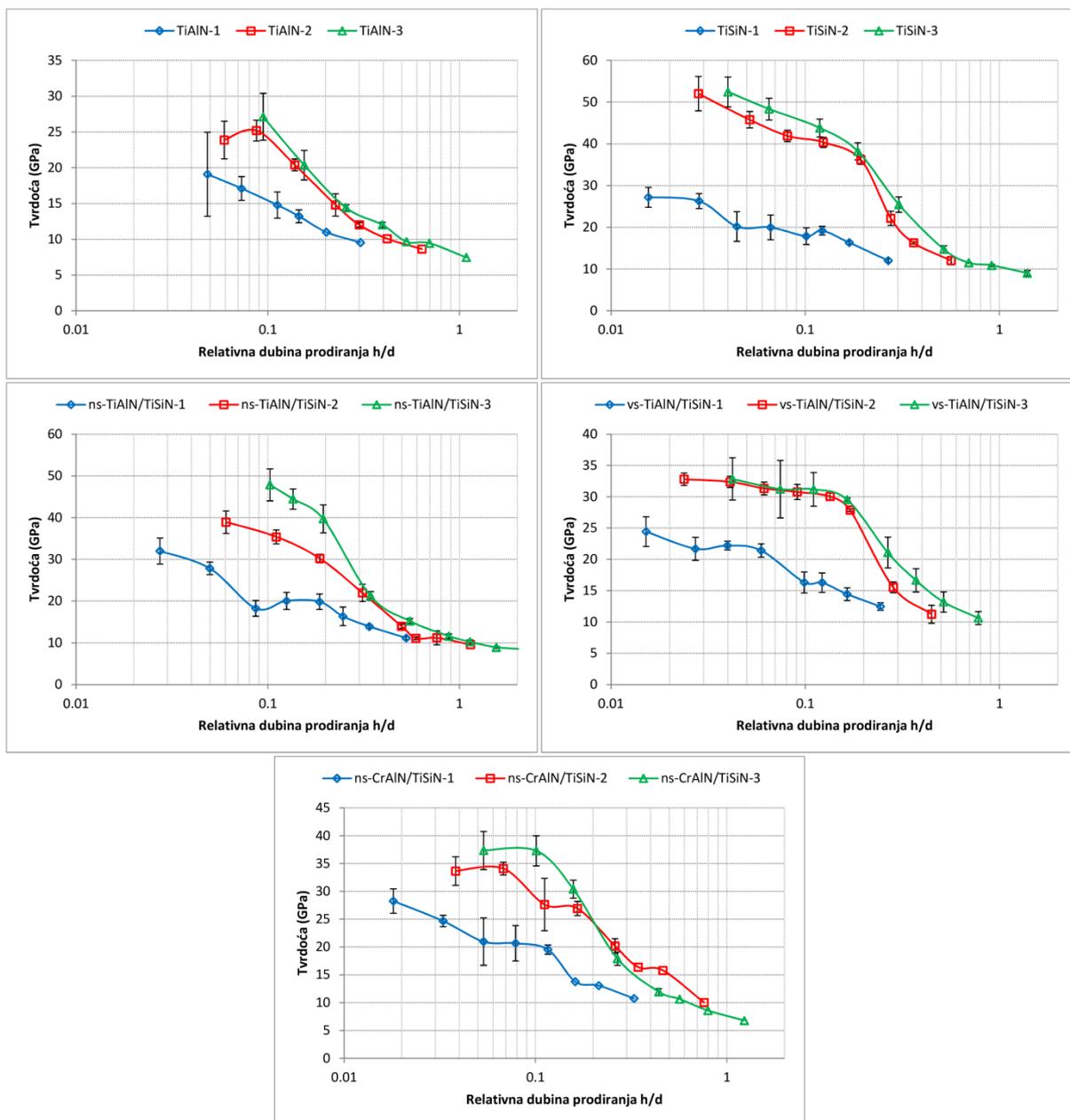
Mehaničke osobine ispitivane su instrumentisanim utiskivanjem. Kako bi se dobila zavisnost mehaničkih osobina od dubine prodiranja, vršeno je utiskivanje različitim silama koje su se kretale u opsegu od 5 mN do 1000 mN.

Promena tvrdoće uzoraka sa relativnom i stvarnom dubinom prodiranja utiskivača prikazana je na slici 68. Na ovoj slici rezultati su složeni tako da se za svaki stepen rotacije mogu porediti tvrdoće uzoraka sa prevlakama različitog hemijskog sastava. Tako se recimo za prevlake pripremane sa dva stepena rotacije jasno vidi da se uzorak sa nanokompozitnom TiSiN-2 prevlakom odlikuje najvećom, a uzorak sa TiAlN-2 prevlakom najmanjom tvrdoćom. Isto tako se može videti da za relativne dubine utiskivanja veće od 0.06 nema veće razlike u tvrdoći uzoraka prevučениh sa prevlakama pripremanim sa jednim stepenom rotacije.



Slika 68. Promena tvrdoće sa relativnom i stvarnom dubinom prodiranja utiskivača za prevlake pripremane sa različitim stepenima rotacije.

Prethodno prikazani rezultat reorganizovan je kako bi se stekao neposredan uvid na koji način promena broja stepeni rotacije utiče na mehaničke osobine svake prevlake zasebno (slika 69). Za sve prevlake uočen je rastući trend tvrdoće za povećanjem broja stepeni rotacije.

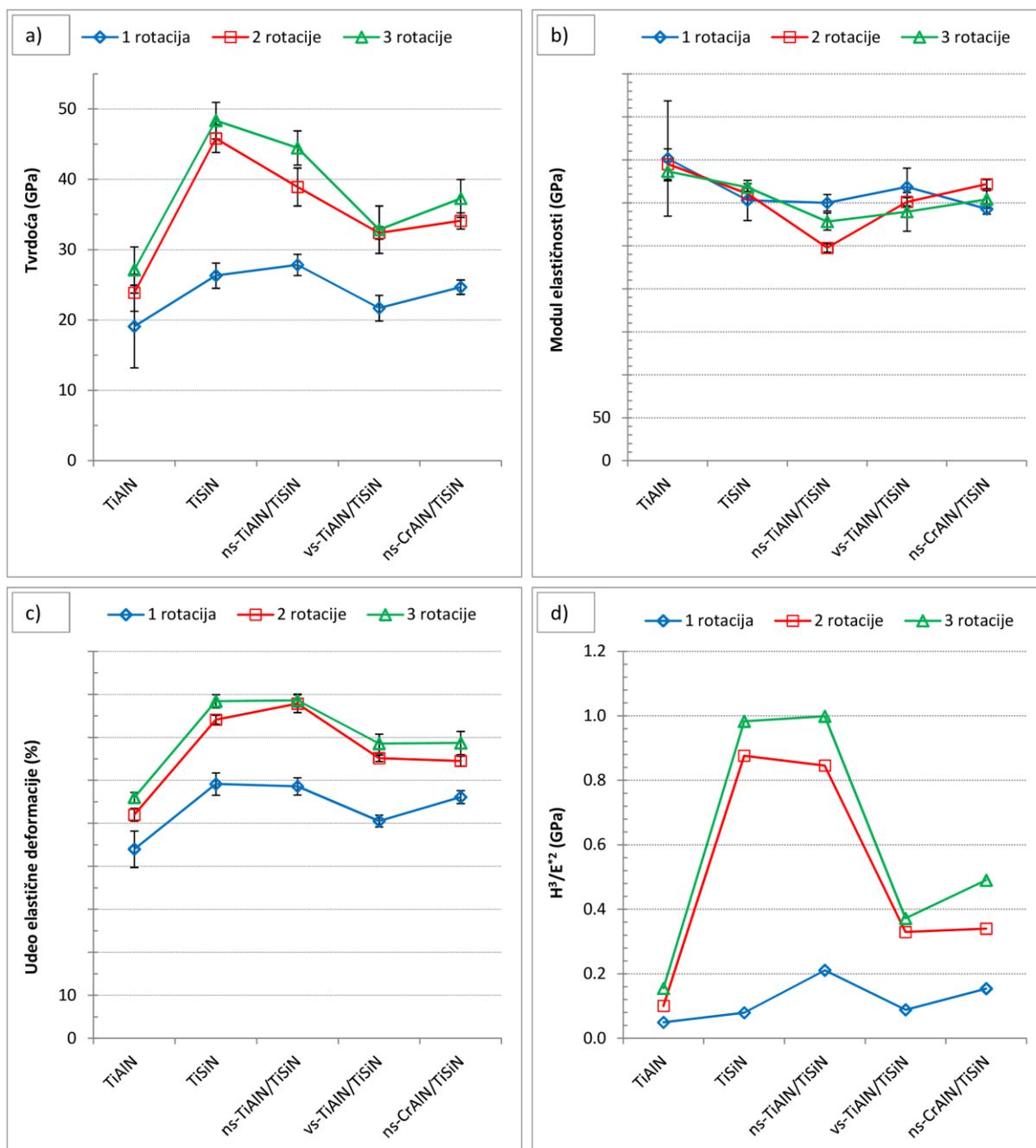


Slika 69. Promena tvrdoće sa relativnom dubinom utiskivanja uzoraka sa: TiAlN, TiSiN, ns-TiAlN/TiSiN, vs-TiAlN/TiSiN i ns-CrAlN/TiSiN prevlakama pripremanim sa različitim brojem stepeni rotacije.

Rezultati prikazani na slikama 68 i 69 predstavljaju kompozitnu tvrdoću sistema prevlaka-podloga. Kako je čelična podloga mekša od svih prevlaka, kompozitna tvrdoća opada sa povećanjem sile utiskivanja i dostiže najmanju vrednost od oko 10 GPa, koja je bliska tvrdoći neprevučeno D2 čelika.

Uopšteno važi da se uticaj podloge na merene vrednosti tvrdoće može izbeći ukoliko su dubine utiskivanja manje od 1/10 od debljine prevlake [281,306,307]. Međutim, za veoma tanke prevlake (< 1 μm) postoji mogućnost da dubine utiskivanja manje od 100 nm nisu dovoljne da se u prevlaci izazove plastična deformacija. Ukoliko zona plastične deformacije nije dovoljno razvijena dobijaju se velike vrednosti tvrdoće koje u manjoj meri predstavljaju plastično ponašanje, a u većoj meri su posledica visokog modula elastičnosti prevlake [308].

Na osnovu navedenog, mehaničke osobine prevlaka određene su za relativne dubine utiskivanja manje od 0.1 i stvarne dubine utiskivanja veće od 100 nm. Reprezentativne vrednosti tvrdoće, modula elastičnosti, elastičnog vraćanja i otpornosti na plastičnu deformaciju (odnos H^3/E^*2) prevlaka prikazane su na slici 70.



Slika 70. Mehaničke osobine prevlaka: a) Tvrdoća, b) modul elastičnosti, c) udeo elastične deformacije, d) otpornost na plastičnu deformaciju (odnos H^3/E^*2).

Kada je reč o prevlakama pripremanim sa dva stepena rotacije najveća tvrdoća od oko 46 GPa izmerena je za nanokompozitnu TiSiN-2 prevlaku. Nešto manja vrednost od oko 39 GPa zabeležena je za nanoslojnu ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku. Za ove dve prevlake određene su visoke i slične vrednosti elastičnog vraćanja od oko 75% i otpornosti na plastičnu deformaciju od oko 0.85, dok je modul elastičnosti niže vrednosti za nanoslojnu prevlaku ($E_{TiSiN-2} = 310$ GPa, $E_{ns-TiAlN/TiSiN-2} = 248$ GPa). U poređenju sa nanoslojnom ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlakom, nanoslojna ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaka

odlikuje se manjom tvrdoćom, nižim stepenom elastičnog vraćanja i manjom otpornošću na plastičnu deformaciju, ali većim modulom elastičnosti. Ova i višeslojna vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka odlikuju se sličnim mehaničkim osobinama. Za obe prevlake tvrdoća je vrednosti oko 33 GPa, modul elastičnosti oko 310 GPa, elastično vraćanje 65%, a H^3/E^{*2} odnos oko 0.33 GPa. Najniže vrednosti tvrdoće, elastičnog vraćanja i H^3/E^{*2} odnosa, kao i najviše vrednosti modula elastičnosti određene su za TiAlN-2 prevlaku.

Tvrdoća, elastično vraćanje i otpornost na plastičnu deformaciju (H^3/E^{*2} odnos) prevlaka pripremanih sa jednim stepenom rotacije znatno su niži u poređenju sa prevlakama pripremanim sa dva stepena rotacije. Nešto više ili iste vrednosti navedenih osobina zabeležene su za prevlake sa tri stepena rotacije, u poređenju sa prevlakama sa dva stepena rotacije. Kada je reč o modulu elastičnosti, nema većih razlika za TiAlN, TiSiN i ns-CrAlN/TiSiN prevlake pripremane sa različitim stepenima rotacije. U slučaju ns-TiAlN/TiSiN i vs-TiAlN/TiSiN prevlaka, najviše vrednosti modula elastičnosti određene su za prevlake sa jednom rotacijom.

5.6 Otpornost na lom

5.6.1 FIB snimci Vickersovih otisaka

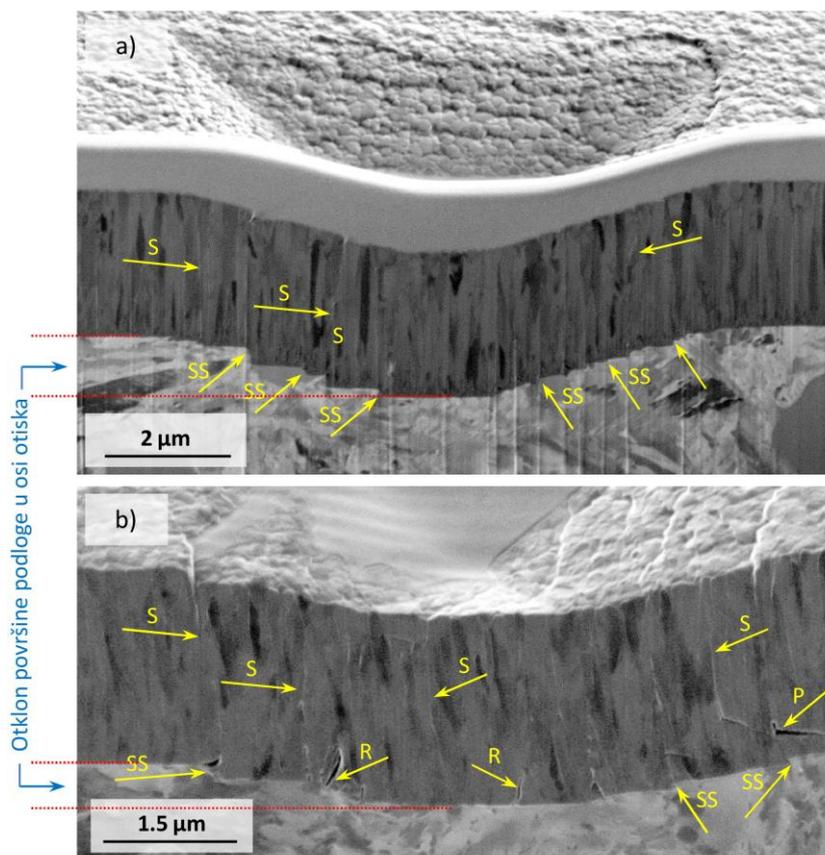
Ispitivanje otpornosti na lom vršeno je instrumentisanim utiskivanjem Vickersove prizme. Za određivanje vida oštećenja prevlaka korišćen je fokusirani jonski snop pomoću koga je pravljen presek Vickersovih otisaka. Osim za sečenje, jonski snop je korišćen i za dobijanje slika poprečnog preseka.

Radi lakšeg opisa u nastavku su FIB snimci Vickersovih otisaka grupisani prema načinu oštećenja. FIB snimci otisaka formiranih u TiAlN-2 i nanoslojnoj ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaci prikazani su na slici 71. Snimci nanostrukturnih TiSiN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka prikazani su na slici 72, a snimci otisaka formiranih u višeslojnoj vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlaci prikazani su na slici 73. Različite vrste oštećenja obeležene su slovnim oznakama. U nastavku će se dati kratak opis nastalih oštećenja.

Podužne pukotine prostiru se paralelno površini prevlake. Prema trenutnim naučnim saznanjima javljaju se tokom rasterećenja usled dejstva lokalizovanog vertikalnog zateznog napona. Naime, tokom opterećenja u prevlaci, u zoni ispod utiskivača deluju vertikalni pritisni naponi. Pri rasterećenju elastično deformisana prevlaka teži da postigne prvobitni oblik, pritisni naponi se relaksiraju, dolazi do povlačenja materijala i širenja oblasti dejstva zateznih napona koji dovode do pojave podužnih pukotina [22,23,309]. Ivične pukotine prostiru se na periferiji nastalog otiska, pod uglom u odnosu na površinu prevlake. Nastaju na ivici kontakta utiskivača i prevlake u oblasti visokih zateznih napona izazvanih savijanjem prevlake [247,250,254,310]. Radijalne pukotine se javljaju u osi utiskivača na granici prevlake i podloge u oblasti najvećih zateznih napona [22,250,254,310]. Prostiru se ka površini prevlake i zaustavljaju kada dostignu oblast dejstva pritisnih napona.

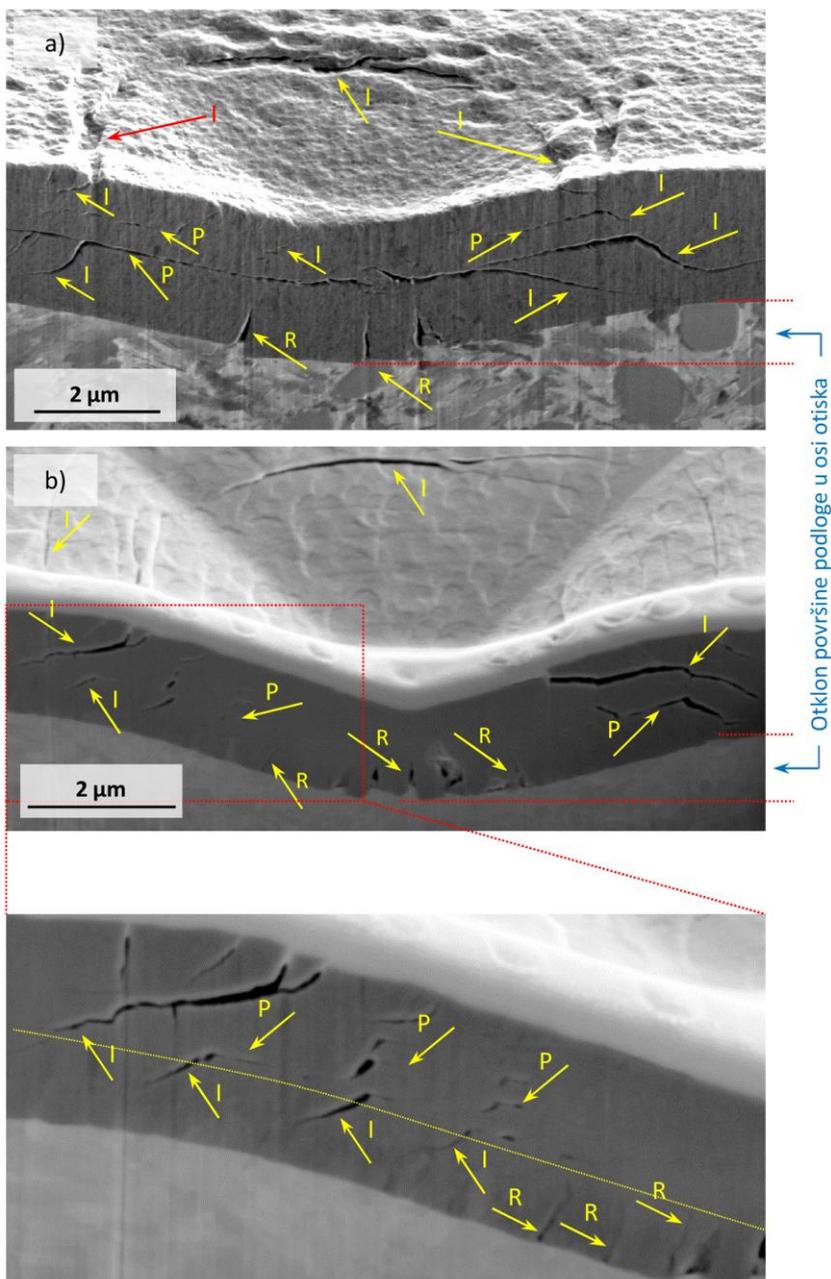
Iako je primetan je veći broj različitih oštećenja, odvajanje od podloge nije identifikovano ni za jednu prevlaku. Nanoslojna ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaka nije se odvojila od podloge ni pri utiskivanju silom od 1000 mN (nastali otisak nije prikazana na slici 71). Takođe, ni za jednu prevlaku nije primećena pojava radijalnih pukotina koje se prostiru na površini prevlake od ivice otiska ka periferiji. Pored toga, debljina svih prevlaka merena u osi nastalog otiska odgovara debljini prevlake izvan otiska.

Pri utiskivanju jednoslojne TiAlN-2 i nanoslojne ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake prevladava smicajno klizanje stubova koje rezultuje stvaranjem smicajnih intergranularnih pukotina označenih sa "S" na slici 71, kao i smicajnih stepenica označenih sa "SS" na istoj slici. Smicanje stubova kod TiAlN-2 prevlake izraženo je u tolikoj meri da stvaranje drugih vrsta oštećenja potpuno izostaje. Sa druge strane, pri utiskivanju ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake nastao je manji broj kraćih radijalnih i podužnih pukotina.



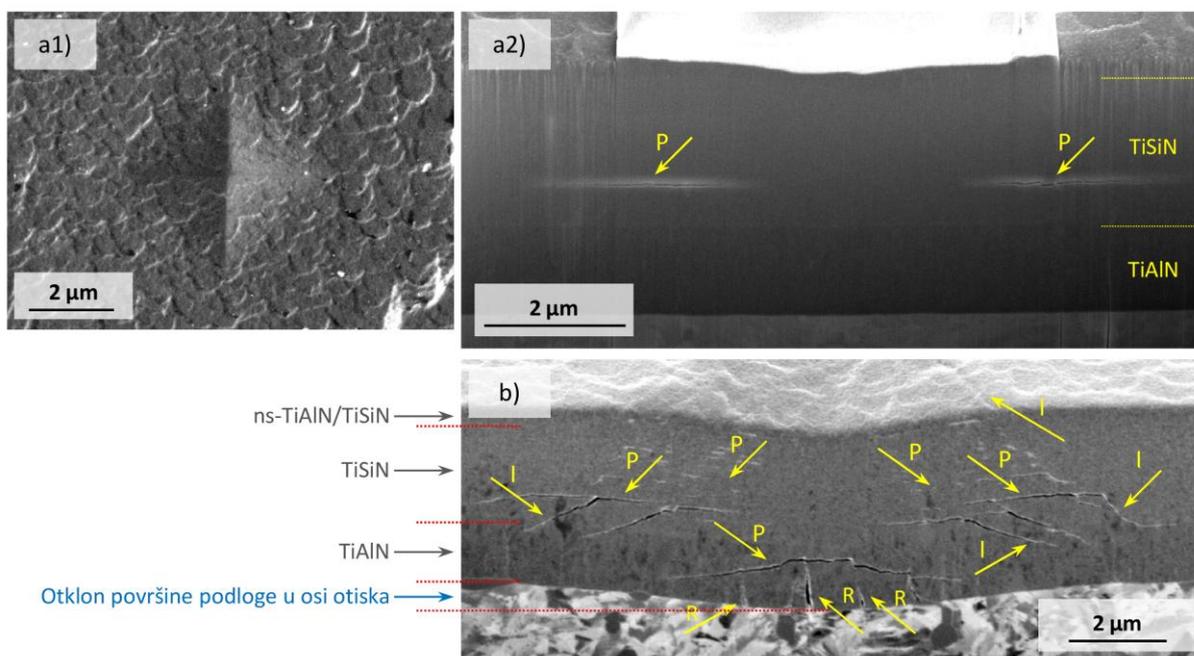
Slika 71. FIB snimci poprečnog preseka Vikersovih otiskaka: a) TiAlN-2 prevlaka, opterećenje $F_{\max} = 1000$ mN, b) ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaka, opterećenje $F_{\max} = 500$ mN. Slova oznaka "P" odnosi se na podužne, "R" na radijalne, a "S" na smicajne pukotine, dok oznaka "SS" označava smicajne stepenice.

Nanokompozitna TiSiN-2 i nanoslojna ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka pokazale su slično ponašanje pri utiskivanju Vickersove prizme. Na poprečnom preseku otisaka obe prevlake može se videti veći broj ivičnih, radijalnih i podužnih pukotina (slika 72). Međutim, nastala oštećenja izraženija su u slučaju nanokompozitne prevlake. Podužne pukotine nastale u TiSiN-2 prevlaci su duže i znatno izraženije, a radijalne pukotine su nešto duže u poređenju sa nanoslojnom ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlakom gde su radijalne pukotine ograničene na donji stubasti deo prevlake. Kod obe prevlake primetno je da jedan broj ivičnih pukotina započinje prostiranje na površini, dok većina nastaje unutar prevlake, pri čemu se ne prostiru do podloge, već se zaustavljaju u unutrašnjosti prevlake.



Slika 72. FIB snimci poprečnog preseka Vickersovih otisaka: a) TiSiN-2, b) ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake. Otisci su nastali utiskivanjem opterećenjem $F_{max} = 1000$ mN. Slova oznaka "P" odnosi se na podužne, oznaka "I" na ivične, a "R" na radijalne pukotine.

Na slici 73 prikazani su FIB snimci Vikersovih otisaka formiranih u višeslojnoj vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlaci. Prikazani su snimci za otiske nastale pri utiskivanju najvećom silom od 300 mN (slika 73a) i silom od 1000 mN (slika 73b). Pogled odozgo na otisak nastao pri utiskivanju silom od 300 mN ne otkriva postojanje oštećenja. Slika poprečnog preseka istog otiska otkriva da osim pojave podužnih pukotina prevlaka nije pretrpela veća oštećenja, dok je podloga samo blago plastično deformisana. Prevlaka je značajnije oštećena pri utiskivanju najvećom silom od 1000 mN. Formiran je veći broj podužnih, ivičnih i radijalnih pukotina. Prva dva gornja sloja (ns-TiAlN/TiSiN i TiSiN), u kojima su koncentrisane podužne i ivične pukotine, pokazuju sličan način oštećenja kao samostalne ns-TiAlN/TiSiN-2 i TiSiN-2 prevlake. Donji TiAlN sloj se deformiše na nešto drugačiji način od jednoslojne TiAlN-2 prevlake. Naime, dok se TiAlN-2 prevlaka deformiše putem smicanja stubova, na osnovu prikazanih FIB snimaka nije moguće tvrditi da li uopšte dolazi do smicanja stubova u TiAlN sloju višeslojne prevlake. Takođe, radijalne pukotine nisu uočene u slučaju TiAlN-2 prevlake, dok je upravo stvaranje radijalnih pukotina dominantan način oštećenja TiAlN sloja višeslojne prevlake.



Slika 73. FIB snimci Vikersovih otisaka višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake: a1) pogled odozgo na otisak napravljen sa opterećenjem $F_{\max} = 300$ mN, a2) snimak poprečnog preseka istog otiska, b) poprečni presek otiska sa $F_{\max} = 1000$ mN. Slova oznaka "P" odnosi se na podužne, oznaka "I" na ivične, a "R" na radijalne pukotine.

5.6.2 Sila loma

Određivajne veličine sile koja dovodi do loma vršeno je praćenjem promene dubine prodiranja Vickersovog utiskivača sa povećanjem opterećenja. Smatrano je da lom započinje pri sili pri kojoj nastaje nagla promena dubine prodiranja sa opterećenjem.

Krive sila-pomeranje za prevlake pripremane sa dva stepena rotacije, zabeležene pri utiskivanju različitim najvećim opterećenjima prikazane su na slici 74. U svrhu boljeg razumevanja deformacionog ponašanja za svaku prevlaku dat je prikaz krive sila-pomeranje neprevučenog čelika. Pojava stepenica na krivama opterećenja obeležena je slovom "S", iznenadna promena nagiba slovnom oznakom "N", dok slovo "P" ukazuje na paralelnost krive prevučenog i neprevučenog uzorka.

Pri manjim vrednostima sile utiskivanja (50 mN) oblik krive u najvećoj meri zavisi od osobina materijala prevlake. Sa povećanjem sile utiskivanja smanjuje se nagib krive opterećenja prevučenog uzorka i približava se nagibu krive opterećenja neprevučenog uzorka, što ukazuje na uticaj materijala podloge u deformacionom ponašanju uzorka. Za velike vrednosti sile utiskivanja (> 500 mN) krive opterećenja prevučenog i neprevučenog uzorka su paralelne, tj. uticaj podloge je preovlađujući.

Pojava stepenica na krivi opterećenja vidljiva je za TiAlN-2 i ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake, pri čemu su stepenice manje za nanoslojnu prevlaku. Kriva opterećenja prevučenog uzorka, za obe prevlake, postaje paralelna krivi opterećenja neprevučenog uzorka nakon pojave većeg broja stepenica.

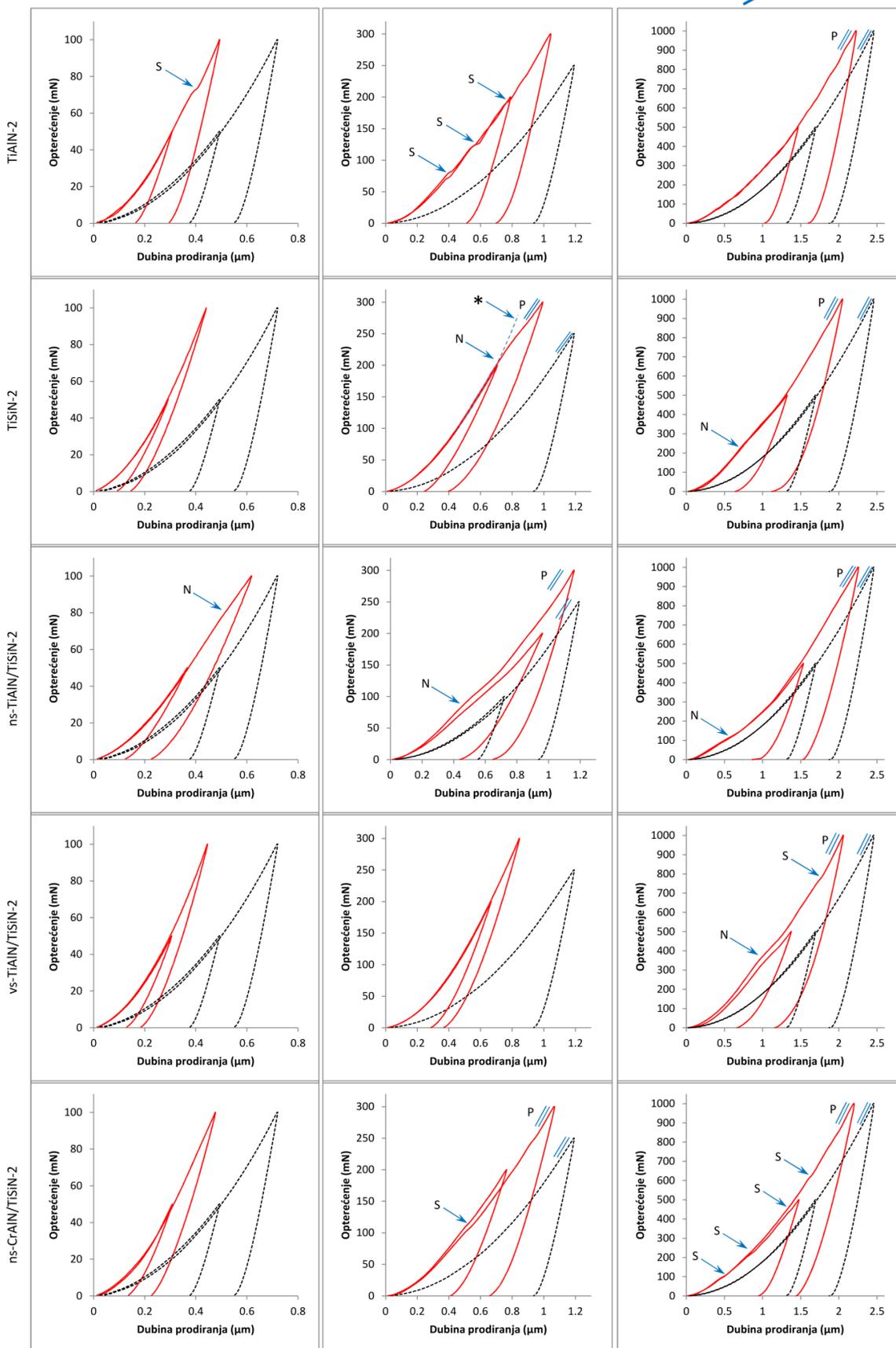
Za nanokompozitnu TiSiN-2 i nanoslojnu ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku uočljiva je iznenadna promena nagiba, ali ne i stvaranje stepenica. Iznenadna promena nagiba može se uočiti kao promena trenda krive opterećenja. Kako bi se ova promena lakše uočila, na $F-h$ krivi nanokompozitne prevlake nastaloj pri utiskivanju silom od 300 mN, isprekidanom linijom ilustrativno je ucrtan trend dubine prodiranja sa silom za slučaj da izostane iznenadna promena nagiba. Ova isprekidana linija dodatno je označena simbolom "*". U nastavku utiskivanja za obe prevlake trend dubine prodiranja sa silom ponovo se menja pri određenoj sili i tada kriva opterećenja prevučenog uzorka postaje paralelna krivi neprevučenog uzorka.

Kod višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake prvo se javlja iznenadna promena nagiba, a na većim silama može se uočiti stepenica.

Pojava stepenica na krivi opterećenja za krte materijale dovodi se u vezu sa pojavom pukotina [22,267,283–286]. M.R. McGurk i T.F. Page [289] ispitivali su NbN prevlake i višeslojne TiN/NbN prevlake na čeliku i utvrdili da pojava pukotina može da se detektuje i na osnovu iznenadne promene nagiba $F-h$ krive. Do sličnih konstatacija došli su S.V. Hainsworth i dr. [290] pri ispitivanju višeslojnih TiN/ZrN prevlaka na čeliku.

Sa druge strane, nagla promena dubine prodiranja pri nanoutiskivanju duktilnih materijala najčešće ne označava pojavu pukotina već se povezuje sa dislokacionom aktivnošću kao što je nedostatak dislokacija (*eng. dislocation starvation*) [287] ili nastanak velikog broja dislokacija u kratkom vremenskom periodu [288].

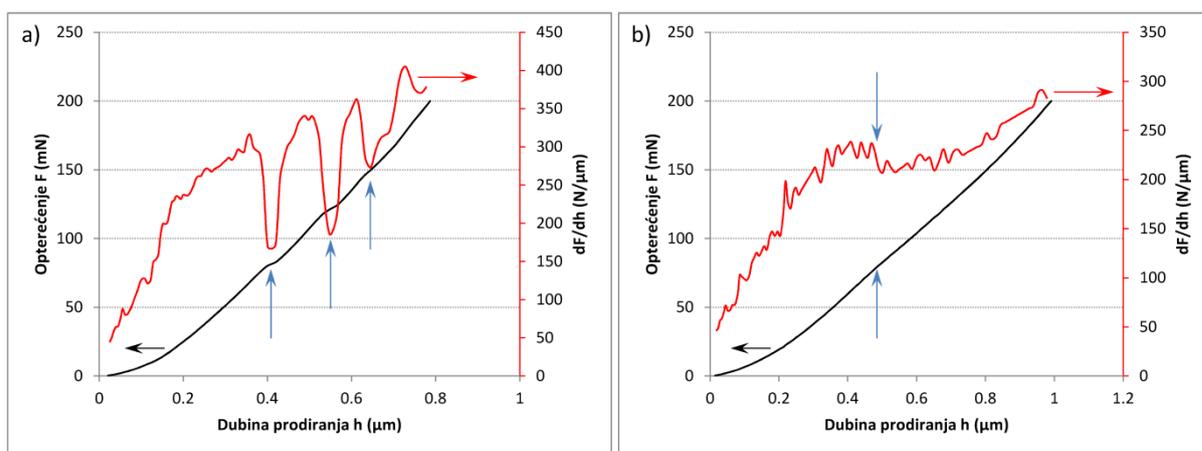
Porast najvećeg opterećenja →



Slika 74. Krive sila-pomeranje ($F-h$ krive) za prevlake pripravane sa dva stepena rotacije i neprevučenu čeličnu podlogu, za različite vrednosti najvećeg opterećenja. Puna linija odnosi se na prevučen, a isprekidana na neprevučen uzorak. Slovo "S" označava pojavu stepenice, slovo "N" iznenadnu promenu nagiba krive, a "P" paralelnost krive opterećenja prevučenog i neprevučenog uzorka. Simbol "*" ukazuje na trend $F-h$ krive u slučaju da nema nagle promene nagiba.

Prethodna analiza krivih sila-pomeranje pokazuje da se iz istih može dobiti mnogo informacija o deformacionom ponašanju sistema prevlaka-podloga. Međutim, poređenje krivih za veći broj uzoraka je nepraktično. Takođe, otkrivanje iznenadnih promena, pogotovo ako su te promene male, može biti otežano. Pošto se uvek vrši veći broj ponovljenih utiskivanja za određenu najveću silu zahteva se analiza većeg broja krivih što je vremenski veoma zahtevno. Kako bi se izbegli navedeni problemi vršeno je diferenciranje sile po dubini prodiranja dF/dh . Prvi izvod omogućava da se manje promene lakše uočavaju, pa je olakšana analiza većeg broja krivih sila-pomeranje.

Na slici 75 prikazane su krive sila-pomeranje zajedno sa prvim izvodom dF/dh u funkciji dubine prodiranja za TiAlN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku. Pad vrednosti prvog izvoda odgovara pojavi stepenice na $F-h$ krivi. Značaj prvog izvoda manje je uočljiv za TiAlN-2 prevlaku gde su zabeleženi veći stepenici, nego za ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku za koju je veoma teško uočiti iznenadnu promenu nagiba krive sila-pomeranje, dok je pad u vrednosti prvog izvoda evidentan.



Slika 75. Krive sila-pomeranje zajedno sa prvim izvodom sile po pomeranju dF/dh u funkciji pomeranja za: a) TiAlN-2 i b) ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake.

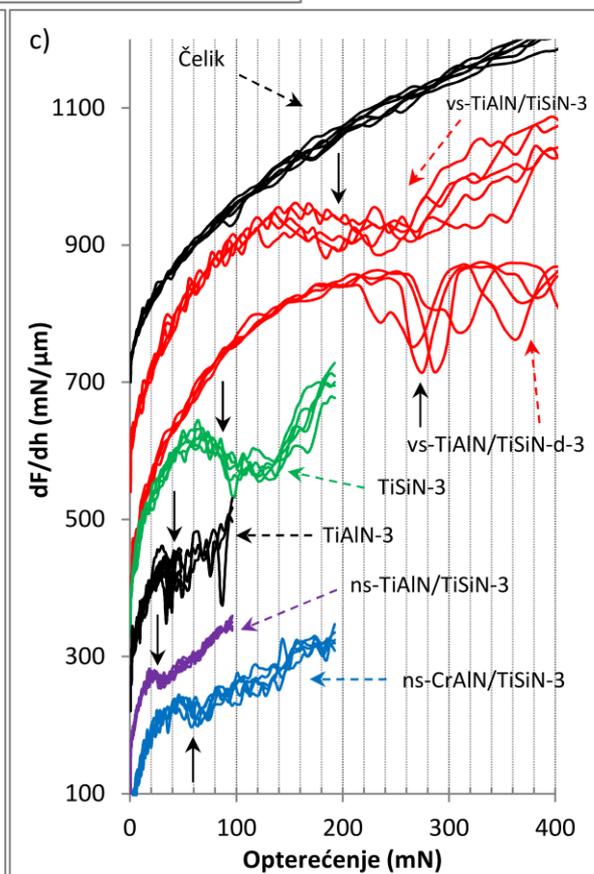
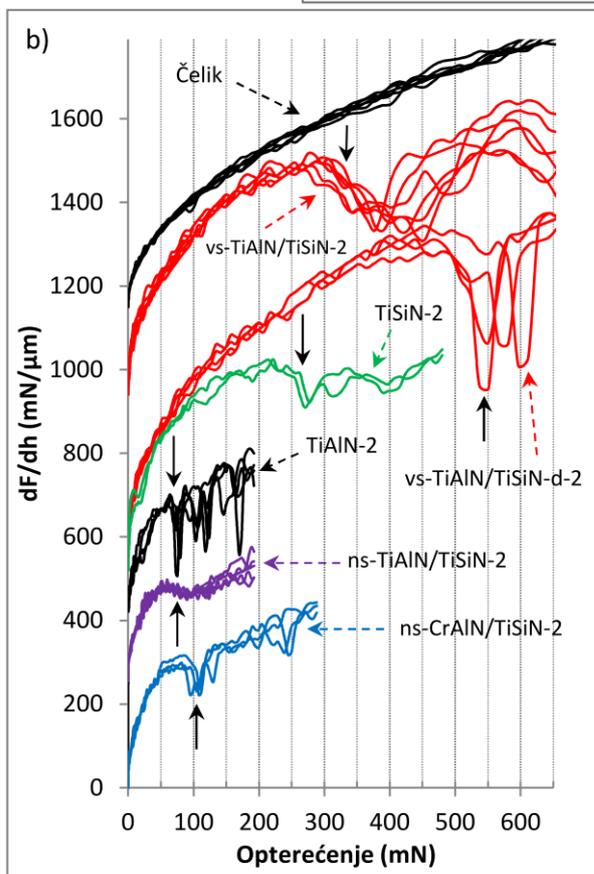
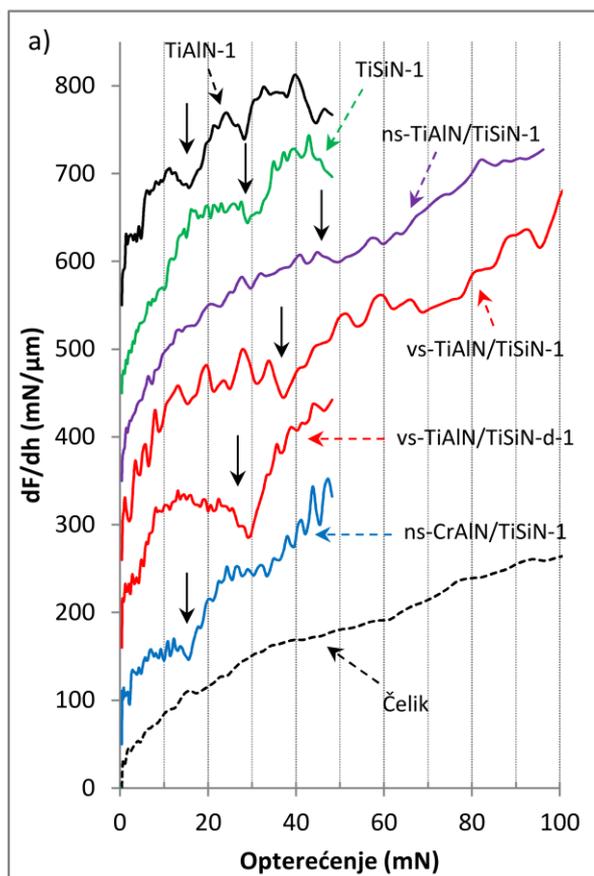
Prvi izvod u funkciji sile ($dF/dh - F$ kriva) za čelik i prevlake pripremane sa različitim stepenima rotacije prikazan je na slici 76. Za prevlake pripremane sa dve i tri rotacije prikazan je veći broj krivih kako bi se ukazalo na ponovljivost rezultata. Takva ponovljivost izostaje za prevlake pripremane sa jednom rotacijom, pa su prikazane reprezentativne krive. U slučaju višeslojne vs-TiAlN/TiSiN prevlake prikazani su rezultati za tanju i deblju prevlaku. Deblja prevlaka označena je dodatnom oznakom "d".

Višestruki nagli pad vrednosti prvog izvoda za TiAlN-2, ns-CrAlN/TiSiN-2 i vs-TiAlN/TiSiN-d-2¹ prevlake (slika 76b) ukazuje na pojavu više većih stepenica na krivama opterećenja. Kod preostale tri prevlake pad vrednosti prvog izvoda nije trenutni već postepen, što ukazuje na iznenadnu promenu nagiba krive opterećenja.

Pad vrednosti prvog izvoda javlja se ranije i manje je izražen kod prevlaka sa jednom i prevlaka sa tri rotacije nego kod prevlaka pripremanih sa dve rotacije. No, veći pad vrednosti prvog izvoda za prevlake sa jednom rotacijom ne izostaje, ali se javlja pri većim silama. Ovaj segment $dF/dh - F$ krive nije prikazan na slici 76a radi uočljivosti promena pri manjim silama.

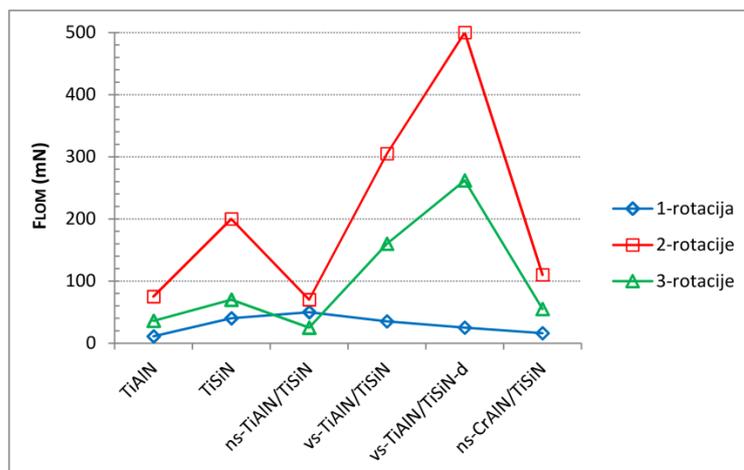
Primetna je sličnost $dF/dh-F$ krivih za prevlake sa dve i tri rotacije. Različite prevlake po sastavu nalaze se u istom međusobnom odnosu za dve i tri rotacije, što se ne može reći za prevlake pripremane sa jednom rotacijom.

¹ Veći broj stepenica javlja se pri većim silama, što je izostavljeno na slici radi kompaktnosti dijagrama.



Slika 76. Prvi izvod sile po pomeranju dF/dh u funkciji sile za čelik i prevlake pripremane sa: a) jednom, b) dve i c) tri rotacije. Pune strelice ukazuju na prvu promenu u vrednosti prvog izvoda.

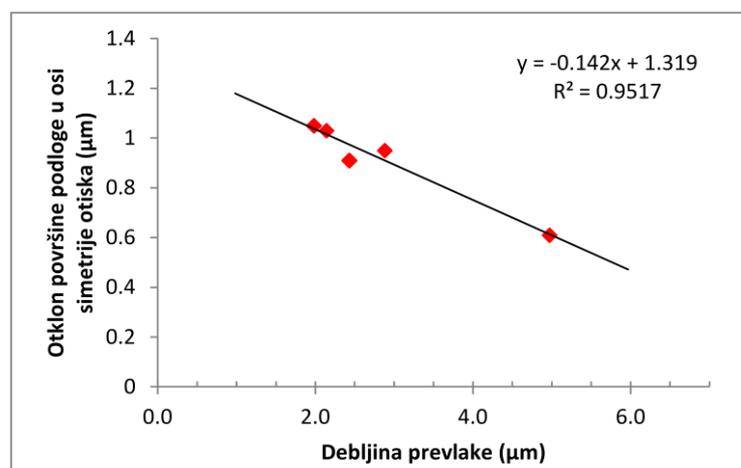
Na osnovu prethodno prikazanih krivih određene su vrednosti sile pri kojoj po prvi put dolazi do loma prevlaka (slika 77). Sa ove slike može se jasnije videti da se prevlake različitog hemijskog sastava pripremane sa dve i tri rotacije nalaze u istom međusobnom odnosu prema vrednosti sile loma.



Slika 77. Sila koja dovodi do prve pojave loma različitih prevlaka određena na osnovu pada vrednosti prvog izvoda dF/dh .

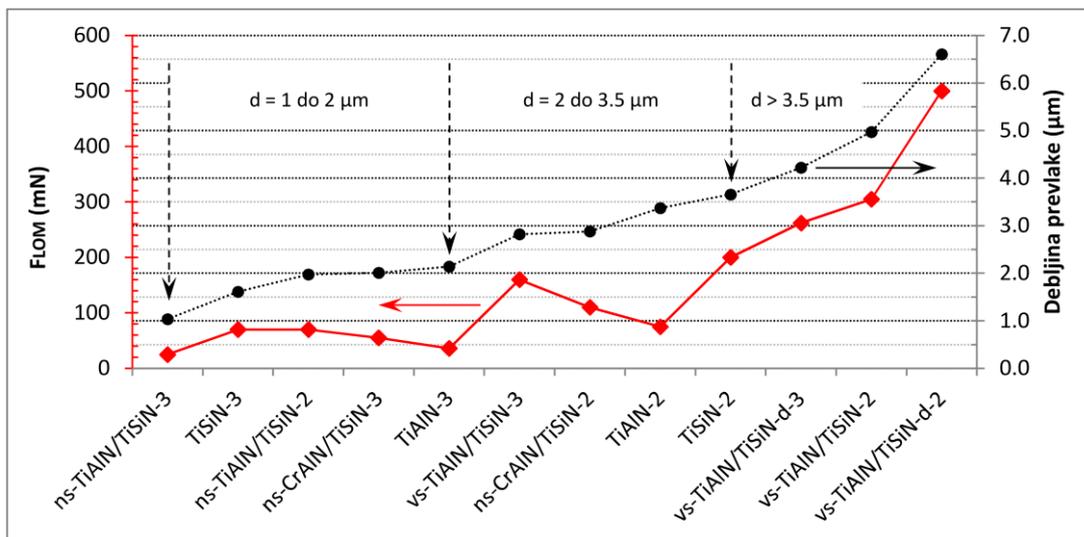
Potrebno je napomenuti da na osnovu prikazanog dijagrama nije moguće reći nešto više o tome koja prevlaka je otpornija na lom, jer su prevlake različite debljine. Naime, vrednosti sile koja dovodi do oštećenja prevlaka (deformacija podloge ili lom prevlaka) u velikoj meri zavise od debljine prevlaka [245,283,311–313]. M. Kot i dr. [245], kao i J. Michler i E. Blank. [311] pokazali su da sila koja dovodi do plastične deformacije podloge raste sa debljinom prevlaka za relativne debljine $d/R_{ut} > 0.01$ (d - debljina prevlaka, R_{ut} - poluprečnik utiskivača). J. Michler i E. Blank [311] i O. Borrero-Lopez i dr. [283] pokazali su da je kritična sila koja dovodi do loma prevlaka direktno proporcionalna kvadratu debljine prevlaka. Nadalje, kod stubastih prevlaka za jednaku vrednost čvrstoće među stubovima povećanje debljine prevlaka rezultira povećanjem veličine sile neophodne za iniciranje klizanja stubova [22,247,254].

Kako bi se utvrdio uticaj debljine, na slici 77 prikazane su vrednosti sile loma za deblju i tanju višeslojnu vs-TiAlN/TiSiN prevlaku. Dijagram pokazuje da lom u slučaju deblje prevlaka zaista započinje pri većim silama. Pored toga, rezultat prikazan na slici 78 pokazuje da se deformacija podloge za istu silu utiskivanja smanjuje sa povećanjem debljine prevlaka. Na slici je prikazana zavisnost otklona površine podloge merenog u osi utiskivača u funkciji debljine.



Slika 78. Otklon površine podloge u osi simetrije otiska u funkciji debljine prevlaka nastao pri utiskivanju silom od 1000 mN prevlaka pripremanih sa dva stepena rotacije. Otklon je meren na FIB slikama Vikersovih otisaka.

U svrhu daljeg kvantitativnog poređenja napravljen je prikaz sile koja dovodi do loma paralelno sa debljinom (slika 79). Pošto se mehaničke osobine prevlaka sa dve i tri rotacije ne razlikuju u velikoj meri, uticaj rotacije će se zanemariti u analizi prikazanog dijagrama. Prevlake sa jednom rotacijom prema osobinama značajno odstupaju od prevlaka sa dve i tri rotacije, za njih su zabeležene značajno manje vrednosti sile koja dovodi do loma i kao takve će se izostaviti iz daljeg poređenja.



Slika 79. Vrednosti sile koja dovodi do loma pojedinih prevlaka prikazane zajedno sa njihovom debljinom.

Za prevlake debljine između 1 i 2 µm najveće vrednosti sile loma zabeležene su za nanokompozitnu TiSiN-3 i nanoslojnu ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku (70 mN). Iako su ns-CrAlN/TiAlN-3 i TiAlN-3 prevlake veće debljine od prethodne dve, za njih su zabeležene manje sile loma, pri tome za TiAlN-3 duplo manje. Najmanja vrednost sile loma (25 mN) zabeležena je za nanoslojnu ns-TiAlN/TiSiN-3 prevlaku. T. An i dr. [227] zabeležili su sličnu vrednost sile loma (23 mN) pri utiskivanju nanoslojne TiN/Si_x prevlake debljine 1 µm. Takođe, K.A. Rzepiejewska-Malyska i dr. [262] utvrdili su da se, pri utiskivanju Berkovičeve prizme, pukotine u nanoslojnim TiN/CrN, TiN/NbN i NbN/CrN prevlakama debljine oko 0.7 µm javljaju pri sili od oko 30 mN.

U rasponu debljina od oko 3 do oko 3.5 µm izdvajaju se višeslojna vs-TiAlN/TiSiN-3 i nanokompozitna TiSiN-2 prevlaka za koje su vrednosti sile loma iznad 150 mN. Nanoslojna ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaka lomi se pri 110 mN, a najmanja sila loma zabeležena je za TiAlN-2 prevlaku.

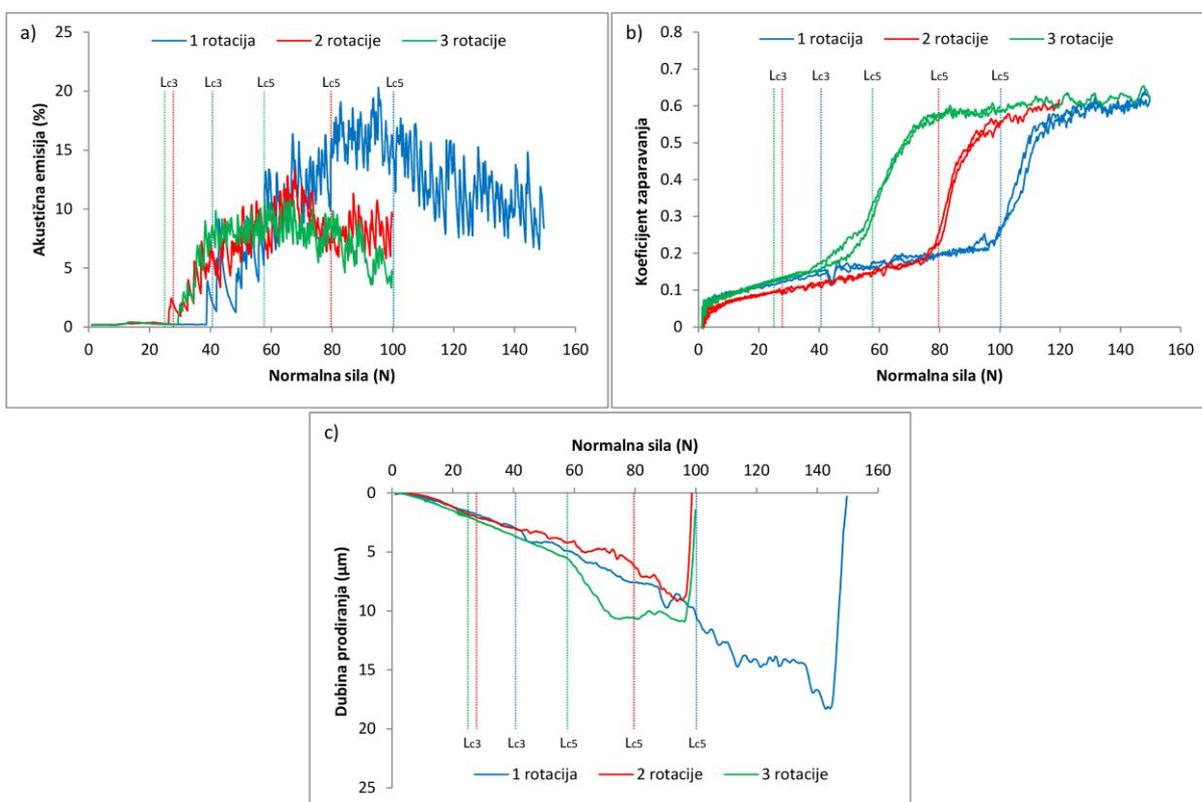
Za prevlake debljine veće od 3.5 µm sila loma linearno raste sa porastom debljine, od 200 do 500 mN. Slične vrednosti sile koja dovodi do loma (oko 350 mN) zabeleželi su L. Zabransky i dr. [284] pri utiskivanju Berkovičevom prizmom nanokompozitne nc-TiC/a-C:H prevlake debljine 5 µm. Sa druge strane, S. Veprek i dr. [314] primetili su pri utiskivanju Vickersovim utiskivačem pojavu pukotina u nanokompozitnoj nc-TiN/BN prevlaci debljine 4.7 µm već pri sili od oko 140 mN, dok se za istu prevlaku debljine 7.8 µm lom javio pri sili od oko 400 mN [315]. J. Ding i dr. [316] zabeležili su dosta malu silu loma od svega 16.4 mN pri utiskivanju Vickersove prizme u višeslojnu TiN/Ti(C,N)/TiC prevlaku debljine 4 µm (debljine pojedinih slojeva 1.5 µm, 1 µm, 1.5 µm, respektivno).

5.7 Adhezija

5.7.1 Test zaparavanja

U toku testa zaparavanja utiskivač određene geometrije kreće se po površini uzorka konstantnom brzinom, pri čemu se opterećenje linearno povećava do zadate vrednosti. Dejstvo utiskivača dovodi do pojave različitih vidova oštećenja, a sila pri kojoj nastaje oštećenje definiše se kao kritična sila (L_c). Kritična sila se najefikasnije može odrediti mikroskopskim posmatranjem nastalog traga zaparavanja, ali se za pojedina oštećenja može takođe odrediti i praćenjem promena u signalu akustične emisije i vrednostima tangencijalne sile (sile zaparavanja).

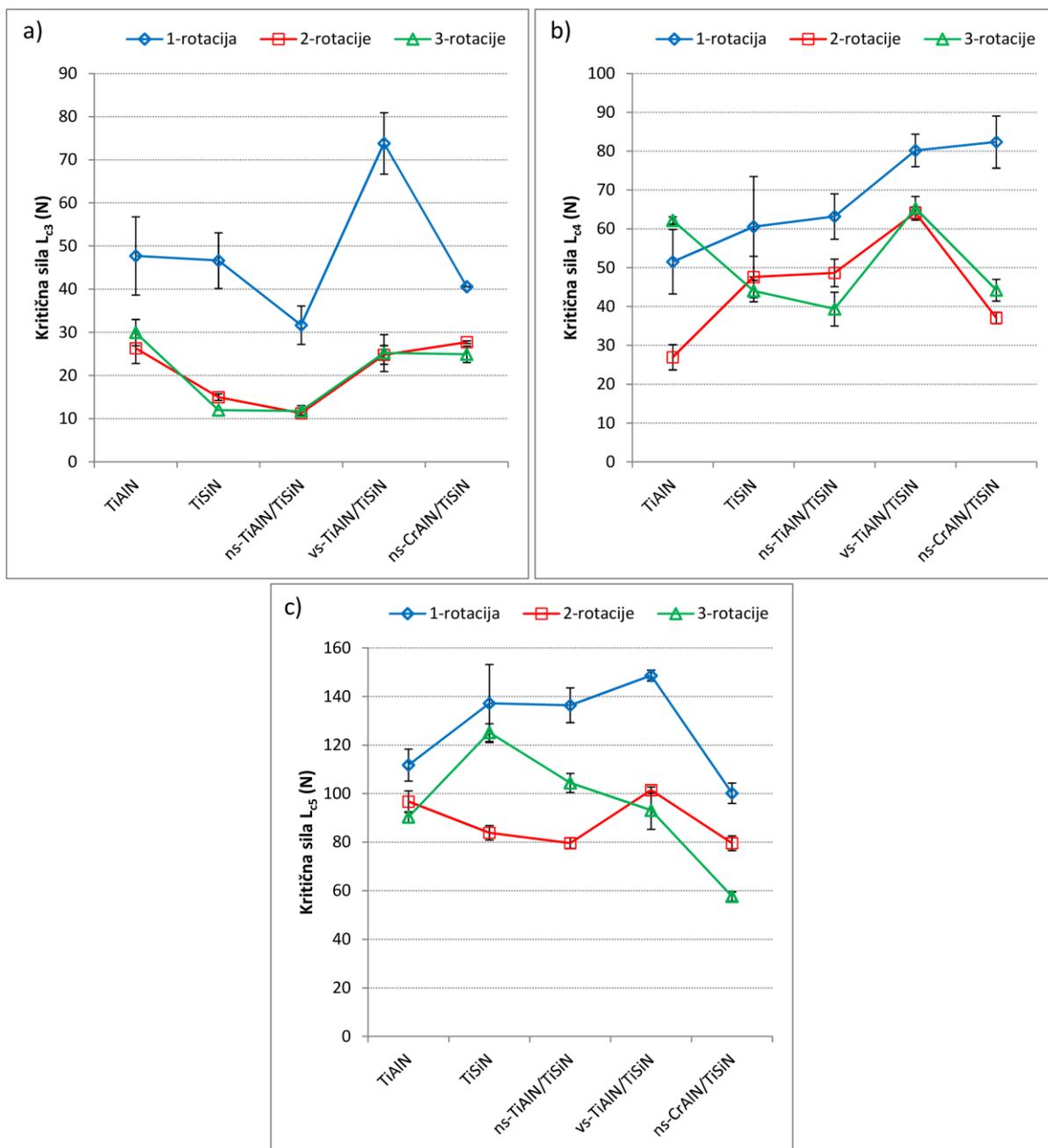
Na slici 80 prikazani su akustična emisija, koeficijent zaparavanja i dubina utiskivanja zabeleženi pri zaparavanju ns-CrAlN/TiSiN prevlaka pripremanih sa tri različite rotacije. Na svim graficima prikazane su kritična sila pri kojoj prvi put dolazi do kohezivnog odvajanja (L_{c3}) i sila potpunog odvajanja prevlake (L_{c5}), koje su određene mikroskopskim posmatranjem.



Slika 80. a) akustična emisija, b) koeficijent zaparavanja i c) dubina prodiranja utiskivača zabeleženi tokom zaparavanja ns-CrAlN/TiSiN prevlaka sa jednom, dve i tri rotacije. Na sva tri dijagrama prikazane su vrednosti kritičnih sila L_{c3} i L_{c5} koje su dobijene mikroskopskim posmatranjem.

Pojava prvog značajnijeg skoka u signalu akustične emisije dobro se poklapa sa pojavom prvog kohezivnog odvajanja. Ovakav rezultat dobijen je za sve proučavane prevlake, pa je shodno tome kritična sila L_{c3} određivana uporednim mikroskopskim posmatranjem traga zaparavanja i praćenjem signala akustične emisije. Međutim, nakon prvog oštećenja prevlake javlja se već broj skokova u signalu akustične emisije na osnovu kojih se nije mogla odrediti priroda naknadnih oštećenja (kohezivno, adhezivno). Nakon potpunog odvajanja prevlake intenzitet akustične emisije postepeno se smanjuje.

Na samom početku zaparavanja koeficijent zaparavanja raste brzo, a potom se lagano i gotovo linearno povećava dok pri određenoj vrednosti sile ne počne naglo da raste. Na početku koeficijent zaparavanja predstavlja koeficijent trenja između dijamantske igle i prevlake i nakon nekoliko njutna dostiže vrednost od $\approx 0,1$. Slične vrednosti koeficijenta trenja zabeležene su za sve ostale prevlake. Dalji porast koeficijenta zaparavanja javlja se pre svega usled plastične deformacije podloge i nakupljanja materijala ispred utiskivača. Profili tragova zaparavanja (slika 80c) ukazuju da se trajna deformacija javlja pri normalnoj sili oko 5 N. Nakon prvog kohezivnog oštećenja koeficijent zaparavanja počinje da varira, ali se trend laganog porasta ne menja. Kada se prevlaka ukloni u potpunosti, koeficijent zaparavanja ponovo naglo raste dok se ne dostigne vrednost koeficijenta trenja između dijamantske igle i čelične podloge ($\approx 0,6$).



Slika 81. Vrednosti kritične sile zaparavanja: a) L_{c3} - prvo kohezivno odvajanje, b) L_{c4} - adhezivno odvajanje, c) L_{c5} - potpuno adhezivno odvajanje.

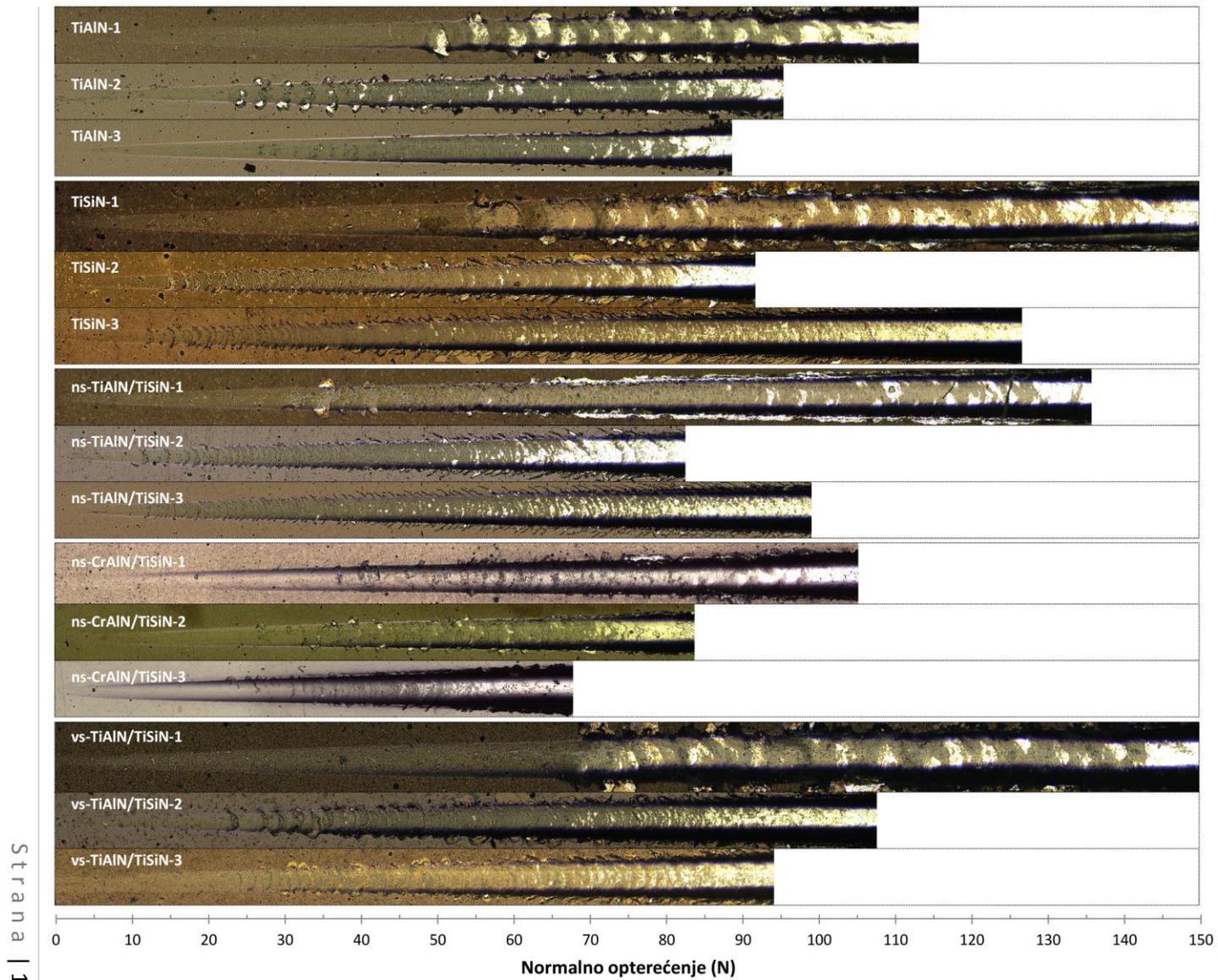
Vrednosti kritične sile pri kojoj dolazi do prvog kohezivnog oštećenja (L_{c3}), adhezivnog oštećenja (L_{c4}) i potpunog odvajanja prevlake (L_{c5}) prikazane su na slici 81.

Kritična sila prvog kohezivnog oštećenja za TiAlN-2, vs-TiAlN/TiSiN-2 i ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake kreće se oko vrednosti od 25 N, dok su za nanokompozitnu TiSiN-2 i nanoslojnu ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku zabeležene nešto niže vrednosti od oko 12 N. Za nanokompozitnu TiSiN-2 i nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-2 i ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake podloga je izložena pri sili L_{c4} između 35 N i 50 N, dok se potpuno odvajanje javlja pri sili L_{c5} od oko 80 N. Kritične sila L_{c4} manje je vrednosti za TiAlN-2, a veće za višeslojnu vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku, a obe prevlake u potpunosti su odvojene pri sili od oko 100 N.

Sve kritične sile imaju veće vrednosti za prevlake sa jednom rotacijom u poređenju sa prevlakama sa dve i tri rotacije. Izdvaja se samo TiAlN za koga je sila adhezivnog odvajanja (L_{c4}) najveća za prevlaku sa tri rotacije.

Nema većih razlika kritične sile kohezivnog oštećenja (L_{c3}) i kritične sile adhezivnog odvajanja (L_{c4}) za prevlake sa dve i tri rotacije. Ponovo se izdvaja TiAlN za koga je sila L_{c4} veća za prevlaku sa tri rotacije. Potpuno odvajanje nanokompozitnog TiSiN i nanoslojnog ns-TiAlN/TiSiN javlja se kasnije za prevlake sa tri rotacije, dok je za TiAlN, vs-TiAlN/TiSiN i ns-CrAlN/TiSiN veća sila L_{c5} zabeležena za prevlake sa dve rotacije.

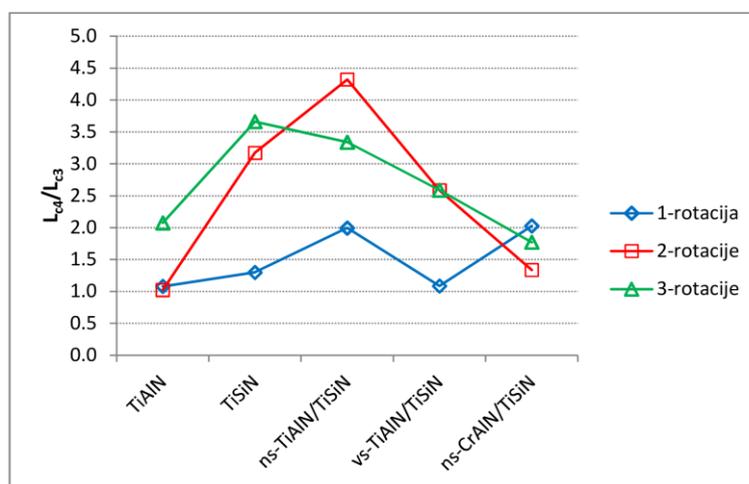
Snimici tragova zaparavanja prikazani na slici 82 pokazuju da se naglo odvajanje prevlake ispred i okolo utiskivača ne javlja ni za jednu prevlaku. Prevlake pripremane sa dvostrukom rotacijom odlikuje sličan način kohezivnog odvajanja koje se javlja duž putanje u obliku luka. Za TiSiN-2 i vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake primećeno je da kohezivno odvajanje većih segmenata rezultuje stvaranjem površine preloma paralelne površini prevlake. Adhezivno odvajanje nešto većih segmenata na ivici traga zaparavanja primetno je za TiAlN-2 prevlaku i u manjoj meri za nanoslojnu ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaku. Za ostale prevlake adhezivno oštećenje većinski je ograničeno na unutrašnjost traga zaparavanja.



Slika 82. Tragovi zaparavanja za različite prevlake

Veličina kohezivno i adhezivno odvojenih delova prevlake smanjuje se sa povećanjem broja stepeni rotacije. Za prevlake sa jednom rotacijom adhezivno oštećenje javlja se unutar i na ivici traga zaparavanja, dok je za prevlake sa tri rotacije adhezivno odvajanje koncentrisano unutar traga zaparavanja. Praktično nema većih razlika u načinu oštećenja prevlaka sa dve i tri rotacije, osim za TiAlN. U prilog ovome ide i dijagram prikazan na slici 83 koji pokazuje odnos sila L_{c4} i L_{c3} , tj. koliko brzo nakon kohezivnog nastupa adhezivno odvajanje prevlake.

Za prevlake sa jednom rotacijom, male vrednosti ovog odnosa ($L_{c4}/L_{c3} \approx 1$) ukazuju da adhezivno odvajanje nastupa brzo nakon kohezivnog odvajanja. Izdvajaju se nanoslojna ns-TiAlN/TiSiN-1 i ns-CrAlN/TiSiN-1 prevlake za koje je sila L_{c4} dva puta veća od sile L_{c3} . TiSiN, ns-TiAlN/TiSiN i vs-TiAlN/TiSiN prevlake sa dve i tri rotacije karakteriše znatno veća vrednost L_{c4}/L_{c3} odnosa, u poređenju sa istim prevlakama pripremanim sa jednom rotacijom. U slučaju TiAlN prevlaka, povećanje broja stepeni rotacije rezultuje većom vrednošću L_{c4}/L_{c3} odnosa tek za prevlaku sa tri rotacije, dok za nanoslojnu ns-CrAlN/TiSiN prevlaku ne postoji očigledan uticaj broja stepeni rotacije na L_{c4}/L_{c3} odnos.



Slika 83. Odnos kritične sile značajnijeg adhezivnog odvajanja (L_{c4}) i kohezivnog odvajanja (L_{c3}).

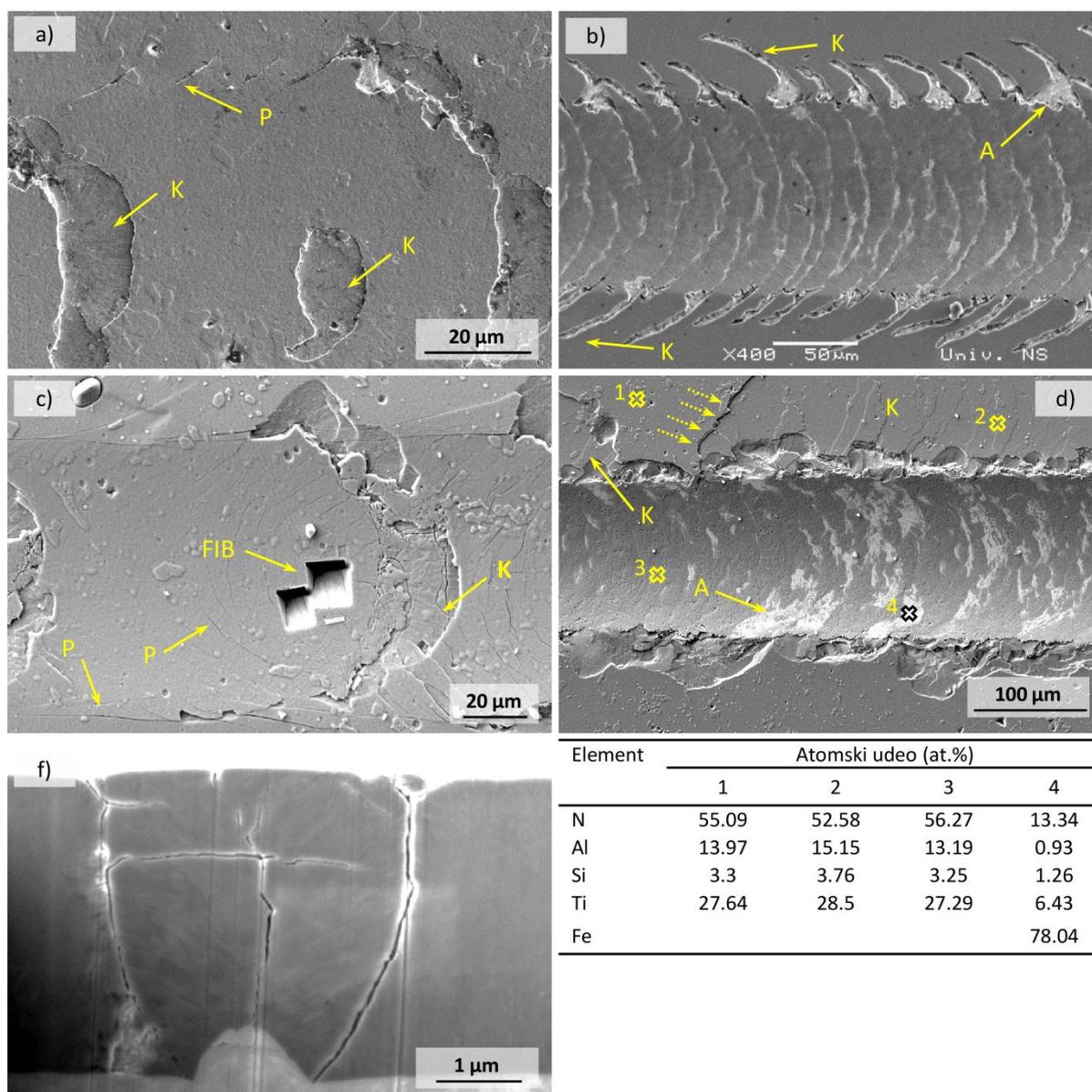
SEM snimci tragova zaparavanja ns-TiAlN/TiSiN i vs-TiAlN/TiSiN prevlaka (slika 84) pružaju bolji uvid u načine kohezivnog i adhezivnog odvajanja tipične za prevlake sa dve i tri rotacije. Obe vrste odvajanja u većoj meri javljaju se duž putanja u obliku luka. Veličina oštećenja manja je za ns-TiAlN/TiSiN prevlaku sa tri rotacije (slika 84b), nego za istu prevlaku sa dve rotacije (slika 84a), ali se odvajanje izvan traga zaparavanja prostire u većoj meri za prevlaku sa tri rotacije. U slučaju višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake primetno je veće kohezivno odvajanje duž površina paralelnih površini prevlake.

Kako bi se utvrdilo o kojoj vrsti odvajanja se radi, unutar tragova zaparavanja vršena je EDS analiza. Rezultat jednog takvog ispitivanja prikazan je za višeslojnu vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku, a mesta na kojima je prikupljan spektar X-zraka obeležena su "krstićima" na slici 84d i obeležena brojčano od jedan do četiri. Prisustvo železa otkriveno je samo na mestu obeleženom brojem četiri čime je utvrđeno da se adhezivno odvajanje javlja na svetlim područjima unutar traga zaparavanja, dok su ostala odvajanja kohezivnog karaktera.

Kohezivnom odvajanju prethodi stvaranje pukotina koje se prostiru unutar i na ivici traga zaparavanja. Na slici 84a vidljive su kose pukotine na ivici traga, a na slici 84c lučne pukotine unutar i podužne na ivici traga zaparavanja. Podužne pukotine na ivici traga nastaju usled savijanja prevlake

koja se oblikom prilagođava plastično deformisanoj podlozi. Lučne pukotine otvorene ka pravcu kretanja utiskivača nastaju usled dejstva sile trenja između utiskivača i prevlake. Udruženo dejstvo savojne sile na ivici traga i sile trenja unutar traga dovodi do pojave kosih pukotina [317].

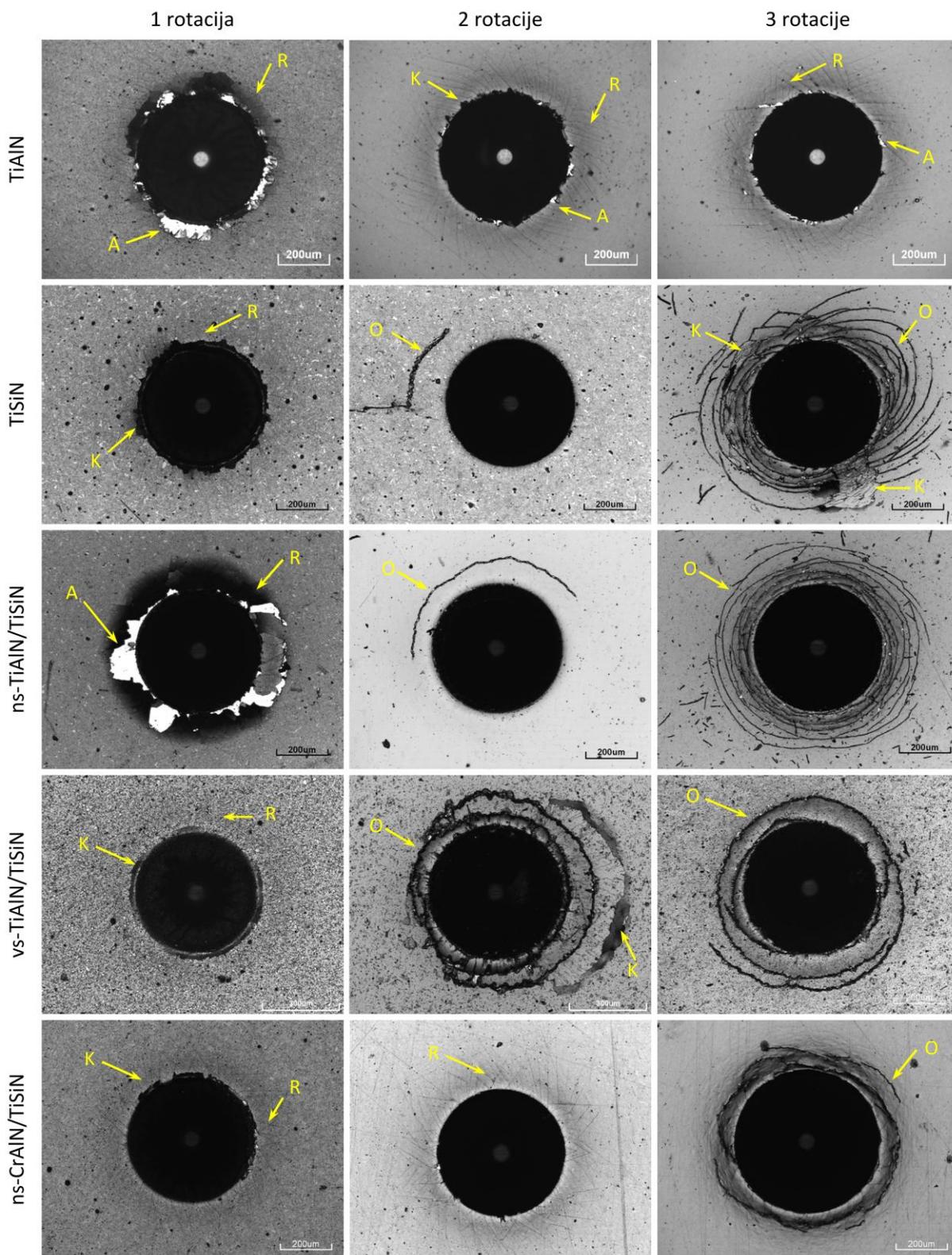
Na slici 84f prikazan je FIB snimak poprečnog preseka defekta uočenog unutar traga zaparavanja višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake. Snimak je napravljen na mestu označenom sa "FIB" na slici 84c. Snimak otkriva veliku poroznost na granici između defekta i ostatka prevlake. Poroznost je posledica načina rasta ovakvih defekata, tj. posledica efekta senke [305]. Unutar defekta primetan je veći broj pukotina, dok u oblasti odmah pored nema pukotina, što ukazuje na krt karakter ovog defekta.



Slika 84. Detalji traga zaparavanja: a) ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake (oštećenja nastala pri sili od 10 N), b) ns-TiAlN/TiSiN-3 prevlake (oštećenja nastala pri sili od 70 N), c) vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake (oštećenja nastala pri sili od 10 N) i d) vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake (oštećenja nastala pri sili od 70 N); f) nodularni defekt unutar vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake. Isprekidane strelice pokazuju granicu neoštećene i kohezivno odvojene prevlake, krstići označavaju mesta na kojima je vršena EDS analiza, slovne oznake "P", "K" i "A" ukazuju na pukotine, kohezivno odvajanje i adhezivno odvajanje, respektivno. Rezultat EDS analize prikazan je ispod slike d.

5.7.2 HRC test

U industrijskim uslovima za ispitivanje adhezije često se koristi HRC test koji je kvalitativnog karaktera. Prednost ovog testa je što ne zahteva opremu posebno namenjenu za ispitivanje adhezije, već se koristi standardni uređaj za ispitivanje tvrdoće. U toku testa vrši se utiskivanje *Rokvel C* prizme silom od 150 kg. Nakon toga vrši se evaluacija načina oštećenja prevlake u okolini nastalog otiska.

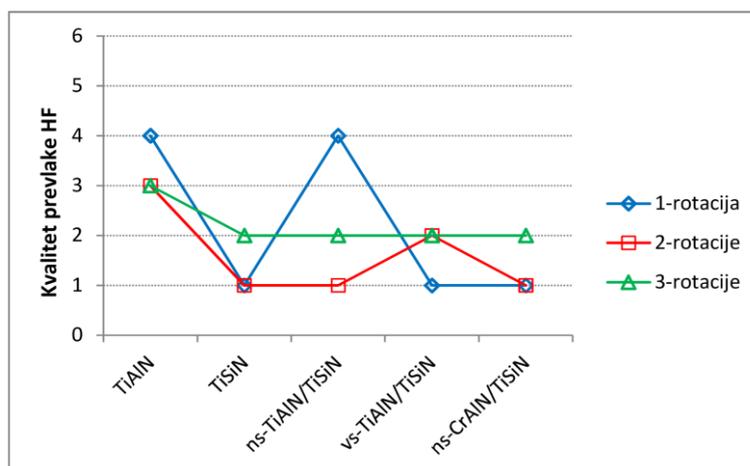


Slika 85. Otisci nastali pri utiskivanju Rokvel C prizme silom od 150 kg. Slovne oznake "A", "K", "O" i "R" označavaju adhezivno odvajanje, kohezivno odvajanje, obimna oštećenja i radijalne pukotine, respektivno.

Snimci HRC otisaka prikazani na slici 85 pokazuju da je do većeg adhezivnog odvajanja došlo samo pri utiskivanju TiAlN-1 i ns-TiAlN/TiSiN-1 prevlake. Za ostale prevlake sa jednom rotacijom primetno je samo manje kohezivno odvajanje na ivici otiska. Izraženije kohezivno odvajanje javilo se pri utiskivanju nanokompozitne TiSiN-3 i višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake.

Prikazani snimci pokazuju da pri utiskivanju nastaju radijalne i obimne pukotine. Pri utiskivanju prevlaka pripremanih sa jednim stepenom rotacije nastaju isključivo radijalne pukotine. Isključivo radijalne pukotine takođe nastaju pri utiskivanju svih TiAlN prevlaka, kao i pri utiskivanju ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake. Sa druge strane, pri utiskivanju nanokompozitnih TiSiN, nanoslojnih ns-TiAlN/TiSiN i višeslojnih vs-TiAlN/TiSiN prevlaka pripremanih sa dva i tri stepena rotacije preovlađuju obimne pukotine. Obimne pukotine se dominantno javljaju takođe pri utiskivanju nanoslojne ns-CrAlN/TiSiN-3 prevlake.

Prema VDI 3198 standardu [292], u zavisnosti od količine pukotina i veličine adhezivnog odvajanja u okolini otiska, određuje se kvalitet prevlake. Kvalitet se obeležava slovno-brojčanom oznakom HF1 do HF6. Manji broj označava bolji kvalitet, a dovoljnim se smatra kvalitet HF4. Vrednosti kvaliteta proučavanih prevlaka kreću se od HF1 do HF4, pri čemu su najveće vrednosti zabeležene za TiAlN-1 i ns-TiAlN/TiSiN-1 prevlaku (slika 86).



Slika 86. Kvalitet prevlaka HF prema VDI 3198 standardu.

5.8 Tribološke osobine

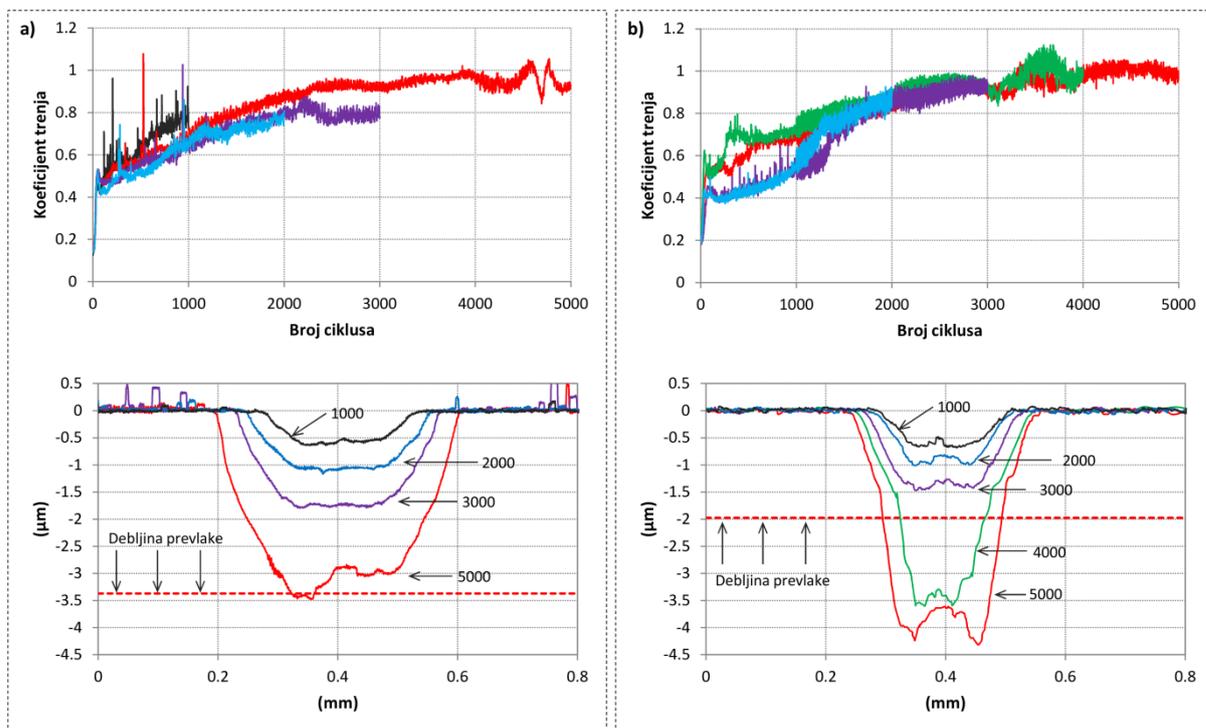
Tribološke osobine ispitivane su primenom tehnike kuglica-po-ploči (*eng. ball-on-plate*). U toku testa kuglica od određenog materijala predstavlja kontratelo koje se naizmenično kreće po ploči od ispitivanog materijala.

Kako bi se utvrdila ponovljivost triboloških merenja, umesto da se za iste sve ostale uslove (sila, brzina, amplituda, materijal kuglice) rade merenja sa istim brojem ciklusa, za svaku prevlaku vršen je veći broj merenja sa različitim brojem ciklusa. Na taj način se svakim sledećim merenjem utvrđuje ponovljivost prethodnih merenja, ali i dobijaju nove informacije o tribološkom ponašanju na većem broju ciklusa.

Na slici 87 prikazani su dijagrami promene koeficijenta trenja sa brojem ciklusa za merenja sa različitim krajnjim brojem ciklusa za TiAlN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku. Pored toga, prikazani su profili tragova habanja za svako merenje. Nakon oko 1300 ciklusa koeficijent trenja ns-TiAlN/TiSiN prevlake ima isti trend za ispitivanja sa različitim brojem ciklusa. U slučaju TiAlN-2 prevlake isti trend promene koeficijenta trenja sa brojem ciklusa javlja se od samog početka.

Profili tragova habanja obe prevlake ukazuju na progresivno povećanje dubine i širine traga habanja sa povećanjem broja ciklusa. Ni za jednu prevlaku nije formiran manji trag habanja za merenje sa većim brojem ciklusa u odnosu na merenje sa manjim brojem ciklusa.

Ujednačen trend koeficijenta trenja i progresivan porast dubine i širine traga habanja pokazatelji su dobre ponovljivosti triboloških ispitivanja. Dobra ponovljivost merenja zabeležena je za sve prevlake, pa će u nastavku biti prikazani rezultati ispitivanja sa krajnjim brojem ciklusa 2000. Izuzetak je koeficijent habanja koji se daje kao srednja vrednost ispitivanja sa 1000, 2000 i 3000 ciklusa. Takođe, prevlaka ns-TiAlN/TiSiN-3 čija je debljina svega 1 μm probijena je za merenja sa 2000 i više ciklusa, pa se za ovu prevlaku daju rezultati merenja sa 1000 ciklusa.



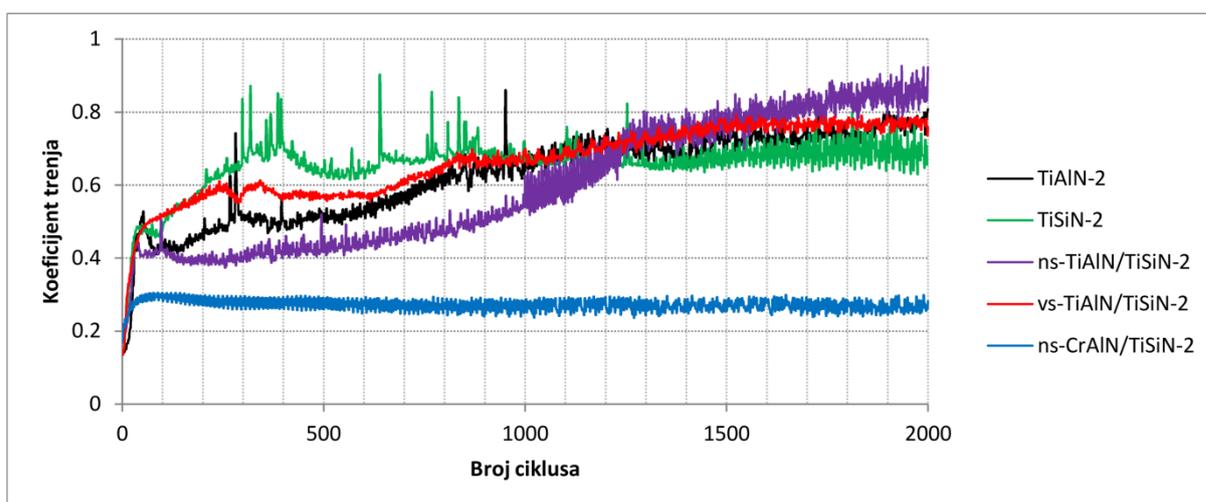
Slika 87. Promena koeficijenta trenja sa brojem ciklusa i pripadajući profili tragova habanja za: a) TiAlN-2 i b) ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku. Strelce i pripadajući broj ukazuju na broj ciklusa.

5.8.1 Trenje

Promena koeficijenta trenja prevlaka pripremanih sa dve rotacije prikazana je na slici 88. Primetna su tri stadijuma u evoluciji koeficijenta trenja: početni stadijum (*eng. running-in*), prelazni stadijum (*eng. transitional stage*) i stadijum stacionarnog trenja (*eng. steady state*). Početni stadijum za sve prevlake traje do oko 50 ciklusa, pri čemu se koeficijent trenja povećava do vrednosti od oko 0.45, osim za nanoslojnu ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaku za koju koeficijent trenja dostiže vrednost 0.3.

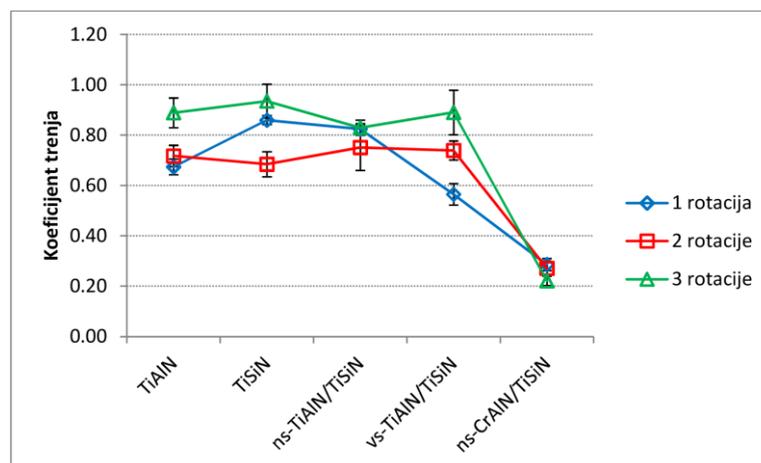
Prelazni period za TiSiN-2 i vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku traje do oko 1350 ciklusa, za ns-CrAlN/TiSiN-2 do oko 700 ciklusa, dok se za TiAlN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku konstantna vrednost koeficijenta trenja ne dostiže ni nakon 2000 ciklusa. Međutim, za obe ove prevlake nakon oko 1300 ciklusa koeficijent trenja raste sporije.

U stacionarnom režimu koeficijent trenja kreće se za različite prevlake u rasponu od 0.65 do 0.85, osim za ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaku, za koju koeficijent trenja varira oko vrednosti 0.27. Rasipanje koeficijenta trenja u ovom stadijumu nije veliko. Veće rasipanje u stacionarnom režimu takođe nije primećeno ni za prevlake sa jednom, ni za prevlake sa tri rotacije.



Slika 88. Promena koeficijenta trenja sa brojem ciklusa za prevlake pripremane sa dve rotacije.

Vrednosti koeficijenta trenja prevlaka pripremanih sa različitim stepenima rotacije kreću se u rasponu od oko 0.6 do oko 0.9, osim za ns-CrAlN/TiSiN prevlake za koje je zabeležen koeficijent trenja od oko 0.25 (slika 89). Za prevlake za koje je dostignut stacionarni stadijum na slici su prikazane srednje vrednosti koeficijenta trenja za taj stadijum, dok je za prevlake kod kojih koeficijent trenja ne ulazi u stacionarni stadijum niti nakon 2000 ciklusa data srednja vrednost za oblast u kojoj je brzina promene koeficijenta trenja smanjena (npr. za oblast od 1300 do 2000 ciklusa za TiAlN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku).



Slika 89. Srednje vrednosti koeficijenta trenja

Kada se porede prevlake sa jednom i sa dve rotacije za TiAlN, ns-TiAlN/TiSiN i ns-CrAlN/TiSiN prevlake koeficijent trenja se ne razlikuje, u slučaju TiSiN koeficijent trenja je viši, a za vs-TiAlN/TiSiN niži za prevlake sa jednom rotacijom. Osim za nanoslojni ns-CrAlN/TiSiN, najveće vrednosti koeficijenta trenja zabeležene su za prevlake sa tri rotacije.

5.8.2 Habanje

5.8.2.1 Habanje prevlake

Tipičan izgled traga habanja nakon završenog testa prikazan je na slici 90a. Za sve prevlake čestice habanja su se u toku testa nagomilavale na krajevima i ivicama traga habanja. Nakon testa, čestice su lako uklanjane izduvavanjem azotom pod pritiskom i čišćenjem u alkoholu, ostavljajući trag habanja relativno čistim i bez veće količine čestica (slike 90b i 91).



Slika 90. Trag habanja ns-TiAlN/TiSiN-1 prevlake formiran nakon 5000 ciklusa: a) nakon završenog tribološkog merenja, b) nakon čišćenja.

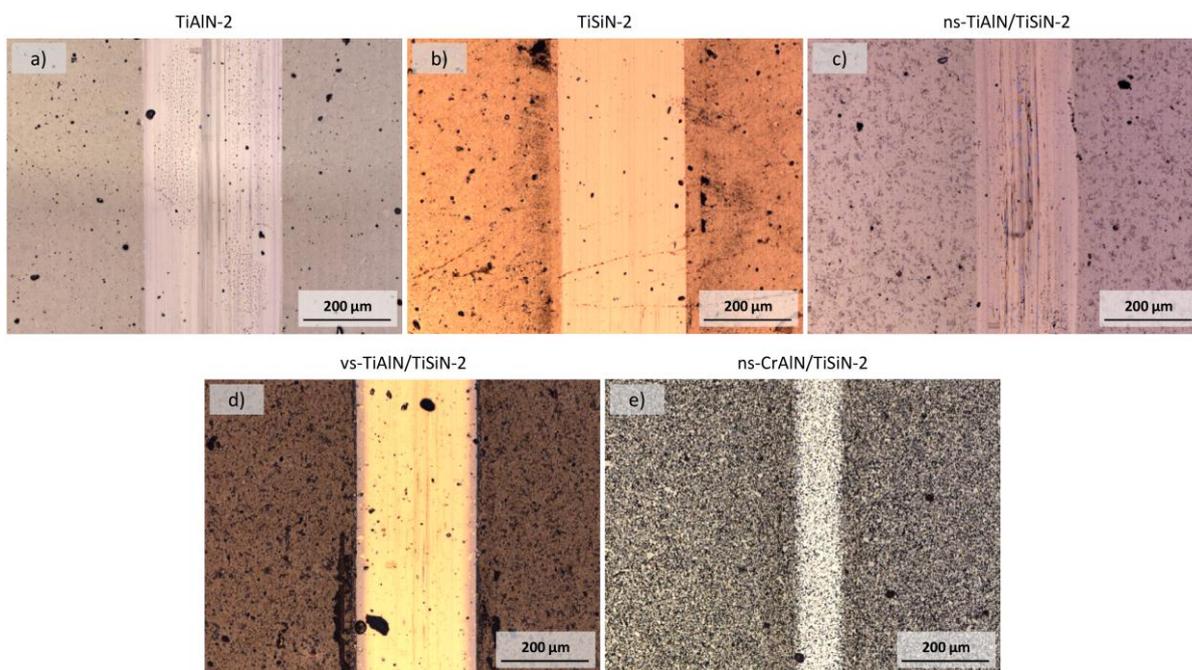
Tragovi habanja prevlaka sa dve rotacije prikazani su na slici 91. Pripadajući profili prikazani su na slici 93. Najveći trag formiran je pri habanju TiAlN-2, a najmanji pri habanju ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake. Dubina traga habanja višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake je takva da donji TiAlN sloj nije učestvovao direktno u procesu habanja. Unutar tragova habanja primetne su pliće brazde, koje su nešto izraženije za TiAlN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku.

Ni za jednu prevlaku nisu vidljive pukotine, a kada je reč o kohezivnom oštećenju isto je primećeno samo na jednom mestu u tragu TiSiN-2 prevlake¹. Ovaj rezultat je uskladu sa rezultatima ispitivanja otpornosti prevlaka na lom i rezultatima testa zaparavanja. Naime, pri utiskivanju Vickersove prizme

¹ Pomenuto kohezivno oštećenje nalazi se na kraju traga habanja i ne vidi se na prikazanoj slici. Isto se može videti na SEM snimku traga habanja prikazanom na slici 95b.

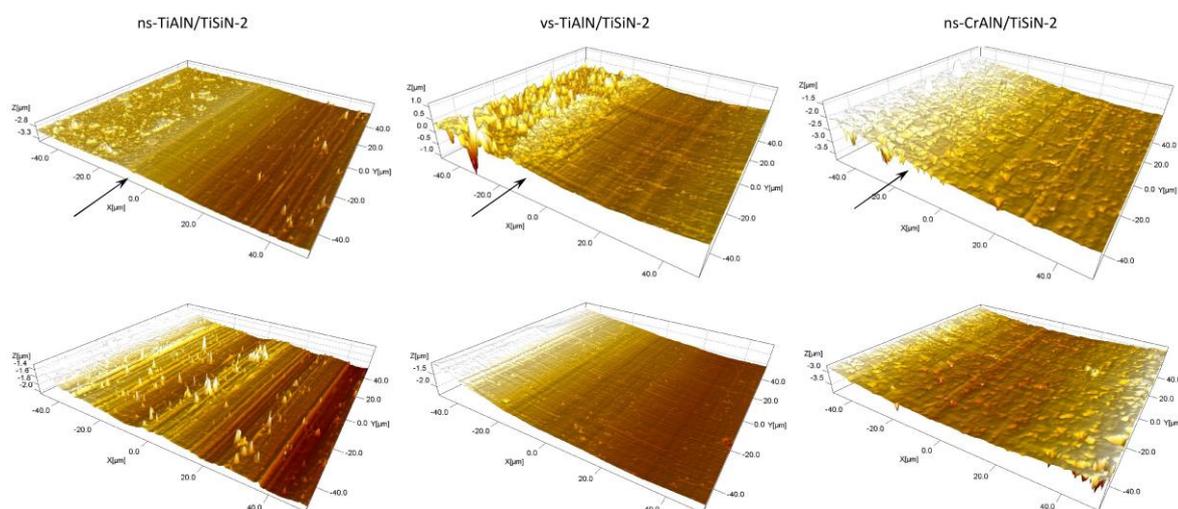
za ovu prevlaku primećeno je stvaranje podužnih pukotina koje su paralelne površini prevlake. Takođe, u toku testa zaparavanja kohezivno odvajanje prevlake je rezultovalo stvaranjem površine preloma koja je paralelna površini prevlake.

Nakon čišćenja nešto više čestica habanja zadržava se u slučaju TiSiN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake. Upravo je za ove prevlake primećeno stvaranje nasitnijih čestica habanja koje se u vidu finog praha zadržavaju na prevlaci. U slučaju TiSiN-2 prevlake čestice habanja primetne su u okolini traga habanja, a u slučaju nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake unutar traga habanja.



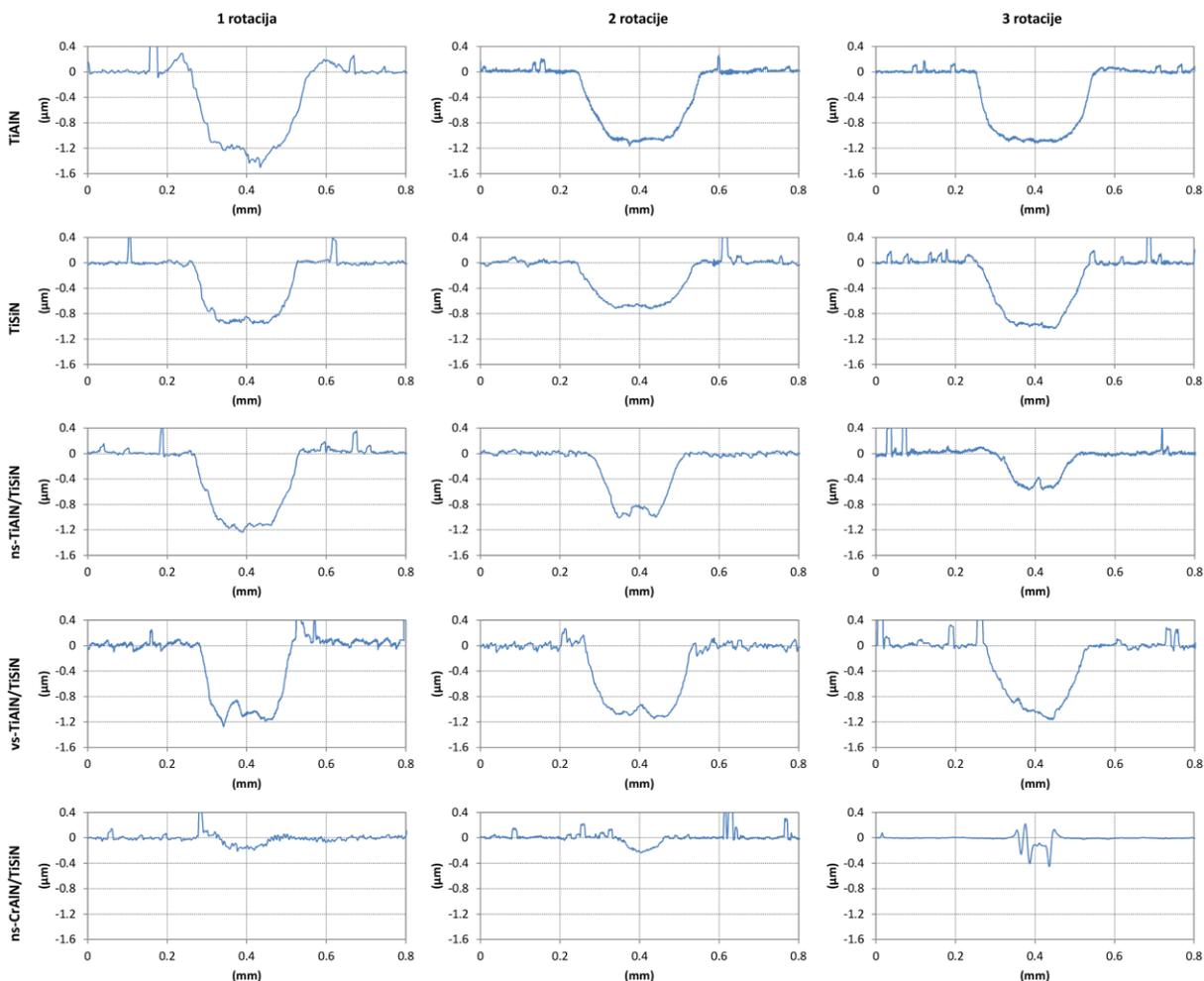
Slika 91. Sredina tragova habanja prevlaka pripremanih sa dve rotacije.

AFM snimci prikazani na slici 92 potvrđuju da su unutar tragova habanja formirane samo pliće brazde. Nešto izraženije brazde nastale su unutar traga habanja ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake. Takođe, čestice habanja su najizraženije za ovu prevlaku, pa je hrapavost u tragu veća u odnosu na početnu hrapavost prevlake ($S_a = 43$ nm u poređenju sa $S_a = 21$ nm). Sa druge strane hrapavost unutar traga vs-TiAlN/TiSiN-2 i ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake manja je od hrapavosti nepohabane površine. Za obe prevlake unutar traga habanja S_a iznosi oko 20 nm, dok je S_a nepohabane površine oko 50 nm.



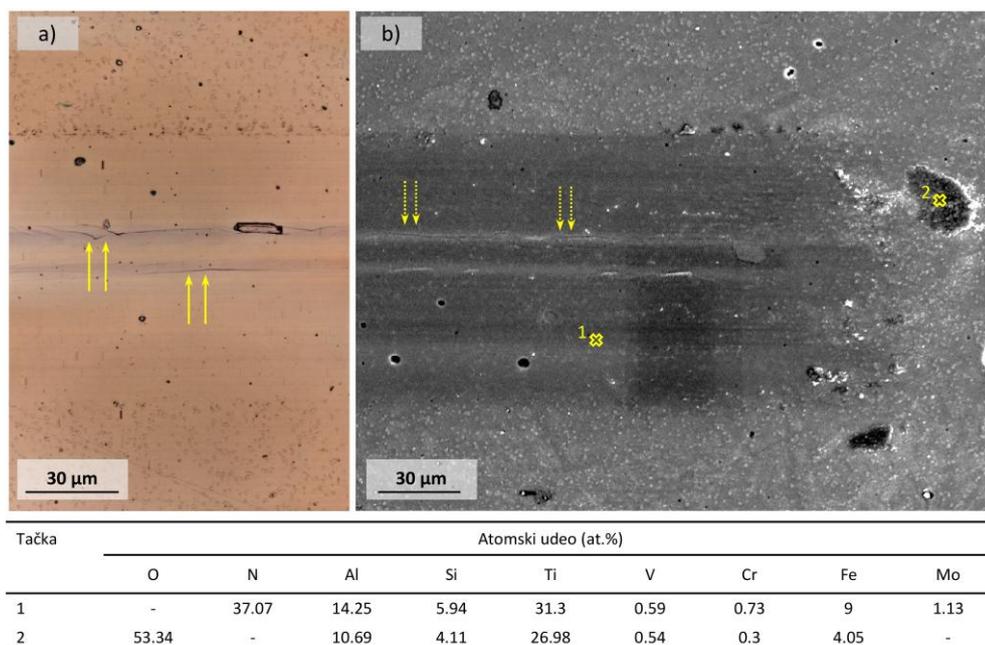
Slika 92. AFM snimci traga habanja ns-TiAlN/TiSiN-2, vs-TiAlN/TiSiN-2 i ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake. Gornji red prikazuje rub, a donji red sredinu traga habanja. Strelica ukazuje na ivicu traga habanja. Brazde u X pravcu su greška AFM merenja.

Usporedni prikaz profila tragova habanja prevlaka pripremanih sa različitim stepenom rotacije dat je na slici 93. U poređenju sa prevlakama sa dve rotacije, na prevlakama sa jednom rotacijom formirane su dublje brazde unutar tragova habanja. Dok nema većih razlika u profilima habanja TiAlN, TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN prevlaka sa dve i tri rotacije, u slučaju vs-TiAlN/TiSiN i ns-CrAlN/TiSiN prevlaka formirane su izraženije brazde pri habanju prevlaka sa tri rotacije.



Slika 93. Profili tragova habanja prevlaka.

Pukotine unutar traga habanja uočene su samo u slučaju nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-3 prevlake (slika 94). Ova prevlaka je najtanja sa debljinom od svega 1 μm , pa time najmanje doprinosi nosivosti sistema prevlaka-podloga. Vrlo je verovatno da pukotine ne nastaju na početku habanja, već nakon određenog broja ciklusa kada je debljina prevlake dovoljno mala da ista ne može uspešno da nosi opterećenje.



Slika 94. Trag habanja ns-TiAlN/TiSiN-3 prevlake: a) snimak sa konfokalnog mikroskopa, b) SEM snimak. Streljice ukazuju na pukotine, a krstići na mesta na kojima je vršena EDS analiza. Rezultati EDS analize prikazani su u tabeli.

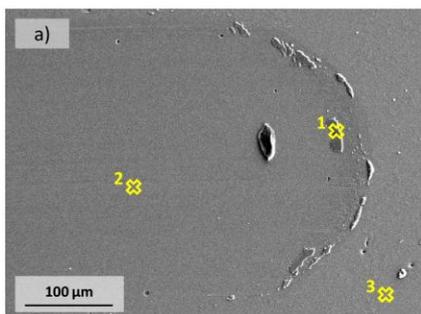
Produkti habanja

SEM snimci prikazani na slikama 94b i 95 pokazuju da se produkti habanja u najvećoj meri nalaze na kraju traga habanja, nešto manje na ivicama traga, dok su unutar traga prisutne samo sitnije čestice. Kod nanoslojne ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake, produkti habanja izgledom više podsećaju na premaz nego na čestice (slika 95e).

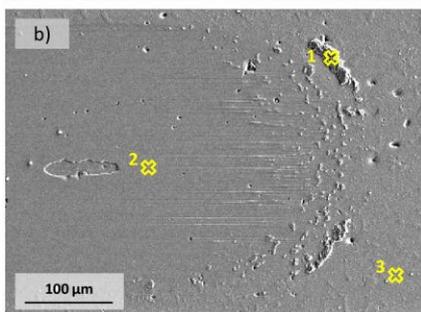
EDS analiza pokazala je da produkti habanja sadrže oko 50 at.% kiseonika, dok prisustvo kiseonika unutar i u okolini traga habanja nije zabeleženo ni za jednu analiziranu prevlaku (slike 94 i 95). Pošto udeo kiseonika i aluminijuma u produktima habanja ne odgovara stehiometrijskom sastavu Al_2O_3 kuglice može se reći da ovi produkti nastaju pre svega oksidacijom materijala prevlake.

Na mestima gde se nalaze produkti habanja udeo azota znatno je manji od udela azota u nepohabanoj prevlaci, pri čemu u slučaju TiSiN-2, ns-CrAlN/TiSiN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-3 prevlaka azot unutar produkata habanja nije ni detektovan. Kako je moguće da dubina EDS analize prelazi debljinu produkta habanja, velika je verovatnoća da je detektovan azot iz prevlake. Međutim, nije isključiva pojava manje količine oksinitrida. Tako su J.L. Mo i dr. [269] i J.L.Mo i M.H.Zhu [318] primenom XPS tehnike otkrili prisustvo N-Cr-O i N-Al-O veza u tribotragovima AlCrN prevlaka.

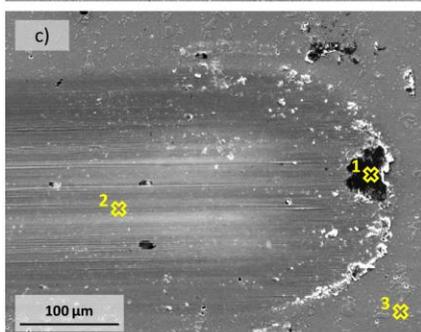
Odnos udela ostalih elemenata (Ti, Al, Cr, Si) unutar produkata habanja odgovara odnosu tih elemenata u nepohabanoj prevlaci. Tako npr. u slučaju ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake (slika 95c i prateća tabela) unutar produkta habanja nalazi se najviše titanijuma, zatim aluminijuma, a najmanje je silicijuma.



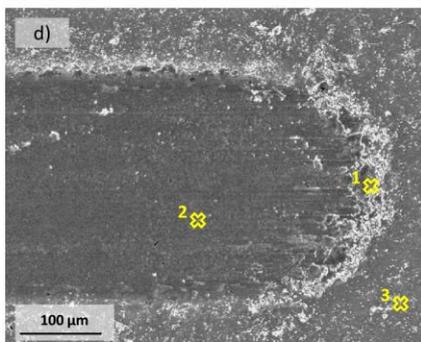
Tačka	Atomski udeo (at.%)				
	O	N	Al	Ti	Fe
1	51.66	19.31	17.13	11.9	
2		51.93	26.27	21.29	0.5
3		51.05	26.33	22.62	



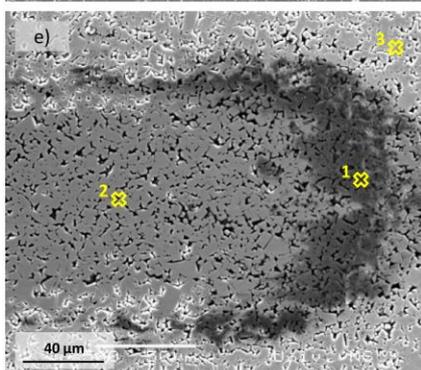
Tačka	Atomski udeo (at.%)					
	O	N	Al	Si	Ti	Fe
1	73.03		1.38	4.3	21.29	
2		54.81		7.29	37.3	0.6
3		52.99		7.63	39.38	



Tačka	Atomski udeo (at.%)							
	O	N	Al	Si	Ti	V	Cr	Fe
1	58.4	7.08	8.82	3.07	22.23			0.4
2		34.87	11.38	4.96	23.83	1.2	8.18	15.58
3		35.94	16.1	5.87	40.86			1.23



Tačka	Atomski udeo (at.%)					
	O	N	Al	Si	Ti	Fe
1	58.3	8.66	2.04	4.78	26.23	
2		35.64		9.72	54.11	0.54
3		35.26	4.78	8.89	51.07	

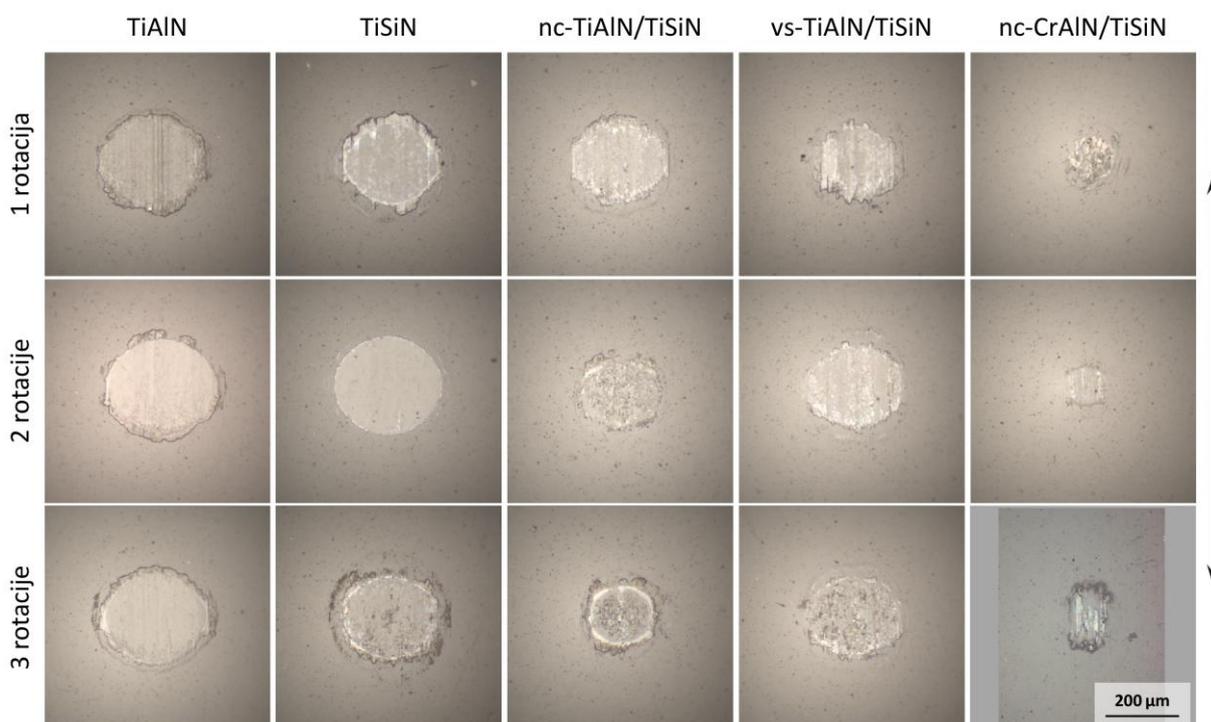


Tačka	Atomski udeo (at.%)					
	O	N	Al	Si	Ti	Cr
1	46.7		10.36	2.4	10.95	29.59
2		34.1	14.4	3.08	13.9	34.52
3		33.31	15.48	3.38	13.68	34.14

Slika 95. SEM snimci i rezultati EDS analize: a) TiAlN-2, b) TiSiN-2, c) ns-TiAlN/TiSiN-2, d) vs-TiAlN/TiSiN-2 i e) ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake. SEM snimci napravljeni su nakon čišćenja uzoraka u ultrazvučnoj kadi i izduvanja azotom pod pritiskom. Mesta na kojima je vršena EDS analiza obeležena su krstićima.

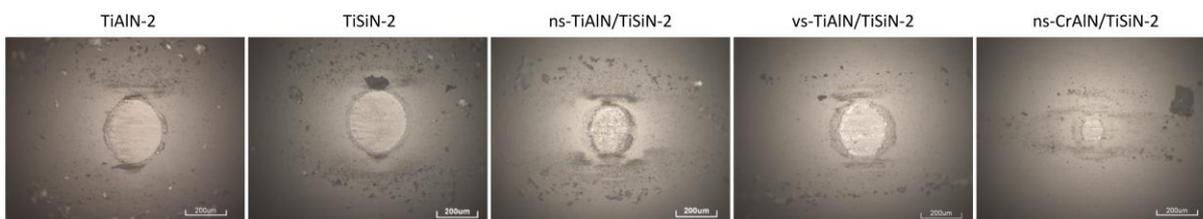
5.8.2.2 Habanje kuglice

Snimci pohabanih površina Al_2O_3 kuglice (slika 96) pokazuju da su najizraženije brazde nastale pri ispitivanju prevlaka sa jednom rotacijom. Kada je reč o prevlakama sa dve rotacije, brazde na površini kuglice su izražene samo u slučaju vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake. U slučaju TiSiN-2 prevlake pohabana površina kuglice je veoma ravna i izgleda kao da je polirana, dok je za ostale prevlake površina kuglice nešto grublja i neregularna. Pri ispitivanju nanoslojne ns-CrAlN/TiSiN-3 prevlake na površini kuglice formiran je nalep koji se prostire paralelno pravcu kretanja kuglice.



Slika 96. Snimci pohabane površine Al_2O_3 kuglice. Strelica ukazuje na pravac kretanja kuglice.

Slika 97 prikazuje snimke napravljene pre čišćenja kuglice. Prikazani su snimci površina kuglica pohabanih pri ispitivanjima prevlaka sa dve rotacije. Za sve prevlake vidi se veći broj čestica habanja na površini. Ove čestice se lako uklanjaju što ukazuje da nisu čvrsto vezane za površinu. Iako lako vidljivo golim okom, na snimcima sa optičkog mikroskopa nešto je teže uočiti da su produkti habanja bele boje za sve prevlake, osim za ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaku za koju su produkti habanja zelene boje. Produkti habanja zelene boje formirani su takođe pri ispitivanju ns-CrAlN/TiSiN prevlaka sa jednom i tri rotacije, dok su pri ispitivanju svih ostalih prevlaka sa jednom i tri rotacije formirani produkti habanja bele boje.

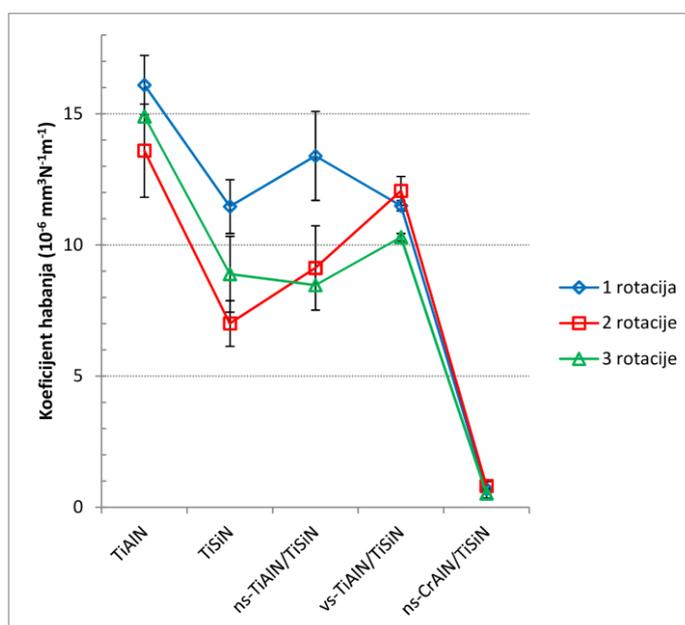


Slika 97. Neočišćene površine Al_2O_3 kuglice pohabane pri ispitivanju prevlaka sa dve rotacije.

5.8.2.3 Koeficijent habanja

Određivanjem veličine pohabane zapremine moguće je odrediti koeficijent habanja prevlaka. Vrednosti koeficijenta habanja prikazane su na slici 98. Za prevlake pripremane sa dve rotacije, najviši koeficijent habanja zabeležen je za TiAlN-2 ($13 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$), a najmanji za ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaku ($8.5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$). Ako se izuzme poslednja prevlaka, najmanja vrednost koeficijenta habanja zabeležena je za TiSiN-2 prevlaku ($7.8 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$).

Za vs-TiAlN/TiSiN i ns-CrAlN/TiSiN prevlake nema većih razlika u koeficijentu habanja prevlaka sa jednom i dve rotacije, a za TiAlN, TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN prevlake više su se habale prevlake sa jednom rotacijom. Pri ispitivanju TiAlN i TiSiN prevlaka zabeležen je veći koeficijent habanja za prevlake sa tri rotacije, nego za prevlake sa dve rotacije, dok je pri ispitivanju ns-TiAlN/TiSiN, vs-TiAlN/TiSiN i ns-CrAlN/TiSiN prevlaka veći koeficijent habanja zabeležen za prevlake sa dve rotacije.



Slika 98. Koeficijent habanja prevlaka

6 Diskusija rezultata

6.1 Struktura

Osobine prevlaka kao što su tvrdoća, otpornost na lom, otpornost na habanje, termička stabilnost i druge zavise u velikoj meri od arhitekture i strukture prevlaka. Stoga je sprovedena detaljna analiza strukture primenom većeg broja tehnika, poput difrakcije X-zraka (XRD), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), transmisiona elektronske mikroskopije (TEM) i mikroskopije atomskim silama (AFM). Proučavani su kristalna struktura, mikrostruktura, tekstura i slojevitost.

6.1.1 Fazni sastav i kristalna struktura

Rezultati XRD i SAED analize pokazuju da se sve prevlake sastoje samo iz kristalnih faza koje se odlikuju površinski centriranom kubnom strukturom (slika 43 i poglavlje 5.2.3). Ni za jednu prevlaku nije otkriveno prisustvo heksagonalnog AlN, TiAlN i CrN_x. Takođe, nije otkriveno prisustvo kristalnih faza koje sadrže silicijum, poput kristalnog silicijum nitrida ili titanijum silicida.

TiAlN prevlake - Manji parametar rešetke TiAlN prevlaka u poređenju sa stehiometrijskim TiN (slika 44) ukazuje da se u slučaju ovih prevlaka stvara čvrsti rastvor tipa Ti_{1-x}Al_xN. Na osnovu hemijskog sastava (tabela 6) utvrđeno je da je $x = 0.56$. Istraživanja pokazuju da se pri vrednostima $x < 0.6$ Al atomi ugrađuju u TiN rešetku što rezultuje stvaranjem čvrstog rastvora sa površinski centriranom kubnom strukturom [28–30]. Pri većim vrednostima x dolazi do izdvajanja heksagonalnog AlN. Za $x > 0.7$ stvara se samo heksagonalni Ti_{1-x}Al_xN.

TiSiN prevlake - XPS i XRD analiza (poglavlje 5.1 i slika 43) pokazuju da se TiSiN prevlake i TiSiN slojevi višeslojnih vs-TiSiN/TiAlN prevlaka sastoje od TiN i Si₃N₄ faza. XRD difraktogrami (slika 43), SAED difrakciona šema (slika 50), kao i FFT šema (slika 51) ukazuju na prisustvo samo jedne kristalne TiN faze. XRD pikovi smanjenog intenziteta (slika 43), difuzna SAED slika (slika 50) i prisustvo područja bez kristalne uređenosti (slika 51) pokazuju da se Si₃N₄ faza nalazi u amorfnom stanju. Formiranje odvojenih TiN i Si₃N₄ faza tipično je za Ti-Si-N sistem i odvija se spinodalnim mehanizmom [99]. Silicijum nitrid ne mora biti u potpunosti amorfan, već je pri manjim udelima moguće stvaranje tankog pseudomorfno stabilizovanog SiN_x sloja oko TiN kristala [121,123].

Ova diskusija u većoj meri važi za TiSiN prevlake pripremane sa dva i tri stepena rotacije. Naime, za prevlake sa jednom rotacijom nije vršena XPS analiza, a intenzitet difrakcionih pikova najveći je upravo za njih (slika 43). Takođe, za prevlaku sa jednom rotacijom parametar rešetke manji je od parametra rešetke stehiometrijskog TiN (slika 44). Stoga je moguće da u slučaju prevlaka sa jednim stepenom rotacije Si delimično ili potpuno formira čvrsti rastvor tipa Ti_{1-x}Si_xN. S. Vepřek i dr. [100,126] navode da su neodgovarajući uslovi nanošenja (pritisak i temperatura) glavni razlog izostanka razdvajanja Ti_{1-x}Si_xN na termodinamički stabilne TiN i Si₃N₄ faze. Kako su se u slučaju TiSiN-2 i TiSiN-3 prevlaka formirale odvojene TiN i Si₃N₄ faze i kao su isti uslovi nanošenja vladali za prevlake pripremane sa različitim brojem stepeni rotacije, može se konstatovati da su uslovi nanošenja (temperatura, pritisak, prednapon) bili odgovarajući. Međutim, u poređenju sa dvostrukom i trostrukom rotacijom, u toku jednostruke rotacije prevlake su kraće izložene bombardovanju jonima iz plazme, o čemu će više biti reči u poglavlju o uticaju rotacije na mikrostrukturu prevlaka. Najmanje energije u toku nanošenja unosi se u prevlake koje se pripremaju sa jednom rotacijom, pa je moguće da pri nanošenju TiSiN-1 prevlake nisu uspostavljeni odgovarajući termodinamički uslovi. Takođe, izostanak razlaganja TiSiN kod prevlaka sa jednom rotacijom može se pripisati većoj brzini nanošenja

(tabela 7). Naime, može se desiti da do razlaganja ne dođe ako je brzina nanošenja mešovite TiSiN faze veća od brzine difuzije Si [102].

ns-TiAlN/TiSiN prevlake - Na osnovu rezultata XPS analize (poglavlje 5.1), XRD analize (slika 43) i TEM analize (slike 53 do 58) može se konstatovati da se ns-TiAlN/TiSiN prevlake sastoje od površinski centriranih kubnih TiAlN i TiN faza. Za prevlake pripremane sa dve i tri rotacije XPS analiza (slike 41 i 42) pokazala je da se Si u najvećoj meri vezan sa N u vidu Si_3N_4 faze. Prisustvo područja smanjene kristalne uređenosti (slika 56) i difuzni difrakcioni prstenovi (slika 55) pokazuju da se je ova faza u ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaci amorfna. Iako XPS analiza jasno ukazuje da postoji odvojena Si_3N_4 faza, u slučaju ns-TiAlN/TiSiN-3 prevlake ne može se tvrditi da je ista u amorfnom stanju. Naime, kristali u ovoj prevlaci rastu preko većeg broja TiAlN/TiSiN slojeva, a oštri difrakcioni prstenovi ne ukazuju na prisustvo neuređenih područja (slika 58). Ovi rezultati ukazuju na efekat stabilizacije kristalnog Si_3N_4 . Kada se deponuje pri standardnim uslovima nanošenja u PVD sistemima, Si_3N_4 se nalazi u amorfnom stanju. Međutim, kada se naizmenično nanose sa kristalnim materijalima, Si_3N_4 slojevi poseduju kristalnu strukturu ukoliko je njihova debljina manja od određene kritične vrednosti [167,169,170,175–177]. Na primer, kristalan rast SiN_x slojeva u TiN/ SiN_x prevlakama javlja se kada je njihova debljina ispod 0.3 - 0.7 nm [167,169,170]. Slični rezultati zabeleženi su kod TiAlN/ SiN_x i CrAlN/ SiN_x prevlaka, gde SiN_x slojevi poseduju kristalnu strukturu za debljine manje od 0.4 - 0.6 nm [175–177]. Kako za ns-TiSiN/TiAlN-1 prevlaku nije vršena XPS analiza teško je tvrditi na koji način se Si vezuje sa ostalim elementima unutar ove prevlake. Na osnovu veličine parametra rešetke nije moguće reći da li Si gradi čvrsti rastvor sa TiN, jer parametar rešetke ove prevlake reprezentuje TiAlN i TiSiN slojeve. Međutim, odvojena analiza TiSiN prevlaka pokazuje da se za jednostruku rotaciju Si najverovatnije nalazi rastvoren unutar TiN rešetke. U skladu sa tim može se pretpostaviti da i u nanoslojnoj ns-TiAlN/TiSiN-1 prevlaci Si gradi TiSiN čvrsti rastvor. Oštri difrakcioni prstenovi (slika 53) i izostanak neuređenih područja na TEM snimcima ns-TiAlN/TiSiN-1 prevlake (slika 54) idu u prilog ovoj pretpostavci jer ukazuju da faza koja sadrži Si poseduje kristalnu strukturu.

ns-CrAlN/TiSiN prevlake - XRD i TEM analiza (slike 43 i 61) pokazale su da se nanoslojne ns-CrAlN/TiSiN prevlake sastoje od kristala sa površinski centriranom kubnom strukturom. Nažalost na osnovu ovih analiza nije moguće tvrditi o kojim se tačno kristalnim fazama radi, ali se može pretpostaviti da su u pitanju $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ faza koja je sastavni deo CrAlN slojeva i TiN faza koja je sastavni deo TiSiN slojeva. Prema udelu hemijskih elemenata (tabela 6) može se odrediti da je $x = 0.27$. Za ove vrednosti x formira se samo jedna kubna $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ faza [28].

XPS analiza (slike 41 i 42) pokazuje da se kod prevlaka pripremanih sa dva stepena rotacije silicijum vezuje sa azotom u vidu SiN_x . Kako kristali u ovoj prevlaci rastu preko većeg broja CrAlN i TiSiN slojeva (slike 61 i 62) može se tvrditi da se SiN_x nalazi u kristalnom stanju, što je posledica stabilizacije epitaksijalnim rastom. Ovaj rezultat razlikuje se u odnosu na ns-TiAlN/TiSiN prevlake gde je stabilizacija kristalnog Si_3N_4 zabeležena za prevlaku pripremanu sa tri stepena rotacije, ali ne i za prevlaku pripremanu sa dva stepena rotacije. Ove razlike se mogu objasniti razlikama u debljini TiSiN slojeva. Naime, snaga na Ti-Si metama bila je manja u slučaju ns-CrAlN/TiSiN prevlaka, pa su stoga u ovim prevlakama TiSiN slojevi tanji i do stabilizacije kristalnog SiN_x dolazi već za prevlake pripremane sa dva stepena obrtanja. Pošto XPS analiza nije vršena za ns-CrAlN/TiSiN-1 prevlaku, za istu nije moguće tvrditi na koji način se Si vezuje sa ostalim elementima. Međutim, na osnovu zapažanja za TiSiN-1 i ns-TiAlN/TiSiN-1 prevlake moguće je pretpostaviti da Si formira čvrsti rastvor tipa $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$.

6.1.2 Slojevitost

Osobine nanoslojnih prevlaka zavise u velikoj meri od debljine individualnih slojeva i debljine dvosloja [232], pa je analiza slojevitosti od velikog značaja.

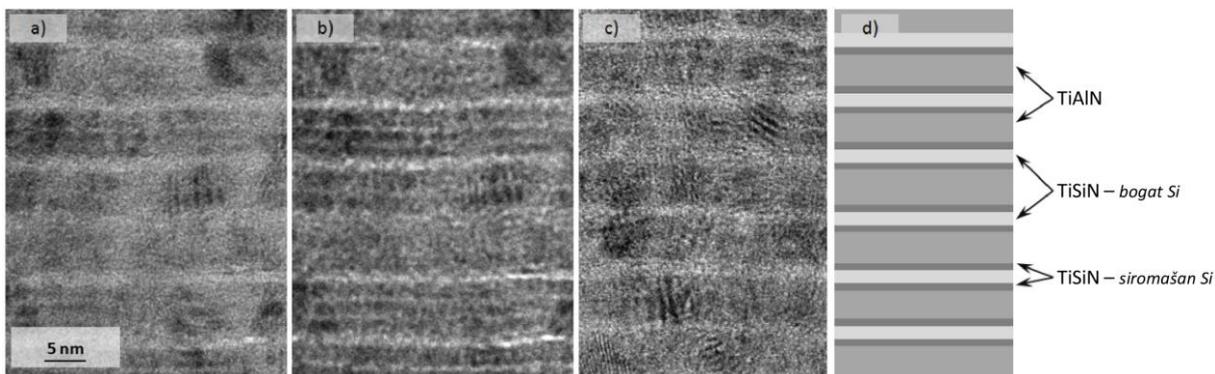
TiAlN-2 i TiSiN-2 prevlaka - TEM analiza (poglavlje 5.2.3) pokazala je da izvesna slojevitost postoji čak i kod TiAlN i TiSiN prevlaka. Iako slabijeg kontrasta slojevitost TiAlN-2 prevlake lako je uočljiva na TEM snimcima (slika 49). Ova slojevitost posledica je rotacije uzoraka tokom nanošenja. Naime, pri dvostepenom i trostepenom obrtanju uzorci se kreću po složenoj putanji pri čemu se ugao u odnosu na mete i rastojanje od meta stalno menjaju. Promena ugla i rastojanja dovode do promene u brzini nanošenja što za posledicu ima stvaranje slojevite strukture čak i kada su mete identične [319,320].

Slojevitost koja je posledica rotacije uzoraka javlja se i kod TiSiN-2 prevlake (slika 50). Međutim, kod ove prevlake javljaju se i svetli slojevi debljine oko 2 nm čije se prisustvo ne može pojasniti uticajem obrtanja tokom nanošenja, tj. promenom brzine nanošenja koje je posledica tog obrtanja. TEM snimci visoke rezolucije (slika 51) pokazuju da su ovi slojevi amorfni. Prisustvo ovih slojeva posledica je konfiguracije Ti-Si meta i načina njihovog postavljanja u komori. Naime, pločice silicijuma u Ti-Si metama nalaze se samo sa jedne strane mete. Mete su postavljene tako da su strane na kojima se nalaze pločice silicijuma okrenute jedna prema drugoj (slika 30). Sa dela mete gde nisu postavljene pločice silicijuma raspršuje se samo titanijum, dok se sa dela mete gde se nalaze pločice, raspršuju i silicijum i titanijum. Stoga se u toku nanošenja formiraju slojevi TiSiN koji su siromašniji i slojevi TiSiN koji su bogatiji silicijumom. Kako je silicijum lakši od titanijuma, slojevi bogatiji silicijumom su svetliji. Amorfno stanje svetlijih slojeva takođe ukazuje da se u njima nalazi više silicijuma.

ns-TiAlN/TiSiN prevlaka - TEM analiza nanoslojnih ns-TiAlN/TiSiN prevlaka otkriva njihovu složenu slojevitost (slike 53 do 58). Ako se uzme u obzir da su elementi slojevitosti vidljivi čak i kod TiAlN i TiSiN prevlaka, složena slojevita struktura nanoslojnih prevlaka nije iznenađujuća. Nadalje, debljina individualnih slojeva i periodičnost slojevitih prevlaka zavise od broja stepeni rotacije. Pri jednostrukoj rotaciji slojevita struktura koja se formira pri jednom obrtaju obrtnog stola ponavlja pri svakom sledećem punom obrtaju. Periodičnost strukture prevlaka pripremanih sa dva stepena rotacije zavisi od prenosnog odnosa između obrtnog stola i obrtnog tornja. Kako taj odnos u korišćenom uređaju nije ceo broj ($100:37 \approx 2.7$), ista slojevita struktura (niz slojeva) dobija se nakon većeg broja obrtaja obrtnog stola, konkretno 37. Međutim, M. Panjan i dr. [319,320] pokazali su putem simulacija i eksperimentalno da za prevlake pripremane sa dva stepena rotacije debljina individualnih slojeva ne varira mnogo u okviru jednog niza. Isto ne važi za prevlake pripremane sa tri stepena rotacije kod kojih se isti niz slojeva ponavlja tek nakon višestruko većeg broja obrtaja obrtnog stola. Takođe, debljine individualnih slojeva u okviru jednog niza se znatno razlikuju. Na primer, u slučaju višeslojnih TiAlN/CrN prevlaka M. Panjan i dr. [319] izmerili su debljine individualnih slojeva oko 100 nm, od 40 do 50 nm i od 10 do 30 nm, za prevlake pripremane sa jednim, dva i tri stepena rotacije, respektivno.

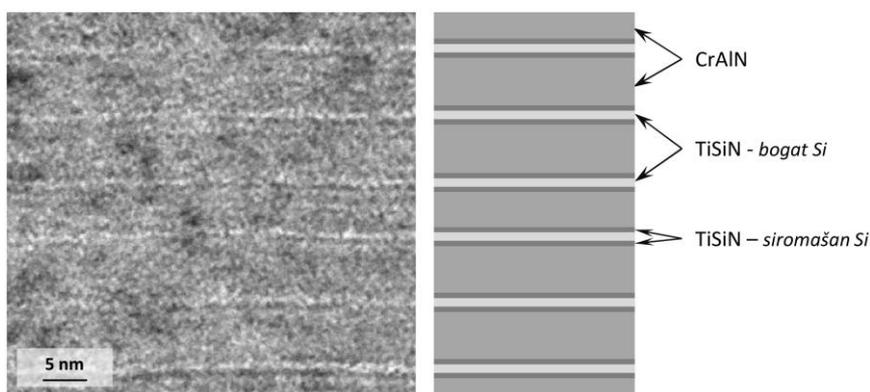
Ako se uzme u obzir da se složenom slojevitošću odlikuje ns-TiAlN/TiSiN prevlaka pripremana sa jednostrukom rotacijom, čiji su debljine slojeva najuniformnije i čija je periodičnost najjednostavnija, složena slojevita struktura ns-TiAlN/TiSiN prevlaka pripremanih sa dva i tri stepena rotacije nije iznenađujuća.

Za mehaničko ponašanje od velikog je značaja kristalno stanje ovih slojeva. U prethodnom podpoglavlju pokazano je da ns-TiAlN/TiSiN prevlake pripremane sa jednim i sa tri stepena rotacije ne sadrže amorfne faze. Sa druge strane, prevlaku pripremanu sa dva stepena rotacije karakterišu svetli slojevi debljine oko 2 nm koji su delimično amorfni (slike 56 i 99). Kao i u slučaju TiSiN-2 prevlake, ovi svetli slojevi predstavljaju TiSiN bogat silicijumom. Naime, za nanošenje TiSiN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka korišćene su iste mete sa istim parametrima nanošenja. Uprošćena šema slojevite strukture ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake, zajedno sa TEM snimcima, prikazana je na slici 99.



Slika 99. TEM snimci ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake i uprošćena šema slojevite strukture: a), b) slike svetlog polja sa različitim fokusom, c) HRTEM snimak, d) šema slojevite strukture.

ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaka - Slična slojevita struktura odlikuje nanoslojnu ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaku (slike 61 i 100). U slučaju ove prevlake tanki svetli slojevi debljine oko 1 nm periodično se ponavljaju svakih oko 7.3 nm. Na osnovu udela hemijskih elemenata (tabela 6) može se reći da su TiSiN slojevi manje debljine u poređenju sa CrAlN slojevima. Ukoliko se pretpostavi da CrAlN i TiSiN slojeve odlikuje kristalna struktura sa istim parametrom rešetke i usvoji perioda od 7.3 nm dolazi se do debljine CrAlN slojeva od oko 5.3 nm i TiSiN slojeva od oko 2 nm. Na osnovu diskusije slojevitosti TiSiN-2 prevlake može se konstatovati da od proračunatih 2 nm, polovinu čine svetli slojevi debljine 1 nm koji su bogatiji silicijumom. Uprošćena šema slojevite strukture nanoslojne ns-CrAlN/TiSiN prevlake, zajedno sa TEM snimkom, prikazana je na slici 100.



Slika 100. HRTEM snimak ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake sa uprošćenom šemom slojevite strukture.

6.1.3 Mikrostruktura

Strukturna analiza pokazala je da se mikrostruktura prevlaka različite arhitekture razlikuje u velikoj meri. Broj stepeni rotacije takođe značajno utiče na mikrostrukturu prevlaka. Diskusija koja sledi usmerena je na uticaj arhitekture prevlaka na njihovu mikrostrukturu i obuhvata samo prevlake pripremane sa dva stepena rotacije. Uticaj broja stepeni rotacije na mikrostrukturu izložiće se u posebnom podpoglavlju.

TiAlN-2 prevlaka - SEM i TEM analiza (slike 47 i 49) pokazuju da TiAlN-2 prevlaka raste stubasto, što je tipično za jednoslojne PVD prevlake pripremane pri uobičajenim uslovima nanošenja [321,322].

TiSiN-2 prevlaka - Na osnovu rezultata SEM analize, (slika 47), TEM analize (slike 50 i 51), kao i analize i diskusije faznog sastava i kristalne strukture može se konstatovati da je TiSiN-2 prevlaka nanokompozit koji se sastoji iz nanokristalnog TiN i amornog Si_3N_4 . Stvaranje nanokompozitne strukture u kojoj su nanokristali TiN okruženi amornim Si_3N_4 tipično je za Ti-Si-N sistem [44,64]. Međutim, TiSiN-2 prevlaku ne odlikuje uobičajena nanokompozitna struktura. U slučaju ove prevlake, amorfni Si_3N_4 ne nalazi se samo na granici TiN nanokristala, već se u najvećoj meri nalazi u okviru svetlijih slojeva koji su bogati silicijumom (slika 51). Stoga se može reći da je prekidan rast TiN kristala posledica, ne samo nanokompozitne, već i nanoslojne arhitekture. Prekidan rast kristala tipičan je za nanoslojne prevlake u kojima se naizmenično nanose slojevi amornog Si_3N_4 i nekog drugog nitrída [50,170,177,195].

ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka - Nanoslojnu ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku odlikuje mikrostruktura koja se sastoji iz nanokristala veličine oko 5 nm i amornih TiSiN slojeva debljine oko 2 nm (slika 56). Pojedini nanokristali prostiru se samo između dva amorfna sloja, a pojedini epitaksijalno rastu preko većeg broja slojeva. Stvaranje nanokristalne strukture može se pripisati blokiranju rasta kristala prisustvom amornih slojeva. Ovakav način prekidnog rasta često se beleži kada se naizmenično nanose amorfni i kristalni slojevi. Na primer, Y. C. Chan i dr. [177] ispitivali su TiAlN/ SiN_x prevlake i ustanovili da amorfni SiN_x blokira rast kristalnih zrna kada je debljina SiN_x slojeva 1 nm. Za manje debljine kristali rastu preko više TiAlN/ SiN_x slojeva. Slično je zabeležena blokada rasta TiN kristala u TiN/ SiN_x sistemu [17,170,172], CrN kristala u CrN/ Si_3N_4 sistemu, kao i kristala u TiAlSiN/ Si_3N_4 prevlakama [195].

Iako nanokompozitnu TiSiN-2 i nanoslojnu ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku odlikuju amorfni slojevi debljine oko 2 nm, njihova mikrostruktura se razlikuje. Razlike u mikrostrukтури mogu se objasniti na sledeći način. U slučaju TiSiN-2 prevlaka rast kristala blokira amorfni Si_3N_4 koji se nalazi oko kristala, kao i u posebnim amornim slojevima. Sa druge strane, u slučaju nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake stvaranje amornog Si_3N_4 unutar TiAlN slojeva nije moguće, već se isti nalazi samo unutar TiSiN slojeva. Usled dvojakog blokiranja rasta kristala, u slučaju TiSiN-2 prevlake epitaksijalni rast manje je izražen. Iako su obe prevlake nanokristalne, sa izraženom 200 orijentacijom, XRD difrakcioni pik mnogo je većeg intenziteta u slučaju nanoslojne prevlake (slika 43). Ovo se može objasniti upravo izraženijim epitaksijalnim rastom, tj. prisustvom manjeg broja amornih područja u nanoslojnoj, u poređenju sa nanokompozitnom prevlakom.

ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaka - Nanoslojnu ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaku odlikuje kompaktna stubasta struktura, sa većim brojem kristala u okviru svakog stuba. Međutim, takva struktura razlikuje se značajno od mikrostrukture nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake. Ove razlike su se javile kao posledica različite debljine TiSiN slojeva. U slučaju ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake TiSiN slojevi su manje debljine jer je korišćena manja snaga na metama. Ovako tanki slojevi nisu u mogućnosti da efektivno blokiraju rast kristala koji epitaksijalno rastu preko više graničnih površina [167,169,170,175–177].

vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka - Rezultati SEM analize (slika 47) ne ukazuju na veću razliku u mikrostrukturi TiSiN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka sa jedne strane i TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN-2 slojeva višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake sa druge strane. Međutim, TEM analiza (slike 50, 56, 59 i 60) otkriva da razlike zaista postoje. U poređenju sa TiSiN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlakama, TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN slojeve odlikuju blago izražen stubasti rast i kristali većih dimenzija. Kada je reč o TiSiN sloju, nanokristali rastu razgranato u okviru pojedinih stubova, dok je u slučaju ns-TiAlN/TiSiN sloja primetan usmeren rast kristala u pravcu rasta prevlake. Za oba sloja je primetan pad veličine kristala sa porastom debljine sloja. Ove razlike u rastu se mogu pripisati težnji ka ukupnom smanjenju energije sistema. U ukupnoj energiji, značajnu ulogu igra energija granične površine, pogotovo za manje debljine slojeva. Energija granične površine je najmanja kada pojedini slojevi rastu jedan u skladu sa drugim. Na ovaj način se može objasniti početni rast kristala unutar TiSiN sloja u pravcu kristala iz donjeg TiAlN sloja (slika 60a), kao i rast kristala unutar ns-TiAlN/TiSiN sloja u pravcu rasta kristala iz prethodnog TiSiN sloja (slika 60b). Povećanjem debljine TiSiN, tj. ns-TiAlN/TiSiN sloja smanjuje se uticaj granične površine, a do izražaja dolaze efekti blokade rasta usled prisustva amornog Si_3N_4 , što za posledicu ima smanjenje kristala od granične površine ka vrhu sloja. Slično su I. Engler i dr. [92] ustanovili da kristali nanokompozitne nc-TiCN/a-SiCN prevlake rastu u skladu sa prethodno nanešenim TiN slojem.

6.1.4 Tekstura - dominantna orijentacija

Mehaničke osobine prevlaka između ostalog određene su njihovom teksturom. Naime, veličina razloženog smicajnog napona na kristalnim ravnima koje čine sisteme klizanja zavisi od orijentacije kristala. Sistemi klizanja materijala koji se odlikuju NaCl kristalnom strukturom razlikuju se za materijale sa izraženim jonskim i izraženim kovalentnim vezama. Primarni sistem klizanja u materijalima sa izraženim jonskim vezama, poput TiN i CrN, čine ravni iz familije $\{110\}$ i pravci iz familije $\langle 110 \rangle$. Materijale u kojima je kovalentni način vezivanja izraženiji, poput TiC, odlikuje $\{111\}\langle 110 \rangle$ sistem klizanja [251].

Ukoliko se materijal poput TiN optereti tako da je sila upravna na $\{111\}$ ravan, razloženi smicajni napon na primarnim ravnima klizanja jednak je nuli, pa ovakvi materijali imaju najveću tvrdoću kada su kristalna zrna usmerena u $\langle 111 \rangle$ pravcu [304,323].

Orijentacija kristalne rešetke takođe je značajna u nanoslojnim prevlakama u kojima do ojačavanja dolazi usled razlike u modulu elastičnosti individualnih slojeva (Koehler-ov mehanizam). Naime, vrednost odbojne sile koja se javlja u sloju većeg modula elastičnosti pri kretanju dislokacije iz sloja manjeg modula elastičnosti zavisi od ugla koji zaklapaju ravni klizanja i granične površine. Sa ovog stanovišta, veća odbojna sila, a time veća tvrdoća, karakteristični su za slojeve sa 200 orijentacijom [145].

Formiranje teksture tokom rasta prevlaka je veoma složeno i uslovljeno je većim brojem faktora koji se mogu grupisati u termodinamičke i kinetičke faktore. Sa termodinamičkog stanovišta kristalna zrna orijentišu se tako da se smanji ukupna energija sistema prevlaka/podloga. Ukupnu energiju sistemu čine energija granične površine, površinska energija i deformaciona energija (*eng. strain energy*) [304]. Kada je reč o kinetici, razvoj teksture u najvećoj meri određen je pokretljivošću atoma. Pokretljivost atoma različita je za različite familije ravni [324], a kada je reč o parametrima nanošenja u najvećoj meri zavisi od temperature, energije i fluksa jona [325–327].

U početnoj fazi rasta minimizacija energije na graničnoj površini prevlaka/podloga je od značaja [304]. Međutim, ovaj efekat u najvećoj meri je izražen u slučaju monokristalnih podloga. Ukoliko je energija adatomska dovoljno velika (visoka temperatura i/ili visoka energija i fluks jona) tako da rast nije kinetički ograničen, rast kristala odvijaće se tako da se minimizira površinska energija. Kada je reč o TiN, TiAlN i CrN najmanjom površinskom energijom odlikuju se {200} ravni [324,328]. Konkretno za TiN proračuni pokazuju da je površinska energija za {200} ravni $81 \text{ meV}/\text{Å}^2$, nešto veća za {111}:N ravni $92 \text{ meV}/\text{Å}^2$, dok je za {220} ravni površinska energija znatno veća i iznosi $167 \text{ meV}/\text{Å}^2$ [324].

Usled prisustva unutrašnjih napona, u prevlakama se pored površinske energije javlja i deformaciona energija. Pelleg i dr. [329] prvi su predložili model prema kom se tekstura u TiN prevlakama razvija sa ciljem smanjenja deformacione energije. Sa ovog stanovišta, ukoliko preovladava deformaciona energija, kristali će rasti sa 111 orijentacijom, jer {111} ravni mogu da prihvate najveće deformacije [329,330]. Kako se unutrašnji naponi povećavaju sa povećanjem debljine prevlake, često se stvaranje preferirane 111 orijentacije pripisuje upravo smanjenju deformacione energije [331].

Istraživanje koje su sprovedeli Q.N. Meng i dr. [330] ide u prilog ovom modelu. Oni su pripremali ZrN prevlake magnetronskim raspršivanjem pri čemu su menjali vrednosti prednapona. Napravili su proračun deformacione energije za kristale sa različitim orijentacijama i odredili da kristale sa 111 orijentacijom odlikuje manja deformaciona energija, nego kristale sa 200 orijentacijom. Pokazali su da su pri malim vrednostima prednapona razlike u deformacionoj energiji male, pa se 200 orijentacija javlja kao dominantna jer se ista odlikuje najmanjom površinskom energijom. Porastom prednapona rasla je deformaciona energija što je rezultovalo razvojem 111 teksture.

Međutim, pojedina istraživanja dovode validnost ovog modela pod znak pitanja [327]. Na primer, G. Abadias i Y. Y. Tse [332] proučavali su naponsko stanje TiN prevlaka i pokazali da naponi u 111 kristalima prelaze vrednosti napona u 200 kristalima. Ovakav rezultat pokazuje da prelazak iz 200 orijentacije u 111 orijentaciju može samo dovesti do povećanja deformacione energije, što je u suprotnosti sa razmatranim modelom. Takođe, P. Patsalas i dr. [333] proučavali su teksturu TiN prevlaka i nisu pronašli univerzalnu vezu između unutrašnjih napona i orijentacije zrna.

Pokretljivost adatomska na pojedinim ravnima u najvećoj meri zavisi od barijere za aktivaciju difuzije (*eng. diffusion activation barrier*). Kada je reč o pov-c-k TiN adatomima najlakše se kreću po {200} ravnima koje odlikuje najmanja aktivaciona barijera. Znatno veća barijera odlikuje {111} ravni, a najveća je za {220} ravni [324]. Shodno rečenom, kristali sa 200 orijentacijom pokazuju tendenciju rasta u širinu, dok kristali sa 111 orijentacijom više rastu u visinu.

Pored pokretljivosti čestica na površini rastućeg filma, u kinetičke faktore spada i propustljivost jona (*eng. ion channeling*). Sa ovog stanovišta kristali se orijentišu u onom pravcu u kom se dolazeći joni najlakše prostiru kroz rešetku, tj. onom pravcu u kom je efekat re-raspršivanja (*eng. re-sputtering*) najmanje izražen. U površinski centriranim kubnim nitridima najotvoreniji su <200> pravci, joni se teže prostiru u <220> pravcima, a najteže u <111> pravcima [326,334].

W. Ensinger i dr. [326] ispitivali su uticaj intenziteta jonskog bombardovanja na orijentaciju TiN prevlake. Rastuća prevlaka bombardovana je jonima argona iz posebnog izvora. Menjali su odnos jona i atoma i pokazali da se pri malim vrednostima ovog odnosa, tj. pri malom intenzitetu bombardovanja, kao najizraženija javlja 111 orijentacija. Pri najintenzivnijem bombardovanju dominirala je 200 orijentacija. Međutim, pri nekom srednjem, užem intervalu odnosa jon/atom kao najizraženija javila se 220 orijentacija. Promenu strukture sa intenzitetom bombardovanja autori su

pripisali promeni pokretljivosti čestica na površini prevlake i uticaju propustljivosti jona. Naime, pri intenzivnijem bombardovanju čestice imaju dovoljnu energiju da savladaju barijeru za aktivaciju difuzije na svim ravnima, pa se kao najizraženija javlja 200 orijentacija koja se odlikuje najmanjom površinskom energijom. Takođe, ova orijentacija je otvorenija u poređenju sa 111 i 220 orijentacijama, pa je sa stanovišta propustljivosti jona najpogodnija pri najintenzivnijem bombardovanju.

Rezultati XRD i SAED analize (slika 45 i poglavlje 5.2.3) pokazuju da arhitektura prevlaka i broj stepeni rotacije značajno utiču na teksturu prevlaka. U nastavku će se akcenat staviti na uticaj arhitekture, pri čemu će diskusija biti ograničena samo na prevlake pripremane sa dva stepena rotacije.

TiAlN-2 prevlaka - Ova prevlaka odlikuje se izraženom 111 orijentacijom (slika 45). U tipičnim uslovima nanošenja magnetronskim raspršivanjem, gde se koriste relativno niske temperature, jednoslojne nitridne prevlake najčešće rastu upravo u $\langle 111 \rangle$ pravcu [304,335,336]. Na samom početku kristali rastu u različitim pravcima. Međutim, kako je pokretljivost čestica najveća na $\{200\}$ ravnima velika je verovatnoća da će se adatomi pomeriti sa 200 zrna na zrna koja rastu u $\langle 111 \rangle$ pravcu. Shodno tome, kada kinetika preovladava u odnosu na termodinamiku, nitridne prevlake karakteriše 111 orijentacija [304,325,336,337]. TEM snimak TiAlN-2 prevlake (slika 49) pokazuje razgranati rast kristala, a SAED analiza da su $\{200\}$ ravni većeg broja kristala nagnute u odnosu na površinu prevlake. A.R. Shetty i A. Karimi [304] sproveli su detaljno istraživanje teksture TiAlN prevlaka i pokazali da 200 zrna ne moraju potpuno da nestanu pri povećanju debljine prevlake, već da se ista naginju u odnosu na pravac rasta kako bi se omogućio rast zrna u $\langle 111 \rangle$ pravcu.

TiSiN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka - Nasuprot jednoslojnoj TiAlN-2 prevlaci, nanokompozitna TiSiN-2 i nanoslojna ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka odlikuju se vrlo izraženom 200 orijentacijom (slike 45, 50 i 55). Kako u početnim fazama rasta sistem teži ka smanjenju površinske energije, za tanke prevlake debljine nekoliko desetina nanometara preovladava 200 orijentacija [276,304,338]. Mikrostrukturna analiza otkriva da je rast kristala ove dve prevlake ograničen prisustvom amornog Si_3N_4 . Može se reći da je izražena 200 orijentacija ovih prevlaka posledica prekida rasta i renukleacije. Formiranje 200 teksture često se viđa kod nanokompozitnih prevlaka gde amorfni Si_3N_4 ili BN blokiraju rast kristalnih zrna [13,73,74,87,303]. Dominantna 200 orijentacija takođe je tipična za nanoslojne prevlake u kojima dolazi do prekida rasta kristala [50,167,177,195].

ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaka - Dok je za nanoslojnu ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku 200 orijentacija izražena u toj meri da se može reći da ova prevlaka ima 200 teksturu, kod nanoslojne ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake nijedna orijentacija nije toliko dominantna da bi se moglo reći da ova prevlaka ima određenu teksturu (slike 45 i 61). Nanoslojnu ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaku odlikuje kompaktna mikrostruktura sa kristalima koji rastu isprekidano po debljini prevlake. Za razliku od ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake prekid rasta se ne dešava u prvih nekoliko nanometara gde preovladava 200 orijentacija, već kristali rastu u visinu od par stotina nanometara. Usled kinetičkih ograničenja paralelno rastu 111 i 200 zrna, ali 111 orijentacija ne preovladava jer se rast i 111 i 200 zrna kontinualno prekida (slika 61).

vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka - Mikrostrukturna analiza pokazala je da TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN slojevi višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake ne rastu na potpuno isti način kao posebno pripremljene TiSiN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake. Međutim, na osnovu rezultata XRD analize (slika 45), kao i SAED analize (slika 59) može se reći da nema većih razlika u teksturi između slojeva višeslojne prevlake i posebno pripremljenih prevlaka.

6.1.5 Uticaj rotacije na mikrostrukturu i teksturu

Mikrostruktura i tekstura prevlaka pripremanih sa različitim brojem stepeni rotacije značajno se razlikuje (poglavlja 5.2.1, 5.2.2, 5.2.3 i 5.4). Sve prevlake pripremane sa jednim stepenom rotacije odlikuju se izraženom stubastom strukturom (slika 46). Prelaskom na veći broj stepeni rotacije dolazi do značajne rafinacije strukture (slike 47 i 48). Za većinu prevlaka broj kristala sa 111 orijentacijom se smanjuje, dok se broj kristala sa 200 orijentacijom povećava sa povećanjem broja stepeni rotacije (slika 45).

Razvoj mikrostrukture zavisi od parametara nanošenja poput temperature nanošenja, radnog pritiska, brzine nanošenja, energije i fluksa jona [322]. Kako su prevlake sa različitim brojem stepeni rotacije pripremane u istoj šarži, može se smatrati da su temperatura nanošenja, radni pritisak i prednapon bili otprilike isti za sve prevlake. Međutim, razlikuju se brzina nanošenja, ugao i položaj uzoraka u odnosu na mete [319,320]. Pri jednostrukoj rotaciji rastojanje i ugao između uzorka i mete gotovo se i ne menjaju. Sa druge strane, dvostruko i trostruko rotirani uzorci kreću se po složenoj putanji, pa se njihov položaj i ugao tokom nanošenja stalno menjaju. Jednostruko rotirani uzorci više vremena su izloženi fluksu raspršenih čestica u poređenju sa dvostruko i trostruko rotiranim, pa je stoga brzina nanošenja najveća upravo za njih (tabela 7).

Bombardovanje rastuće prevlake jonima iz plazme značajno utiče na razvoj mikrostrukture i teksture prevlaka. Intenzivnim bombardovanjem povećava se pokretljivost atoma što za posledicu ima rafinaciju mikrostrukture. Iako su uslovi u plazmi isti za uzorke sa različitim rotacijama, energija koja se unosi u prevlaku zavisi od broja stepeni rotacije. Naime, uzorci su izloženi bombardovanju i kada nisu direktno izloženi metama. Ako se uzme u obzir da se period tokom koga nisu izloženi metama povećava sa brojem stepeni rotacije, može se reći da se količina energije koja se unosi u prevlaku jonskim bombardovanjem povećava sa brojem stepeni rotacije.

Velika brzina nanošenja i nedovoljna pokretljivost čestica glavni su faktori koji su doveli do formiranja stubaste, porozne strukture prevlaka pripremanih sa jednim stepenom rotacije. U slučaju dvostruke i trostruke rotacije periodi bez nanošenja ostavljaju više vremena za preraspodelu atoma rastuće prevlake. Pored toga, u prevlake sa dve i tri rotacije unosi se više energije bombardovanjem jonima iz plazme, pa je pokretljivost čestica na površini prevlake veća. Kao rezultat dolazi do rafinacije strukture, smanjuju se veličina zrna i poroznost. Za rafinaciju je zaslužna i stalna promena ugla nanošenja kod dvostruke i trostruke rotacije, jer ne ide u prilog stvaranju usmerene stubaste strukture.

Efekat rafinacije nije isti za sve prevlake i uslovljen je njihovom arhitekturom. Na primer, jednoslojna TiAlN prevlaka ostaje stubasta sa povećanjem broja stepeni rotacije, dok kod TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN prevlaka stubasti rast potpuno iščezava. Takođe, iako se koefcijent teksture T_{111} smanjuje, a T_{200} povećava sa povećanjem broja stepeni rotacije, 111 tekstura dominantna je za sve tri TiAlN prevlake. Sa druge strane, kod TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN prevlaka već pri dvostrukoj rotaciji dominira 200 orijentacija kristala, a za prevlake sa tri stepena rotacije XRD refleksije sa {111} ravni uopšte nisu zabeležene (slika 45). Međutim, evidentno je da je za sve prevlake rafinacija strukture sa povećanjem broja stepeni rotacije posledica dužih perioda bez nanošenja i veće pokretljivosti atoma. U slučaju TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN prevlaka, pri većem broju stepeni rotacije dovoljno je vremena i energija je dovoljno visoka da se postigne izdvajanje posebnih TiN i Si₃N₄ faza, dok isto ne važi za prevlake sa jednom rotacijom. Na koji način prisustvo Si₃N₄ faze utiče na mikrostrukturu i teksturu ovih prevlaka bilo je više reći u prethodnim podpoglavljima.

Iako je primetna razlika u najizraženijoj orijentaciji prevlaka pripremanih sa različitim brojem stepeni rotacije, ta promena se ne može direktno pripisati uticaju rotacije, tj. faktora koji se menjaju rotacijom. Naime, kada je pokretljivost adatomska dovoljno velika tako da preovlađuju termodinamički, a ne kinetički faktori razvija se 200 tekstura, jer se {200} ravni odlikuju najmanjom površinskom energijom [324]. Sa druge strane, ukoliko preovlađuju kinetički faktori razvija se 111 tekstura [276,304,325]. Činjenica da se sve tri TiAlN prevlake odlikuju 111 teksturom ukazuje da dodatna energija koja se unosi pri većim stepenima rotacije nije dovoljna da preovladaju termodinamički faktori, već da kinetika diktira teksturu čak i pri tri stepena rotacije. Stoga se razlika u teksturi pripisuje uticaju arhitekture prevlaka. Na koji način se razvija 200 orijentacija kod nanokompozitnih i nanoslojnih prevlaka više reči bilo je u prethodnom podpoglavlju.

6.2 Topografija površine

Poznavanje topografije površine od velikog je značaja za tribološke prevlake. Stvarni kontakt između elemenata u tribološkom paru ostvaruje se preko vrhova njihovih neravnina. Ukoliko na površini dominiraju oštri vrhovi razvijaju se veliki pritisci koji mogu dovesti do oštećenja materijala, pa su sa tog stanovišta poželjne glađe prevlake. Takođe, pri relativnom kretanju elemenata dolazi do kolizije neravnina koja dovodi do njihovog loma i stvaranja čestica habanja. Povećanje broja čestica habanja u tribološkom kontaktu dovodi do povećanja trenja i pooštava uslove habanja.

Stoga je izvršena analiza topografije površine prevlaka. 3D profilometrija (slike 63 do 65) poslužila je u najvećoj meri za određivanje količine defekata u prevlakama. Novija istraživanja pokazuju da prve čestice habanja nastaju upravo lomljenjem defekata [339]. Kako količina defekata za isti tip prevlake i iste uslove nanošenja varira u većem opsegu [305], razlike u količini defekata proučavanih prevlaka neće se posebno diskutovati, a rezultati 3D profilometrije u najvećoj meri će poslužiti za bolje razumevanje tribološkog ponašanja prevlaka.

Više detalja o morfologiji površine dobijeno je AFM analizom (slika 66). Otkriveno je da dizajn i rotacija značajno utiču na morfologiju površine. Kada se radi o broju stepeni rotacije, trend hrapavosti je nedvosmislen. Za sve prevlake hrapavost je najveća za jednostruku, a najmanja za trostruku rotaciju (slika 67c). Razlike u hrapavosti mogu se pripisati razlikama u mikrostrukturi ovih prevlaka koja postaje finija sa povećanjem broja stepeni rotacije. Kod prevlaka sa jednom rotacijom hrapava površina nije posledica samo krupnozrne strukture, već i preferiranog rasta. Ove prevlake u najvećoj meri odlikuje 111 orijentacija (slika 45). Brzina rasta zrna zavisi od njihove orijentacije i za pov-c-k nitride najveća je u $\langle 111 \rangle$ pravcu [324]. Tokom rasta, u nekom trenutku 111 zrna prerastaju 200 zrna što rezultuje povećanjem hrapavosti. Usled efekta senke, u toku daljeg rasta hrapavost se sve više povećava [304,338].

Kada je reč o arhitekturi prevlaka, istraživanja topografije ukazuju da se nanokompozitne i nanoslojne prevlake odlikuju manjom hrapavošću u poređenju sa jednoslojnom TiAlN prevlakom (slike 66 i 67). Opet se profinjena morfologija može razumeti sa stanovišta mikrostrukture i teksture. Znato kompaktija i finija mikrostruktura odlikuje nanokompozitne i nanoslojne prevlake, pa je shodno tome i njihova hrapavost manja u poređenju sa jednoslojnom TiAlN prevlakom. Na primer, kod nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake glatka površina oslikava finu nanokristalnu strukturu koja je posledica isprekidanog rasta. Za ovu prevlaku određena je 200 preferirana orijentacija, a upravo 200 zrna imaju tendenciju rasta u širinu, pa se prevlake sa 200 teksturom odlikuju najmanjom hrapavošću. Slično su J. Xu i dr. [50] pokazali da se nanoslojna CrN/Si₃N₄ prevlaka odlikuje glađom površinom u poređenju sa jednoslojnim CrN i Si₃N₄ prevlakama. Oni su smanjenje hrapavosti takođe pripisali prekidu rasta CrN kristala.

Velika hrapavost višeslojnih vs-TiAlN/TiSiN prevlaka pomalo je iznenađujuća (slika 67). Ukoliko bi se velike vrednosti parametara hrapavosti zabeležili samo pri 3D profilometriji, a ne i pri AFM analizi, onda bi se veća hrapavost mogla pripisati samo većoj količini defekata. Međutim, AFM analiza takođe otkriva znatno veće hrapavosti vs-TiAlN/TiSiN prevlaka u poređenju sa svim ostalim prevlakama (slika 67c). Povećanje hrapavosti moglo bi se razumeti na sledeći način. SEM analiza (slika 46d) i TEM analiza (slika 60) pokazale su da je rast TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN slojeva višeslojne prevlake uslovljen prethodnim TiAlN slojem. Rastom TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN slojeva hrapavost prethodnog TiAlN sloja kumulativno se povećava. Ako se uzme u obzir da se višeslojne vs-TiAlN/TiSiN prevlake odlikuju najvećom debljinom, može se razumeti najveća hrapavost ovih prevlaka.

6.3 Mehaničke osobine

6.3.1 Tvrdća

Tvrdoća predstavlja meru otpornosti materijala na plastičnu deformaciju. Za tribološke prevlake od značaja je visoka tvrdoća, jer se povećanjem tvrdoće smanjuje efekat abrazivnog habanja. Plastična deformacija u kristalnim materijalima najčešće se odvija umnožavanjem i kretanjem dislokacija, kao i stvaranjem i širenjem mikro (nano) pukotina. Tvrdoća prevlaka zavisi od velikog broja faktora kao što su hemijske veze, mikrostruktura, kristalna struktura i arhitektura.

Tvrdoća jednoslojnih keramičkih prevlaka u velikoj meri određena je načinom na koji se hemijski elementi međusobno vezuju. Sa tog stanovišta, tvrdoća se povećava sa povećanjem broja kovalentnih veza u materijalu [340,341]. Na primer, veća tvrdoća TiAlN prevlaka u poređenju sa TiN prevlakama između ostalog pripisuje se povećanom broju kovalentnih veza i smanjenju međuatomskog rastojanja sa dodatkom Al [342]. Upravo snažne kovalentne C-C veze i visok koordinacion broj (4) čine dijamant najtvrdim prirodnim materijalom.

U kristalnim prevlakama tvrdoća zavisi od veličine kristalnih zrna, veze između pojedinih kristala i količine defekata (poroznosti) između zrna. Opšte je poznato da se tvrdoća povećava sa smanjenjem veličine kristalnog zrna (Hall-Petch-ov efekat) [47,257,343]. Postoji više modela koji opisuju ovaj efekat, a najčešće se ojačavanje objašnjava kroz činjenicu da se smanjenjem veličine zrna povećava granica zrna koja predstavlja barijeru za kretanje dislokacija [47,343]. Međutim, istraživanja pokazuju da postoji neka kritična veličina zrna ispod koje se tvrdoća ne menja ili opada sa smanjenjem veličine zrna (obrnuti Hall-Petch efekat) [47,255–259]. Do pada tvrdoće dolazi zbog promene dominantnog mehanizma deformacije koji se za zrna reda veličine veća od 100 nm zasniva na dislokacionoj aktivnosti, dok za manja zrna značajnu ulogu preuzimaju granice zrna i aktivni su mehanizmi poput klizanja i rotacije granice zrna koji dovode do pada tvrdoće [255–259]. Kritična veličina zrna ispod koje dolazi do pada kreće se u vrednostima od oko 10 do 20 nm [48,256,344].

Rezultati instrumentisanog utiskivanja (slika 70) pokazuju da arhitektura prevlaka i broj stepeni rotacije značajno utiču na mehaničko ponašanje prevlaka. Nanokompozitna TiSiN i nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN i ns-CrAlN/TiSiN prevlake odlikuju ne samo većom tvrdoćom, već i većom otpornošću na plastičnu deformaciju (H^3/E^{*2} odnos) i većim elastičnim vraćanjem u poređenju sa jednoslojnom TiAlN prevlakom. Trend promene nabrojanih osobina sa promenom broja stepeni rotacije je nedvosmislen, jer se za sve prevlake povećavaju sa prelaskom sa jednog, na dva, tj. tri stepena rotacije. U nastavku će se dati obrazloženje uticaja arhitekture prevlaka na tvrdoću, a uticaj rotacije će se obraditi u posebnom podpoglavlju.

Jednoslojna TiAlN-2 prevlaka - Tvrdoća TiAlN-2 prevlake od oko 25 GPa nešto je manja od vrednosti uobičajenih za TiAlN prevlake. Tvrdoća $Ti_{1-x}Al_xN$ prevlaka zavisi od udela aluminijuma (x) [342]. Dodatkom aluminijuma povećava se udeo kovalentnih veza što rezultuje povećanjem tvrdoće. Takođe, kako je atomski prečnik Al manji od Ti, dodatkom Al u TiN rešetku dolazi do deformacije rešetke, što za posledicu ima otežano kretanje dislokacija i povećanje tvrdoće. Pri vrednosti $x = 0.56$, koja karakteriše TiAlN-2 prevlaku, najčešće se beleže veće vrednosti tvrdoće od oko 31 GPa. Manja tvrdoća je najverovatnije posledica slabijeg intenziteta plazme jer su korišćene samo dve Ti-Al mete. Naime, iako u uređaju primenjenom za nanošenje prevlaka postoje četiri mesta za mete, TiAlN prevlake pripremane su korišćenjem dve mete, jer su ove prevlake pripremane pre svega za bolje razumevanje osobina nanoslojnih ns-TiAlN/TiSiN i višeslojnih vs-TiAlN/TiSiN prevlaka, gde se za

pripremu TiAlN slojeva mogu koristiti samo dve mete. Zaista, kada su TiAlN prevlake pripremljene korišćenjem sve četiri mete izmerene su tvrdoće od oko 31 GPa¹.

Nanokompozitna TiSiN-2 prevlaka - Najveće vrednosti tvrdoće od oko 46 GPa zabeležene su upravo za TiSiN-2 prevlaku. Ovakve vrednosti tvrdoće uobičajene su za nanokompozitne Ti-Si-N prevlake [109–112,118]. Mikrostruktorna analiza (poglavlje 5.2.3 i 6.1.3) pokazala je da se TiSiN-2 prevlaka sastoji od TiN nanokristala veličine oko 4 - 5 nm, koji su okruženi Si₃N₄ fazom. Visoka tvrdoća ove prevlake pripisuje se ograničenoj dislokacionoj aktivnosti u tako malim kristalima [48,256]. No, pri ovim veličinama kristala kao mogući mehanizmi deformacije nanokristalnih materijala mogu se javiti klizanje i rotacija granice zrna koji dovode do pada tvrdoće [48,256,344]. Međutim, dejstvo navedenih mehanizama u TiSiN-2 prevlaci je ograničeno zahvaljujući velikoj čvrstoći granice između TiN kristalnih zrna i Si₃N₄ faze. Veliki broj istraživanja pokazuje da mehaničke osobine TiSiN prevlaka zavise od udela Si₃N₄ faze [109–113], a već nekoliko godina nakon predstavljanja koncepta za izradu nanokompozitnih Ti-Si-N prevlaka S. Vepřek i dr. [112,118] pokazali su da se najveća tvrdoća Ti-Si-N prevlaka postiže kada su TiN kristali veličine od 3 - 4 nm prekriveni monoslojem Si₃N₄ faze. Ova eksperimentalna zapažanja nedavno su Hao i dr. [120], S. Vepřek i dr. [121] i R.F. Zhang i dr. [122] potvrdili teoretskim proračunima. Koristeći *ab initio* DFT studije pokazali su da je čvrstoća slojevite TiN/Si₃N₄/TiN strukture najveća za konfiguraciju koja sadrži monosloj Si₃N₄, pri čemu je čvrstoća TiN/SiN_x granične površine 4 do 10 puta veća od čvrstoće samog Si₃N₄ [121,122].

Nanoslojna ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka - Tvrdoća ove prevlake (oko 39 GPa) znatno je veća od tvrdoće jednoslojne TiAlN-2 prevlake. Visoke tvrdoće nanoslojnih prevlaka pripisuju se dejstvu većeg broja mehanizama ojačavanja. Ukoliko se prevlaka sastoji od slojeva različitog modula elastičnosti visoka tvrdoća se objašnjava dejstvom Koehler-ovog mehanizma [169,195,204,221]. Prema ovom mehanizmu [238] na dislokaciju koja se kreće ka graničnoj površini iz sloja manjeg modula deluje odbojna sila iz sloja većeg modula elastičnosti, što otežava kretanje dislokacija preko granične površine i rezultuje povećanjem tvrdoće. Kako nema većih razlika u vrednostima modula elastičnosti TiAlN i TiSiN (slika 70) koji sačinjavaju nanoslojnu prevlaku, može se smatrati da Koehler-ov mehanizam nije zaslužan za visoku tvrdoću ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake. J. Xu i dr. [50] ispitivali su nanoslojne CrN/Si₃N₄ prevlake i zabeležili niske tvrdoće, čije su vrednosti bile između tvrdoće sastavnih CrN i Si₃N₄. U njihovom slučaju Koehler-ov mehanizam takođe nije važeći jer su razlike u modulu elastičnosti CrN i Si₃N₄ slojeva zanemarljive.

Često se visoka tvrdoća objašnjava prisustvom periodičnih naponsko-deformacionih polja koja su posledica koherentnih deformacija na graničnim površinama i koja sprečavaju kretanje dislokacija preko graničnih površina [169,204,220,225]. Ovaj mehanizam zasnovan je na Cahn-ovim istraživanjima uticaja unutrašnjih napona između koherentnih faza na kretanje dislokacija [239]. Nanoslojnu ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku odlikuje složena slojevita struktura u kojoj se naizmenično javlja sledeći niz slojeva: TiAlN + TiSiN-siromašan sa Si + TiSiN-bogat sa Si + TiSiN-siromašan sa Si (slika 99). Kako su TiSiN slojevi bogatiji silicijumom amorfni i kako nema veće razlike u parametru rešetke između TiSiN slojeva siromašnijih silicijumom i TiAlN slojeva, može se reći da visoka tvrdoća ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake nije posledica koherentnih naprezanja na graničnim površinama.

¹ Ove prevlake nisu sastavni deo doktorata, pa vrednosti njihove tvrdoće nisu prikazane u rezultatima.

Ispostavlja se da tvrdoća nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake ne može da se pripíše mehanizmima tipičnim za nanoslojne prevlake, ali jeste posledica nanoslojnog dizajna. Nanoslojni dizajn ove prevlake u kome se smenjuju kristalni i amorfni slojevi rezultovao je nanokristalnom strukturom, sa zrnima veličine oko 5 nm (slike 56 i 99). Stoga, se visoka tvrdoća ove prevlake pripisuje ograničenoj dislokacionoj aktivnosti u tako malim zrnima [48,256]. U ovoj prevlaci mogući efekat omekšavanja putem klizanja granice zrna je ograničen usled prisustva delimično amornih TiSiN slojeva.

Nanoslojna ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaka - Ovu prevlaku odlikuje visoka tvrdoća od oko 34 GPa (slika 70), ali je ta vrednost znatno niža u poređenju sa nanoslojnom ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlakom. Strukturna analiza pokazala je da se ove dve prevlake odlikuju sličnom slojevitom strukturom (slike 99 i 100). Međutim, dok su TiSiN slojevi ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake amorfni, u slučaju ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake TiSiN slojevi se nalaze u kristalnom stanju. Pokazalo se da je stanje u kome se nalaze TiSiN slojevi od ključnog značaja za razvoj mikrostrukture ove dve prevlake. Iako ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaku odlikuje isprekidan rast i kompaktna mikrostruktura, kristalna zrna ove prevlake veća su od kristalnih zrna ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake gde je efekat prekidnog rasta mnogo više izražen (poglavlje 6.1.3). Finozrna, kompaktna mikrostruktura, bez vidljive poroznosti (slika 61) glavni je faktor kome se pripisuje visoka tvrdoća ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake. Međutim, u zrnima ove prevlake moguća je izraženija dislokaciona aktivnost u poređenju sa zrnima ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake, pa je shodno tome njena tvrdoća manja u poređenju sa ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlakom.

Višeslojna vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka - Tvrdoća ove prevlake od oko 33 GPa (slika 70) pomalo je iznenađujuća ako se uzme u obzir da se sastoji od nanokompozitnog TiSiN sloja i nanoslojnog ns-TiAlN/TiSiN sloja i da je za posebne TiSiN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake izmerena znatno viša tvrdoća. Drugačije vrednosti tvrdoće višeslojne prevlake mogu se pripisati razlikama u mikrostrukтури TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN slojeva sa jedne strane i TiSiN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka sa druge strane (poglavlje 6.1.3). Naime, dok se TiSiN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake odlikuju nanokristalnom strukturom, sa kristalnim zrnima uniformne veličine oko 5 nm, TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN slojevi višeslojne prevlake sastoje se iz kristalnih zrna čija je veličina veća i nije uniformna. Shodno rečenom, manja tvrdoća višeslojne prevlake u poređenju sa TiSiN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlakama posledica je veće krupnoće kristalnih zrna ove prevlake.

Sa stanovišta teksture, uopšteno najvećom tvrdoćom se odlikuju nitridne prevlake čiji su kristali orijentisani u $\langle 111 \rangle$ pravcu [304,323]. Nasuprot tome, najveća tvrdoća zabeležena je za TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN prevlake koje se odlikuju 200 orijentacijom. Takođe, za TiAlN prevlake zabeležen je pad intenziteta 111 orijentacije sa povećanjem broja stepeni rotacije, ali nije zabeležen pad, već porast tvrdoće. Može se konstatovati da tekstura nije presudna za tvrdoću proučavanih prevlaka, već mikrostruktura koja je posledica njihovog dizajna.

6.3.1.1 Uticaj rotacije na tvrdoću

Tvrdoća svih proučavanih prevlaka povećava se povećanjem broja stepeni rotacije (slika 70). Efekat povećanja mnogo je izraženiji pri prelazu sa jednog na tri stepena rotacije, a u manjoj meri pri prelasku sa dva na tri stepena rotacije. Ovakav trend promene tvrdoće u potpunosti se poklapa sa trendom rafinacije mikrostrukture. Naime, mikrostruktura svih prevlaka postaje značajno finija pri prelasku sa jednog na dva, a u manjoj meri sa dva na tri stepena rotacije (poglavlja 5.2 i 6.1.3). Međutim, efekat rafinacije strukture nije izražen jednako za sve prevlake, shodno tome i efekat povećanja tvrdoće nije isti za sve prevlake.

TiAlN prevlake - Povećanjem broja stepeni rotacije struktura TiAlN prevlaka postaje znatno finija, smanjuje se poroznost, ali struktura ostaje stubasta sve vreme. Stoga se tvrdoća ove prevlake povećava sa većim brojem stepeni rotacije ($H_{\text{TiAlN-1}} = 19.1 \text{ GPa} < H_{\text{TiAlN-2}} = 23.4 \text{ GPa} < H_{\text{TiAlN-3}} = 27.1 \text{ GPa}$), ali je to povećanje mnogo manje izraženo nego za ostale prevlake.

TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN prevlake - Prelaz sa jednog na dva stepena rotacije doveo je do velikih strukturnih promena TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN prevlaka, gde se struktura od izraženo stubaste promenila u kompaktnu nanokristalnu. U skladu sa tim, tvrdoća ovih prevlaka se veoma povećala pri prelasku sa jednog na dva stepena rotacije ($H_{\text{TiSiN-1}} = 26.3 \text{ GPa} \ll H_{\text{TiSiN-2}} = 45.8 \text{ GPa}$, $H_{\text{ns-TiAlN/TiSiN-1}} = 27.9 \text{ GPa} \ll H_{\text{ns-TiAlN/TiSiN-2}} = 38.9 \text{ GPa}$). Međutim, strukturne promene pri prelasku sa dva na tri stepena rotacije izražene su u manjoj meri, pa su i razlike u tvrdoći prevlaka sa dve i tri rotacije manje ($H_{\text{TiSiN-2}} = 45.8 \text{ GPa} < H_{\text{TiSiN-3}} = 48.4 \text{ GPa}$, $H_{\text{ns-TiAlN/TiSiN-2}} = 38.9 \text{ GPa} < H_{\text{ns-TiAlN/TiSiN-3}} = 44.4 \text{ GPa}$).

ns-CrAlN/TiSiN prevlake - Strukturne promene sa povećanjem broja stepeni rotacije kod ns-CrAlN/TiSiN prevlaka više su izražene u poređenju sa jednoslojnim TiAlN, ali manje u poređenju sa TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN prevlakama. Pri prelasku sa jednog na dva stepena rotacije struktura ns-CrAlN/TiSiN prevlake postaje znatno finija, ostaje stubasta, ali je stubasti rast manje izražen nego kod TiAlN prevlaka. Takođe, iako značajna, rafinacija je manje izražena u poređenju sa TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN prevlakama. Prelazak sa dva na tri stepena rotacije doveo je do dodatne rafinacije mikrostrukture ns-CrAlN/TiSiN prevlake. Shodno rečenom, povećanje tvrdoće ns-CrAlN/TiSiN prevlake pri prelasku sa jednog na dva stepena rotacije više je izraženo u poređenju sa TiAlN, ali manje u poređenju sa TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN prevlakama.

vs-TiAlN/TiSiN prevlake - Tvrdoća višeslojne vs-TiAlN/TiSiN prevlake sa povećanjem broja stepeni rotacije menja se na sličan način kao tvrdoća TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN prevlaka. Na primer, velike strukturne promene pri prelasku sa jedne na dve rotacije rezultovale su značajnim povećanjem tvrdoće, dok je manja promena mikrostrukture pri prelasku sa dva na tri stepena rotacije rezultovala samo manjim povećanjem tvrdoće ($H_{\text{vs-TiAlN/TiSiN-1}} = 21.7 \text{ GPa} \ll H_{\text{ns-TiAlN/TiSiN-2}} = 32.4 \text{ GPa} < H_{\text{ns-TiAlN/TiSiN-3}} = 32.9 \text{ GPa}$). Izraženiji elementi stubastog rasta i veća veličina kristalnih zrna glavni su razlozi zbog kojih se apsolutne vrednosti tvrdoće vs-TiAlN/TiSiN prevlaka razlikuju u odnosu na TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN prevlake.

6.3.2 Modul elastičnosti

Raspored napona u opterećenom elementu zavisi u velikoj meri od modula elastičnosti. Za istu vrednost spoljašnjeg opterećenja, veća koncentracija napona javiće se u materijalu sa većim modulom elastičnosti. U skladu sa rečenim, veličina spoljašnjeg opterećenja neophodnog za izazivanje plastične deformacije u materijalu i inicijaciju loma zavisi od modula elastičnosti. Shodno tome, dalja diskusija modula elastičnosti daje se u sledećem poglavlju o otpornosti na lom.

6.4 Otpornost na lom

Tvrde prevlake često se nanose na relativno meke podloge. Ukoliko se pod dejstvom spoljašnjeg opterećenja meka podloga deformiše, prevlaka bi trebalo da poseduje dovoljnu elastičnost i otpornost na lom kako bi se sačuvao integritet prevučenog alata/elementa. Pri obradi tvrdih materijala tvrde čestice habanja vrše veliki pritisak na površini alata, pa se od prevlaka na alatima za obradu takvih materijala zahteva visoka otpornost na lom. Visoka otpornost na lom takođe je od velikog značaja pri prekidnoj obradi, kao što je obrada glodanjem, kao i pri udarnim opterećenjima koja se javljaju na primer pri obradi plastičnim deformisanjem.

Rezultati ispitivanja otpornosti na lom izneti u poglavlju 5.6 pokazuju da dizajn prevlaka i broj stepeni rotacije značajno utiču na preovlađujuće mehanizme deformacije i loma, kao i na veličinu spoljašnjeg opterećenja koje dovodi do loma. Diskusija je u nastavku podeljena na celine u kojima se daje osvrt na značaj modula elastičnosti i čvrstoće (H^3/E^{*2} odnos), na vezu H^3/E^{*2} odnosa i sile loma i preovlađujuće mehanizme oštećenja prevlaka.

6.4.1 Modul elastičnosti i odnos H^3/E^{*2}

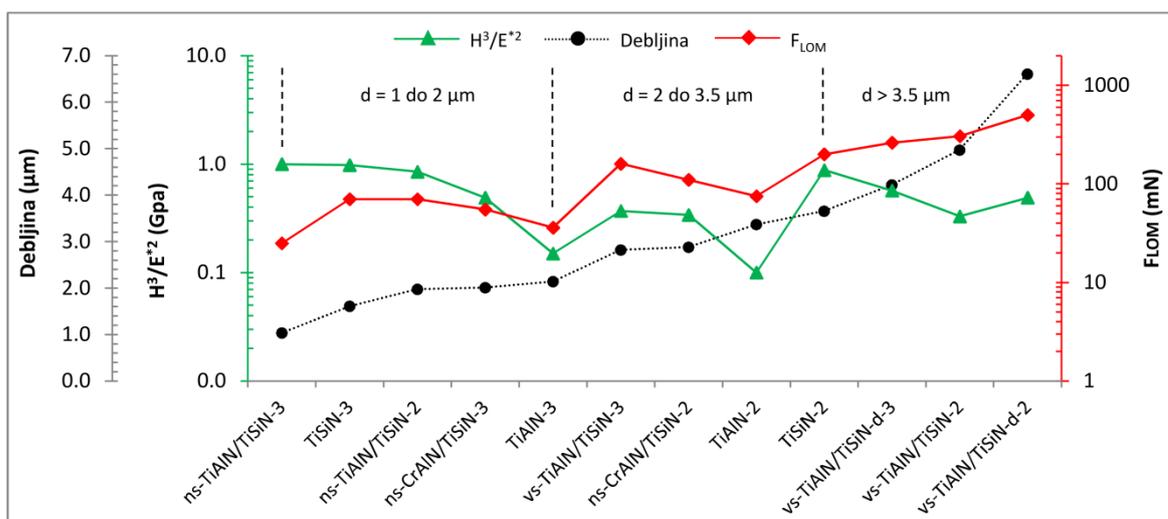
Kada se radi o tribološkim prevlakama, do pre desetak godina akcenat je bio na razvoju prevlaka sve veće tvrdoće, koju je pratila i velika krutost (modul elastičnosti). Takve su npr. dijamantske prevlake, kubni bor nitrid i druge. Ovakav trend je sasvim razumljiv ako se uzme u obzir da u slučaju neprevučenih materijala otpornost na habanje uglavnom raste sa povećanjem tvrdoće. Ova zavisnost opisana je Archard-ovim zakonom habanja prema kom je pohabana zapremina obrnuto proporcionalna tvrdoći [345]. Povećanjem tvrdoće se takođe smanjuje deformacija, a time i komponenta koeficijenta trenja koja se javlja usled brazdanja površine.

Međutim, novija saznanja pokazuju da velika tvrdoća ne mora biti odlučujuća za visoku otpornost na habanje [234]. U slučaju abrazivnog, udarnog (*eng. impact wear*) i erozivnog habanja žilavost i elastičnost su takođe od velikog značaja, ako ne i većeg od tvrdoće.

Promena modula elastičnosti prevlake ima dvojak uticaj na ponašanje sistema prevlaka-podloga. Sa jedne strane povećanjem modula elastičnosti povećava se nosivost sistema, tj. potrebna je veća sila za plastičnu deformaciju podloge, a sa druge strane potrebna su manja opterećenja za lom prevlake [311,346]. Međutim, značaj povećanja nosivosti sistema prevlaka-podloga mnogo je manji od značaja smanjenja sile koja dovodi do loma prevlake [311]. Za prevlake manjeg modula elastičnosti moguća je raspodela opterećenja po široj oblasti pa su za njih manje vrednosti napona kako na površini, tako i na graničnoj površini. Takođe, povećanjem modula elastičnosti raste nepodudarnost modula prevlake i podloge, što pri dejstvu spoljašnjeg opterećenja izaziva dodatne zatezne napone na graničnoj površini prevlake i podloge [245,312,347].

Danas je značaj modula elastičnosti prepoznat pa se tribološko ponašanje prevlaka procenjuje uzimanjem u obzir kako tvrdoće, tako i modula elastičnosti. Za opisivanje mehaničkog ponašanja koriste se odnosi tvrdoće i efektivnog modula elastičnosti ($E^* = E/(1 - \nu^2)$, gde su E - modul elastičnosti i ν - Poasonov broj). Sposobnost prevlake da se deformiše elastično bez trajnih oštećenja definiše se preko H/E^* odnosa. Ukoliko se pri dejstvu spoljašnjeg opterećenja podloga deformiše, poželjno je da prevlaka može da se prilagodi bez odvajanja od podloge i pucanja, za šta su neophodne visoke vrednosti H/E^* odnosa.

Odnos H^3/E^{*2} smatra se pokazateljem otpornosti na plastičnu deformaciju i lom [348,349]. Male vrednosti ovog parametra TiAlN-2 prevlake (slika 70 i 101) ukazuju na njenu malu otpornost na lom. Sa druge strane, izuzetno visoke vrednosti ovog odnosa nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-2 i nanokompozitne TiSiN-2 prevlake (oko 0.85) predviđaju da bi ove prevlake trebalo da da izdrže visoka opterećenja pre početka loma. Kako bi se utvrdilo kakva je veza između H^3/E^{*2} odnosa i sile koja dovodi do loma prevlake napravljeno je poređenje ove dve veličine (slika 101). Međutim, njihovo direktno poređenje je otežano zbog uticaja debljine na vrednosti sile loma. Stoga je na predstavljenom dijagramu, zajedno sa ove dve veličine, prikazana i debljina prevlaka. Vrednosti H^3/E^{*2} odnosa i sile loma za prevlake pripremane sa jednom rotacijom su znatno manje i iste su izostavljene na predstavljenom dijagramu. Dijagram služi isključivo za međusobno poređenje prevlaka različitog dizajna i sastava, a ne istih prevlaka pripremanih sa različitim rotacijama, jer je sila loma uvek veća za prevlake sa dvostrukom rotacijom koje su deblje.



Slika 101. Uporedni prikaz odnosa H^3/E^{*2} , sile loma F_{LOM} i debljine prevlaka sa dve i tri rotacije.

Dijagram pokazuje da postoji dobra korelacija trenda H^3/E^{*2} odnosa i sile loma. Odstupanje je primetno za nanoslojnu ns-TiAlN/TiSiN-3 prevlaku za koju H^3/E^{*2} odnos ukazuje na visoku otpornost na pojavu loma, dok je za istu određena najmanja sila loma. Takođe, na osnovu H^3/E^{*2} odnosa očekivana je veća vrednost sile loma nanokompozitne TiSiN-2 u odnosu na višeslojnu vs-TiAlN/TiSiN-d-3 prevlaku.

Preuranjeni lom nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-3 prevlake javlja se zbog rane plastične deformacije podloge. Deformacija podloge dovodi do savijanja prevlake što rezultuje visokim zateznim naponima u osi utiskivača na granici prevlake i podloge, kao i na površini prevlake na rubu kontakta prevlake i utiskivača [22,245,310–312]. Nanoslojna ns-TiAlN/TiSiN-3 prevlaka je najtanja sa debljinom od svega 1 μm i kao takva pruža najmanju nosivost, pa je manja vrednost sile loma logična.

Iako nanokompozitnu TiSiN-2 prevlaku odlikuje H^3/E^{*2} odnos veći za 0.3 Gpa u poređenju sa višeslojnom vs-TiAlN/TiSiN-d-3 prevlakom, za drugu prevlaku zabeležena je veća vrednost sile loma. Ovakvo odstupanje H^3/E^{*2} odnosa i sile loma može se pripisati uticaju debljine. Višeslojna prevlaka je deblja, pa su neophodne veće sile za izazivanje loma ove prevlake. Nadalje, mehaničko ponašanje višeslojne prevlake teško se može opisati jednom vrednošću H^3/E^{*2} odnosa. Vrednost ovog odnosa višeslojne prevlake varira od sloja do sloja i veća je za nanoslojni TiAlN/TiSiN i nanokompozitni TiSiN sloj, a manja za TiAlN sloj. Stoga razlika u vrednosti H^3/E^{*2} odnosa od 0.3 Gpa nije realna i verovatno je manja.

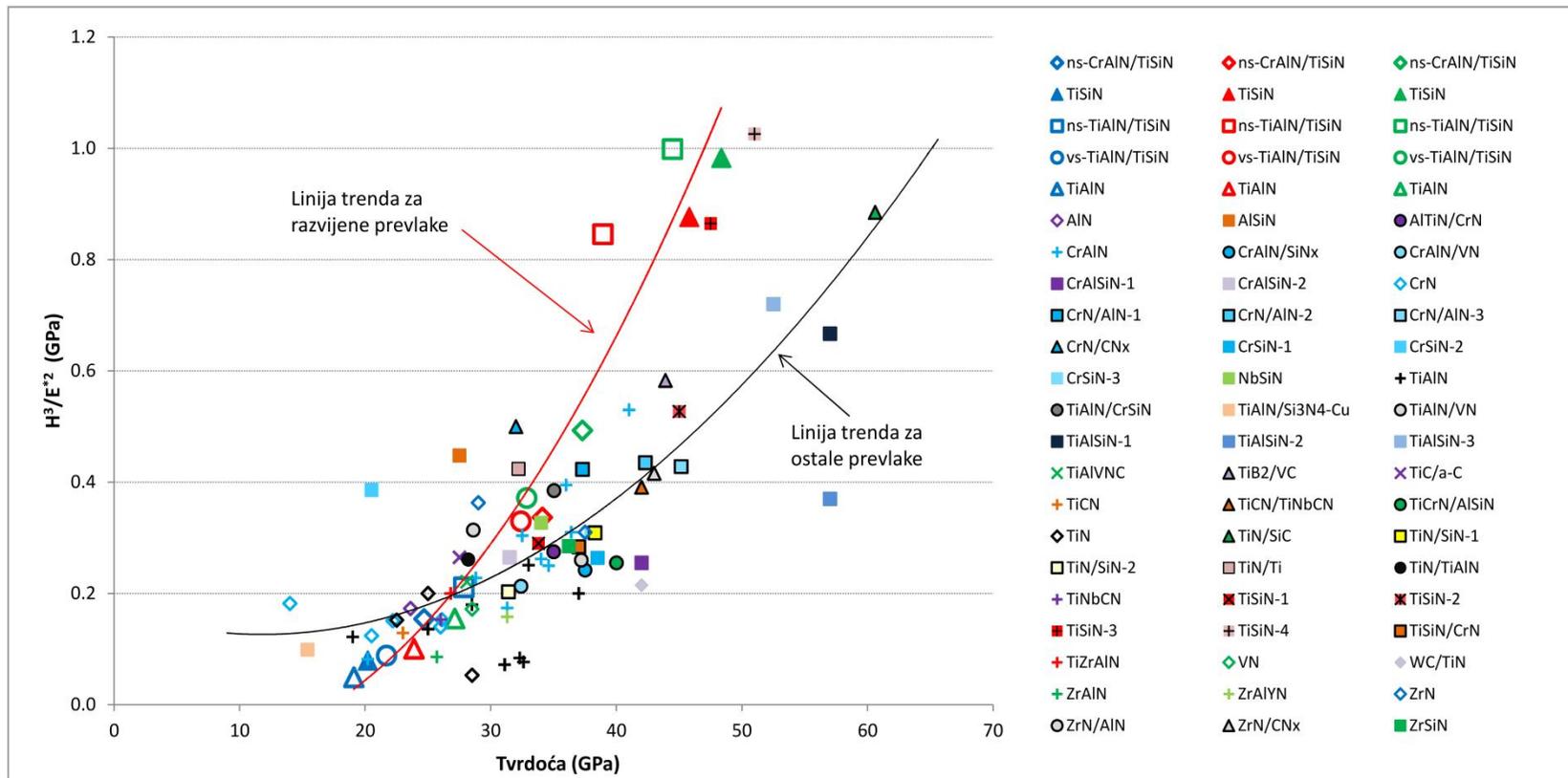
Pošto sila loma zavisi u velikoj meri od debljine i pošto postoji dobra korelacija između sile loma i H^3/E^{*2} odnosa, u nastavku će se ovaj odnos smatrati merodavnim pokazateljem otpornosti na lom. Pri tome će se imati na umu da je za višeslojne vs-TiAlN/TiSiN prevlake njegova vrednost delimično potcenjena.

Poređenje sa drugim istraživanjima

Nasuprot neprevučanim materijalima, za određivanje otpornosti na lom prevlaka ne postoje standardizovane metode, pa je direktno poređenje sile koja dovodi do loma nemoguće. U prethodnom izlaganju pokazano je da se H^3/E^{*2} odnos može smatrati merodavnim pokazateljem otpornosti na lom. Metoda instrumentisanog utiskivanja koja se koristi za određivanje ovog odnosa potpuno je standardizovana. Shodno tome, umesto sile loma, za poređenje otpornosti na lom razvijenih prevlaka sa prevlakama iz drugih istraživanja korišćen je H^3/E^{*2} odnos.

Vrednosti tvrdoće i H^3/E^{*2} odnosa proučavanih prevlaka i drugih jednoslojnih, nanokompozitnih i nanoslojnih prevlaka prikazane su na slici 102. U najvećoj meri H^3/E^{*2} odnos za prevlake iz literature proračunavao sam na osnovu tvrdoće i modula elastičnosti, a samo manji broj autora ih je originalno prikazao. Radi lakšeg praćenja prikazane su dve linije trenda, jedna koja prati rezultate ovog doktorata i druga koja prati rezultate iz literature. Dijagram otkriva da se nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-3, kao i nanokompozitne TiSiN-2 i TiSiN-3 prevlake odlikuju vrednostima H^3/E^{*2} odnosa većim od većine ostalih prevlaka. Slične vrednosti H^3/E^{*2} odnosa dobijene su za vrlo mali broj prevlaka, poput nanokompozitnog Ti-Si-N [56,58] i nanoslojnog TiN/SiC [203]. Dosta visoke vrednosti od oko 0.7 GPa pojedini autori dobili su za nanokompozitne T-Al-Si-N prevlake [85,117,350]. U stvarnosti je broj prevlaka koje se odlikuju H^3/E^{*2} odnosom većim od 0.7 sigurno veći, ali kako je do nedavno akcenat bio na povećanju tvrdoće, u najvećem broju članaka vrednosti modula elastičnosti uopšte nisu predstavljene.

Može se konstatovati da je cilj ovog doktorata da se proizvedu prevlake koje se, pored visoke tvrdoće, odlikuju visokom otpornošću na lom ostvaren.



Slika 102. Zavisnost tvrdoće i H^3/E^{*2} odnosa razvijenih prevlaka i većeg broja jednoslojnih, nanoslojnih i nanokompozitnih prevlaka iz literature. U slučaju proučavnih prevlaka simboli plave boje odnose se na jedan stepen rotacije, crvene na dva i zelene na tri stepena rotacije. Tuđi rezultati preuzeti su iz sledećih referenci: AlN [155], AlSiN [76], AlTiN/CrN [161], CrAlN [10,82,175,187,351,352], CrAlN/SiNx [175], CrAlN/VN [187], CrAlSiN-1 [223], CrAlSiN-2 [82], CrN [14,78,152,155,218], CrN/AlN-1 [155], CrN/AlN-2 [10], CrN/AlN-3 [9], CrN/CNx [181], CrSiN-1 [13], CrSiN-2 [14], CrSiN-3 [78], NbSiN [69], TiAlN [4,30,85,194], TiAlN/CrSiN [194], TiAlN/Si3N4-Cu [353], TiAlN/VN [354], TiAlSiN-1 [350], TiAlSiN-2 [85], TiAlSiN-3 [117], TiAlVNC [354], TiB2/VC [225], TiC/a-C [261], TiCN [206], TiCN/TiNbCN [206], TiCrN/AlSiN [226], TiN [4,109,203], TiN/SiC [203], TiN/SiN-1 [167], TiN/SiN-2 [355], TiN/Ti [215], TiN/TiAlN [159], TiNbCN [206], TiSiN-1 [113], TiSiN-2 [62], TiSiN-3 [56], TiSiN-4 [58], TiSiN/CrN [166], TiZrAlN [356], VN [187], WC/TiN [200], ZrAlN [357], ZrAlYN [357], ZrN [74,152], ZrN/AlN - ?, ZrN/CNx [183], ZrSiN [74].

6.4.2 Deformacioni mehanizmi - mehanizmi loma

Veličina sile pri kojoj dolazi do loma manja je za stubaste TiAlN i ns-CrAlN/TiSiN prevlake u poređenju sa nanostrukturnim TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN prevlakama (slika 71). Takođe, manju otpornost na lom ispoljavaju prevlake pripremane sa jednim stepenom rotacije u poređenju sa prevlakama pripremanim sa dva stepena rotacije. Pored toga, način deformacije-loma drugačiji je za stubaste i nanostrukturne prevlake.

Rezultati utiskivanja Vickersove prizme pokazuju da u slučaju stubastih prevlaka dominirana smicanje stubova. Sa druge, strane ovaj mehanizam potpuno izostaje pri utiskivanju nanostrukturnih prevlaka kod kojih preovlađuje stvaranje ivičnih i podužnih pukotina (slika 72). Rezultati utiskivanja Rokvelovovog utiskivača takođe pokazuju različit način loma stubastih i nanostrukturnih prevlaka (slika 85). Pri utiskivanju stubastih prevlaka nastaju isključivo radijalne pukotine, dok pri utiskivanju nanostrukturnih prevlaka nastaju u najvećoj meri obimna oštećenja.

Razlike u deformacionom ponašanju i otpornosti na lom pojedinih prevlaka uslovljene su razlikama u njihovoj strukturi i arhitekturi. Diskusija je u daljem tekstu podeljena na četiri celine. Prva se odnosi na stubaste prevlake, druga na nanokristalne prevlake, u okviru trećeg podnaslova prikazana je diskusija loma višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake, a poslednja celina odnosi se na uticaj broja stepeni rotacije na otpornost na lom.

6.4.2.1 Stubaste prevlake

TiAlN-2 i nanoslojna ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaka odlikuju se stubastom strukturom, sa većim brojem kristala unutar svakog stuba (slike 49 i 61). Plastična deformacija koja podrazumeva kretanje dislokacija moguća je za obe prevlake. Međutim, prisustvo iste nije moguće potvrditi na osnovu FIB snimaka, već je potrebno vršiti snimanje na transmissionom elektronskom mikroskopu. Ono što FIB analiza može pokazati jeste da nema primetne razlike u debljini prevlaka unutar i izvan otiska, pa ukoliko se i javlja, kretanje dislokacija nije dominantan mehanizam deformacije ovih prevlaka.

Uopšteno, za stubaste prevlake smicanje duž kristalnih ravni i stvaranje traka klizanja preovlađujući je mehanizam plastične deformacije samo pri manjim dubinama utiskivanja (5 - 10% od debljine prevlake) [21]. Za veće dubine utiskivanja preovlađuje intergranularno smicanje stubova, kao posledica koga nastaju smicajne pukotine [21,22,242,244,250,358]. Kada je prevlaka nanešena na mekši materijal, poput čelika, u toku smicanja stubova dolazi do plastične deformacije podloge i formiranja smicajnih stepenica. Iako nije ograničena samo na stubaste prevlake, za iste je tipična pojava radijalnih pukotina u osi utiskivača na graničnoj površini prevlake i podloge [22,250,254].

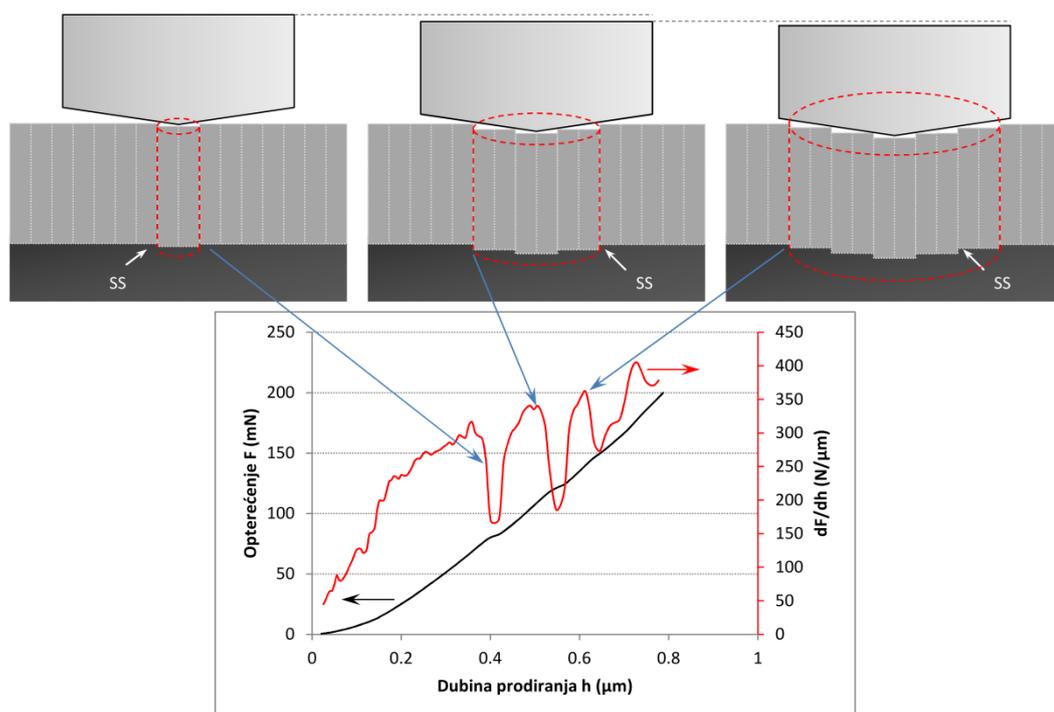
FIB analiza (slika 71) pokazala je da se smicajne pukotine i smicajne stepenice zaista pojavljuju pri deformaciji jednoslojne TiAlN-2 i nanoslojne ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake. Mehanizam intergranularnog klizanja za nanoslojnu prevlaku izražen je u toj meri da drugih oštećenja osim nekoliko manjih podužnih i radijalnih pukotina gotovo i da nema. Sledi da za ovu prevlaku stubasta struktura ima snažniji uticaj na deformaciono ponašanje, nego njena nanoslojna arhitektura. Da klizanje duž stubova može da se javi bez obzira na slojevitost arhitekturu pokazali su i J.M. Molina-Aldareguia i dr. [228] koji su ispitivali nanoslojne TiN/NbN prevlake, kao i N.J.M. Carvalho [253] koji su ispitivali višeslojne TiN/TiAlN prevlake.

Pojava stepenica na krivama opterećenja (slika 74), tj. naglog pada vrednosti prvog izvoda dF/dh (slika 76) za TiAlN-2 i ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake može se dovesti u vezu sa intergranularnim smicanjem stubova [244]. Pad vrednosti prvog izvoda javlja se ranije za TiAlN-2 prevlaku, a kako su

prevlake slične debljine to ukazuje na veću smicajnu čvrstoću ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake. Način loma ove dve prevlake ide u prilog rečenom. Pri utiskivanju TiAlN-2 prevlake, gde je slabija veza među stubovima, lakše dolazi do smicanja i druga oštećenja potpuno izostaju. Sa druge strane, pri utiskivanju nanoslojne prevlake, koja je čvršća, intergranularno klizanje teže se javlja, pa se deo deformacione energije troši na stvaranje radijalnih i podužnih pukotina (slika 71). Veća čvrstoća nanoslojne prevlake posledica je njene kompaktne mikrostrukture (poglavlje 6.1.3). Stubasti rast kod ove prevlake manje je izražen u poređenju sa TiAlN-2 prevlakom. Takođe poroznost nanoslojne prevlake je manja. Jedan od mogućih razloga manje poroznosti nanoslojne prevlake je prisustvo većeg broja jona u toku nanošenja. Naime, pri nanošenju ove prevlake bile su aktivne četiri, dok su pri nanošenju TiAlN-2 prevlake bile aktivne samo dve mete. Povećanjem fluksa jona ili povećanjem njihove energije efikasnija je preraspodela atoma materijala što rezultuje smanjenjem broja praznina na granicama stubova [228].

Krive sila - pomeranje

Za obe prevlake zabeležen je višestruki pad vrednosti prvog izvoda, tj. pojava većeg broja stepenica na krivi opterećenja. Naime, kako se povećava dubina utiskivanja, raste i veličina granične površine između stubova, a time i sila potrebna za njihovo smicanje. Svaki put kada se dostigne ta sila i dođe do klizanja, na krivi opterećenja javlja se stepenica (slika 103).

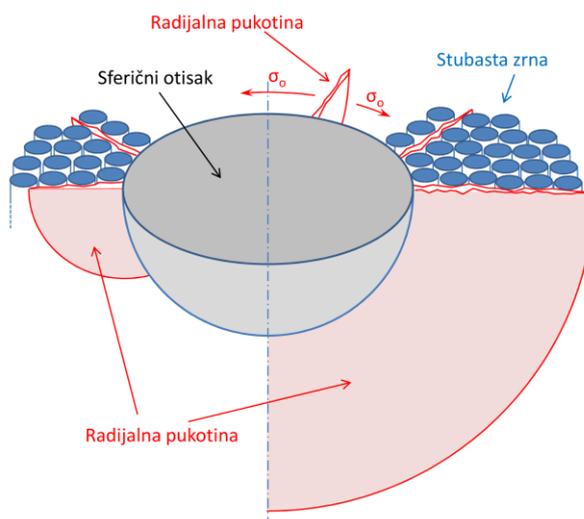


Slika 103. Šematski prikaz smicanja stubova koje dovodi do pojave stepenica na F - h krivama, tj. naglog pada vrednosti prvog izvoda dF/dh . Slovna oznaka "SS" odnosi se na smicajne stepenice.

Lom stubastih prevlaka pri utiskivanju Rokvelove prizme

Pri utiskivanju Rokvelove prizme u uzorke prevučene TiAlN-2 i ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlakom stvaraju se isključivo radijalne pukotine koje se prostiru od ivice otiska ka spoljašnjosti (slika 85). Ove radijalne pukotine nastaju usled dejstva zateznih obimnih napona na površini prevlake izvan zone kontakta. Pri utiskivanju Rokvelove prizme na površini prevlake izvan zone kontakta takođe deluju radijalni zatezni naponi. Ta komponenta napona može dovesti do stvaranja ivičnih (obimnih) pukotina. Iako je pri utiskivanju sferične prizme radijalna komponenta napona većeg intenziteta [311], obimne pukotine

nisu nastale ni za jednu od ove dve prevlake. Izostanak obimnih pukotina se podrazumeva, jer je prostiranje ovakvih pukotina preko stubastih zrna teže u poređenju sa prostiranjem radialnih pukotina između stubastih zrna. Na slici 104 prikazana je uopštena šema prostiranja radialnih pukotina pri utiskivanju stubastih prevlaka sferičnim utiskivačem. Dubine otisaka koji se formiraju u toku HRC testa višestruko prelaze debljinu prevlake, pa je time i dubina do koje se prostiru radialne pukotine manja od dubine prikazane na ilustraciji.



Slika 104. Šematski prikaz prostiranja radialnih pukotina pri utiskivanju stubastih prevlaka sferičnim utiskivačem. Oznaka "σ₀" odnosi se na obimnu komponentu napona.

6.4.2.2 Nanokristalne prevlake

Nanokompozitna TiSiN-2 i nanoslojna odlikuju se visokim vrednostima odnosa H^3/E^{*2} (slika 102), visokim vrednostima sile loma (slika 79) i drugačijim načinom deformacije u poređenju sa stubastim TiAlN-2 i ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlakama.

Ukoliko se posmatra na makro nivou, nanokompozitna TiSiN-2 i nanoslojna ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka ponašaju se na sličan način. Za razliku od stubastih prevlaka gde se deformaciona energija lako oslobađa putem smicanja stubova i stvaranja vertikalnih smicajnih pukotina, ovakav način oštećenja nije primećen niti za TiSiN-2, niti za ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku. Pri utiskivanju Vickersove prizme u obe prevlake nastaju radialne, ivične i podužne pukotine (slika 72). Većina ivičnih pukotina započinje i završava prostiranje unutar prevlake. Debljina obe prevlake unutar otiska i izvan otiska je ista što ukazuje da se pri utiskivanju Vickersove prizme sa opterećenjem od 1000 mN deformacija odvija putem loma, a da se plastična deformacija ili ne javlja ili se javlja samo za pliće dubine utiskivanja.

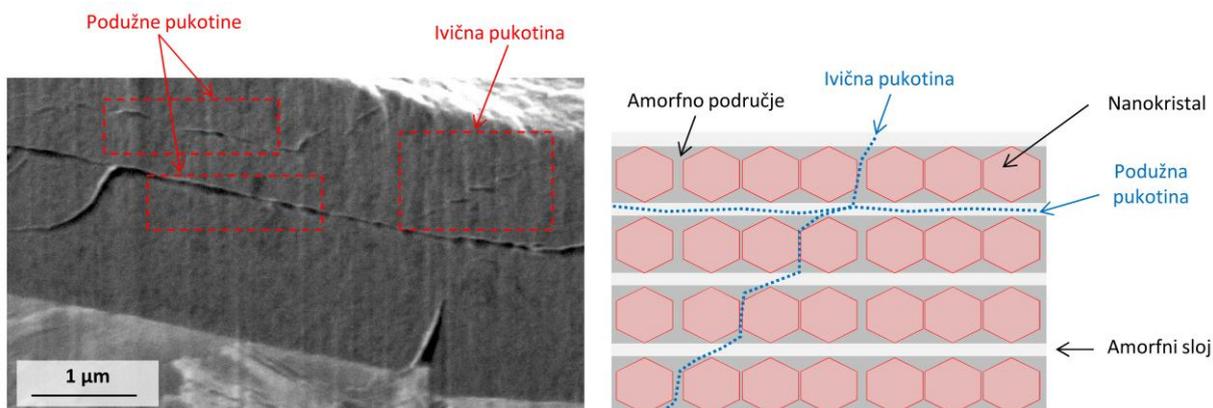
Izostanak plastične deformacije putem stvaranja i kretanja dislokacija sasvim je razumljiv za ove dve prevlake koje se sastoje od nanokristala veličine oko 5 nm, jer je dislokaciona aktivnost u tako malim kristalima ograničena. Deformacija putem klizanja granice zrna takođe se ne očekuje u slučaju ove dve prevlake, a ukoliko se i javlja nije dominantna pri utiskivanju velikim opterećenjem. Više o deformacionim mehanizmima pri plitkim utiskivanjima, sa silma od nekoliko mN do par desetina mN može se pronaći u diskusiji o tvrdoći (poglavlje 6.3.1).

Mehanizam loma nanokompozitne TiSiN-2 prevlake

J.M. Cairney i dr. [20] ispitivali su TiSiN, a P.C. Wo i dr. [260] CrSiN prevlake sa različitim udelom silicijuma. U oba slučaja porast udela Si rezultovao je prelaskom stubaste u ekvialsijalnu strukturu. Utvrdili su da pri utiskivanju sferične prizme za stubaste prevlake preovladava stvaranje intergranularnih smicajnih pukotina, dok za nanokompozitne prevlake sa nasumično orijentisanim kristalima nastaju ivične i radijalne pukotine. Pojavu ivičnih pukotina primetili su i S. Veprek i dr. [359] pri utiskivanju Vickersove prizme u nanokompozitnu nc-TiN/a-Si₃N₄/a-TiSi₂ prevlaku. U svom drugom istraživanju, pri utiskivanju nanokompozitne TiSiN prevlake P.C. Wo i dr. [267] nisu primetili pojavu ivičnih, već samo radijalnih i podužnih pukotina.

Kako su kristalna zrna TiN i CrN u nanokompozitnim TiSiN i CrSiN prevlakama veličine do 20 nm, stvaranje pukotina unutar istih je otežano, a pukotine nastaju unutar amorfne Si₃N₄ faze, ili na granici kristalne i amorfne faze [20,260,267]. U početku se stvaraju nanopukotine koje se pri kritičnom opterećenju spajaju i formiraju intergranularne pukotine koje se kreću između nanokristala uz izraženo granjanje [20]. Slično su C.Q. Chen i dr. [261] u slučaju TiC/a-C prevlaka otkrili da se ivične pukotine prostiru unutar amorfne a-C faze prateći TiC nanokristale. Takođe su utvrdili da se pukotine zaustavljaju na nanokristalima i započinju ponovno kretanje nekoliko nanometara dalje. Mehanizmi skretanja i zaustavljanja pukotina su pozitivni jer se zahteva veći utrošak energije za njihovo prostiranje.

Na osnovu iznetog može se pretpostaviti da su stvaranje većeg broja nanopukotina unutar amorfne Si₃N₄ faze, njihovo spajanje i kasnije skretanje na granicama kristalnih TiN zrna mehanizmi aktivni tokom deformacije nanokompozitne TiSiN-2 prevlake. Pored toga, ivične pukotine koje se ne prostiru celom debljinom prevlake, ukazuju da je aktivan mehanizam zaustavljanja pukotina na nanokristalima. Pojava većeg broja podužnih pukotina (slika 72) koje su gotovo paralelne površini prevlake pomalo je iznenađujuća za nanokompozitnu prevlaku i ne uklapa se u tvrdnju o granjanju i zaustavljanju pukotina na granicama kristalnih zrna. Pojava kohezivnog odvajanja u toku testa zaparavanja, pri kome se formirala površina preloma paralelna površini prevlake (slika 82) takođe ukazuje da TiSiN-2 prevlaka ima slabiju otpornost na prostiranje podužnih pukotina. U ovoj prevlaci postoje slojevi koji su amorfni (slika 51). Može se pretpostaviti da se podužne pukotine prostiru upravo unutar ovih amornih slojeva. Rezultati ispitivanja nanoslojne TiAlN/Si₃N₄ prevlake koje su sprovedli B.S. Yau i dr. [178] idu u prilog ovoj tvrdnji. Naime, oni su pokazali da se pri utiskivanju ove prevlake pukotine prostiru upravo kroz amorfne Si₃N₄ slojeve. Za potvrdu obe pretpostavke bilo bi potrebno napraviti TEM analizu nastalog otiska. Na slici 105 šematski je prikazano prostiranje ivičnih i podužnih pukotina kroz nanokompozitnu TiSiN-2 prevlaku.



Slika 105. FIB snimak Vickersovog otiska i šematski prikaz prostiranja ivičnih i podužnih pukotina u TiSiN-2 prevlaci.

Može se sumirati da dok nanokompozitna struktura obezbeđuje veliku otpornost na stvaranje i širenje pukotina, integritet TiSiN-2 prevlake ugrožavaju amorfni slojevi kroz koje se pukotine lakše prostiru.

Mehanizam loma nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake

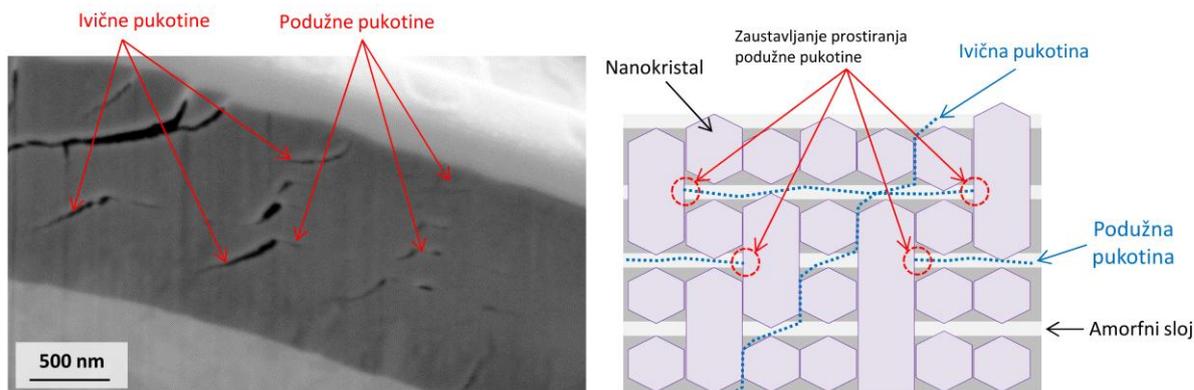
Nanoslojna ns-TiAlN/TiSiN-2 na mikro nivou lomi se na sličan način kao nanokompozitna TiSiN-2, sa većim brojem ivičnih i podužnih pukotina (slika 72). Radijalne pukotine prostiru se samo kroz stubasti deo prevlake, dok iste nisu primećene u nanokristalnom delu prevlake.

H. Soderberg [18] i M. Parlinska-Wojtan i dr. [17] ispitivali su nanoslojne TiN/SiN_x prevlake i takođe primetili da pri utiskivanju nastaju ivične pukotine. Oba istraživanja pokazuju da se ivične pukotine prostiru duž "cik-cak" putanje. Pukotina se kreće vertikalno kroz TiN sloj, kada dođe do TiN/SiN_x granične površine skreće i nastavlja kretanje kroz amorfni SiN_x sloj dok ponovo ne skrene na SiN_x/TiN graničnoj površini u sledeći TiN sloj. U TiN slojevima pukotine se kreću između kristalnih zrna, jer je kretanje kroz zrna veličine nekoliko nanometara otežano.

Skretanje ivične pukotine i prostiranje po "cik-cak" sistemu uočili su i J.M. Lackner i dr. [19] pri utiskivanju nanoslojne keramičko-metalne TiN/Ti prevlake. No za tu prevlaku mehanizam prostiranja pukotine je nešto drugačiji. Pukotina započinje kretanje u TiN sloju, prostire se do TiN/Ti granične površine gde se koncentriše napon koji inicira plastičnu deformaciju putem smicanja unutar Ti sloja. Smicanje povećava koncentraciju zateznog napona na Ti/TiN graničnoj površini koji kada dostigne odgovarajuću vrednost inicira kretanje pukotine kroz sledeći TiN sloj. Slično su K. Rzepiejewska-Malyska i dr. [262] ustanovili da pri utiskivanju nanoslojnih TiN/CrN prevlaka tečenje materijala u CrN slojevima uspešno sprečava prostiranje intergranularnih smicajnih pukotina koje su ograničene na TiN slojeve.

Skretanje pukotina na graničnim površinama i kretanje po "cik-cak" sistemu karakteristično je i za višeslojne prevlake poput TiN/TiSiN [266,267]. Takođe, pri utiskivanju metalo-keramičkih višeslojnih prevlaka poput TiN/Ti [347] i CrN/Cr [265] pukotine se uspešno zaustavljaju na metalnim slojevima koji se plastično deformišu.

Kada je reč o nanoslojnoj ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaci, stvaranje pukotina unutar kristalnih zrna veličine oko 5 nm malo je verovatno. Može se pretpostaviti da pukotina nastaje između kristalnih zrna unutar TiAlN slojeva. Ovako nastala pukotina kreće se duž granice zrna do dostizanja amorfne faze u TiSiN sloju gde može doći do skretanja, a dalje prostiranje nastavlja se između zrna sledećeg TiAlN sloja. Ukoliko se pukotina kreće duž granice zrna koje raste epitaksijalno preko više slojeva, do skretanja iste ne dolazi na prvom, nego nekom narednom TiSiN sloju. Po dolasku pukotine do nanokristala, ista može biti skrenuta, ali i potpuno zaustavljena, na šta ukazuje veći broj ivičnih pukotina koje se prostiru samo kroz određeni deo prevlake, a ne po celoj debljini (slika 72). Šematski prikaz ovakog načina prostiranja pukotina prikazan je na slici 106.



Slika 106. FIB snimak Vickersovog otiska i šematski prikaz prostiranja ivičnih i podužnih pukotina u nanoslojnoj ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaci.

Pored ivičnih, pri utiskivanju nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake nastale su i podužne pukotine. Pojavu podužnih pukotina primetili su i H. Soderberg [18] i M. Parlinska-Wojtan i dr. [17] pri utiskivanju nanoslojne TiN/SiN_x prevlake, G. Tang i dr. [23] pri utiskivanju nanoslojne Al/SiC prevlake i N.J.M. Carvalho i dr. [253] pri utiskivanju višeslojne TiN/TiAlN prevlake. H. Soderberg tvrdi da se pukotine javljaju na graničnim površinama TiN i SiN_x slojeva jer je na njima najveća koncentracija napona, dok M. Parlinska-Wojtan i dr. smatraju da je granična površina najslabiji deo TiN/SiN_x prevlake. N.J.M. Carvalho i dr. navode da TiN/TiAlN granične površine nisu u mogućnosti da skrenu pukotinu, niti da spreče njeno kretanje zbog malog nepodudaranja kristalne rešetke, kao i male razlike u hemijskom sastavu TiN i TiAlN slojeva.

Kao i za TiSiN-2 prevlaku, može se pretpostaviti da podužne pukotine u nanoslojnoj ns-TiSiN/TiAlN-2 prevlaci nastaju unutar amornih TiSiN slojeva. Međutim, podužne pukotine u nanoslojnoj prevlaci su manje izražene i manje dužine u poređenju sa nanokompozitnom prevlakom (slika 72). Nanoslojnu ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku karakteriše delimična epitaksija između TiAlN i TiSiN slojeva (slika 57). Epitaksijalnim rastom se ojačava intefejs i smanjuje mogućnost nastanka i prostiranja podužnih pukotina. Shodno tome, nanoslojna prevlaka otpornija je na prostiranje ovog tipa pukotina. Činjenica da pri zaparavanju nanokompozitne TiSiN-2 prevlake dolazi do kohezivnog odvajanja izvan traga zaparavanja, sa površinom preloma koja je paralelna površini prevlake, a da se takvo odvajanje ne javlja pri zaparavanju nanoslojne prevlake (slika 82) takođe ukazuje da se podužne pukotine teže prostiru kroz nanoslojnu prevlaku. Zaustavljanje prostiranja podužnih pukotina kroz amorfne slojeve šematski je prikazano na slici 106.

Može se sumirati da zahvaljujući nanokristalnoj strukturi obe prevlake pokazuju veliku otpornost na stvaranje i širenje pukotina. Sa druge strane, pukotine lakše nastaju u amornim slojevima koji su zaslužni za stvaranje nanokristalne strukture. Međutim, zahvaljujući epitaksijalnom rastu ovaj problem mnogo manje je izražen u slučaju nanoslojne prevlake.

Krive sila - pomeranje

Krive opterećenja zabeležene u toku utiskivanja TiSiN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake ne otkrivaju pojavu stepenica, već jednu iznenadnu promenu nagiba (slika 74). Iznenadna, ali postepena promena nagiba ukazuje na neprekidan proces stvaranja pukotina. Kada je prevlaka oštećena u toj meri da više ne može da nosi opterećenje nagib krive opterećenja se ponovo menja i ona postaje paralelna krivi opterećenja zabeleženoj pri utiskivanju neprevučene podloge. Tada je deformaciono ponašanje u najvećoj meri određeno osobinama materijala podloge [290].

Lom nanokristalnih prevlaka pri utiskivanju Rokvelove prizme

Rezultati utiskivanja Rokvelove prizme takođe pokazuju da nanokristalne TiSiN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake odlikuje velika otpornost na lom. Naime, pri utiskivanju obe prevlake formirale su se slabo izražene radijalne pukotine i po jedna jače izražena, nepotpuna obimna pukotina (slika 85). Pri ponovljenim utiskivanjima dešavalo se da se ne pojavi ni jedna pukotina ili da se stvori jedna nešto duža pukotina.

Stvaranje izraženijih obimnih pukotina je razumljivo sa stanovišta raspodele napona. Naime, pri utiskivanju sferične prizme, izvan kontakta deluju obimna i radijalna zatezna komponenta napona. Intenzitet radijalnih napona je veći [311], pa je za očekivati da obimne pukotine nastaju u većoj meri. Ipak, pri utiskivanju stubastih prevlaka više nastaju radijalne pukotine, jer je prostiranje obimnih pukotina preko stubastih zrna teže u poređenju sa prostiranjem radijalnih pukotina između zrna. Sa druge strane, sa stanovišta raspodele kristalnih zrna nanokristalne prevlake su izotropne, pa je i mogućnost prostiranja pukotina jednaka u različitim pravcima (radijalno, obimno).

Rezultati utiskivanja svih ostalih prevlaka idu u prilog ovim tvrdnjama. Naime, pri utiskivanju svih stubastih prevlaka (sve prevlake sa jednom rotacijom, TiAlN-2, TiAlN-3 i ns-CrAlN/TiSiN-2) nastale su isključivo radijalne pukotine, dok se pri utiskivanju prevlaka koje ne odlikuje stubasta struktura (TiSiN-2, TiSiN-3, ns-TiAlN/TiSiN-2, ns-TiAlN/TiSiN-3 i ns-CrAlN/TiSiN-3) dominantno stvaraju obimne pukotine (slika 85).

6.4.2.3 Mehanizam loma višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake

Mikrostruktura gornjeg TiSiN i TiAlN/TiSiN sloja višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake razlikuje se u odnosu na mikrostrukturu samostalne TiSiN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake (poglavljja 5.2.3 i 6.1.3). Slojeve višeslojne prevlake odlikuju blago stubasta struktura i kristali koji su veći u odnosu na kristale samostalnih prevlaka. Ipak, pri utiskivanju Vickersove prizme gornji slojevi višeslojne prevlake oštećuju se na sličan način kao TiSiN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka, sa većim brojem ivičnih i podužnih pukotina (slika 73). Takođe vertikalne smicajne pukotine tipične za stubaste prevlake se nisu formirale pri utiskivanju višeslojne prevlake. Izostanak stvaranja smicajnih pukotina pri deformaciji blago stubaste nanokompozitne TiSiN prevlake primetili su i P.C. Wo i dr. [267] i kao moguć razlog naveli prisustvo jake veze između TiN zrna i amorfno $\text{g Si}_3\text{N}_4$ koja sprečava klizanje TiN zrna.

Sa druge strane, donji TiAlN sloj višeslojne prevlake lomi se drugačije u poređenju sa samostalnom TiAlN-2 prevlakom (slike 71 i 73). Dok u slučaju samostalne TiAlN-2 prevlake preovladava smicanje stubastih zrna, smicajne pukotine i smicajni stepenici tipični za ovaj mehanizam loma uopšte nisu nastali pri utiskivanju višeslojne prevlake. Nadalje, dok se donji TiAlN sloj višeslojne prevlake u najvećoj meri deformiše stvaranjem radijalnih pukotina, ovakve pukotine nisu nastale pri utiskivanju jednoslojne TiAlN-2 prevlake. Ove razlike mogu se objasniti različitim rasporedom napona u TiAlN sloju višeslojne prevlake i jednoslojnoj TiAlN-2 prevlaci. Do smicanja stubova dolazi kada smicajni napon u prevlaci na graničnoj površini dostigne smicajnu čvrstoću među stubovima [22,247]. Za deblje prevlake kritična vrednost smicajnog napona se dostiže kasnije u odnosu na tanje prevlake, pa je veća verovatnoća da će se deformaciona energija utrošiti na neki drugi vid oštećenja poput nastanka ivičnih ili radijalnih pukotina [22,247,254,360].

6.4.2.4 Uticaj rotacije

Prevlake pripremane sa jednim stepenom rotacije karakterišu najmanje sile loma (slika 77) i najmanje vrednosti H^3/E^{*2} odnosa (slika 70). Odlikuje ih porozna stubasta struktura sa stubovima većeg prečnika (slika 46). Iako nije vršena FIB analiza Vickersovih otisaka, može se pretpostaviti da je intergranularno smicanje stubova preovlađujući mehanizam deformacije ovih prevlaka. Mala sila potrebna za pokretanje klizanja stubova posledica je velike poroznosti, tj. slabe veze između stubova. Takođe, povećanje prečnika stubova rezultuje smanjenjem ukupne granične površine, pa je za pokretanje smicanja potrebna manja sila nego za prevlake sa dve i tri rotacije koje odlikuje finija struktura. Pored toga, u slučaju nanoslojnih ns-TiAlN/TiSiN i nanokompozitnih TiSiN prevlaka pri prelasku sa jednog na viši broj stepeni rotacije mikrostruktura se menja u tolikoj meri da smicanje stubova potpuno izostaje, a javljaju se mehanizmi koji otežavaju prostiranje pukotina, o kojima je bilo reči u prethodnom izlaganju.

Analiza promene tvrdoće sa dubinom prodiranja pokazala je da se tvrdoća svih prevlaka pripremanih sa jednim stepenom rotacije izjednačava pri relativnim dubinama utiskivanja od oko 6% (slika 68). Ovaj rezultat ukazuje da je do relativne dubine utiskivanja od 6% aktuelan jedan mehanizam, a da za veće relativne dubine utiskivanja preovladava drugačiji mehanizam deformacije. Ovakvo zapažanje u potpunosti je u skladu sa istraživanjima koja pokazuju da pri relativnim dubinama utiskivanja između 5% i 10% preovladava dislokaciona aktivnost, a da za veće dubine utiskivanja preovladava smicanje stubova [21]. Kako nema veće razlike u tvrdoći za relativne dubine utiskivanja veće od 6%, može se reći da sve prevlake pripremane sa jednim stepenom rotacije odlikuje slična čvrstoća među stubastim zrnima.

U poređenju sa prevlakama pripremanim sa dve rotacije, prevlake pripremane sa tri rotacije odlikuju nešto veće vrednosti H^3/E^{*2} odnosa, ali su za njih zabeležene manje sile loma. Nešto manje sile loma su posledica razlike u debljini. Činjenica da se prevlake različitog hemijskog sastava pripremane sa dve i tri rotacije nalaze u istom međusobnom odnosu prema vrednosti sile loma, kao i da nema većih razlika u vrednosti H^3/E^{*2} odnosa ukazuje da ne bi trebalo biti većih razlika u otpornosti na lom i načinu loma ovih prevlaka.

Sa stanovišta mikrostrukture, pri prelasku sa jednostrukom na dvostrukom rotaciju dolazi do značajne rafinacije, dok su pri prelasku sa dva na tri stepena rotacije promene manje izražene. TiAlN prevlaka ostaje sve vreme izraženo stubasta, pa je za očekivati da pri utiskivanju TiAlN-3 prevlaka preovladava intergranularno smicanje. S tim, da je za smicanje u slučaju ove prevlake potrebna veća sila jer je poroznost na granici između stubova manja i stubovi su manjeg prečnika, pa je granična površina smicanja veća. Nagli pad vrednosti prvog izvoda dF/dh (slika 76) ukazuje da pri utiskivanju TiAlN-3 prevlaka dolazi upravo do smicanja stubastih zrna.

Nanokompozitne TiSiN-2 i TiSiN-3 sa jedne i nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-3 prevlake sa druge strane odlikuje slična kompaktna struktura (slike 47 i 48), slične vrednosti H^3/E^{*2} odnosa (slika 101), sličan način oštećenja pri zaparavanju (slika 82), i sličan način oštećenja pri utiskivanju Rokvelove prizme (slika 85) pa se može pretpostaviti da nema većih razlika u načinu loma ovih prevlaka.

Međutim, ipak su uočene određene razlike. Broj obimnih pukotina koje se stvaraju pri utiskivanju Rokvelove prizme višestruko je veći za prevlake pripremane sa tri stepena rotacije. Ipak, veći broj pukotina ne mora da znači da su prevlake pripremane sa tri rotacije manje otpornosti na lom. Razlika u broju pukotina koje nastaju može se pripisati razlikama u rasporedu napona, zbog razlike u debljini

prevlaka. Naime, vrednosti radijalnog zateznog napona koji deluje izvan kontakta utiskivača i uzorka povećavaju se sa smanjenjem debljine [245,311,312], pa veći broj pukotina za prevlake pripremane sa tri rotacije, koje su tanje, nije iznenađujuć.

Nadalje, kohezivno odvajanje većih segmenata prevlake paralelno površini prevlake izvan traga zaparavanja (slika 82) znatno je više izraženo pri zaparavanju TiSiN-3 prevlake nego pri zaparavanju TiSiN-2 prevlake. Takođe, pri utiskivanju Rokvelove prizme oko otiska došlo je do kohezivnog odvajanja TiSiN-3 prevlake, što nije primećeno pri utiskivanju TiSiN-2 prevlake (slika 85). Isti rezultati su se dobijali pri ponovljenim utiskivanjima. Ove činjenice ukazuju da TiSiN-3 prevlaka u poređenju sa TiSiN-2 prevlakom ima manju otpornost na prostiranje podužnih pukotina. Ovakva kohezivna oštećenja nisu primećena pri zaparavanju, tj. utiskivanju nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-3 prevlake, što pokazuje da se ova prevlaka, kao i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka, odlikuje većom otpornošću na prostiranje podužnih pukotina u poređenju sa nanokompozitnim TiSiN prevlakama.

Nanoslojna ns-CrAlN/TiSiN prevlaka ostaje stubasta pri prelasku sa jednog, na dva stepena rotacije, ali stubasta struktura gotovo potpuno iščezava pri prelasku na tri stepena rotacije. Stoga je za očekivati da se prevlaka pripremana sa tri rotacije drugačije ponaša od druge dve prevlake. Zaista, pri utiskivanju Rokvelove prizme u slučaju ns-CrAlN/TiSiN-1 i ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake nastale su isključivo radijalne pukotine, dok pri utiskivanju ns-CrAlN/TiSiN-3 prevlake dominiraju obimne pukotine (slika 85), što ukazuje na ponašanje koje je sličnije ponašanju nanokristalnih prevlaka, nego stubastih prevlaka.

6.5 Adhezija

Vek trajanja prevučenih alata i komponenti u velikoj meri zavisi od adhezije između prevlake i osnovnog materijala. U zavisnosti od konkretne primene od prevlaka se zahtevaju različite funkcionalne osobine, poput visoke tvrdoće radi povećanja otpornosti na abrazivno habanje, niskog koeficijenta trenja radi uštede energije, visokog modula elastičnosti radi povećanja nosivosti i drugih. Međutim, korist od bilo koje funkcionalne osobine se gubi ukoliko adhezija nije odgovarajuća.

Tokom testa zaparavanja nije zabeleženo katastrofalno odvajanje nijedne prevlake, već progresivno odnošenje (slika 82). Zabeležene su visoke vrednosti kritičnih sila adhezivnog odvajanja (slika 81). HRC test pokazuje da sve prevlake imaju kvalitet bolji, ili jednak HF4 (slika 86). Takođe, pri utiskivanju Vickersove prizme silom od 1000 mN odvajanje prevlake od podloge nije uočeno ni za jednu ispitivanu prevlaku (slike 71 - 73). Stoga se može konstatovati da je adhezija svih prevlaka odgovarajuća za industrijsku primenu.

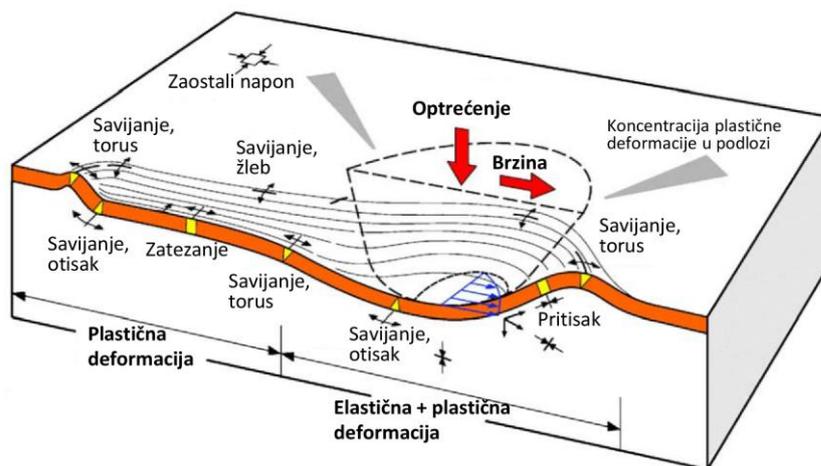
Odgovarajuća adhezija delom je rezultat mera koje su preduzete u svrhu uklanjanja zagađenja, poput masnoće i oksida sa površine podloge. Naime, pre uvođenja u komoru za nanošenje, sve podloge prošle su kroz višefazni proces detaljnog čišćenja. Nakon uvođenja u komoru, a pre nanošenja prevlaka, podloge su nagrizane postupkom raspršivanja. Pored toga, vršeno je zagrevanje komore pre nanošenja, čime je olakšano odvođenje gasova i desorpcija nečistoća sa površine podloge, ali i ostalih komponenti sistema. Ovakvom pripremom povećava se reaktivnost površine i unapređuje stvaranje snažnih hemijskih veza između materijala podloge i prevlake.

Lokalna epitaksija otkrivena za pojedine prevlake (poglavlje 5.2.3) takođe doprinosi težem odvajanju od podloge. Naime, lokalna epitaksija je pozitivna sa stanovišta adhezije jer doprinosi smanjenju slobodne energije na graničnoj površini. Tako su Schonjahn i dr. [361] utvrdili su da je najveća sila za odvajanje TiAlN prevlaka na niskougleničnom čeliku potrebna kada prevlaka lokalno raste epitaksijalno na α -Fe ($[200]\text{TiAlN}||[101]\alpha\text{-Fe}$). Helmerson i dr. [362] pokazali da se adhezija TiN prevlaka na brzoreznom čeliku povećava sa udelom MC karbida (oznaka M se odnosi na metal, a C na karbid). MC karbidi imaju kristalnu strukturu tipa NaCl B1 sa parametrom rešetke 4.18 Å, pa je moguć epitaksijalni rast TiN-a koji se odlikuje istom strukturom i parametrom rešetke od 4.24 Å [363]. Sa druge strane, epitaksijalni rast TiN nije moguć na karbidima tipa M_6C zbog velike nepodudarnosti kristalne rešetke [363]. U poglavlju 5.2.3 pokazano je da TiN epitaksijalno raste na železnoj osnovi (α -Fe), dok rast na MC karbidima nije primećen. No, značaj epitaksijalnog rasta na MC karbidima u ovom istraživanju nije toliko velik jer se u EN X160CrMoV121 čeliku MC karbidi javljaju u manjoj meri u poređenju sa drugim karbidima koji nisu pogodni za epitaksijalni rast TiN-u sličnih faza [364].

Schonjahn i dr. [361] i Hultman i dr. [363] navode da je za epitaksijalni rast čišćenje podloge ključno, pa lokalni epitaksijalni rast proučavanih prevlaka potvrđuje da su preduzete odgovarajuće mere za uklanjanje nečistoća sa podloga pre nanošenja prevlaka.

6.5.1 Mehanizmi oštećenja i kritična sila

U toku zaparavanja u prevlaci i podlozi javlja se složeno naponsko polje (slika 107) koje je rezultat dejstva sile trenja između utiskivača i prevlake, elastične/elastično-plastične deformacije prevučenog elementa, koncentracije plastične deformacije u podlozi (*eng. bulk plasticity concentration*) i prisustva zaostalih napona [317]. Naponi na površini prevlake u oblasti ispred utiskivača u najvećoj meri su zatezni zbog savijanja prevlake i formiranja torusa. Međutim, ispred utiskivača javlja se i pritisna komponenta napona usled guranja prevlake, usled dejstva sile trenja. U oblasti iza utiskivača deluju zatezni naponi usled savijanja prevlake pri formiranju torusa, kao i usled dejstva sile trenja. Prevlaka se savija i u oblasti ispod utiskivača, pa tu takođe vladaju zatezni naponi. Tokom zaparavanja se oblikuje žleb, na čijim ivicama vladaju zatezni naponi.



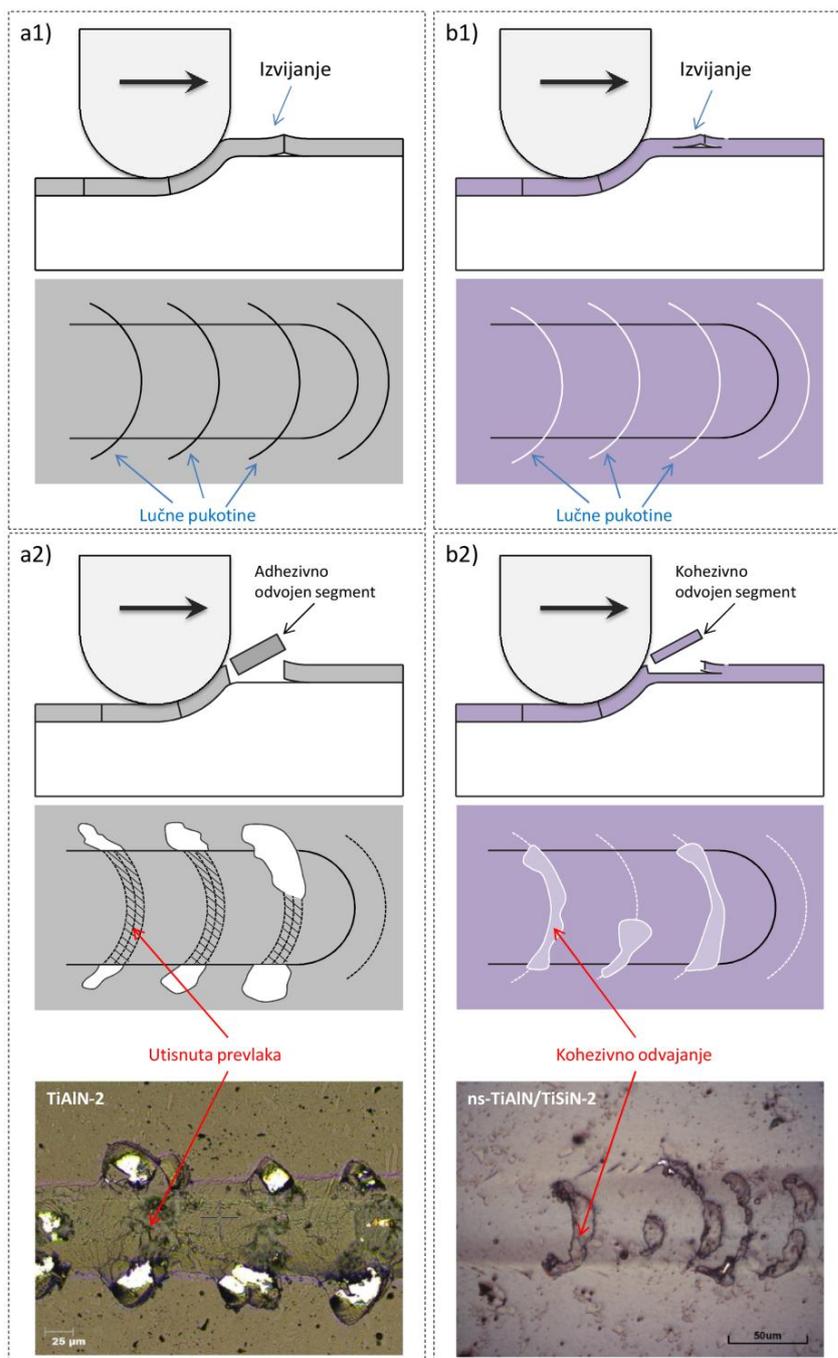
Slika 107. Naponsko polje u prevučenom elementu pri klizanju krute sfere [317].

Može se lako zaključiti da je raspored napona u velikoj meri određen deformacijom prevučenog elementa. Stoga na raspored napona, a time i vrednosti kritičnih sila, utiču faktori od kojih zavisi nosivost prevučenog elementa. Tako kritična sila raste sa povećanjem tvrdoće podloge [365–368] i debljine prevlake [365,366,368,369]. Na vrednosti kritične sile utiču i drugi faktori. Povećanjem koeficijenta trenja smanjuje se kritična sila [369–371], takođe je potrebna manja sila za odvajanje prevlaka sa većim zaostalim naponima [369,372]. Hrapavost takođe utiče, ali je sporno da li se vrednosti kritičnih sila povećavaju ili smanjuju sa povećanjem iste [241]. Zbog velikog broja uticajnih faktora, metoda zaparavanja se može smatrati samo polukvantitativnom. To znači da bi za međusobno poređenje adhezije većeg broja prevlaka, svi ostali faktori trebalo da budu isti.

Zaostali naponi nisu mereni i njihov uticaj će se izostaviti iz dalje diskusije. Ispitivanje adhezije u ovom doktoratu vršeno je na prevlakama nanešenim na podloge od istog čelika, stoga se razlike u vrednostima kritičnih sila ne mogu pripisati uticaju podloge. Pre nanošenja prevlaka površina svake podloge pripremana je na isti način, pa se ne očekuje veliki uticaj hrapavosti. U toku zaparavanja koeficijent trenja za sve prevlake menjao se od oko 0.1 do oko 0.2, stoga se razlike u vrednostima kritičnih sila ne mogu pripisati uticaju ovog faktora. Međutim, prevlake se razlikuju po debljini, pa je potrebno obratiti pažnju na ovaj faktor pri poređenju vrednosti kritičnih sila.

Mehanizam oštećenja prevlaka pripremanih sa dve rotacije

Rezultati pokazuju da se pri zaparavanju prevlaka sa dve rotacije adhezivno odvajanje javlja duž lučnih putanja (slika 82). Ovakav način odvajanja ukazuje da je u toku zaparavanja bio aktivan mehanizam izvijanja (*eng. buckling failure*) [366,369,373,374]. Šematski opis ovog mehanizma prikazan je na slici 108a. Usled dejstva pritisknog napona u oblasti ispred utiskivača, na mestima gde je granica slabija može doći do izvijanja prevlake (slika 108a1). Pojava lučnih pukotina koje se prostiru do, ili preko ivice traga zaparavanja tipična je za ovaj mehanizam oštećenja. Ukoliko se paralelno sa izvijanjem pojavi savojna pukotina na ivici kontakta utiskivača i prevlake, dolazi do adhezivnog odvajanja prevlake ispred utiskivača (slika 108a2). U toku daljeg kretanja utiskivač nailazi na odvojene segmente koji se ili utiskuju, ili odnose iz traga zaparavanja ostavljajući izloženu podlogu.



Slika 108. Klasičan mehanizam izvijanja [369]: a1) početak odvajanja prevlake na graničnoj površini, a2) adhezivno odvajanje prevlake. Modifikovani mehanizam izvijanja: b1) početak kohezivnog odvajanja, b2) kohezivno odvajanje prevlake.

Iako je opisan mehanizam aktivan za sve prevlake sa dve rotacije, postoji razlika u njihovom ponašanju tokom zaparavanja. Naime, pri zaparavanju TiAlN-2 i ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake klasičan mehanizam izvijanja aktivan je od samog početka procesa stvaranja oštećenja, na šta ukazuju izložena podloga i utisnuti segmenti prevlake (slike 82 i 108a2). Sa druge strane, pri zaparavanju ostalih prevlaka pripremanih sa dve rotacije početna oštećenja nastala duž lučnih putanja nisu adhezivnog karaktera (slike 82,84 i 108b2). Izostanak odvajanja na graničnoj površini ukazuje da ova oštećenja ne nastaju kao posledica delovanja klasičnog mehanizma izvijanja.

Može se pretpostaviti da je mehanizam izvijanja ipak aktivan, ali da odvajanje započinje unutar prevlake, duž ravni paralelnih površini prevlake (slika 108b1). Tada pri pojavi savojne pukotine na rubu kontakta ne dolazi do adhezivnog, već kohezivnog odvajanja (slika 108b2). Ovakav način oštećenja u skladu je sa rezultatima ispitivanja otpornosti na lom, gde je utvrđeno da pri utiskivanju Vickersove prizme u nanokompozitnoj TiSiN-2, nanoslojnoj ns-TiAlN/TiSiN-2 i višeslojnoj vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlaci nastaju podužne pukotine paralelne površini prevlake, dok pukotine na graničnoj površini nisu primećene (slike 72 i 73). Može se pretpostaviti da kohezivno odvajanje ovih prevlaka započinje unutar TiSiN slojeva bogatih silicijumom, koji su amorfni.

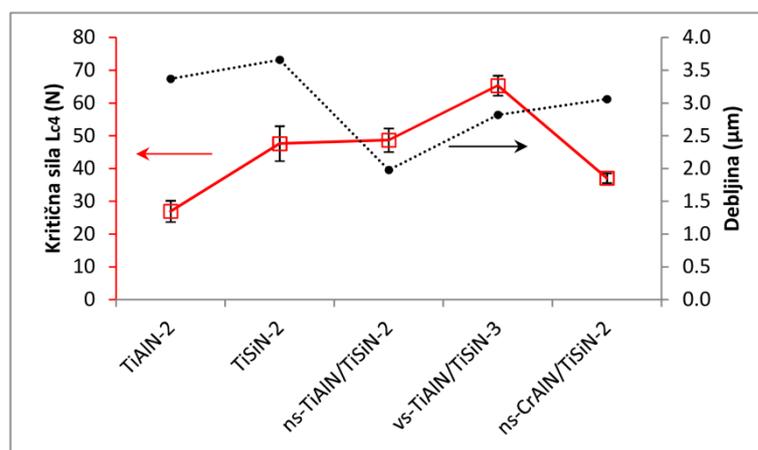
Kohezivno odvajanje većih segmenata prevlake izvan traga zaparavanja, kao i oko HRC otiska, koje se javlja pri ispitivanju nanokompozitne TiSiN-2 i višeslojne vs-TiSiN/TiAlN-2 prevlake (slike 82, 84 i 85), može se takođe pripisati lakšem prostiranju pukotina kroz amorfne TiSiN slojeve.

Kritična sila

Za nanokompozitnu TiSiN-2 i nanoslojnu ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku zabeleženu su relativno niske vrednosti kritične sile prvog kohezivnog odvajanja (slika 81). Manje vrednosti ove kritične sile posledica su lakšeg odvajanja duž amornih TiSiN slojeva. Isti mehanizam aktivan je i za višeslojnu vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku, ali je za nju kritična sila L_{c3} nešto veće vrednosti, jer ova prevlaka veće debljine pruža veću nosivost.

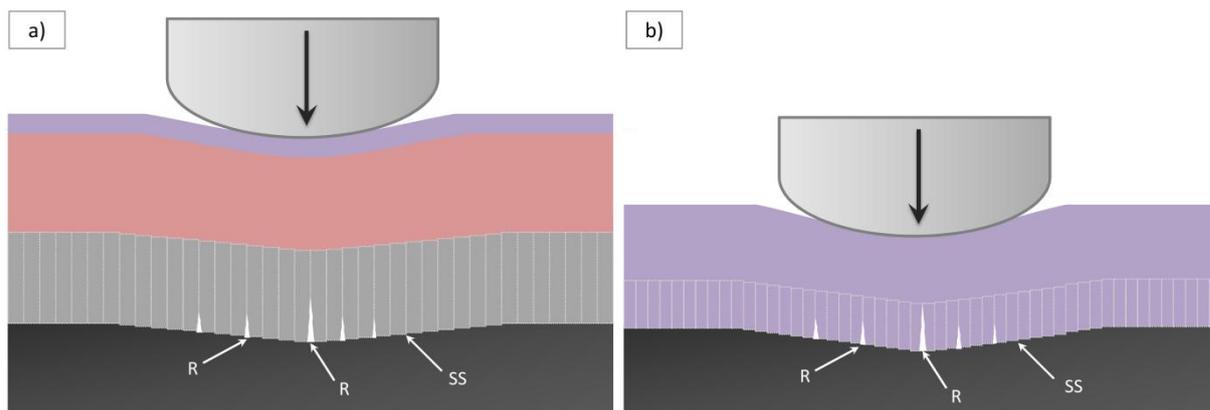
Kako je nanoslojna prevlaka tanja od nanokompozitne i kako su vrednosti kritične sile L_{c3} približno iste za obe prevlake, može se konstatovati da nanoslojna prevlaka ima veću kohezivnu čvrstoću. Pored toga, pri zaparavanju nanokompozitne prevlake došlo je do kohezivnog odvajanja većih segmenata paralelno površini prevlake, što nije zabeleženo za nanoslojnu prevlaku. Veća čvrstoća pripisuje se epitaksijalnom rastu kristala preko TiAlN i TiSiN slojeva nanoslojne prevlake, koji ograničavaju prostiranje pukotina kroz TiSiN slojeve (slika 57). Ovaj rezultat je u skladu sa rezultatom ispitivanja otpornosti na lom koje je pokazalo da se pri utiskivanju Vickersove prizme u nanoslojnu prevlaku stvaraju podužne pukotine manje dužine i u manjem broju, nego pri utiskivanju nanokompozitne prevlake (slika 72).

Adhezivno odvajanje pri zaparavanju započinje najkasnije za višeslojnu vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku (slika 81). Ovakav rezultat nije iznenađujući, ako se uzme u obzir da je ova prevlaka deblja od ostalih prevlaka pripremanih sa dve rotacije. Međutim, ukoliko se za potrebe dalje diskusije uporede vrednosti kritične sile adhezivnog odvajanja višeslojne prevlake pripremane sa tri rotacije, čija se debljina ne razlikuje od ostalih prevlaka sa dve rotacije, može se videti da se adhezivno odvajanje zaista najkasnije javlja pri zaparavanju višeslojne prevlake (slika 109).



Slika 109. Uporedni prikaz kritične sile adhezivnog odvajanja i debljine TiAlN-2, TiSiN-2, ns-TiAlN/TiSiN-2, vs-TiAlN/TiSiN-3 i ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaka.

Za visoku otpornost na adhezivno odvajanje višeslojne prevlake zaslužan je njen poseban dizajn. Prevlaka se sastoji iz tri sloja, a donji TiAlN sloj karakteriše stubasta struktura koja omogućava da se opterećenje rastereti stvaranjem radijalnih pukotina, kao i klizanjem stubova i time spreči koncentracija napona na graničnoj površini (slika 110a). Na sličan način se opterećenje može rasteretiti u stubastom delu nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake (slika 110b). Stoga ne čudi da su vrednosti sile L_{c4} gotovo iste za nanoslojnu i nanokompozitnu prevlaku, iako je prva manje debljine.



Slika 110. Šematski prikaz preseka deformisane prevlake: a) višeslojna vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka, b) nanoslojna ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka. Slova oznaka "R" odnosi se na radijalne pukotine, a "SS" na smicajne stepenice koje nastaju kao rezultat smicanja stubastih zrna.

Postavlja se pitanje ako je mehanizam smicanja stubova, zajedno sa stvaranjem radijalnih pukotina, tako delotvoran, kako da su kritične sile adhezivnog odvajanja TiAlN-2 i nanoslojne ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake manjih vrednosti od ostalih prevlaka sa dve rotacije. Naime, dok na TiAlN sloj u višeslojnoj prevlaci i stubasti deo nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake deluje samo normalna sila, na monolitnu TiAlN-2 i nanoslojnu ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaku, pored normalne deluje i sila trenja. Z.H. Xie i dr. [375] utvrdili su da, pri zaparavanju monolitne TiN prevlake, normalna sila dovodi do smicanja, a sila trenja do nagnjanja stubova. Nagnjanje stubova može dovesti do ranijeg odvajanja prevlake od podloge.

Pored navedenog, ne može se isključiti da je bazna adhezija TiAlN-2 i ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaka zaista manja, ali samo od bazne adhezije TiSiN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka. Bazna adhezija TiAlN-2 i višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake trebalo bi da su jednake. Naime, stvarna sila adhezije između prevlake i podloge zavisi između ostalog od strukture prevlake, pa ranije odvajanje TiAlN-2 i ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaka u poređenju sa TiSiN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlakama može da se pripíše

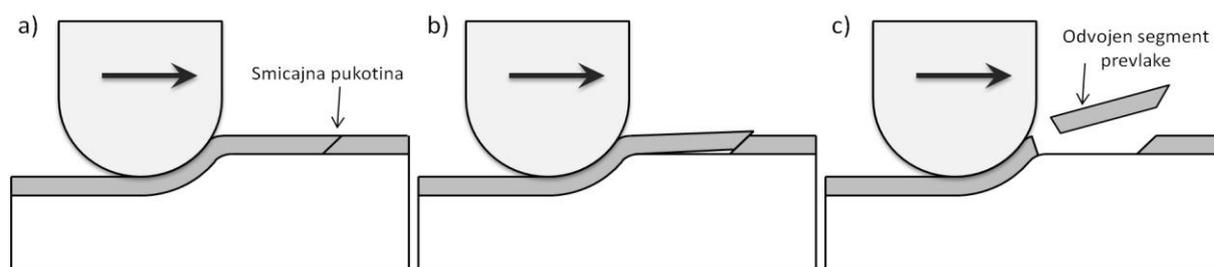
otvorenijoj strukturi koja karakteriše prve dve prevlake (slika 47). Iz istog razloga se nanosljona ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaka odvaja kasnije od TiAlN-2 prevlake, jer je odlikuje kompaktnija struktura.

6.5.2 Uticaj rotacije

6.5.2.1 Mehanizmi odvajanja

Pri zaparavanju prevlaka sa jednom rotacijom mehanizam izvijanja preovladava samo za nanosljona ns-TiAlN/TiSiN i ns-CrAlN/TiSiN prevlaku. Pri zaparavanju ostalih prevlaka sa jednom rotacijom izražen je mehanizam stvaranja klina (*eng. wedging failure*) [373,374,376], ali nije isključeno da su aktivna oba mehanizma istovremeno. Mehanizam stvaranja klina je tipičan je za deblje prevlake koje se teže savijaju. Usled dejstva pritisknog napona, ispred utiskivača stvara se smicajna pukotina koja se po debljini prevlake prostire pod uglom (slika 111a). Stvara se nagnuta površina koja ima oblik klina. U nastavku kretanja utiskivač gura prevlaku preko klina što dovodi do odvajanja prevlake na graničnoj površini (slika 111b i c).

Za TiN prevlake na nerđajućem čeliku S.J. Bull i E.G. Berasetegui [376] ustanovili su da se mehanizam stvaranja klina javlja kada je debljina veća od 10 μm . Iako su TiAlN-1, TiSiN-1 i vs-TiAlN/TiSiN-1 prevlaka tanje od navedenih 10 μm , oštećenje putem stvaranja klina ne iznenađuje, jer se alatni čelik teže deformiše od nerđajućeg koji su koristili S.J. Bull i E.G. Berasetegui.



Slika 111. Mehanizam odvajanja prevlake putem stvaranja klina, pri ispitivanju zaparavanjem [376]: a) nastanak smicajne pukotine nešto dalje ispred utiskivača, b) početak odvajanja prevlake, c) odvajanje prevlake pri pojavi pukotine na rubu kontakta utiskivač-prevlaka.

Prevlake pripremane sa tri rotacije odlikuje sličan način oštećenja kao prevlake sa dve rotacije, ali su kohezivno i adhezivno odvojeni segmenti znatno manji za prevlake sa tri rotacije (slika 82). Izuzetak je TiSiN za koga se kohezivna oštećenja izvan traga zaparavanja javljaju u većoj meri pri zaparavanju prevlake sa tri rotacije. Takođe, sa stanovišta mehanizma oštećenja izdvaja se ns-CrAlN/TiSiN, za koga je za prevlaku sa tri rotacije aktivan modifikovani mehanizam izvijanja, dok je za prevlaku sa dve rotacije aktivan klasični mehanizam izvijanja.

6.5.2.2 Bazna adhezija

Iako su vrednosti kritičnih sila najveće za prevlake sa jednom rotacijom (slika 81), za iste se ne može tvrditi da imaju najveću baznu adheziju. Veće vrednosti kritičnih sila u poređenju sa prevlakama sa dve i tri rotacije pripisuju se pre svega većoj debljini prevlaka sa jednom rotacijom. Ako se uzme u obzir da adhezivno odvajanje prevlaka sa jednom rotacijom nastupa brzo nakon kohezivnog odvajanja (slika 83) i da je veličina adhezivno odvojenih segmenata veća nego za prevlake sa dve i tri rotacije (slika 82), može se konstatovati da je bazna adhezija najmanja za prevlake sa jednom rotacijom.

Vrednosti kritičnih sila za prevlake pripremane sa dve i tri rotacije su vrlo bliske. Kritična sila adhezivnog odvajanja TiAlN-3 prevlake veća je u poređenju sa TiAlN-1 i TiAlN-2 prevlakama. Pored toga, kritična sila potpunog odvajanja veća je za TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN prevlake sa tri rotacije nego za prevlake sa dve rotacije. Takođe, veličina odvojenih segmenata manja je za prevlake sa tri rotacije (slika 82 i 84). Uz činjenicu da je debljina prevlaka sa tri rotacije manja, sve navedeno ukazuje da prevlake pripremane sa tri rotacije imaju nešto bolju baznu adheziju od prevlaka sa dve rotacije.

Bazna adhezija predstavlja zbir međudejstava atoma na graničnoj površini materijala prevlake i materijala podloge. Kako struktura prevlaka postaje finija sa povećanjem broja stepeni rotacije, za očekivati je da je zbir svih atomskih međudejstava veći za prevlake sa većim stepenom rotacije. Najveća rafinacija strukture (smanjenje poroznosti) javlja se prelaskom sa jednostruke na dvostruku rotaciju, dok je rafinacija izražena u manjoj meri pri prelasku sa dvostruke na trostruku rotaciju. Stoga je veća razlika u baznoj adheziji kada se porede prevlake sa jednom i dve rotacije, nego kada se porede prevlake sa dve i tri rotacije.

Iz prethodne diskusije delimično se izdvaja nanoslojna ns-CrAlN/TiSiN prevlaka. Za ovu prevlaku veličina odvojenih segmenata takođe se smanjuje sa povećanjem broja stepeni rotacije, ali nema većih razlika u odnosu sile adhezivnog i sile kohezivnog odvajanja (slika 83). Može se pretpostaviti da je bazna adhezija ns-CrAlN/TiSiN prevlaka pripremanih sa različitim brojem stepeni rotacije bliska.

6.6 Tribološko ponašanje

Tribološki procesi su veoma složeni i obuhvataju različite vidove trenja, habanja i deformacije na različitim nivoima (mikro, makro), koji zavise od velikog broja faktora. Tribološko ponašanje elemenata u kontaktu uopšteno određuju osobine oba materijala koji se nalaze u kontaktu, radni uslovi kao što su vrsta i brzina kretanja, opterećenje, okruženje i drugi faktori. Kada se radi o prevučanim elementima javljaju se dodatni uticajni faktori, kao što su osobine materijala podloge, debljina prevlake i adhezija između prevlake i podloge.

Radni uslovi bili su jednaki za sve prevlake, za sve testove korišćena je kuglica od istog materijala (Al_2O_3), ispitivanja su vršena na prevlakama nanešenim na podloge od istog čelika¹, pa se razlike u tribološkom ponašanju prevlaka mogu pripisati razlikama u osnovnim osobinama prevlaka, hrapavosti površine (prisustvu defekata) i nosivosti sistema prevlaka-podloga.

U nastavku je diskusija podeljena na tri celine, u prvom delu predstavljena je uopštena diskusija o fenomenima trenja pri čemu je akcenat stavljen na prevlake pripremane sa dva stepena rotacije, u drugom delu prikazana je diskusija otpornosti na habanje prevlaka pripremanih sa dve rotacije, a u trećem delu uticaj rotacije na tribološko ponašanje prevlaka.

6.6.1 Trenje

Evolucija koeficijenta trenja odvija se kroz tri stadijuma (slika 88). U početnom stadijumu materijal kontratela i prevlake ne nalaze se u direktnom kontaktu, već se kontakt ostvaruje preko tankih slojeva oksida koji su uvek prisutni na površini. Nakon određenog broja ciklusa dolazi do proboja ovih slojeva čime se materijal prevlake izlaže dejstvu vazduha što može dovesti do ponovne oksidacije [269,377]. Istovremeno se neravnine kontratela i neravnine prevlake kreću jedne preko drugih što dovodi do porasta koeficijenta trenja. Pored toga, započinje habanje relativno mekšeg Al_2O_3 kontratela pri čemu se stvaraju čestice čije prisustvo u tribološkom kontaktu takođe dovodi do porasta koeficijenta trenja.

U nastavku (prelazni stadijum) dejstvo promenljivog opterećenja i visokog pritiska na vrhovima neravnina dovodi do pojave zamora materijala prevlake. Usled zamora dolazi do odvajanja delića prevlake velike tvrdoće koji pooštavaju uslove habanja. Povećanje broja ovih delića dovodi do povećanja koeficijenta trenja [378]. Najveće vrednosti koeficijenta trenja beleže se kada se tvrdi opiljci zarobe između neravnina obe površine u kontaktu. Ova pojava može se otkriti na osnovu naglog porasta koeficijenta trenja, koji brzo opada nakon oslobađanja dve površine. U toku prelaznog perioda značajnu ulogu takođe igra stvaranje i uklanjanje oksidnih slojeva.

Kada se zaglade površine u kontaktu i uravnoteži broj čestica koje ulaze i izlaze iz kontakta započinje stacionarni stadijum u kome koeficijent trenja osciluje oko neke konstantne vrednosti. Osim za nanoslojnu ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaku za koju koeficijent trenja osciluje oko vrednosti 0.27, za ostale prevlake pripremane sa dve rotacije koeficijent trenja u stacionarnom stadijumu ima vrednosti od 0.7 do 0.8 (slika 89). Tabela 8 pokazuje da su vrednosti koeficijenta trenja od oko 0.7 do 0.8 tipične za kontakt tvrdih materijala poput Al_2O_3 i Si_3N_4 i nitridnih prevlaka čiji su sastavni elementi Ti, Al i Si, dok prevlake na bazi hroma karakterišu manje vrednosti koeficijenta trenja.

¹ Tribološke osobine ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake ispitivane su za prevlaku nanešenu na podlogu od tvrdog metala.

Tabela 8: Koeficijenti trenja i habanja pojedinih nitridnih prevlaka u kontaktu sa kontratelima od tvrdih materijala. Za sva ispitivanja korišćena je metoda *kuglica-po-disku*, ispitivanja su vršena na vazduhu sobne temperature.

Prevlaka	Tip prevlake	Sila (N)	Brzina (m/s)	Materijal kuglice	Koeficijent habanja ($\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$) $\times 10^{-6}$	Koeficijent trenja	Referenca
AlTiN	Monolitna	10	2.0	SiC	4.2	0.77	[379]
AlTiN	Monolitna	5	0.17	Si ₃ N ₄		0.8	[269]
CrAlN	Monolitna	3	0.025	WC-Co	2.9	0.38	[352]
CrAlN	Monolitna	10	2.0	SiC	1.8	0.73	[379]
CrAlN	Monolitna	10	0.2	Al ₂ O ₃	0.1 do 0.7	0.4 do 0.6	[380]
CrAlN	Monolitna	3	0.04	WC	2.9 do 4.3	0.37 do 0.55	[33]
CrAlN	Monolitna	5	0.17	Si ₃ N ₄		0.7	[269]
CrAlN	Monolitna	3	0.025	WC	3.3	0.42	[10]
CrAlTiN	Monolitna	20	0.025	WC-Co		0.66	[95]
CrAlTiN	Nanoslojna	5	0.05	Al ₂ O ₃	0.3	0.5	[162]
CrN	Monolitna	5	0.1	Al ₂ O ₃	0.07 do 0.23	0.4 do 0.45	[381]
CrN	Monolitna	5	0.17	Si ₃ N ₄		0.8	[269]
CrN	Monolitna	5	0.01	Al ₂ O ₃	15	0.45	[382]
CrN/AlN	Nanoslojna	3	0.025	WC-Co	0.7	0.3	[352]
CrN/AlN	Nanoslojna	3	0.025	WC	0.7 do 3.5	0.35 do 0.54	[10]
CrSiN	Nanokompozitna	3	0.1	WC-Co	0.5 do 25	0.4 do 0.56	[78]
CrSiN	Nanokompozitna	0.5	0.015	WC-Co	500		[96]
TiAlN	Monolitna	10	2.0	SiC	0.3	0.7	[379]
TiAlN	Monolitna	5	0.05	Al ₂ O ₃	9.5	0.78	[383]
TiAlSiN	Nanokompozitna	5	0.02	WC-Co		0.69 do 0.86	[117]
TiAlSiN	Nanokompozitna	5	0.5	Si ₃ N ₄	10 do 90	0.7	[384]
TiAlSiN	Nanokompozitna	5	0.5	Si ₃ N ₄	13 do 99	0.7 do 1.0	[385]
TiAlSiN	Nanokompozitna	10	0.3	WC-Co		0.68	[386]
TiAlSiN	Nanokompozitna	1	0.1	WC-Co	5.3 do 12	0.74 do 0.82	[372]
TiAlSiN/Si ₃ N ₄	Višeslojna	1	0.05	Al ₂ O ₃		0.68 do 0.93	[195]
TiN	Monolitna	10	2.0	SiC	0.4	0.66	[379]
TiN	Monolitna	2.5	1.8	Al ₂ O ₃	10		[311]
TiN	Monolitna	10	0.3	WC-Co		0.65	[386]
TiSiN	Nanokompozitna		0.1 do 0.5	Al ₂ O ₃		0.8 do 1.1	[387]
TiSiN	Monolitna	10	0.3	WC-Co		0.55	[166]
TiSiN	Nanokompozitna	2.5	1.8	Al ₂ O ₃	2		[311]
TiSiN	Nanokompozitna	1		Al ₂ O ₃	8.6 do 36	0.6 do 0.82	[388]
TiSiN	Nanokompozitna	10	0.3	WC-Co		0.75	[386]
TiSiN/CrN	Nanoslojna	10	0.3	WC-Co		0.4 do 0.7	[166]

Hemijske promene u početnom i prelaznom stadijumu dovode do stvaranja triboslojeva na površini prevlake, koje u najvećoj meri sačinjavaju oksidi sastavnih elemenata materijala prevlake. Mehanička oštećenja dovode do stvaranja slobodnih produkata habanja, koji mogu biti delovi prevlake, delovi kuglice, ili oksidi materijala prevlake. Stoga, interakcija dva tela u stacionarnom stadijumu može da se odvija direktno, posredstvom nastalih triboslojeva i posredstvom čestica habanja. U skladu sa tim, vrednosti koeficijenta trenja određene su hemijskim sastavom i osobinama oba materijala u kontaktu, osobinama tribosloja i čestica habanja.

Sve prevlake, kao i materijal kuglice odlikuju se visokom tvrdoćom što je pozitivno sa stanovišta povećanja otpornosti na stvaranje brazdi, a time smanjenja koeficijenta trenja [389]. Međutim, materijali visoke tvrdoće odlikuju se visokom smicajnom čvrstoćom, pa njihovo prisustvo u tribološkom kontaktu rezultuje visokim vrednostima koeficijenta trenja. Takođe, prisustvo oksida velike tvrdoće i smicajne čvrstoće dovodi do povećanja koeficijenta trenja, dok sa druge strane prisustvo oksida manje smicajne čvrstoće dovodi do pada koeficijenta trenja.

Do oksidacije dolazi zbog zagrevanja usled trenja [390–393]. Pri tome je moguća oksidacija većeg dela površine prevlake ili samo na vrhovima neravnina gde su najveće temperature. Vrsta oksida koja se može naći u tribološkom kontaktu zavisi od hemijskog sastava prevlake i materijala kontratela.

Za prevlake koje sadrže titanijum tipična je pojava oksida TiO_2 , a tada je najčešće reč o rutilu koji je termodinamički najstabilniji [377,392–397]. Međutim, dok su pojedine grupe autora pri prisustvu TiO_2 u tribološkom kontaktu beležile niske vrednosti koeficijenta trenja (do 0.3) [393,395,398], druge grupe su beležile visoke vrednosti (iznad 0.6) [392,394,396,397]. Na pitanje da li prisustvo rutila dovodi do smanjenja ili porasta koeficijenta trenja odgovor daje M.N. Gardos [399] u potrazi za Magnéli fazama (Ti_nO_{2n-1}) u oksidu titanijuma. Njegova istraživanja pokazuju da smicajna čvrstoća oksida titanijuma u velikoj meri zavisi od stehiometrije oksida. Najmanje vrednosti smicajne čvrstoće, a time i koeficijenta trenja M.N. Gardos beleži za okside sa blagim manjkom kiseonika ($TiO_{1.98}$). Daljim padom udela kiseonika do $TiO_{1.8}$ smicajna čvrstoća raste, dok za $TiO_{1.7}$ ponovo opada.

U tribološkom kontaktu aluminijum u prisustvu kiseonika formira Al_2O_3 oksid koji se odlikuje visokom hemijskom i termičkom stabilnošću i kao takav štiti materijal od dalje oksidacije [33,37,269,318,383,392,400,401]. Međutim, ovaj oksid je visoke tvrdoće pa njegovo prisustvo u tribološkom kontaktu dovodi do povećanja koeficijenta trenja [33,37,393].

Na prevlakama koje sadrže hrom u toku tribološkog procesa stvaraju se oksidi hroma poput Cr_2O_3 [33,37,269,390,401], Cr_3O [400] i CrO_x [318]. Najčešće u tribološkom kontaktu nastaje Cr_2O_3 koji predstavlja barijeru za dalju oksidaciju [318,402] i koji ima podmazujući efekat [33,37,269,401]. Sveobuhvatniju analizu prisustva oksida hroma na tribološko ponašanje sprovedli su L. Wang i X. Nie [37] koji su pre triboloških ispitivanja žarili CrN i CrAlN prevlake. Pri tome su utvrdili da se koeficijent trenja u kontaktu sa Al_2O_3 kuglicom smanjuje sa temperaturom žarenja, tj. povećanjem udela oksida Cr_2O_3 na površini prevlaka.

Pri habanju prevlaka koje sadrže silicijum moguć je nastanak SiO_2 i $Si(OH)_2$ koji imaju podmazujuće dejstvo. Pojedini autori pokazali su da se pri povećanju udela silicijuma u TiSiN, TiAlSiN i CrAlSiN prevlakama smanjuje koeficijent trenja u kontaktu sa čelikom (od oko 0.9 do oko 0.6) i to pripisali upravo nastanku samopodmazujućih oksidnih slojeva [66,85,403,404]. Pored toga, E. Riberiro i dr. [384] su pokazali da dodatkom silicijuma u TiAlN prevlaku koeficijent trenja u kontaktu sa Si_3N_4 kuglicom opada od 0.85 za prevlaku bez Si do 0.7 za prevlaku sa dodatim Si. Međutim, ova grupa autora nije navela koji je razlog pada koeficijenta trenja. Sa druge strane, pojedina istraživanja dovode pod znak pitanja stvaranje podmazujućih oksida silicijuma. Tako su Y.H Cheng i dr. [388] merili porast koeficijenta trenja između Al_2O_3 kuglice i TiSiN prevlake od 0.6 do 0.8 sa povećanjem udela Si u prevlaci. Takođe, S. Carvalho i dr. [385] za TiAlSiN prevlake sa različitim udelom Si merili su koeficijent trenja od 0.7 do 1.0 (Si_3N_4 kuglica), pri čemu najmanja vrednost nije zabeležena za najveći udeo silicijuma. Nadalje, D. Philippon i dr. [372] smatraju da bi u slučaju stvaranja podmazujućih oksida koeficijent trenja između WC-Co kuglice i TiAlSiN prevlaka trebalo da bude manji od vrednosti koje su oni merili (0.74 do 0.82).

Sa stanovišta termodinamike, tj. Gibsove slobodne energije, najlakše nastaje i najveću stabilnost ima oksid aluminijuma Al_2O_3 , slede oksid titanijuma TiO_2 i oksid silicijuma SiO_2 , dok oksid hroma Cr_2O_3 odlikuje najmanja Gibsova slobodna energija [405]. Međutim, dok termodinamika pokazuje da li je moguć nastanak nekog oksida pri određenim uslovima, koliko će kog oksida biti u tribološkom kontaktu takođe zavisi od kinetike procesa. G. Fox-Rabinovich i dr. [406] ustanovili su da lakši elementi poput Al i Si brže difunduju ka površini prevlake u poređenju sa težim elementima poput Ti i Cr. To se objašnjava nižom aktivacionom energijom za transfer mase pokretljivijih i lakših atoma aluminijuma i silicijuma.

K.N. Jallad i D. Ben-Amotz [392] i P.W. Schum i dr. [393] utvrdili su da se u tribotragovima TiAlN prevlaka stvara više oksida aluminijuma nego oksida titanijuma. Pri tome K.N. Jallad i D. Ben-Amotz [392] nisu primetili veće razlike u koeficijentu trenja TiN i TiAlN prevlaka, dok su P.W. Schum i dr. [393] zabeležili porast koeficijenta trenja sa dodatkom aluminijuma.

Slično su L. Wang i X. Nie [37] i J. Lin i dr. [33] pokazali da CrAlN prevlake odlikuje veći koeficijent trenja od CrN prevlaka, jer se u slučaju CrAlN prevlaka stvara Al_2O_3 koji štiti prevlaku od dalje oksidacije, tj. stvaranja Cr_2O_3 koji ima podmazujuće dejstvo. T. Polcar i A. Cavaleiro [162] ispitivali su oksidacionu postojanost nanoslojne CrAlTiN prevlake i pokazali da se na površini prevlake stvara mešavina oksida titanijuma i aluminijuma koji predstavljaju barijeru za dalju oksidaciju. Ovi autori zabeležili su visoke vrednosti koeficijenta trenja CrAlTiN prevlake u konatktu sa Al_2O_3 kuglicom i to pripisali izostanku stvaranja oksida hroma Cr_2O_3 na površini prevlake.

EDS analiza produkata habanja (slika 95) otkriva da u tribološkom procesu zaista dolazi do oksidacije prevlaka. U slučaju TiAlN, TiSiN, ns-TiAlN/TiSiN i vs-TiAlN/TiSiN prevlaka u najvećoj meri nastaju oksidi titanijuma i aluminijuma, dok pri habanju ns-CrAlN/TiSiN prevlaka nastaje najviše oksida hroma. Produkti habanja TiAlN, TiSiN, ns-TiAlN/TiSiN i vs-TiAlN/TiSiN prevlaka su bele boje (slika 97), što upravo odgovara boji oksida titanijuma TiO_2 [407] i oksida aluminijuma Al_2O_3 [408]. Sa druge strane, pri habanju ns-CrAlN/TiSiN prevlaka nastaju produkti habanja zelene boje, što odgovara boji oksida hroma Cr_2O_3 [409]. EDS analiza pokazuje da se pored navedenih, stvara i oksid silicijuma. Međutim, udeo ovog oksida je mali, pa njegovo prisustvo u tribološkom kontaktu nema preovlađujući uticaj na vrednosti koeficijenta trenja.

Kada je reč o oksidu titanijuma, teško je bez određivanja stehiometrije govoriti da li se radi o oksidu male ili velike smicajne čvrstoće. Međutim, za sve prevlake za koje u produktima habanja preovlađuje oksid titanijuma zabeležene su visoke vrednosti koeficijenta trenja, pa se može prepostaviti da se radi o tvrdom oksidu čije prisustvo u tribološkom kontaktu dovodi do povećanja sile trenja.

Velika tvrdoća i smicajna čvrstoća TiAlN-2, TiSiN-2, ns-TiAlN/TiSiN-2 i vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka, kao i prisustvo oksida TiO_2 i Al_2O_3 koji se takođe odlikuju velikom tvrdoćom, ključni su faktori zbog kojih su zabeležene visoke vrednosti koeficijenta trenja (0.7 do 0.8) u tribološkom kontaktu ovih prevlaka i Al_2O_3 kuglice. No, ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaka je takođe velike tvrdoće, ali je za istu zabeležen nizak koeficijent trenja od svega 0.27. Ovako niske vrednosti koeficijenta trenja mogu se objasniti prisustvom oksida hroma Cr_2O_3 koji deluje kao podmazujuće sredstvo [33,37,269,401,410]. Pored toga, prisustvo materijala sa podmazujućim efektom dovodi do smanjenja smicajnog opterećenja na površini prevlake. Na taj način se smanjuje lokalno odvajanje delića prevlake koji u tribološkom kontaktu dovode do pooštavanja habanja i porasta koeficijenta trenja.

6.6.2 Habanje

Najveću otpornost na habanje ispoljila je nanoslojna ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaka (slika 112). Za ovu prevlaku zabeležen je koeficijent habanja za red veličina manji u poređenju sa ostalim prevlakama pripremanim sa dva stepena rotacije. Kada se porede ostale prevlake pripremane sa dve rotacije, koje ne sadrže hrom, najmanje vrednosti koeficijenta habanja zabeležene su za nanokompozitnu TiSiN-2 i nanoslojnu ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku, dok je TiAlN-2 prevlaka ispoljila najmanju otpornost na habanje.

SEM, AFM i EDS analiza tribo tragova pokazali su da su pri habanju svih prevlaka aktivni mehanizam blago abrazivnog habanja (*eng. mild abrasion*) i tribohemijskog habanja.

Jednoslojna TiAlN-2 prevlaka - Najveće vrednosti koeficijenta habanja TiAlN-2 prevlake nisu iznenađujuće. U poređenju sa ostalim prevlakama pripremanim sa dve rotacije, ova prevlaka odlikuje se najmanjom tvrdoćom (slika 70), najmanjom otpornošću na lom (slika 101), najnižom vrednosti H^3/E^{*2} odnosa i visokom hrapavošću (slika 112). Zbog manje tvrdoće i porozne stubaste strukture ova prevlaka se pri dejstvu normalnog i smicajnog opterećenja lakše lomi u poređenju sa ostalim prevlakama. Tokom loma se stvaraju tvrdi delići čije prisustvo u tribološkom kontaktu dovodi do inteziviranja habanja. Ovu prevlaku takođe odlikuje prisustvo veće količine defekata (slika 64) koji se lako lome, ulaze u kontakt i pooštavaju uslove habanja [339,411]. A. Drnovšek i dr. [339] pokazali su da prve čestice habanja u tribološkom kontaktu nastaju upravo lomljenjem defekata.

Nanokompozitna TiSiN-2 prevlaka - Ova prevlaka odlikuje se nanokristalnom strukturom (slika 51) najvećom tvrdoćom (slika 70), najvećom vrednosti H^3/E^{*2} odnosa (slika 112) i visokom otpornošću na lom (slika 101). Kao takva ispoljila je otpornost na habanje veću od svih ostalih prevlaka, izuzimajući prevlake koje sadrže hrom (slike 98 i 112).

Pukotine u ovoj prevlaci teže nastaju, skreću se i zaustavljaju na granicama nanozrna. Kao rezultat ovakvog ponašanja stvaraju se finije čestice habanja, a površina traga habanja izgleda relativno glatko bez dubokih brazdi habanja (slike 91, 93 i 95). Glatka površina Al_2O_3 kuglice koja je bila u kontaktu sa TiSiN-2 prevlakom ukazuje da u toku habanja ove prevlake zaista nastaju fine čestice koje deluju kao polirajuće sredstvo. TEM analiza tribo tragova koju su sproveli Q. Luo i dr. [412] pokazala je da pri habanju nanoslojne TiAlN/CrN prevlake nastaju čestice habanja veličine svega 8 nm. A.P. Ehasarian i dr. [382] su takođe pokazali da pri habanju nanoslojne CrN/NbN prevlake nastaju mnogo manja oštećenja nego pri habanju monolitne CrN prevlake.

Iako je pokazala visoku otpornost na habanje, integritet ove prevlake u konkretnoj tribološkoj primeni može biti ugrožen manjom otpornošću na prostiranje podužnih pukotina. Podužne pukotine koje se prostiru paralelno površini prevlake primećene su pri utiskivanju Vickersove prizme (slika 72), a pri ispitivanju zaparavanjem došlo je do kohezivnog odvajanja pri kom se formirala površina preloma paralelna površini prevlake (slika 82). Kohezivno oštećenje ovakvog tipa zaista je primećeno u tragu habanja nanokompozitne TiSiN-2 prevlake (slika 95), ali samo na jednom mestu. U toku tribološkog ispitivanja korišćeni su relativno blagi režimi ispitivanja sa silom od 5 N. Postavlja se pitanje da li bi stvaranje podužnih pukotina bilo intenzivnije pri većim silama.

Sa jedne strane nanokristalna struktura TiSiN-2 prevlake obezbeđuje visoke mehaničke osobine i visoku otpornost na lom, a sa druge strane amorfni slojevi kroz koje se pukotine lakše prostiru ugrožavaju integritet ove prevlake.

Nanoslojna ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka - Kao i nanokompozitnu TiSiN-2, nanoslojnu ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku odlikuje nanokristalna struktura (slika 56), visoka tvrdoća i visoka vrednost H^3/E^{*2} odnosa (slika 70). Međutim, za ovu prevlaku zabeležene su veće vrednosti koeficijenta habanja u poređenju sa nanokompozitnom prevlakom (slike 98 i 112). Manja otpornost na habanje nanoslojne prevlake posledica je njene manje tvrdoće ($H_{ns-TiAlN/TiSiN-2} = 39 \text{ GPa} < H_{TiSiN-2} = 46 \text{ GPa}$). Veće vrednosti koeficijenta habanja ove prevlake delom se mogu objasniti težim uklanjanjem čestica iz tribološkog kontakta. Naime, nakon čišćenja traga habanja najveća količina čestica unutar traga, uočena je upravo za ovu prevlaku. Prisustvo većeg broja tvrdih čestica rezultovalo je stvaranjem nešto dubljih brazdi u tragu habanja nanoslojne prevlake (slike 91, 92, 93 i 95). Neregularna površina Al_2O_3 kuglice koja je bila u kontaktu sa ovom prevlakom (slika 96) ukazuje da se u toku testa jedan deo čestica habanja slobodno kretao i da je bio aktivan mehanizam abrazije po sistemu tri tela.

Ispitivanja otpornosti na lom pokazala su da je nanoslojna ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka otpornija na prostiranje podužnih pukotina (slika 72), kao i na stvaranje kohezivnih oštećenja oko traga zaparavanja (slika 82). Stoga je moguće da bi pri oštrijim režimima (veća opterećenja) ova prevlaka ispoljila bolju otpornost na habanje u poređenju sa nanokompozitnom TiSiN-2 prevlakom.

Višeslojna vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka - Iako se sastoji od TiAlN/TiSiN i TiSiN slojeva, višeslojna vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlaka pokazala je manju otpornost na habanje u poređenju sa TiSiN-2 i ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlakama (slike 98 i 112). Jedan od razloga većeg habanja višeslojne prevlake je njena manja tvrdoća ($H_{vs-TiAlN/TiSiN-2} = 32.4 \text{ GPa} < H_{ns-TiAlN/TiSiN-2} = 39 \text{ GPa} < H_{TiSiN-2} = 46 \text{ GPa}$). Veće habanje višeslojne prevlake u odnosu na nanokompozitnu TiSiN-2 i nanoslojnu ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlaku može se takođe pripisati uticaju morfologije površine, tj. prisustvu velike količine većih defekata. Najveći defekti karakterišu upravo ovu prevlaku (slika 64), a FIB analiza traga zaparavanja otkrila je da se defekti lakše lome od ostatka prevlake (slika 84).

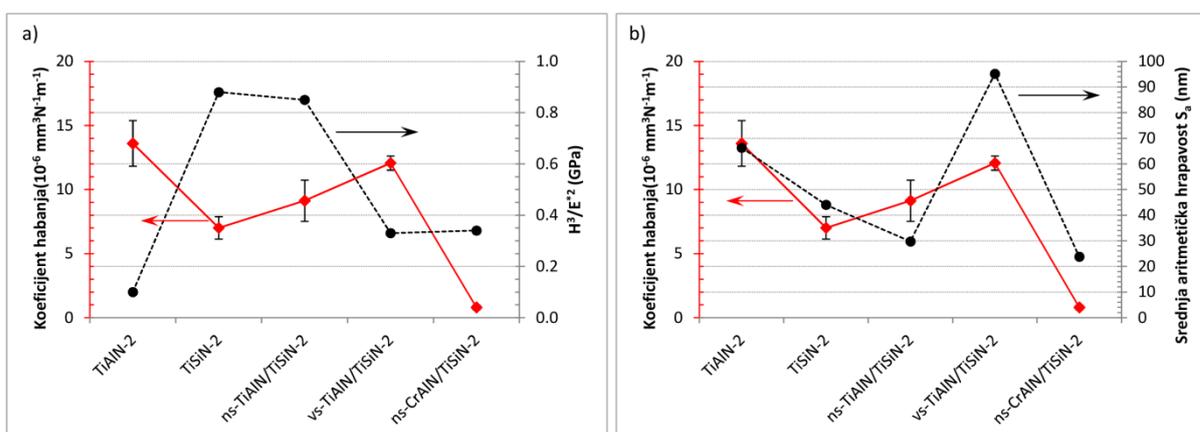
Nanoslojna ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaka - Pri habanju nanoslojne ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake zabeležene su najmanje vrednosti koeficijenta habanja (slika 98 i 112), za red veličina manje u poređenju sa nanokompozitnom TiSiN-2 prevlakom koja je ispoljila najveću otpornost na habanje među prevlakama koje ne sadrže hrom. Sa stanovišta strukture i mehaničkih osobina veća otpornost na habanje nanoslojne ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake očekivana je samo u poređenju sa TiAlN-2 prevlakom. Obe prevlake odlikuju se stubastom strukturom (slika 47), ali je nanoslojna mnogo tvrđa (slika 70) i otpornija na lom (slika 101).

Međutim, na ovaj način ne može se objasniti veća otpornost na habanje nanoslojne ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake u poređenju sa nanokompozitnom TiSiN-2 i nanoslojnom ns-TiAlN/TiSiN-2 koje se odlikuju većom tvrdoćom i otpornošću na lom. Razlike u vrednostima koeficijenta habanja ovih prevlaka mogu se pojasniti različitim tribohemijским ponašanjem. Pri habanju prevlaka koje ne sadrže hrom stvaraju se tvrdi oksidi titanijuma i aluminijuma (slika 95) čije prisustvo u tribološkom kontaktu pooštrava uslove habanja. Naime, svaka tvrda čestica koja uđe u tribološki kontakt predstavlja mesto na kome dolazi do koncentracije napona, čija vrednost može biti dovoljno velika za iniciranje nastanka pukotine. Sa druge strane, pri habanju nanoslojne ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake u najvećoj meri nastaje oksid hroma koji ima podmazujuće dejstvo [33,37,269,401,410]. Prisustvo ovog oksida dovodi do smanjenja vrednosti smicajne komponente napona na površini prevlake i savojne komponente koja deluje na stubove prevlake, a time do smanjenja odvajanja delića prevlake i njihovog uvođenja u tribološki kontakt. Da pri habanju ove prevlake zaista ne nastaju velike, tvrde

čestice ukazuje veoma glatka površina traga habnja, sa jedva vidljivim brazdama unutar traga (slike 92 i 95). Pored toga, kriva trenja je veoma glatka sa konstantnim koeficijentom trenja (slika 88).

Prethodna diskusija pokazala je da tvrdoća i otpornost na lom značajno utiču na tribološko ponašanje prevlaka. Visok stepen korelacije H^3/E^{*2} odnosa, kao pokazatelja otpornosti na lom i koeficijenta habanja prevlaka koje ne sadrže hrom potvrđuje ovakvo zapažanje (slika 112a). Ukoliko se u razmatranju uzme u obzir i nanoslojna ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlaka, stepen korelacije H^3/E^{*2} odnosa i koeficijenta habanja se smanjuje. Ovo odstupanje posledica je drugačijeg tribološkog ponašanja ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake.

Kako bi se utvrdilo kakva je korelacija između koeficijenta habanja i prisustva defekata, na slici 112b zajedno su prikazane vrednosti koeficijenta habanja i srednje aritmetičke hrapavosti. Visok stepen korelacije ove dve veličine ukazuje da hrapavost, tj. količina i veličina defekata zaista utiču na tribološko ponašanje prevlaka. Najmanja količina defekata nakon nanošenja prisutna je na površini nanoslojne ns-TiAlN/TiSiN-2 i ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake, za koje su zabeležene niske vrednosti koeficijenta habanja. Sa druge strane, velika količina defekata karakteristična je za TiAlN-2 i vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake za koje su zabeležene visoke vrednosti koeficijenta habanja.



Slika 112. Uporedni prikaz koeficijenta habanja prevlaka sa dve rotacije i a) odnosa H^3/E^{*2} , b) srednje aritmetičke hrapavosti.

6.6.3 Uticaj rotacije

Ispitivanje uticaja broja stepeni rotacije na tribološko ponašanje prevlaka ukazuje na složenost tribološkog procesa. Naime, iako postoji jasan trend između broja stepeni rotacije i osobina ključnih za tribološko ponašanje poput tvrdoće, otpornosti na lom i hrapavosti, opšti trend nije primetan niti kada je reč o koeficijentu trenja (slika 89), niti kada je reč o otpornosti na habanje (slika 98).

6.6.3.1 Trenje

Prevlake pripremane sa jednim stepenom rotacije odlikuju se najmanjom tvrdoćom, tj. smicajnom čvrstoćom, pa se za njih može očekivati manji koeficijent trenja. Međutim, na njihovoj površini se nalaze najveći defekti koji se lako lome, ulaze u tribološki kontakt i povećavaju koeficijent trenja. Takođe, ove prevlake su najmanje otpornosti na lom, pa se lakše stvaraju tvrdi opiljci koji povećavaju trenje. Sa druge strane, prevlake pripremane sa tri rotacije odlikuju se većom otpornošću na lom i defektima manjih dimenzija što je pozitivno sa stanovišta trenja, ali su visoke tvrdoće pa se sa tog stanovišta može očekivati visok koeficijent trenja. Kada je reč o prevlakama bez hroma, najveće vrednosti koeficijenta trenja zabeležene se upravo za prevlake pripremane sa tri rotacije (slika 89).

Vrednosti koeficijenta trenja u velikoj meri zavise od tribohemijskog ponašanja materijala prevlake. Visoke i ujednačene vrednosti koeficijenta trenja prevlaka koje ne sadrže hrom sa jedne strane i niske i isto tako ujednačene vrednosti koeficijenta trenja prevlaka koje sadrže hrom sa druge strane ukazuju da hemijski sastav prevlaka zaista ima veliki značaj kada je u pitanju trenje. Dok pri habanju prevlaka bez hroma nastaju tvrdi, teško smičući oksidi titanijuma i aluminijuma, pri habanju prevlaka koje sadrže hrom stvara se oksid hroma koji ima podmazujuće dejstvo. Ovi rezultati pokazuju da je dejstvo tribohemijskih mehanizama izraženije u poređenju sa dejstvom makro i mikromehaničkih mehanizama trenja, tj. da je izraženiji uticaj hemijskog sastava nego tvrdoće, otpornosti na lom i hrapavosti prevlaka, a koji zavise od broja stepeni rotacije.

Ako se uzmu u obzir svi navedeni faktori, izostanak opšteg trenda između koeficijenta trenja i broja stepeni rotacije nije začuđujuć.

6.6.3.2 Habanje

Prevlake pripremane sa jednim stepenom rotacije odlikuje stubasta struktura sa slabijom vezom među stubovima. Ove prevlake su manje tvrdoće i manje otpornosti na lom u poređenju sa prevlakama pripremanim sa dva i tri stepena rotacije. Pri njihovom habanju nastaju veći opiljci, usled čega se stvaraju duboke brazde u tragovima habanja (slika 93). U skladu sa tim, najizraženije brazde habanja formirale su se na Al_2O_3 kuglicama koje su bile u kontaktu sa prevlakama pripremanim sa jednom rotacijom (slika 96).

Pri prelasku sa jednog na tri stepena rotacije dolazi do rafinacije strukture. Pri tome struktura ostaje stubasta samo u slučaju TiAlN prevlake. Shodno tome, u toku habanja prevlaka sa tri rotacije nastaju sitni opiljci kao rezultat čega se formiraju glatki tragovi habanja (slika 93), a na površini Al_2O_3 kuglice nema izraženih brazdi (slika 96). Nešto izraženije brazde formirale su se unutar traga habanja višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-3. Ovu prevlaku karakteriše veća količina defekata (slika 65), pa se stvaranje dubljih brazdi u tragu habanja može pripisati prisustvu veće količine defekata u tribološkom kontaktu. Takođe kada je reč o ns-CrAlN/TiSiN prevlakama, najizraženije brazde u tragu habanja su se formirale u prevlaci pripremanoj sa tri stepena rotacije. Formiranje izraženih brazdi unutar ns-CrAlN/TiSiN-3 prevlake može se pripisati stvaranju nalepa na Al_2O_3 kuglici (slika 96).

Na osnovu navedenog očekivane su najveće vrednosti koeficijenta habanja za prevlake pripremane sa jednom rotacijom, a najmanje za prevlake pripremane sa tri rotacije.

Prelazak sa jednog na dva stepena rotacije

Smanjenje koeficijenta habanja - Za TiAlN, TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN prevlake zaista je primetno poboljšanje pri prelasku sa jednog na veći broj stepeni rotacije (slika 98). Prelaskom sa jednog na više stepeni rotacije struktura TiAlN prevlake postaje finija, povećava se tvrdoća i u manjoj meri otpornost na lom. Međutim, iako finija, struktura ove prevlake ostaje stubasta pa povećanje otpornosti na habanje nije izraženo u velikoj meri. Sa druge strane, prelazak sa jednog na više stepeni rotacije u slučaju TiSiN i ns-TiAlN/TiSiN prevlaka dovodi do velikih strukturnih promena i značajnog poboljšanja mehaničkih osobina, pa je povećanje otpornosti na habanje izraženije nego za TiAlN prevlaku.

Koeficijent habanja se ne menja - Pri ispitivanju vs-TiAlN/TiSiN i ns-CrAlN/TiSiN prevlaka zabeležene su slične, nešto manje vrednosti koeficijenta habanja prevlaka sa jednom rotacijom, u poređenju sa prevlakama sa dve rotacije. Slične vrednosti koeficijenta habanja vs-TiAlN/TiSiN-1 i vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlake pripisuju se prisustvu veće količine velikih defekata koji pooštavaju uslove habanja. Defekti najvećih dimenzija nalaze se upravo na površini ove dve prevlake (slike 63 i 64). Kada je reč o

ns-CrAlN/TiSiN prevlakama, značajnu ulogu igra stvaranje oksida hroma, pa se slične vrednosti koeficijenta habanja ns-CrAlN/TiSiN-1 i ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlake mogu pripisati sličnom tribohemijском ponašanju. O značaju tribohemijskog ponašanja svedoče vrednosti koeficijenta habanja sve tri ns-CrAlN/TiSiN prevlake, koje su za red veličina niže u poređenju sa prevlakama koje ne sadrže hrom. Tako je npr. za ns-CrAlN/TiSiN-1 prevlaku zabeležen deset puta manji koeficijent habanja u poređenju sa nanokompozitnom TiSiN-2 prevlakom, iako je druga prevlaka znatno tvrđa ($H_{\text{TiSiN-2}} = 45.8 \text{ GPa} > H_{\text{ns-CrAlN/TiSiN-1}} = 24.7 \text{ GPa}$), veće otpornosti na lom ($H^3/E^{*2}_{\text{TiSiN-2}} = 0.88 \text{ GPa} > H^3/E^{*2}_{\text{ns-CrAlN/TiSiN-1}} = 0.15$) i manje hrapavosti ($Sa_{\text{TiSiN-2}} = 44 \text{ nm} < Sa_{\text{ns-CrAlN/TiSiN-1}} = 56 \text{ nm}$).

Prelazak sa dva na tri stepena rotacije

Smanjenje koeficijenta habanja - Najmanje vrednosti koeficijenta habanja prevlaka pripremanih sa tri stepena rotacije zabeležene su pri habanju ns-TiAlN/TiSiN, vs-TiAlN/TiSiN i ns-CrAlN/TiSiN prevlaka (slika 98).

Vrednosti koeficijenta habanja ns-TiAlN/TiSiN-3 prevlake su samo nešto niže od vrednosti koeficijenta habanja ns-TiAlN/TiSiN-2 prevlake. Ove dve prevlake se prema osobinama ne razlikuju u velikoj meri, pa je stoga i očekivano da ispolje sličnu otpornost na habanje. Zbog male debljine ($\approx 1 \mu\text{m}$) nanoslojna ns-TiAlN/TiSiN-3 prevlaka odlikuje se malom nosivošću, pa je pri tribološkom ispitivanju ove prevlake došlo do pojave loma (slika 94). Moguće je da bi se za istu prevlaku veće debljine zabeležile još manje vrednosti koeficijenta habanja.

Niže vrednosti koeficijenta habanja višeslojne vs-TiAlN/TiSiN-3 prevlake, pored boljih mehaničkih osobina, mogu se pripisati manjoj hrapavosti, tj. prisustvu manje količine defekata u poređenju sa vs-TiAlN/TiSiN-1 i vs-TiAlN/TiSiN-2 prevlakama (slike 63, 64, 65).

Značajne strukturne promene, pri čemu stubasta struktura gotovo iščezava (slike 46, 47, 48), dovele su do značajnih promena mehaničkih osobina ns-CrAlN/TiSiN prevlake, pre svega povećanja otpornosti na lom ($H^3/E^{*2}_{\text{ns-CrAlN/TiSiN-2}} = 0.34$, naspram $H^3/E^{*2}_{\text{ns-CrAlN/TiSiN-3}} = 0.49$). Shodno tome, pri ispitivanju ns-CrAlN/TiSiN-3 prevlake zabeležene su vrednosti koeficijenta habanja manje čak za više od 50% u poređenju sa ns-CrAlN/TiSiN-2 prevlakom.

Povećanje koeficijenta habanja - Za TiAlN i TiSiN prevlake pripremane sa tri stepena rotacije zabeležene su veće vrednosti koeficijenta habanja u poređenju sa prevlakama pripremanim sa dva stepena rotacije. Pri tome za TiAlN nisu primećene veće razlike za prevlake sa dve i tri rotacije. Kako se TiAlN-2 i TiAlN-3 prevlaka strukturno i prema osobinama ne razlikuju u velikoj meri, veće razlike u vrednostima koeficijenta nisu ni očekivane. Međutim, očekivano je da prevlaka pripremana sa tri rotacije ispolji nešto veću otpornost na habanje. Nešto veće vrednosti koeficijenta habanja TiAlN-3 prevlake bi se mogle pripisati dinamici stvaranja i uklanjanja oksida, koja se razlikuje od testa do testa. No, ova pretpostavka zahteva eksperimentalnu potvrdu, što izlazi iz okvira disertacije.

Kada se poredi nanokompozitna TiSiN-2 i TiSiN-3 prevlaka, prevlaku pripremanu sa tri rotacije odlikuje manja otpornost na prostiranje podužnih pukotina (poglavlje 6.4.2.4). Shodno tome, pri habanju TiSiN-3 prevlake lakše dolazi do kohezivnog oštećenja i odvajanja delića prevlake, što za posledicu ima manju otpornost na habanje.

7 Zaključak

U okviru disertacije sprovedena je detaljna analiza hemijskog i faznog sastava, teksture, mikrostrukture i kristalne strukture kako bi se ovi faktori doveli u vezu sa otpornošću na lom, mehaničkim osobinama, adhezijom i tribološkim ponašanjem prevlaka različitog dizajna.

Sa ciljem da se proizvedu prevlake visoke tvrdoće i visoke otpornosti na lom razvijene su i proučavane TiAlN/TiSiN i CrAlN/TiSiN prevlake nanoslojnog dizajna. Proizvedene su i višeslojne prevlake koje se sastoje od tri sloja: 1. jednoslojni-stubasti TiAlN, 2. nanokompozitni TiSiN i 3. nanoslojni TiAlN/TiSiN. Ove prevlake proučavane su pod pretpostavkom da se adhezija nanokompozitnih i nanoslojnih prevlaka može poboljšati prethodnim nanošenjem prevlake stubaste strukture. Pored navedenih prevlaka, proučavane su jednoslojne TiAlN i nanokompozitne TiSiN prevlake.

Kako bi se utvrdilo da li se uslovi neophodni za stvaranje nanokompozitne strukture uspostavljaju pri različitim stepenima rotacije i kakav je opšti uticaj rotacije na osobine nanokompozitnih i nanoslojnih prevlaka, sve prevlake pripremane su sa jednim, dva i tri stepena rotacije.

Na osnovu sprovedenih istraživanja došlo se do sledećih zaključaka:

- Mikrostruktura i tekstura prevlaka različitog dizajna razlikuje se u velikoj meri. Jednoslojna TiAlN prevlaka ima stubastu strukturu sa izraženom 111 orijentacijom. Sa druge strane, nanoslojnu TiAlN/TiSiN i nanokompozitnu TiSiN prevlaku odlikuje kompaktna nanokristalna struktura sa izraženom 200 orijentacijom kristalnih zrna. U nanoslojnoj prevlaci rast kristala ograničavaju amorfni TiSiN slojevi, dok u nanokompozitnoj prevlaci amorfna Si_3N_4 faza koja okružuje kristale blokira njihov rast.
- Nanoslojnu CrAlN/TiSiN prevlaku takođe odlikuje fino zrna mikrostruktura, ali su kristalna zrna veća u poređenju sa TiAlN/TiSiN prevlakom. Pokazalo se da je debljina TiSiN slojeva ključna za formiranje mikrostrukture i teksture nanoslojnih prevlaka. Dok u nanoslojnoj TiAlN/TiSiN prevlaci amorfni TiSiN slojevi debljine 2 nm ograničavaju rast kristala, TiSiN slojevi debljine 1 nm nisu u mogućnosti da efektivno blokiraju rast kristalnih zrna CrAlN/TiSiN prevlake koji epitaksijalno rastu preko većeg broja graničnih površina.
- Broj stepeni rotacije značajno utiče na mikrostrukturu prevlaka. Sve prevlake pripremane sa jednim stepenom rotacije odlikuju se izraženo stubastom strukturom. Prelaskom na veći broj stepeni rotacije struktura postaje značajno finija. Velika brzina nanošenja i nedovoljna pokretljivost čestica glavni su faktori koji su doveli do formiranja stubaste, porozne strukture prevlaka pripremanih sa jednim stepenom rotacije. U slučaju dvostruke i trostruke rotacije periodi bez nanošenja ostavljaju više vremena za preraspodelu atoma rastuće prevlake. Pored toga, u prevlake sa dve i tri rotacije unosi se više energije bombardovanjem jonima iz plazme, pa je pokretljivost čestica na površini prevlake veća. Kao rezultat dolazi do rafinacije strukture, smanjuju se veličina zrna i poroznost. Za rafinaciju je zaslužna i stalna promena ugla nanošenja kod dvostruke i trostruke rotacije, jer ne ide u prilog stvaranju usmerene stubaste strukture.
- Efekat rafinacije mikrostrukture nije isti za sve prevlake i uslovljen je njihovim dizajnom. Iako dolazi do rafinacije strukture, jednoslojna TiAlN prevlaka ostaje stubasta sa povećanjem broja stepeni rotacije, dok kod TiSiN i nanoslojnih TiAlN/TiSiN prevlaka stubasti rast potpuno iščezava. Kod nanokompozitnih i nanoslojnih prevlaka ključnu ulogu u razvoju mikrostrukture igra razlaganje TiSiN na TiN i Si_3N_4 faze. Pri dvostrukoj i trostrukoj rotaciji dovoljno je vremena i

energija je dovoljno visoka da se postigne izdvajanje posebnih TiN i Si₃N₄ faza, dok isto ne važi za prevlake pripremane sa jednom rotacijom.

- Dizajn prevlaka značajno utiče na mehaničko ponašanje prevlaka. Nanoslojne TiAlN/TiSiN i CrAlN/TiSiN prevlake i nanokompozitna TiSiN prevlaka odlikuju se ne samo većom tvrdoćom, već i većom otpornošću na plastičnu deformaciju i većim elastičnim vraćanjem u poređenju sa jednoslojnom TiAlN prevlakom. Visoka tvrdoća nanokompozitnih i nanoslojnih prevlaka posledica je ograničene dislokacione aktivnosti u nanokristalnim zrnima.
- Tvrdoća prevlaka povećava se povećanjem broja stepeni rotacije. Efekat povećanja mnogo je izraženiji pri prelazu sa jednog na dva stepena rotacije, a u manjoj meri pri prelasku sa dva na tri stepena rotacije. Ovakav trend promene tvrdoće u potpunosti se poklapa sa trendom rafinacije mikrostrukture.
- Otpornost na lom i način na koji se lom odvija određeni su arhitekturom i mikrostrukturom prevlaka. Najveću otpornost na lom ispoljile su nanokristalne TiAlN/TiSiN i TiSiN prevlake. Ove prevlake odlikuju se velikom čvrstoćom i visokom elastičnošću pa su za iniciranje kretanja pukotina neophodne velike sile. Njihova nanokristalna struktura obezbeđuje im veliku otpornost na stvaranje i širenje pukotina. Sa druge strane, obe prevlake sastoje se iz amorfnih slojeva kroz koje se pukotine lakše prostiru. Zahvaljujući epitaksijalnom rastu kristala preko TiAlN/TiSiN graničnih površina, ovaj problem je mnogo manje izražen kod nanoslojnih TiAlN/TiSiN prevlaka.
- Najmanju otpornost na lom ispoljile su stubaste prevlake kod kojih preovladava mehanizam intergranularnog smicanja stubova. Finija struktura koja podrazumeva stubove manjeg prečnika i manju poroznost rezultuje većom otpornošću na smicanje stubova.
- Sve prevlake odlikuju se odgovarajućom adhezijom. Najveća praktična adhezija zabeležena je za višeslojnu TiAlN/TiSiN prevlaku. Klizanje stubova i stvaranje radijalnih pukotina unutar donjeg TiAlN sloja mehanizmi su zaslužni za rasterećenje napona na graničnoj površini pri zaparavanju ove prevlake, a time za njeno kasnije odvajanje.
- Bazna adhezija povećava se povećanjem broja stepeni rotacije, što se pripisuje rafinaciji strukture prevlaka. Prelaskom sa jednostruke na dvostruku rotaciju struktura postaje značajno finija, a u manjoj meri prelaskom sa dvostruke na trostruku rotaciju. Stoga je povećanje bazne adhezije izraženije pri prelasku sa jedne na dve, nego pri prelasku sa dve na tri rotacije.
- Tribološka ispitivanja pokazuju da se tribološko ponašanje prevlaka ne može predvideti samo na osnovu njihove tvrdoće, već da značajnu ulogu igraju otpornost na lom, prisustvo defekata, dinamika stvaranja oksida i njihova smicajna čvrstoća.
- Zabeležena je značajnija zavisnost otpornosti na habanje od tvrdoće, otpornosti na lom i prisustva defekata. Kada je reč o prevlakama koje ne sadrže hrom, najveću otpornost na habanje ispoljile su nanoslojne TiAlN/TiSiN i nanokompozitne TiSiN prevlake koje se odlikuju najvećom tvrdoćom i otpornošću na lom. U skladu sa tim, TiAlN prevlake koja se odlikuju najmanjom tvrdoćom i najmanjom otpornošću na lom ispoljile su najmanju otpornost na habanje.
- Uticaj prisustva oksida hroma izražen je u tolikoj meri da je za nanoslojne CrAlN/TiSiN prevlake zabeležen tri puta manji koeficijent trenja i habanje za red veličina manje u poređenju sa nanoslojnim TiAlN/TiSiN i nanokompozitnim TiSiN prevlakama, iako se TiAlN/TiSiN i TiSiN prevlake odlikuju većom tvrdoćom i većom otpornošću na lom. Ova istraživanja pokazuju da pored mikro i makro mehaničkih mehanizama trenja i habanja, tribohemijski mehanizmi igraju važnu ulogu, tj. da je pored mehaničkih osobina, hemijski sastav od suštinskog značaja za tribološko ponašanje prevlaka.

U okviru disertacije pokazano je da se posebnim nanoslojnim dizajnom mogu proizvesti prevlake visoke tvrdoće, visoke otpornosti na lom i niskog koeficijenta trenja. Primenom ovakvih prevlaka može se povećati radni vek alata i smanjiti utrošak energije zbog smanjenja trenja. Takođe je pokazano da se otpornost nanoslojnih i nanokompozitnih prevlaka na odvajanje od podloge može uspešno povećati prethodnim nanošenjem TiAlN sloja.

Kao budući pravac razvoja predlaže se razvoj nanoslojnih prevlaka u kojima bi se naizmenično nanosile druge vrste nitrida i nanokompozitni TiSiN slojevi. Posebnu pažnju treba obratiti na debljinu TiSiN slojeva, neophodno je da ista bude najmanje 2 nm kako bi se formirala nanokristalna struktura visoke tvrdoće i visoke otpornosti na lom.

8 Literatura

- [1] K.D. Bouzakis, N. Michailidis, G. Skordaris, E. Bouzakis, D. Biermann, R. M'Saoubi, Cutting with coated tools: Coating technologies, characterization methods and performance optimization, *CIRP Ann. - Manuf. Technol.* 61 (2012) 703–723. doi:10.1016/j.cirp.2012.05.006.
- [2] S. Zhang, W. Zhu, TiN coating of tool steels: a review, *J. Mater. Process. Technol.* 39 (1993) 165–177. doi:10.1016/0924-0136(93)90016-Y.
- [3] A. Vennemann, H.R. Stock, J. Kohlscheen, S. Rambadt, G. Erkens, Oxidation resistance of titanium-aluminium-silicon nitride coatings, *Surf. Coatings Technol.* 174-175 (2003) 408–415. doi:10.1016/S0257-8972(03)00407-9.
- [4] A. HORLING, L. HULTMAN, M. ODEN, J. SJOLEN, L. KARLSSON, Mechanical properties and machining performance of TiAlN-coated cutting tools, *Surf. Coatings Technol.* 191 (2005) 384–392. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.04.056.
- [5] L. Chen, J. Paulitsch, Y. Du, P.H. Mayrhofer, Thermal stability and oxidation resistance of Ti-Al-N coatings, *Surf. Coatings Technol.* 206 (2012) 2954–2960. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.12.028.
- [6] M.S. Wong, G.Y. Hsiao, S.Y. Yang, Preparation and characterization of AlN/ZrN and AlN/TiN nanolaminate coatings, *Surf. Coatings Technol.* 133-134 (2000) 160–165. doi:10.1016/S0257-8972(00)00958-0.
- [7] H.C. Barshilia, A. Jain, K.S. Rajam, Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN/CrN multilayer coatings, *Vacuum.* 72 (2004) 241–248. doi:10.1016/j.vacuum.2003.08.003.
- [8] U. Helmersson, S. Todorova, S.A. Barnett, J.-E. Sundgren, L.C. Markert, J.E. Greene, Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 481. doi:10.1063/1.339770.
- [9] J. Lin, J.J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, W.D. Sproul, Nano-structured CrN/AlN multilayer coatings synthesized by pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2009) 936–940. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.04.013.
- [10] J. Lin, J.J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, X. Zhang, W.D. Sproul, CrN/AlN superlattice coatings synthesized by pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering with different CrN layer thicknesses, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 5798–5804. doi:10.1016/j.tsf.2009.02.136.
- [11] S. Vepřek, S. Reiprich, L. Shizhi, Superhard nanocrystalline composite materials: The TiN/Si₃N₄ system, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 2640. doi:10.1063/1.113110.
- [12] S. Veprek, M. Haussmann, S. Reiprich, L. Shizhi, J. Dian, Novel thermodynamically stable and oxidation resistant superhard coating materials, *Surf. Coatings Technol.* 86-87 (1996) 394–401. doi:10.1016/S0257-8972(96)02988-X.
- [13] C.W. Zou, H.J. Wang, M. Li, Y.F. Yu, C.S. Liu, L.P. Guo, et al., Microstructure and mechanical properties of Cr–Si–N nanocomposite coatings deposited by combined cathodic arc middle frequency magnetron sputtering, *J. Alloys Compd.* 485 (2009) 236–240. doi:10.1016/j.jallcom.2009.06.055.
- [14] G. Zhang, L. Wang, S.C. Wang, P. Yan, Q. Xue, Structure and mechanical properties of reactive sputtering CrSiN films, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 4425–4429. doi:10.1016/j.apsusc.2008.11.036.
- [15] H.C. Barshilia, B. Deepthi, K.S. Rajam, Deposition and characterization of TiAlN/Si₃N₄ superhard nanocomposite coatings prepared by reactive direct current unbalanced magnetron sputtering, *Vacuum.* 81 (2006) 479–488. doi:10.1016/j.vacuum.2006.07.003.
- [16] Y.K. Jeong, M.C. Kang, S.H. Kwon, K.H. Kim, H.G. Kim, J.S. Kim, Tool life of nanocomposite Ti–Al–Si–N coated end-mill by hybrid coating system in high speed machining of hardened AISI D2 steel, *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009) S141–S144. doi:10.1016/j.cap.2008.08.053.
- [17] M. Parlinska-Wojtan, S. Meier, J. Patscheider, Transmission electron microscopy characterization of TiN/Si_xN_y multilayered coatings plastically deformed by nanoindentation, *Thin Solid Films.* 518 (2010) 4890–4897. doi:10.1016/j.tsf.2010.02.064.
- [18] H. Söderberg, Growth and Characterization of TiN/Si_xN_y Multilayer Thin Films, Lulea University of Technology, Sweden, 2006. <http://epubl.ltu.se/1402-1544/2006/59/LTU-DT-0659-SE.pdf>.
- [19] J.M. Lackner, W. Waldhauser, B. Major, L. Major, M. Kot, Plastic deformation in nano-scale multilayer materials — A biomimetic approach based on nacre, *Thin Solid Films.* 534 (2013) 417–425. doi:10.1016/j.tsf.2013.03.025.

- [20] J.M. Cairney, M.J. Hoffman, P.R. Munroe, P.J. Martin, A. Bendavid, Deformation and fracture of Ti–Si–N nanocomposite films, *Thin Solid Films*. 479 (2005) 193–200. doi:10.1016/j.tsf.2004.11.185.
- [21] S. Bhowmick, V. Jayaram, S.K. Biswas, Deconvolution of fracture properties of TiN films on steels from nanoindentation load - displacement curves, *Acta Mater.* 53 (2005) 2459–2467. doi:10.1016/j.actamat.2005.02.008.
- [22] M.T. Tilbrook, D.J. Paton, Z. Xie, M. Hoffman, Microstructural effects on indentation failure mechanisms in TiN coatings: Finite element simulations, *Acta Mater.* 55 (2007) 2489–2501. doi:10.1016/j.actamat.2006.11.043.
- [23] G. Tang, Y.-L. Shen, D.R.P. Singh, N. Chawla, Indentation behavior of metal–ceramic multilayers at the nanoscale: Numerical analysis and experimental verification, *Acta Mater.* 58 (2010) 2033–2044. doi:10.1016/j.actamat.2009.11.046.
- [24] M. Panjan, M. Čekada, P. Panjan, F. Zupanič, W. Kölker, Dependence of microstructure and hardness of TiAlN/VN hard coatings on the type of substrate rotation, in: *Vacuum*, 2012: pp. 699–702. doi:10.1016/j.vacuum.2011.07.052.
- [25] R.F. Bunshah, *Handbook of hard coatings*, Noyes Publications and William Andrew Publishing, 2002.
- [26] A. Knutsson, Thermal stability and mechanical properties of TiAlN-based multilayer and monolithic coatings, Linköping University, 2012. <http://liu.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A561231&dswid=4997>.
- [27] B. Navinšek, P. Panjan, I. Milošev, Industrial applications of CrN (PVD) coatings, deposited at high and low temperatures, *Surf. Coatings Technol.* 97 (1997) 182–191. doi:10.1016/S0257-8972(97)00393-9.
- [28] A. Kimura, M. Kawate, H. Hasegawa, T. Suzuki, Anisotropic lattice expansion and shrinkage of hexagonal TiAlN and CrAlN films, *Surf. Coatings Technol.* 169-170 (2003) 367–370. doi:10.1016/S0257-8972(03)00040-9.
- [29] M. Zhou, Y. Makino, M. Nose, K. Nogi, Phase transition and properties of Ti–Al–N thin films prepared by r.f.-plasma assisted magnetron sputtering, *Thin Solid Films*. 339 (1999) 203–208. doi:10.1016/S0040-6090(98)01364-9.
- [30] K. Kutschej, P.H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, R. Tessadri, C. Mitterer, Structure, mechanical and tribological properties of sputtered Ti_{1-x}Al_xN coatings with 0.5 ≤ x ≤ 0.75, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2005) 2358–2365. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.12.008.
- [31] P.H. Mayrhofer, A. Hörling, L. Karlsson, J. Sjöln, T. Larsson, C. Mitterer, et al., Self-organized nanostructures in the Ti–Al–N system, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 2049. doi:10.1063/1.1608464.
- [32] R. Rachbauer, J.J. Gengler, A. a. Voevodin, K. Resch, P.H. Mayrhofer, Temperature driven evolution of thermal, electrical, and optical properties of Ti–Al–N coatings, *Acta Mater.* 60 (2012) 2091–2096. doi:10.1016/j.actamat.2012.01.005.
- [33] J. Lin, B. Mishra, J.J. Moore, W.D. Sproul, Microstructure, mechanical and tribological properties of Cr_{1-x}Al_xN films deposited by pulsed-closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS), *Surf. Coatings Technol.* 201 (2006) 4329–4334. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.08.090.
- [34] H.C. Barshilia, N. Selvakumar, B. Deepthi, K.S. Rajam, A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2006) 2193–2201. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.03.037.
- [35] J. Lin, B. Mishra, J.J. Moore, W.D. Sproul, A study of the oxidation behavior of CrN and CrAlN thin films in air using DSC and TGA analyses, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 3272–3283. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.11.037.
- [36] X. zhao Ding, A.L.K. Tan, X.T. Zeng, C. Wang, T. Yue, C.Q. Sun, Corrosion resistance of CrAlN and TiAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc, *Thin Solid Films*. 516 (2008) 5716–5720. doi:10.1016/j.tsf.2007.07.069.
- [37] L. Wang, X. Nie, Effect of Annealing Temperature on Tribological Properties and Material Transfer Phenomena of CrN and CrAlN Coatings, *J. Mater. Eng. Perform.* 23 (2013) 560–571. doi:10.1007/s11665-013-0748-z.
- [38] H. Willmann, P.H. Mayrhofer, P.O.Å. Persson, A.E. Reiter, L. Hultman, C. Mitterer, Thermal stability of Al–Cr–N hard coatings, *Scr. Mater.* 54 (2006) 1847–1851. doi:10.1016/j.scriptamat.2006.02.023.
- [39] H. Holleck, Material selection for hard coatings, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 4 (1986) 2661. doi:10.1116/1.573700.
- [40] F. Reidenbach, *ASM Handbook: Volume 5: Surface Engineering*, 10th ed., ASM International, 1994.

- [41] P. Panjan, M. Čekada, Zaštita orodij s trdimi PVD-prevlekami, Institut "Jozef Stefan," Ljubljana, 2005.
- [42] M. Jilek, T. Cselle, P. Holubar, M. Morstein, M.G.J. Veprek-Heijman, S. Veprek, Development of novel coating technology by vacuum arc with rotating cathodes for industrial production of nc-(Al_{1-x}Ti_x)N/a-Si₃N₄ superhard nanocomposite coatings for dry, hard machining, *Plasma Chem. Plasma Process.* 24 (2004) 493–510. doi:10.1007/s11090-004-7929-3.
- [43] S. Veprek, H. Mannling, M. Jilek, P. Holubar, Avoiding the high-temperature decomposition and softening of (Al_{1-x}Ti_x)N coatings by the formation of stable superhard nc-(Al_{1-x}Ti_x)N/a-Si₃N₄ nanocomposite, *Mater. Sci. Eng. A.* 366 (2004) 202–205. doi:10.1016/j.msea.2003.08.052.
- [44] S. Veprek, S. Reiprich, A concept for the design of novel superhard coatings, *Thin Solid Films.* 268 (1995) 64–71. doi:10.1016/0040-6090(95)06695-0.
- [45] J. Musil, Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness, *Surf. Coatings Technol.* 207 (2012) 50–65. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.05.073.
- [46] H. VANSWYGENHOVEN, J. WEERTMAN, Deformation in nanocrystalline metals, *Mater. Today.* 9 (2006) 24–31. doi:10.1016/S1369-7021(06)71494-8.
- [47] C.E. Carlton, P.J. Ferreira, What is behind the inverse Hall–Petch effect in nanocrystalline materials?, *Acta Mater.* 55 (2007) 3749–3756. doi:10.1016/j.actamat.2007.02.021.
- [48] Z.B. Qi, P. Sun, F.P. Zhu, Z.C. Wang, D.L. Peng, C.H. Wu, The inverse Hall–Petch effect in nanocrystalline ZrN coatings, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2011) 3692–3697. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.01.021.
- [49] H. Leiste, U. Dambacher, S. Ulrich, H. Holleck, Microstructure and properties of multilayer coatings with covalent bonded hard materials, *Surf. Coatings Technol.* 116–119 (1999) 313–320. doi:10.1016/S0257-8972(99)00190-5.
- [50] J. Xu, K. Hattori, Y. Seino, I. Kojima, Microstructure and properties of CrN/Si₃N₄ nano-structured multilayer films, *Thin Solid Films.* 414 (2002) 239–245. doi:10.1016/S0040-6090(02)00483-2.
- [51] S. Vepřek, Superhard nanocrystalline W₂N/amorphous Si₃N₄ composite materials, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 14 (1996) 46. doi:10.1116/1.579878.
- [52] L. Shizhi, S. Yulong, P. Hongrui, Ti-Si-N films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Plasma Chem. Plasma Process.* 12 (1992) 287–297. doi:10.1007/BF01447027.
- [53] F. Kauffmann, G. Dehm, V. Schier, A. Schattke, T. Beck, S. Lang, et al., Microstructural size effects on the hardness of nanocrystalline TiN/amorphous-Si_n coatings prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films.* 473 (2005) 114–122. doi:10.1016/j.tsf.2004.08.080.
- [54] L. Rebouta, C.J. Tavares, R. Aimo, Z. Wang, K. Pischow, E. Alves, et al., Hard nanocomposite Ti–Si–N coatings prepared by DC reactive magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 133–134 (2000) 234–239. doi:10.1016/S0257-8972(00)00934-8.
- [55] F. Mei, N. Shao, X. Hu, G. Li, M. Gu, Microstructure and mechanical properties of reactively sputtered Ti-Si-N nanocomposite films, *Mater. Lett.* 59 (2005) 2442–2445. doi:10.1016/j.matlet.2005.03.019.
- [56] Z.G. Li, M. Mori, S. Miyake, M. Kumagai, H. Saito, Y. Muramatsu, Structure and properties of Ti-Si-N films prepared by ICP assisted magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 193 (2005) 345–349. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.08.148.
- [57] C.H. Zhang, X.C. Lu, H. Wang, J.B. Luo, Y.G. Shen, K.Y. Li, Microstructure, mechanical properties, and oxidation resistance of nanocomposite Ti–Si–N coatings, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 6141–6153. doi:10.1016/j.apsusc.2005.04.056.
- [58] H.C. Barshilia, B. Deepthi, A.S. Arun Prabhu, K.S. Rajam, Superhard nanocomposite coatings of TiN/Si₃N₄ prepared by reactive direct current unbalanced magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2006) 329–337. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.11.124.
- [59] D. Pilloud, J.F. Pierson, M.C. Marco de Lucas, A. Cavaleiro, Study of the structural changes induced by air oxidation in Ti–Si–N hard coatings, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 2413–2417. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.09.017.
- [60] Y.H. Cheng, T. Browne, B. Heckerman, P. Gannon, J.C. Jiang, E.I. Meletis, et al., Influence of Si content on the structure and internal stress of the nanocomposite TiSiN coatings deposited by large area filtered arc deposition, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 42 (2009) 125415. doi:10.1088/0022-3727/42/12/125415.
- [61] C.-L. Chang, J.-H. Chen, P.-C. Tsai, W.-Y. Ho, D.-Y. Wang, Synthesis and characterization of nano-composite Ti–Si–N hard coating by filtered cathodic arc deposition, *Surf. Coatings Technol.* 203 (2008) 619–623. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.04.096.

- [62] S.M. Yang, Y.Y. Chang, D.Y. Wang, D.Y. Lin, W. Wu, Mechanical properties of nano-structured Ti-Si-N films synthesized by cathodic arc evaporation, *J. Alloys Compd.* 440 (2007) 375–379. doi:10.1016/j.jallcom.2006.12.124.
- [63] C.W. Zou, H.J. Wang, M. Li, Y.F. Yu, C.S. Liu, L.P. Guo, et al., Characterization and properties of TiN-containing amorphous Ti–Si–N nanocomposite coatings prepared by arc assisted middle frequency magnetron sputtering, *Vacuum.* 84 (2010) 817–822. doi:10.1016/j.vacuum.2009.10.050.
- [64] Z.T. Yang, B. Yang, L.P. Guo, D.J. Fu, Effect of bias voltage on the structure and hardness of Ti-Si-N composite coatings synthesized by cathodic arc assisted middle-frequency magnetron sputtering, *J. Alloys Compd.* 473 (2009) 437–441. doi:10.1016/j.jallcom.2008.06.003.
- [65] Z.T. Yang, B. Yang, L.P. Guo, D.J. Fu, Synthesis of Ti–Si–N nanocomposite coatings by a novel cathodic arc assisted middle-frequency magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 4720–4724. doi:10.1016/j.apsusc.2008.06.126.
- [66] K.H. Kim, S.R. Choi, S.Y. Yoon, Superhard Ti–Si–N coatings by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques, *Surf. Coatings Technol.* 298 (2002) 243–248. doi:10.1016/S0257-8972(02)00499-1.
- [67] E.A. Lee, K.H. Kim, Deposition and mechanical properties of Ti-Si-N coated layer on WC-Co by RF inductively coupled plasma-enhanced chemical vapor deposition, in: *Thin Solid Films*, 2002: pp. 371–376. doi:10.1016/S0040-6090(02)00841-6.
- [68] C. Kim, M.C. Kang, J.S. Kim, K.H. Kim, B.S. Shin, T.J. Je, Mechanical properties and cutting performance of nanocomposite Cr-Si-N coated tool for green machining, *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009) S145–S148. doi:10.1016/j.cap.2008.08.054.
- [69] M. Benkahoul, C.S. Sandu, N. Tabet, M. Parlinska-Wojtan, A. Karimi, F. Lévy, Effect of Si incorporation on the properties of niobium nitride films deposited by DC reactive magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 188-189 (2004) 435–439. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.08.048.
- [70] F. Huang, F. Ge, P. Zhu, H. Wang, F. Meng, S. Li, Superhard V-Si-N coatings (>50GPa) with the cell-like nanostructure prepared by magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 232 (2013) 600–605. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.06.035.
- [71] T. Fu, Y.G. Shen, Z.F. Zhou, K.Y. Li, Thermal stability of sputter deposited nanocrystalline W₂N/amorphous Si₃N₄ coatings, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 24 (2006) 2094. doi:10.1116/1.2353849.
- [72] T. Fu, Z.F. Zhou, K.Y. Li, Y.G. Shen, Structure, stress and hardness of sputter deposited nanocomposite W-Si-N coatings, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2005) 2525–2530. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.04.024.
- [73] C.S. Sandu, N. Cusnir, D. Oezer, R. Sanjinés, J. Patscheider, Influence of bias voltage on the microstructure and physical properties of magnetron sputtered Zr-Si-N nanocomposite thin films, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2009) 969–972. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.06.042.
- [74] D. Pilloud, J.F. Pierson, a. P. Marques, A. Cavaleiro, Structural changes in Zr-Si-N films vs. their silicon content, *Surf. Coatings Technol.* 180-181 (2004) 352–356. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.10.087.
- [75] A. Péliesson-Schecker, H.J. Hug, J. Patscheider, Morphology, microstructure evolution and optical properties of Al–Si–N nanocomposite coatings, *Surf. Coatings Technol.* 257 (2014) 114–120. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.08.053.
- [76] E. Lewin, D. Loch, A. Montagne, A.P. Ehiasarian, J. Patscheider, Comparison of Al-Si-N nanocomposite coatings deposited by HIPIMS and DC magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 232 (2013) 680–689. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.06.076.
- [77] A. Péliesson, M. Parlinska-Wojtan, H.J. Hug, J. Patscheider, Microstructure and mechanical properties of Al-Si-N transparent hard coatings deposited by magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2007) 884–889. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.05.094.
- [78] J. Lin, B. Wang, Y. Ou, W.D. Sproul, I. Dahan, J.J. Moore, Structure and properties of CrSiN nanocomposite coatings deposited by hybrid modulated pulsed power and pulsed dc magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 216 (2013) 251–258. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.11.053.
- [79] T. Schmitt, P. Steyer, J. Fontaine, N. Mary, C. Esnouf, M. O’Sullivan, et al., Cathodic arc deposited (Cr,Six)N coatings: From solid solution to nanocomposite structure, *Surf. Coatings Technol.* 213 (2012) 117–125. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.10.032.
- [80] X.Z. Ding, X.T. Zeng, Y.C. Liu, Structure and properties of CrAlSiN Nanocomposite coatings deposited by lateral rotating cathod arc, *Thin Solid Films.* 519 (2011) 1894–1900. doi:10.1016/j.tsf.2010.10.022.

- [81] Y.-Y. Chang, C.-P. Chang, D.-Y. Wang, S.-M. Yang, W. Wu, High temperature oxidation resistance of CrAlSiN coatings synthesized by a cathodic arc deposition process, *J. Alloys Compd.* 461 (2008) 336–341. doi:10.1016/j.jallcom.2007.06.084.
- [82] H.W. Chen, Y.C. Chan, J.W. Lee, J.G. Duh, Oxidation resistance of nanocomposite CrAlSiN under long-time heat treatment, *Surf. Coatings Technol.* 206 (2011) 1571–1576. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.06.009.
- [83] H. BARSHILIA, B. DEEPTHI, K. RAJAM, Deposition and characterization of CrN/Si₃N₄ and CrAlN/Si₃N₄ nanocomposite coatings prepared using reactive DC unbalanced magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 9468–9475. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.04.002.
- [84] N. Jiang, Y.G. Shen, H.J. Zhang, S.N. Bao, X.Y. Hou, Superhard nanocomposite Ti–Al–Si–N films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering, *Mater. Sci. Eng. B.* 135 (2006) 1–9. doi:10.1016/j.mseb.2006.06.043.
- [85] I.-W. Park, S.R. Choi, J.H. Suh, C.-G. Park, K.H. Kim, Deposition and mechanical evaluation of superhard Ti–Al–Si–N nanocomposite films by a hybrid coating system, *Thin Solid Films.* 447–448 (2004) 443–448. doi:10.1016/S0040-6090(03)01122-2.
- [86] S. Carvalho, L. Rebouta, E. Ribeiro, F. Vaz, M. Denannot, J. Pacaud, et al., Microstructure of (Ti,Si,Al)N nanocomposite coatings, *Surf. Coatings Technol.* 177–178 (2004) 369–375. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.09.029.
- [87] P. Karvankova, M.G.J. Veprek-Heijman, D. Azinovic, S. Veprek, Properties of superhard nc-TiN/a-BN and nc-TiN/a-BN/a-TiB₂ nanocomposite coatings prepared by plasma induced chemical vapor deposition, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 2978–2989. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.01.003.
- [88] J. Neidhardt, Z. Czigány, B. Sartory, R. Tessadri, C. Mitterer, Wear-resistant Ti-B-N nanocomposite coatings synthesized by reactive cathodic arc evaporation, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 28 (2010) 23–31. doi:10.1016/j.ijrmhm.2009.07.016.
- [89] K. Polychronopoulou, L. Neidhardt, C. Rebholz, M. a Baker, M. O’Sullivan, a E. Reiter, et al., Synthesis and Characterization of Cr-B-N Coatings Deposited by Reactive Arc Evaporation, *J. Mater. Res.* 23 (2008) 3048–3055. doi:10.1557/JMR.2008.0370.
- [90] K. Polychronopoulou, M. a. Baker, C. Rebholz, J. Neidhardt, M. O’Sullivan, a. E. Reiter, et al., The nanostructure, wear and corrosion performance of arc-evaporated CrB_xN_y nanocomposite coatings, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2009) 246–255. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.07.009.
- [91] M. Nose, T. Kawabata, T. Watanuki, S. Ueda, K. Fujii, K. Matsuda, et al., Mechanical properties and oxidation resistance of CrAlN/BN nanocomposite coatings prepared by reactive dc and rf cosputtering, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2011) S33–S37. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.02.044.
- [92] I. Endler, M. Höhn, J. Schmidt, S. Scholz, M. Herrmann, M. Knaut, Ternary and quaternary TiSiN and TiSiCN nanocomposite coatings obtained by Chemical Vapor Deposition, *Surf. Coatings Technol.* 215 (2013) 133–140. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.10.067.
- [93] E. Thangavel, S. Lee, K.S. Nam, J.K. Kim, D.G. Kim, Synthesis and characterization of Ti-Si-C-N nanocomposite coatings prepared by a filtered vacuum arc method, *Appl. Surf. Sci.* 265 (2013) 60–65. doi:10.1016/j.apsusc.2012.10.107.
- [94] K. Bobzin, N. Bagcivan, P. Immich, S. Bolz, R. Cremer, T. Leyendecker, Mechanical properties and oxidation behaviour of (Al,Cr)N and (Al,Cr,Si)N coatings for cutting tools deposited by HPPMS, *Thin Solid Films.* 517 (2008) 1251–1256. doi:10.1016/j.tsf.2008.06.050.
- [95] X. Li, W. Wu, H. Dong, Microstructural characterisation of carbon doped CrAlTiN nanoscale multilayer coatings, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2011) 3251–3259. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.11.046.
- [96] H.-H. Lin, C.-C. Chou, J.-W. Lee, Tribological properties of Cr–Si–N nanocomposite film adherent silicon under various environments, *Thin Solid Films.* 518 (2010) 7509–7514. doi:10.1016/j.tsf.2010.05.035.
- [97] K. Bobzin, N. Bagcivan, P. Immich, S. Bolz, J. Alami, R. Cremer, Advantages of nanocomposite coatings deposited by high power pulse magnetron sputtering technology, *Coating.* 9 (2008) 165–170. doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.01.035.
- [98] S. Carvalho, L. Rebouta, E. Ribeiro, F. Vaz, C.J. Tavares, E. Alves, et al., Structural evolution of Ti–Al–Si–N nanocomposite coatings, *Vacuum.* 83 (2009) 1206–1212. doi:10.1016/j.vacuum.2009.03.009.
- [99] R.F. Zhang, S. Veprek, On the spinodal nature of the phase segregation and formation of stable nanostructure in the Ti-Si-N system, *Mater. Sci. Eng. A.* 424 (2006) 128–137. doi:10.1016/j.msea.2006.03.017.

- [100] S. Veprek, H.D. Männling, P. Karvankova, J. Prochazka, The issue of the reproducibility of deposition of superhard nanocomposites with hardness of ≥ 50 GPa, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 3876–3885. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.11.023.
- [101] F. Vaz, L. Rebouta, P. Goudeau, J. Pacaud, H. Gareme, J. Rivière, et al., Characterisation of Ti_{1-x}Si_xNy nanocomposite films, *Surf. Coatings Technol.* 133-134 (2000) 307–313. doi:10.1016/S0257-8972(00)00947-6.
- [102] S. Veprek, Recent search for new superhard materials: Go nano!, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 31 (2013) 050822. doi:10.1116/1.4818590.
- [103] R.F. Zhang, S. Veprek, Metastable phases and spinodal decomposition in Ti_{1-x}Al_xN system studied by ab initio and thermodynamic modeling, a comparison with the TiN-Si₃N₄ system, *Mater. Sci. Eng. A.* 448 (2007) 111–119. doi:10.1016/j.msea.2006.10.012.
- [104] R.F. Zhang, S. Veprek, Phase stabilities and spinodal decomposition in the Cr_{1-x}Al_xN system studied by ab initio LDA and thermodynamic modeling: Comparison with the Ti_{1-x}Al_xN and TiN/Si₃N₄ systems, *Acta Mater.* 55 (2007) 4615–4624. doi:10.1016/j.actamat.2007.04.029.
- [105] S.H. Sheng, R.F. Zhang, S. Vepřek, Decomposition mechanism of Al_{1-x}Si_xN_y solid solution and possible mechanism of the formation of covalent nanocrystalline AlN/Si₃N₄ nanocomposites, *Acta Mater.* 61 (2013) 4226–4236. doi:10.1016/j.actamat.2013.03.048.
- [106] S.H. Sheng, R.F. Zhang, S. Veprek, Phase stabilities and thermal decomposition in the Zr_{1-x}Al_xN system studied by ab initio calculation and thermodynamic modeling, *Acta Mater.* 56 (2008) 968–976. doi:10.1016/j.actamat.2007.10.050.
- [107] S.H. Sheng, R.F. Zhang, S. Veprek, Phase stabilities and decomposition mechanism in the Zr-Si-N system studied by combined ab initio DFT and thermodynamic calculation, *Acta Mater.* 59 (2011) 297–307. doi:10.1016/j.actamat.2010.09.033.
- [108] R.F. Zhang, S.H. Sheng, S. Veprek, Stability of Ti-B-N solid solutions and the formation of nc-TiN/a-BN nanocomposites studied by combined ab initio and thermodynamic calculations, *Acta Mater.* 56 (2008) 4440–4449. doi:10.1016/j.actamat.2008.04.066.
- [109] Y. Xu, L. Li, X. Cai, P.K. Chu, Hard nanocomposite Ti-Si-N films prepared by DC reactive magnetron sputtering using Ti-Si mosaic target, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 6824–6827. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.09.078.
- [110] P. Zhang, Z. Cai, W. Xiong, Influence of Si content and growth condition on the microstructure and mechanical properties of Ti – Si – N nanocomposite films, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 6819 – 6823. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.09.119.
- [111] J. Procházka, P. Karvanková, M.G.J. Vepřek-Heijman, S. Vepřek, Conditions required for achieving superhardness of ≥ 45 GPa in nc-TiN/a-Si₃N₄ nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. A.* 384 (2004) 102–116. doi:10.1016/j.msea.2004.05.046.
- [112] A. Niederhofer, T. Bolom, P. Nesladek, K. Moto, C. Eggs, D.S. Patil, et al., The role of percolation threshold for the control of the hardness and thermal stability of super- and ultrahard nanocomposites, *Surf. Coatings Technol.* 146-147 (2001) 183–188. doi:10.1016/S0257-8972(01)01469-4.
- [113] N. Jiang, Y. Shen, Y.-W. Mai, T. Chan, S.C. Tung, Nanocomposite Ti–Si–N films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering at room temperature, *Mater. Sci. Eng. B.* 106 (2004) 163–171. doi:10.1016/j.mseb.2003.09.033.
- [114] G.S. Kim, B.S. Kim, S.Y. Lee, J.H. Hahn, Effect of Si content on the properties of TiAl–Si–N films deposited by closed field unbalanced magnetron sputtering with vertical magnetron sources, *Thin Solid Films.* 506-507 (2006) 128–132. doi:10.1016/j.tsf.2005.08.136.
- [115] C.S. Sandu, F. Medjani, R. Sanjinés, A. Karimi, F. Levy, Optical and electrical properties of sputtered Zr-Si-N thin films: From solid solution to nanocomposite, in: *Surf. Coatings Technol.*, 2007: pp. 4219–4223. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.08.002.
- [116] X. Liu, Y. Ren, X. Tan, S. Sun, E. Westkaemper, The structure of Ti-Si-N superhard nanocomposite coatings: Ab initio study, in: *Thin Solid Films*, Elsevier B.V., 2011: pp. 876–880. doi:10.1016/j.tsf.2011.08.003.
- [117] C.W. Zou, J. Zhang, W. Xie, L.X. Shao, L.P. Guo, D.J. Fu, Characterization and properties Ti–Al–Si–N nanocomposite coatings prepared by middle frequency magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 10373–10378. doi:10.1016/j.apsusc.2011.06.086.

- [118] S. Veprek, A. Niederhofer, K. Moto, T. Bolom, H.D. Männling, P. Nesladek, et al., Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc-TiN/a-Si₃N₄/a- and nc-TiSi₂ nanocomposites with HV=80 to ≥105 GPa, *Surf. Coatings Technol.* 133-134 (2000) 152–159. doi:10.1016/S0257-8972(00)00957-9.
- [119] P. Karvankova, M.G.J. Veprek-Heijman, O. Zindulka, A. Bergmaier, S. Veprek, Superhard nc-TiN/a-BN and nc-TiN/a-TiBx/a-BN coatings prepared by plasma CVD and PVD: A comparative study of their properties, *Surf. Coatings Technol.* 163-164 (2003) 149–156. doi:10.1016/S0257-8972(02)00492-9.
- [120] S. Hao, B. Delley, C. Stampfl, Structure and properties of TiN(111)/SixNy/TiN(111) interfaces in superhard nanocomposites: First-principles investigations, *Phys. Rev. B.* 74 (2006) 035402. doi:10.1103/PhysRevB.74.035402.
- [121] S. Veprek, A.S. Argon, R.F. Zhang, Origin of the hardness enhancement in superhard nc-TiN/a-Si₃N₄ and ultrahard nc-TiN/a-Si₃N₄/TiSi₂ nanocomposites, *Philos. Mag. Lett.* 87 (2007) 955–966. doi:10.1080/09500830701666139.
- [122] R.F. Zhang, a. S. Argon, S. Veprek, Electronic structure, stability, and mechanism of the decohesion and shear of interfaces in superhard nanocomposites and heterostructures, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 79 (2009) 1–13. doi:10.1103/PhysRevB.79.245426.
- [123] R.F. Zhang, a. S. Argon, S. Veprek, Understanding why the thinnest SiNx interface in transition-metal nitrides is stronger than the ideal bulk crystal, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 81 (2010) 1–7. doi:10.1103/PhysRevB.81.245418.
- [124] S. Veprek, R.F. Zhang, M.G.J. Veprek-Heijman, S.H. Sheng, a. S. Argon, Superhard nanocomposites: Origin of hardness enhancement, properties and applications, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 1898–1906. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.09.033.
- [125] S. Veprek, M.G.J. Veprek-Heijman, Limits to the preparation of superhard nanocomposites: Impurities, deposition and annealing temperature, in: *Thin Solid Films*, Elsevier B.V., 2012: pp. 274–282. doi:10.1016/j.tsf.2012.08.048.
- [126] S. Veprek, M.G.J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka, Different approaches to superhard coatings and nanocomposites, *Thin Solid Films.* 476 (2005) 1–29. doi:10.1016/j.tsf.2004.10.053.
- [127] P. Karvankova, M.G.J. Veprek Heijman, M.F. Zawrah, S. Veprek, Thermal stability of nc-TiN/a-BN/a-TiB₂ nanocomposite coatings deposited by plasma chemical vapor deposition, *Thin Solid Films.* 467 (2004) 133–139. doi:10.1016/j.tsf.2004.03.046.
- [128] L. Castaldi, D. Kurapov, A. Reiter, V. Shklover, P. Schwaller, J. Patscheider, High temperature phase changes and oxidation behavior of Cr-Si-N coatings, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2007) 781–785. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.05.070.
- [129] L. Zhu, M. Hu, W. Ni, Y. Liu, High temperature oxidation behavior of Ti 0.5Al 0.5N coating and Ti 0.5Al 0.4Si 0.1N coating, *Vacuum.* 86 (2012) 1795–1799. doi:10.1016/j.vacuum.2012.04.013.
- [130] A. Cavaleiro, C. Louro, Thermal behaviour of hard nanocomposite coatings within the W-Si-N system in oxidant and protective atmospheres, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 6154–6160. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.08.141.
- [131] M. Diserens, J. Patscheider, F. Lévy, Mechanical properties and oxidation resistance of nanocomposite TiN–SiNx physical-vapor-deposited thin films, *Surf. Coatings Technol.* 120-121 (1999) 158–165. doi:10.1016/S0257-8972(99)00481-8.
- [132] J.K. Park, Y.J. Baik, The crystalline structure, hardness and thermal stability of AlN/CrN superlattice coating prepared by D.C. magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2005) 1519–1523. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.08.099.
- [133] P.B. Mirkarimi, L. Hultman, S.A. Barnett, Enhanced hardness in lattice-matched single-crystal TiN/V_{0.6}Nb_{0.4}N superlattices, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 2654–2656. doi:10.1063/1.104189.
- [134] M. Shinn, L. Hultman, S.A. Barnett, Growth, structure, and microhardness of epitaxial TiN/NbN superlattices, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 901–911. doi:10.1557/JMR.1992.0901.
- [135] X. Chu, M.S. Wong, W.D. Sproul, S.L. Rohde, S.A. Barnett, Deposition and properties of polycrystalline TiN/NbN superlattice coatings, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 10 (1992) 1604. doi:10.1116/1.578030.
- [136] L.A. Donohue, J. Cawley, D.B. Lewis, J.S. Brooks, W.D. Munz, Investigation of superlattice coatings deposited by a combined steered arc evaporation and unbalanced magnetron sputtering technique, *Surf. Coatings Technol.* 76-77 (1995) 149–158. doi:10.1016/0257-8972(95)02595-2.

- [137] X.T. Zeng, TiN/NbN superlattice hard coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 113 (1999) 75–79. doi:10.1016/S0257-8972(98)00825-1.
- [138] T. Selinder, M. Sjöstrand, M. Nordin, M. Larsson, Å. Östlund, S. Hogmark, Performance of PVD TiN/TaN and TiN/NbN superlattice coated cemented carbide tools in stainless steel machining, *Surf. Coatings Technol.* 105 (1998) 51–55. doi:10.1016/S0257-8972(98)00446-0.
- [139] X. Chu, S.A. Barnett, M.S. Wong, W.D. Sproul, Reactive unbalanced magnetron sputter deposition of polycrystalline TiN/NbN superlattice coatings, *Surf. Coatings Technol.* 57 (1993) 13–18. doi:10.1016/0257-8972(93)90331-H.
- [140] M. Larsson, P. Hollman, P. Hedenqvist, S. Hogmark, U. Wahlström, L. Hultman, Deposition and microstructure of PVD TiN-NbN multilayered coatings by combined reactive electron beam evaporation and DC sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 86-87 (1996) 351–356. doi:10.1016/S0257-8972(96)03026-5.
- [141] X.T. Zeng, S. Mridha, U. Chai, Properties of unbalanced magnetron sputtered TiN/NbN multilayer coatings, *J. Mater. Process. Technol.* 89-90 (1999) 528–531. doi:10.1016/S0924-0136(99)00033-3.
- [142] H.C. Barshilia, K.S. Rajam, Structure and properties of reactive DC magnetron sputtered TiN/NbN hard superlattices, *Surf. Coatings Technol.* 183 (2004) 174–183. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.09.070.
- [143] I.Y. Wang, J.L. He, K.C. Chen, A. Davison, Nano-multilayer Ti-Zr-N coating by a central configured multi-arc coating process, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2006) 4174–4179. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.08.088.
- [144] X.M. Xu, J. Wang, J. An, Y. Zhao, Q.Y. Zhang, Effect of modulation structure on the growth behavior and mechanical properties of TiN/ZrN multilayers, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 5582–5586. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.07.132.
- [145] Q. Yang, C. He, L.R. Zhao, J.P. Immarigeon, Preferred orientation and hardness enhancement of TiN/CrN superlattice coatings deposited by reactive magnetron sputtering, *Scr. Mater.* 46 (2002) 293–297. doi:10.1016/S1359-6462(01)01241-6.
- [146] C. Reinhard, a. P. Ehasarian, P.E. Hovsepian, CrN/NbN superlattice structured coatings with enhanced corrosion resistance achieved by high power impulse magnetron sputtering interface pre-treatment, *Thin Solid Films.* 515 (2007) 3685–3692. doi:10.1016/j.tsf.2006.11.014.
- [147] P.E. Hovsepian, D.B. Lewis, W.D. Münz, S.B. Lyon, M. Tomlinson, Combined cathodic arc/unbalanced magnetron grown CrN/NbN superlattice coatings for corrosion resistant applications, in: *Surf. Coatings Technol.*, 1999: pp. 535–541. doi:10.1016/S0257-8972(99)00439-9.
- [148] M. Tomlinson, S.B. Lyon, P. Hovsepian, W.D. Munz, Corrosion performance of CrN/NbN superlattice coatings deposited by the combined cathodic arc/unbalanced magnetron technique, *Vacuum.* 53 (1999) 117–121. doi:10.1016/S0042-207X(98)00405-9.
- [149] P.E. Hovsepian, D.B. Lewis, W.D. Müunz, A. Rouzaud, P. Juliet, Chromium nitride/niobium nitride superlattice coatings deposited by combined cathodic-arc/unbalanced magnetron technique, in: *Surf. Coatings Technol.*, 1999: pp. 727–734. doi:10.1016/S0257-8972(99)00182-6.
- [150] S.F. Chen, Y.C. Kuo, C.J. Wang, S.H. Huang, J.W. Lee, Y.C. Chan, et al., The effect of Cr/Zr chemical composition ratios on the mechanical properties of CrN/ZrN multilayered coatings deposited by cathodic arc deposition system, *Surf. Coatings Technol.* 231 (2013) 247–252. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.03.002.
- [151] S.-H. Huang, S.-F. Chen, Y.-C. Kuo, C.-J. Wang, J.-W. Lee, Y.-C. Chan, et al., Mechanical and tribological properties evaluation of cathodic arc deposited CrN/ZrN multilayer coatings, *Surf. Coatings Technol.* 206 (2011) 1744–1752. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.10.029.
- [152] Z.G. Zhang, O. Rapaud, N. Allain, D. Mercs, M. Baraket, C. Dong, et al., Microstructures and tribological properties of CrN/ZrN nanoscale multilayer coatings, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 4020–4026. doi:10.1016/j.apsusc.2008.10.075.
- [153] M. Setoyama, A. Nakayama, M. Tanaka, N. Kitagawa, T. Nomura, Formation of cubic-AlN in TiN/AlN superlattice, *Surf. Coatings Technol.* 86-87 (1996) 225–230. doi:10.1016/S0257-8972(96)03033-2.
- [154] D.G. Kim, T.Y. Seong, Y.J. Baik, Effects of annealing on the microstructures and mechanical properties of TiN/AlN nano-multilayer films prepared by ion-beam assisted deposition, *Surf. Coatings Technol.* 153 (2002) 79–83. doi:10.1016/S0257-8972(01)01543-2.
- [155] G.S. Kim, S.Y. Lee, J.H. Hahn, S.Y. Lee, Synthesis of CrN/AlN superlattice coatings using closed-field unbalanced magnetron sputtering process, *Surf. Coatings Technol.* 171 (2003) 91–95. doi:10.1016/S0257-8972(03)00244-5.

- [156] P.B. Mirkarimi, S.A. Barnett, K.M. Hubbard, T.R. Jervis, L. Hultman, Structure and mechanical properties of epitaxial TiN/V_{0.3}Nb_{0.7}N(100) superlattices, *J. Mater. Res.* 9 (1994) 1456–1467. doi:10.1557/JMR.1994.1456.
- [157] S.J. Lloyd, D.M. Tricker, Z.H. Barber, M.G. Blamire, Growth of niobium nitride/aluminium nitride trilayers and multilayers, *Philos. Mag. A.* 81 (2001) 2317–2335. doi:10.1080/01418610108217151.
- [158] M. Stueber, H. Holleck, H. Leiste, K. Seemann, S. Ulrich, C. Ziebert, Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films, *J. Alloys Compd.* 483 (2009) 321–333. doi:10.1016/j.jallcom.2008.08.133.
- [159] C.L. Liang, G.A. Cheng, R.T. Zheng, H.P. Liu, Fabrication and performance of TiN/TiAlN nanometer modulated coatings, in: *Thin Solid Films*, 2011: pp. 813–817. doi:10.1016/j.tsf.2011.04.159.
- [160] Y.-Y. Chang, C.-P. Chang, H.-Y. Kao, High temperature oxidation resistance of multilayered Al_xTi_{1-x}N/CrN coatings, *Thin Solid Films*. 519 (2011) 6716–6720. doi:10.1016/j.tsf.2011.04.038.
- [161] Y.Y. Chang, C.P. Chang, Microstructural and mechanical properties of graded and multilayered Al_xTi_{1-x}N/CrN coatings synthesized by a cathodic-arc deposition process, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2009) 1030–1034. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.05.041.
- [162] T. Polcar, A. Cavaleiro, High temperature behavior of nanolayered CrAlTiN coating : Thermal stability , oxidation , and tribological properties, *Surf. Coat. Technol.* 257 (2014) 70–77. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.07.053.
- [163] H.C. Barshilia, B. Deepthi, N. Selvakumar, A. Jain, K.S. Rajam, Nanolayered multilayer coatings of CrN/CrAlN prepared by reactive DC magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 5076–5083. doi:10.1016/j.apsusc.2006.11.021.
- [164] E. Lugscheider, K. Bobzin, C. Pinero, F. Klocke, T. Massmann, Development of a superlattice (Ti,Hf,Cr)N coating for cold metal forming applications, *Surf. Coatings Technol.* 177-178 (2004) 616–622. doi:10.1016/S0257-8972(03)00935-6.
- [165] K. Bobzin, N. Bagcivan, P. Immich, C. Warnke, F. Klocke, C. Zeppenfeld, et al., Advancement of a nanolaminated TiHfN/CrN PVD tool coating by a nano-structured CrN top layer in interaction with a biodegradable lubricant for green metal forming, *Surf. Coatings Technol.* 203 (2009) 3184–3188. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.03.053.
- [166] S.-M. Yang, Y.-Y. Chang, D.-Y. Lin, D.-Y. Wang, W. Wu, Mechanical and tribological properties of multilayered TiSiN/CrN coatings synthesized by a cathodic arc deposition process, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 2176–2181. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.09.004.
- [167] T. An, M. Wen, L.L. Wang, C.Q. Hu, H.W. Tian, W.T. Zheng, Structures, mechanical properties and thermal stability of TiN/SiN_x multilayer coatings deposited by magnetron sputtering, *J. Alloys Compd.* 486 (2009) 515–520. doi:10.1016/j.jallcom.2009.06.194.
- [168] T. An, H. Tian, W. Zheng, X-ray reflectivity and diffraction investigation on TiN/SiN_x nanolayered coatings deposited by magnetron sputtering, *Powder Diffr.* 22 (2012) 316–318. doi:10.1154/1.2790931.
- [169] H. Söderberg, M. Odén, A. Flink, J. Birch, P.O.Å. Persson, M. Beckers, et al., Growth and characterization of TiN/SiN(001) superlattice films, *J. Mater. Res.* 22 (2007) 3255–3264. doi:10.1557/JMR.2007.0412.
- [170] H. Söderberg, M. Odén, J.M. Molina-Aldareguia, L. Hultman, Nanostructure formation during deposition of TiN/SiN_x nanomultilayer films by reactive dual magnetron sputtering, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 114327. doi:10.1063/1.1935135.
- [171] L. Yu, S. Dong, J. Xu, I. Kojima, Microstructure and hardening mechanisms in a-Si₃N₄/nc-TiN nanostructured multilayers, *Thin Solid Films*. 516 (2008) 1864–1870. doi:10.1016/j.tsf.2007.09.022.
- [172] Y.H. Chen, K.W. Lee, W.A. Chiou, Y.W. Chung, L.M. Keer, Synthesis and structure of smooth, superhard TiN/SiN_x multilayer coatings with an equiaxed microstructure, *Surf. Coatings Technol.* 146-147 (2001) 209–214. doi:10.1016/S0257-8972(01)01390-1.
- [173] Y.H. Chen, M. Guruz, Y.W. Chung, L.M. Keer, Thermal stability of hard TiN/SiN_x multilayer coatings with an equiaxed microstructure, *Surf. Coatings Technol.* 154 (2002) 162–166. doi:10.1016/S0257-8972(02)00023-3.
- [174] X. Bai, W. Zheng, T. An, Q. Jiang, Effects of deposition parameters on microstructure of CrN/Si₃N₄ nanolayered coatings and their thermal stability, *J. Phys. Condens. Matter.* 17 (2005) 6405–6413. doi:10.1088/0953-8984/17/41/011.

- [175] W. Li, P. Liu, Y. Zhao, K. Zhang, F. Ma, X. Liu, et al., SiNx thickness dependent morphology and mechanical properties of CrAlN/SiNx nanomultilayers, *Thin Solid Films*. 534 (2013) 367–372. doi:10.1016/j.tsf.2013.02.049.
- [176] S.H. Tsai, J.G. Duh, Microstructure and mechanical properties of CrAlN/SiNx nanostructure multilayered coatings, *Thin Solid Films*. 518 (2009) 1480–1483. doi:10.1016/j.tsf.2009.09.112.
- [177] Y.-C. Chan, H.-W. Chen, P.-S. Chao, J.-G. Duh, J.-W. Lee, Microstructure control in TiAlN/SiNx multilayers with appropriate thickness ratios for improvement of hardness and anti-corrosion characteristics, *Vacuum*. 87 (2013) 195–199. doi:10.1016/j.vacuum.2012.02.052.
- [178] B.-S. Yau, J.-L. Huang, H.-H. Lu, P. Sajgalik, Investigation of nanocrystal-(Ti_{1-x}Al_x)N_y/amorphous-Si₃N₄ nanolaminate films, *Surf. Coatings Technol.* 194 (2005) 119–127. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.05.009.
- [179] J.K. Park, Y.J. Baik, Thermal stability of nano-layered structure and hardness of TiAlN/Si₃N₄ nanoscale multilayered coating, *Mater. Lett.* 63 (2009) 1674–1676. doi:10.1016/j.matlet.2009.05.006.
- [180] A. Vyas, K.Y. Li, Y.G. Shen, Influence of deposition conditions on mechanical and tribological properties of nanostructured TiN/CNx multilayer films, *Surf. Coatings Technol.* 203 (2009) 967–975. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.09.019.
- [181] Y.J. Kim, T.J. Byun, J.G. Han, Tribological and mechanical behaviors of CrN/a-CNx superlattice thin films, *Surf. Coatings Technol.* 203 (2008) 790–793. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.08.020.
- [182] A. Vyas, Y.G. Shen, Z.F. Zhou, K.Y. Li, Nano-structured CrN/CNx multilayer films deposited by magnetron sputtering, *Compos. Sci. Technol.* 68 (2008) 2922–2929. doi:10.1016/j.compscitech.2007.11.002.
- [183] M.-L. Wu, W.-D. Qian, Y.-W. Chung, Y.-Y. Wang, M.-S. Wong, W.D. Sproul, Superhard coatings of CNx/ZrN multilayers prepared by DC magnetron sputtering, *Thin Solid Films*. 308-309 (1997) 113–117. doi:10.1016/S0040-6090(97)00429-X.
- [184] M.L. Wu, M.U. Guruz, V.P. David, Y.W. Chung, S. Anders, F.L. Freire, et al., Formation of carbon nitride with sp³-bonded carbon in CNx/ZrN superlattice coatings, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2692–2694. doi:10.1063/1.126743.
- [185] H. Meidia, a. G. Cullis, C. Schönjahn, W.D. Münz, J.M. Rodenburg, Investigation of intermixing in TiAlN/VN nanoscale multilayer coatings by energy-filtered TEM, *Surf. Coatings Technol.* 151-152 (2002) 209–213. doi:10.1016/S0257-8972(01)01621-8.
- [186] P.E. Hovsepian, Q. Luo, G. Robinson, M. Pittman, M. Howarth, D. Doerwald, et al., TiAlN/VN superlattice structured PVD coatings: A new alternative in machining of aluminium alloys for aerospace and automotive components, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2006) 265–272. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.11.106.
- [187] Y. Qiu, S. Zhang, J.W. Lee, B. Li, Y. Wang, D. Zhao, Self-lubricating CrAlN/VN multilayer coatings at room temperature, *Appl. Surf. Sci.* 279 (2013) 189–196. doi:10.1016/j.apsusc.2013.04.068.
- [188] M.X. Wang, J.J. Zhang, J. Yang, L.Q. Wang, D.J. Li, Influence of Ar/N₂ flow ratio on structure and properties of nanoscale ZrN/WN multilayered coatings, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 5472–5476. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.07.015.
- [189] L. a. Donohue, W.-D. Münz, D.B. Lewis, J. Cawley, T. Hurkmans, T. Trinh, et al., Large-scale fabrication of hard superlattice thin films by combined steered arc evaporation and unbalanced magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 93 (1997) 69–87. doi:10.1016/S0257-8972(97)00028-5.
- [190] H.C. Barshilia, B. Deepthi, K.S. Rajam, K.P. Bhatti, S. Chaudhary, Growth and characterization of TiAlN/CrAlN superlattices prepared by reactive direct current magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 27 (2009) 29. doi:10.1116/1.3013858.
- [191] P. Li, L. Chen, S.Q. Wang, B. Yang, Y. Du, J. Li, et al., Microstructure, mechanical and thermal properties of TiAlN/CrAlN multilayer coatings, in: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, Elsevier Ltd, 2013: pp. 51–57. doi:10.1016/j.ijrmhm.2013.01.020.
- [192] V. Braic, C.N. Zoita, M. Balaceanu, A. Kiss, A. Vladescu, A. Popescu, et al., TiAlN/TiAlZrN multilayered hard coatings for enhanced performance of HSS drilling tools, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 1925–1928. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.08.011.
- [193] P.E. Hovsepian, A.P. Ehasarian, R. Braun, J. Walker, H. Du, Novel CrAlYN/CrN nanoscale multilayer PVD coatings produced by the combined High Power Impulse Magnetron Sputtering/Unbalanced Magnetron Sputtering technique for environmental protection of γ -TiAl alloys, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 2702–2708. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.02.021.

- [194] C.-M. Kao, J.-W. Lee, H.-W. Chen, Y.-C. Chan, J.-G. Duh, S.-P. Chen, Microstructures and mechanical properties evaluation of TiAlN/CrSiN multilayered thin films with different bilayer periods, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2010) 1438–1443. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.07.107.
- [195] K. Zhang, L.S. Wang, G.H. Yue, Y.. Chen, D.L. Peng, Z.B. Qi, et al., Structure and mechanical properties of TiAlSiN/Si₃N₄ multilayer coatings, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2011) 3588–3595. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.12.035.
- [196] N. Fukumoto, H. Ezura, T. Suzuki, Synthesis and oxidation resistance of TiAlSiN and multilayer TiAlSiN/CrAlN coating, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2009) 902–906. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.04.027.
- [197] N. Fukumoto, H. Ezura, K. Yamamoto, A. Hotta, T. Suzuki, Effects of bilayer thickness and post-deposition annealing on the mechanical and structural properties of (Ti,Cr,Al)N/(Al,Si)N multilayer coatings, *Surf. Coatings Technol.* 203 (2009) 1343–1348. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.11.002.
- [198] P.E. Hovsepian, A.P. Ehasarian, A. Deeming, C. Schimpf, Novel TiAlCN/VCN nanoscale multilayer PVD coatings deposited by the combined high-power impulse magnetron sputtering/unbalanced magnetron sputtering (HIPIMS/UBM) technology, *Vacuum.* 82 (2008) 1312–1317. doi:10.1016/j.vacuum.2008.03.064.
- [199] K. Yamamoto, H. Ito, S. Kujime, Nano-multilayered CrN/BCN coating for anti-wear and low friction applications, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 5244–5248. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.07.165.
- [200] J. Yoon, H.S. Myung, J.G. Han, J. Musil, A study on the synthesis and microstructure of WC–TiN superlattice coating, *Surf. Coatings Technol.* 131 (2000) 372–377. doi:10.1016/S0257-8972(00)00808-2.
- [201] J.. Yoon, H.. Lee, J.. Han, S.. Yang, J. Musil, The effect of Al composition on the microstructure and mechanical properties of WC–TiAlN superhard composite coating, *Surf. Coatings Technol.* 142–144 (2001) 596–602. doi:10.1016/S0257-8972(01)01199-9.
- [202] M. Kong, J. Dai, J. Lao, G. Li, Crystallization of amorphous SiC and superhardness effect in TiN/SiC nanomultilayers, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 4734–4739. doi:10.1016/j.apsusc.2006.10.050.
- [203] J. Lao, N. Shao, F. Mei, G. Li, M. Gu, Mutual promotion effect of crystal growth in TiN/SiC nanomultilayers, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 011902. doi:10.1063/1.1844045.
- [204] W. Li, P. Liu, Y. Zhao, F. Ma, X. Liu, X. Chen, et al., Crystallization of amorphous SiC and superhardness effect in CrAlN/SiC nanomultilayered films, *Surf. Coatings Technol.* 214 (2013) 168–172. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.11.019.
- [205] M. Balaceanu, M. Braic, V. Braic, G. Pavelescu, Properties of arc plasma deposited TiCN/ZrCN superlattice coatings, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2005) 1084–1087. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.01.077.
- [206] J.C. Caicedo, C. Amaya, L. Yate, M.E. Gómez, G. Zambrano, J. Alvarado-Rivera, et al., TiCN/TiNbCN multilayer coatings with enhanced mechanical properties, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5898–5904. doi:10.1016/j.apsusc.2010.03.071.
- [207] B. Warcholinski, A. Gilewicz, Z. Kuklinski, P. Myslinski, Hard CrCN/CrN multilayer coatings for tribological applications, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 2289–2293. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.12.019.
- [208] P.E. Hovsepian, a. P. Ehasarian, U. Ratayski, CrAlYCN/CrCN nanoscale multilayer PVD coatings deposited by the combined High Power Impulse Magnetron Sputtering/Unbalanced Magnetron Sputtering (HIPIMS/UBM) technology, *Surf. Coatings Technol.* 203 (2009) 1237–1243. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.10.033.
- [209] D.M. Williamson, W.G. Proud, The conch shell as a model for tougher composites, *Int. J. Mater. Eng. Innov.* 2 (2011) 149. doi:10.1504/IJMATEI.2011.039506.
- [210] S. Kamat, X. Su, R. Ballarini, a H. Heuer, Structural basis for the fracture toughness of the shell of the conch *Strombus gigas.*, *Nature.* 405 (2000) 1036–1040. doi:10.1038/35016535.
- [211] H.S. Gupta, J. Seto, W. Wagermaier, P. Zaslansky, P. Boesecke, P. Fratzl, Cooperative deformation of mineral and collagen in bone at the nanoscale., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 103 (2006) 17741–17746. doi:10.1073/pnas.0604237103.
- [212] Z. Xie, M. V Swain, M.J. Hoffman, Structural integrity of enamel: experimental and modeling, *J. Dent. Res.* 88 (2009) 529–533. doi:10.1177/0022034509337130.
- [213] J. Aizenberg, J.C. Weaver, M.S. Thanawala, V.C. Sundar, D.E. Morse, P. Fratzl, Skeleton of *Euplectella* sp.: structural hierarchy from the nanoscale to the macroscale., *Science.* 309 (2005) 275–278. doi:10.1126/science.1112255.

- [214] L. Romana, P. Thomas, P. Bilas, J.L. Mansot, M. Merrifields, Y. Bercion, et al., Use of nanoindentation technique for a better understanding of the fracture toughness of *Strombus gigas* conch shell, *Mater. Charact.* 76 (2013) 55–68. doi:10.1016/j.matchar.2012.11.010.
- [215] A. Tekaya, S. Labdi, T. Benameur, A. Piatkowska, P. Aubert, J. Jagielski, Synthesis and Optimization of Ti-TiN multilayered protective nanocoatings on Zr-based bulk metallic glass, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2011) 3404–3410. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.12.009.
- [216] Y.Y. Tse, D. Babonneau, A. Michel, G. Abadias, Nanometer-scale multilayer coatings combining a soft metallic phase and a hard nitride phase: Study of the interface structure and morphology, *Surf. Coatings Technol.* 180-181 (2004) 470–477. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.10.139.
- [217] G. Abadias, A. Michel, C. Tromas, C. Jaouen, S.N. Dub, Stress, interfacial effects and mechanical properties of nanoscale multilayered coatings, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2007) 844–853. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.05.068.
- [218] M. Baraket, D. Mercs, Z.G. Zhang, C. Coddet, Mechanical and tribological properties of CrN/Ag and CrSiN/Ag nanoscale multilayers, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 2386–2391. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.01.004.
- [219] Y.J. Kim, T.J. Byun, H.Y. Lee, J.G. Han, Effect of bilayer period on CrN/Cu nanoscale multilayer thin films, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 5508–5511. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.06.028.
- [220] C. Tavares, L. Rebouta, E. Ribeiro, J.P. Riviere, J. Pacaud, M.F. Denannot, HRTEM interfacial analysis on superhard TiAlN/Mo multilayers, *Surf. Coatings Technol.* 174-175 (2003) 273–280. doi:10.1016/S0257-8972(03)00699-6.
- [221] L. Ipaz, J.C. Caicedo, J. Esteve, F.J. Espinoza-Beltran, G. Zambrano, Improvement of mechanical and tribological properties in steel surfaces by using titanium-aluminum/titanium-aluminum nitride multilayered system, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 3805–3814. doi:10.1016/j.apsusc.2011.12.033.
- [222] S. Lotfian, C. Mayer, N. Chawla, J. Llorca, A. Misra, J.K. Baldwin, et al., Effect of layer thickness on the high temperature mechanical properties of Al/SiC nanolaminates, *Thin Solid Films.* 571 (2014) 260–267. doi:10.1016/j.tsf.2014.06.022.
- [223] S.K. Kim, V. Van Le, P. Van Vinh, J.W. Lee, Effect of cathode arc current and bias voltage on the mechanical properties of CrAlSiN thin films, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 5400–5404. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.06.019.
- [224] W.D. Münz, L. a. Donohue, P.E. Hovsepian, Properties of various large-scale fabricated TiAlN- and CrN-based superlattice coatings grown by combined cathodic arc-unbalanced magnetron sputter deposition, in: *Surf. Coatings Technol.*, 2000: pp. 269–277. doi:10.1016/S0257-8972(99)00572-1.
- [225] G. Li, Y. Li, G. Li, Coherent growth and superhardness effect of heterostructure h-TiB₂/c-VC nanomultilayers, *Vacuum.* 86 (2011) 476–479. doi:10.1016/j.vacuum.2011.07.062.
- [226] S.K. Kim, P. Van Vinh, J.W. Lee, Deposition of superhard nanolayered TiCrAlSiN thin films by cathodic arc plasma deposition, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 5395–5399. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.06.020.
- [227] T. An, H.W. Tian, M. Wen, W.T. Zheng, Structures and mechanical properties of TiN/SiN_x multilayer films deposited by magnetron sputtering at different N₂/Ar gas flow ratios, *Vacuum.* 82 (2008) 1187–1190. doi:10.1016/j.vacuum.2008.02.004.
- [228] J.M. Molina-Aldareguia, S.J. Lloyd, M. Odén, T. Joelsson, L. Hultman, W.J. Clegg, Deformation structures under indentations in TiN/NbN single-crystal multilayers deposited by magnetron sputtering at different bombarding ion energies, *Philos. Mag. A.* 82 (2002) 1983–1992. doi:10.1080/01418610210135106.
- [229] S.H. Yao, W.H. Kao, Y.L. Su, T.H. Liu, Effect of periods on wear performance of TiN/AlN superlattice films, *Mater. Sci. Eng. A.* 392 (2005) 380–385. doi:10.1016/j.msea.2004.10.017.
- [230] H.C. Barshilia, N. Selvakumar, K.S. Rajam, K. Gopinadhan, S. Chaudhary, Investigation of interface properties of sputter deposited TiN/CrN superlattices by low angle x-ray reflectivity, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 205409. doi:10.1088/0022-3727/41/20/205409.
- [231] H.C. Barshilia, K.S. Rajam, Raman spectroscopy studies on the thermal stability of TiN, CrN, TiAlN coatings and nanolayered TiN/CrN, TiAlN/CrN multilayer coatings, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 3196–3205. doi:10.1557/JMR.2004.0444.
- [232] P.C. Yashar, W.D. Sproul, Nanometer scale multilayered hard coatings, *Vacuum.* 55 (1999) 179–190. doi:10.1016/S0042-207X(99)00148-7.

- [233] J.K. Park, C. Ziebert, M. Stüber, Y.J. Baik, Improvement of hardness and toughness of TiAlN coating by nanoscale multilayered structurization with Si₃N₄, *Plasma Process. Polym.* 4 (2007) 902–905. doi:10.1002/ppap.200732202.
- [234] A. Leyland, A. Matthews, On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour, *Wear*. 246 (2000) 1–11. doi:10.1016/S0043-1648(00)00488-9.
- [235] A. Misra, J.P. Hirth, R.G. Hoagland, Length-scale-dependent deformation mechanisms in incoherent metallic multilayered composites, *Acta Mater.* 53 (2005) 4817–4824. doi:10.1016/j.actamat.2005.06.025.
- [236] S. a. Barnett, A. Madan, Hardness and stability of metal-nitride nanoscale multilayers, *Scr. Mater.* 50 (2004) 739–744. doi:10.1016/j.scriptamat.2003.11.042.
- [237] A. Misra, J.P. Hirth, H. Kung, Single-dislocation-based strengthening mechanisms in nanoscale metallic multilayers, *Philos. Mag. A.* 82 (2002) 2935–2951. doi:10.1080/0141861021000014849.
- [238] J. Koehler, Attempt to Design a Strong Solid, *Phys. Rev. B.* 2 (1970) 547–551. doi:10.1103/PhysRevB.2.547.
- [239] J.W. Cahn, Hardening by spinodal decomposition, *Acta Metall.* 11 (1963) 1275–1282. doi:10.1016/0001-6160(63)90022-1.
- [240] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du, Toughness measurement of thin films: a critical review, *Surf. Coatings Technol.* 198 (2005) 74–84. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.10.021.
- [241] D. Kakas, P. Terek, L. Kovacevic, A. Miletic, B. Skoric, Influence of interfacial layer thickness and substrate roughness on adhesion of TiN coatings deposited at low temperatures by IBAD, *Surf. Rev. Lett.* 18 (2011) 83–90. doi:10.1142/S0218625X11014497.
- [242] S. Bhowmick, Z.-H. Xie, M. Hoffman, V. Jayaram, S.K. Biswas, Nature of contact deformation of TiN films on steel, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 2616–2624. doi:10.1557/JMR.2004.0339.
- [243] S. Bhowmick, A.N. Kale, V. Jayaram, S.K. Biswas, Contact damage in TiN coatings on steel, *Thin Solid Films.* 436 (2003) 250–258. doi:10.1016/S0040-6090(03)00598-4.
- [244] L.W. Ma, J.M. Cairney, M.J. Hoffman, P.R. Munroe, Deformation and fracture of TiN and TiAlN coatings on a steel substrate during nanoindentation, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 3518–3526. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.09.034.
- [245] M. Kot, W. Rakowski, J.M. Lackner, Ł. Major, Analysis of spherical indentations of coating-substrate systems: Experiments and finite element modeling, *Mater. Des.* 43 (2013) 99–111. doi:10.1016/j.matdes.2012.06.040.
- [246] S. Kataria, S. Goyal, S. Dash, R. Sandhya, M.D. Mathew, A.K. Tyagi, Evaluation of nano-mechanical properties of hard coatings on a soft substrate, *Thin Solid Films.* 522 (2012) 297–303. doi:10.1016/j.tsf.2012.09.001.
- [247] S. Bhowmick, R. Bhide, M. Hoffman, V. Jayaram *, S.K. Biswas, Fracture mode transitions during indentation of columnar TiN coatings on metal, *Philos. Mag.* 85 (2005) 2927–2945. doi:10.1080/14786430500155213.
- [248] S. Zhang, X. Zhang, Toughness evaluation of hard coatings and thin films, *Thin Solid Films.* 520 (2012) 2375–2389. doi:10.1016/j.tsf.2011.09.036.
- [249] R.K. Singh, Z. Zhou, L.K.Y. Li, P. Munroe, M. Hoffman, Z. Xie, Design of functionally graded carbon coatings against contact damage, *Thin Solid Films.* 518 (2010) 5769–5776. doi:10.1016/j.tsf.2010.05.109.
- [250] Z. Xie, M. Hoffman, R.J. Moon, P.R. Munroe, Deformation of a hard coating on ductile substrate system during nanoindentation: Role of the coating microstructure, *J. Mater. Res.* 21 (2006) 437–447. doi:10.1557/jmr.2006.0050.
- [251] M. Odén, H. Ljungcrantz, L. Hultman, Characterization of the Induced Plastic Zone in a Single Crystal TiN(001) Film by Nanoindentation and Transmission Electron Microscopy, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 2134–2142. doi:10.1557/JMR.1997.0286.
- [252] J.M. Molina-Aldareguia, S.J. Lloyd, Multilayered materials: A palette for the materials artist, in: A.G. Davies, J.M.T. Thompson (Eds.), *Adv. Nanoeng. Electron. Mater. Assem.*, Imperial College Press, London, 2007: pp. 55 – 78.
- [253] N.J.M. Carvalho, J.T.M. De Hosson, Deformation mechanisms in TiN/(Ti,Al)N multilayers under depth-sensing indentation, *Acta Mater.* 54 (2006) 1857–1862. doi:10.1016/j.actamat.2005.12.010.

- [254] S. Math, V. Jayaram, S.K. Biswas, Deformation and failure of a film/substrate system subjected to spherical indentation: Part II. Prediction of failure modes in a thin TiN film deposited on a compliant elastic substrate, *J. Mater. Res.* 21 (2006) 783–790. doi:10.1557/jmr.2006.0095.
- [255] Y.T. Zhu, X.Z. Liao, X.L. Wu, Deformation twinning in nanocrystalline materials, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 1–62. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.05.001.
- [256] M. a. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, Mechanical properties of nanocrystalline materials, *Prog. Mater. Sci.* 51 (2006) 427–556. doi:10.1016/j.pmatsci.2005.08.003.
- [257] C.S. Pande, K.P. Cooper, Nanomechanics of Hall–Petch relationship in nanocrystalline materials, *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 689–706. doi:10.1016/j.pmatsci.2009.03.008.
- [258] H. Wang, A. Sharma, A. Kvit, Q. Wei, X. Zhang, C.C. Koch, et al., Mechanical properties of nanocrystalline and epitaxial TiN films on (100) silicon, *J. Mater. Res.* 16 (2011) 2733–2738. doi:10.1557/JMR.2001.0373.
- [259] M. Dao, L. Lu, R.J. Asaro, J.T.M. De Hosson, E. Ma, Toward a quantitative understanding of mechanical behavior of nanocrystalline metals, *Acta Mater.* 55 (2007) 4041–4065. doi:10.1016/j.actamat.2007.01.038.
- [260] P.C. Wo, P.R. Munroe, Z. Li, Z.-T. Jiang, Z.H. Xie, Z.F. Zhou, et al., Factors governing the mechanical behaviour of CrSiN coatings: Combined nanoindentation testing and transmission electron microscopy, *Mater. Sci. Eng. A.* 534 (2012) 297–308. doi:10.1016/j.msea.2011.11.072.
- [261] C.Q. Chen, Y.T. Pei, K.P. Shaha, J.T.M. De Hosson, Nanoscale deformation mechanism of TiC/a-C nanocomposite thin films, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 114314. doi:10.1063/1.3130123.
- [262] K. Rzepiejewska-Malyska, M. Parlinska-Wojtan, K. Wasmer, K. Hejduk, J. Michler, In-situ SEM indentation studies of the deformation mechanisms in TiN, CrN and TiN/CrN., *Micron.* 40 (2009) 22–7. doi:10.1016/j.micron.2008.02.013.
- [263] K. a. Rzepiejewska-Malyska, W.M. Mook, M. Parlinska-Wojtan, J. Hejduk, J. Michler, In situ scanning electron microscopy indentation studies on multilayer nitride films: Methodology and deformation mechanisms, *J. Mater. Res.* 24 (2009) 1208–1221. doi:10.1557/jmr.2009.0139.
- [264] N. Verma, V. Jayaram, Detailed investigation of contact deformation in ZrN/Zr multilayer—understanding the role of volume fraction, bilayer spacing, and morphology of interfaces, *J. Mater. Res.* 28 (2013) 3146–3156. doi:10.1557/jmr.2013.319.
- [265] P. Wiciński, J. Smolik, H. Garbacz, K.J. Kurzydowski, Failure and deformation mechanisms during indentation in nanostructured Cr/CrN multilayer coatings, *Surf. Coatings Technol.* 240 (2014) 23–31. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.12.006.
- [266] Z.H. Xie, M. Hoffman, P. Munroe, a. Bendavid, P.J. Martin, Deformation mechanisms of TiN multilayer coatings alternated by ductile or stiff interlayers, *Acta Mater.* 56 (2008) 852–861. doi:10.1016/j.actamat.2007.10.047.
- [267] P.C. Wo, P.R. Munroe, Z.F. Zhou, K.Y. Li, Z.H. Xie, Effects of TiN sublayers on the response of TiSiN nanocomposite coatings to nanoindentation and scratching contacts, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 4447–4457. doi:10.1016/j.msea.2010.03.100.
- [268] C. Mendibide, J. Fontaine, P. Steyer, C. Esnouf, Dry sliding wear model of nanometer scale multilayered TiN/CrN PVD hard coatings, *Tribol. Lett.* 17 (2004) 779–789. doi:10.1007/s11249-004-8086-9.
- [269] J.L. Mo, M.H. Zhu, Tribological oxidation behaviour of PVD hard coatings, *Tribol. Int.* 42 (2009) 1758–1764. doi:10.1016/j.triboint.2009.04.026.
- [270] P. Van der Heide, *X-ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2012.
- [271] C.A. Evans, S. Wilson, C.R. Brundle, *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*, Butterworth-Heinemann, 1992.
- [272] S. Asahina, T. Togashi, O. Terasaki, S. Takami, T. Adschiri, M. Shibata, et al., High-resolution low-voltage scanning electron microscope study of nanostructured materials, *Microsc. Anal.* (2012) 12–14.
- [273] P.J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*, Taylor & Francis, London, 2001. <http://www.google.no/books?hl=en&lr=&id=zuxPIVmGLGsC&pgis=1>.
- [274] JEOL, (n.d.). <http://www.jeolusa.com>.
- [275] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission electron microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer, New York, 2009.

- [276] A.R. Shetty, A. Karimi, Formation of (113) texture in fcc nitride thin films and its influence on the film properties, in: *Thin Solid Films*, 2013: pp. 255–262. doi:10.1016/j.tsf.2012.08.062.
- [277] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930–933. doi:10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [278] Bruker, Guide to SPM and AFM modes, (n.d.). <http://blog.brukerafmprobes.com> (accessed January 1, 2011).
- [279] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583. doi:10.1557/JMR.1992.1564.
- [280] T.F. Page, S. V. Hainsworth, Using nanoindentation techniques for the characterization of coated systems: a critique, *Surf. Coatings Technol.* 61 (1993) 201–208. doi:10.1016/0257-8972(93)90226-E.
- [281] A.C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, 3rd ed., Springer, New York, 2011. doi:10.1007/978-1-4419-9872-9.
- [282] A.J. Whitehead, T.F. Page, Nanoindentation studies of thin film coated systems, *Thin Solid Films*. 220 (1992) 277–283. doi:10.1016/0040-6090(92)90585-Y.
- [283] O. Borrero-López, M. Hoffman, A. Bendavid, P.J. Martin, A simple nanoindentation-based methodology to assess the strength of brittle thin films, *Acta Mater.* 56 (2008) 1633–1641. doi:10.1016/j.actamat.2007.12.007.
- [284] L. Záborský, V. Buršíková, P. Souček, P. Vašina, T. Gardelka, P. Štáhel, et al., Study of the thermal dependence of mechanical properties, chemical composition and structure of nanocomposite TiC/a-C:H coatings, *Surf. Coatings Technol.* 242 (2014) 62–67. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.01.019.
- [285] Z.-H. Xie, R. Singh, A. Bendavid, P.J. Martin, P.R. Munroe, M. Hoffman, Contact damage evolution in a diamond-like carbon (DLC) coating on a stainless steel substrate, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 3196–3201. doi:10.1016/j.tsf.2006.01.035.
- [286] R.K. Singh, Z.H. Xie, A. Bendavid, P.J. Martin, P. Munroe, M. Hoffman, Effect of substrate roughness on the contact damage of DLC coatings, *Diam. Relat. Mater.* 17 (2008) 975–979. doi:10.1016/j.diamond.2008.02.037.
- [287] W.D. Nix, J.R. Greer, G. Feng, E.T. Lilleodden, Deformation at the nanometer and micrometer length scales: Effects of strain gradients and dislocation starvation, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 3152–3157. doi:10.1016/j.tsf.2006.01.030.
- [288] Y. Chiu, A.H. Ngan, Time-dependent characteristics of incipient plasticity in nanoindentation of a Ni3Al single crystal, *Acta Mater.* 50 (2002) 1599–1611. doi:10.1016/S1359-6454(02)00025-3.
- [289] M.R. McGurk, T.F. Page, Using the P-δ2 analysis to deconvolute the nanoindentation response of hard-coated systems, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 2283–2295. doi:10.1557/JMR.1999.0305.
- [290] S. Hainsworth, M. McGurk, T. Page, The effect of coating cracking on the indentation response of thin hard-coated systems, *Surf. Coatings Technol.* 102 (1998) 97–107. doi:10.1016/S0257-8972(97)00683-X.
- [291] S.T. Gonczy, N. Randall, An ASTM standard for quantitative scratch adhesion testing of thin, hard ceramic coatings, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2 (2005) 422–428. doi:10.1111/j.1744-7402.2005.02043.x.
- [292] N. Vidakis, a. Antoniadis, N. Bilalis, The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds, *J. Mater. Process. Technol.* 143-144 (2003) 481–485. doi:10.1016/S0924-0136(03)00300-5.
- [293] L. Porte, L. Roux, J. Hanus, Vacancy effects in the x-ray photoelectron spectra of TiNx, *Phys. Rev. B.* 28 (1983) 3214–3224. doi:10.1103/PhysRevB.28.3214.
- [294] R. Ananthakumar, B. Subramanian, A. Kobayashi, M. Jayachandran, Electrochemical corrosion and materials properties of reactively sputtered TiN/TiAlN multilayer coatings, *Ceram. Int.* 38 (2012) 477–485. doi:10.1016/j.ceramint.2011.07.030.
- [295] Z.F. Zhou, P.L. Tam, P.W. Shum, K.Y. Li, High temperature oxidation of CrTiAlN hard coatings prepared by unbalanced magnetron sputtering, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 5243–5247. doi:10.1016/j.tsf.2009.03.115.
- [296] T.D. Nguyen, S.K. Kim, D.B. Lee, High-temperature oxidation of nano-multilayered TiAlCrSiN thin films in air, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2009) 697–704. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.09.008.

- [297] S. Gredelj, A.R. Gerson, S. Kumar, G.P. Cavallaro, Characterization of aluminium surfaces with and without plasma nitriding by X-ray photoelectron spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 174 (2001) 240–250. doi:10.1016/S0169-4332(01)00169-6.
- [298] J.-Y. Kim, S.-I. Na, G.-Y. Ha, M.-K. Kwon, I.-K. Park, J.-H. Lim, et al., Thermally stable and highly reflective AgAl alloy for enhancing light extraction efficiency in GaN light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 043507. doi:10.1063/1.2168264.
- [299] Z.-W. Deng, R. Souda, XPS studies on silicon carbonitride films prepared by sequential implantation of nitrogen and carbon into silicon, *Diam. Relat. Mater.* 11 (2002) 1676–1682. doi:10.1016/S0925-9635(02)00143-7.
- [300] P.J. Martin, A. Bendavid, J.M. Cairney, M. Hoffman, Nanocomposite Ti-Si-N, Zr-Si-N, Ti-Al-Si-N, Ti-Al-V-Si-N thin film coatings deposited by vacuum arc deposition, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2005) 2228–2235. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.06.012.
- [301] E.J. Mittemeijer, U. Welzel, The “state of the art” of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain, *Zeitschrift Für Krist.* 223 (2008) 552–560. doi:10.1524/zkri.2008.1213.
- [302] D. Rafaja, C. Wüstefeld, C. Baehtz, V. Klemm, M. Dopita, M. Motylenko, et al., Effect of Internal Interfaces on Hardness and Thermal Stability of Nanocrystalline Ti_{0.5}Al_{0.5}N Coatings, *Metall. Mater. Trans. A* 42 (2010) 559–569. doi:10.1007/s11661-010-0204-8.
- [303] A. Bendavid, P.J. Martin, J. Cairney, M. Hoffman, A.C. Fischer-Cripps, Deposition of nanocomposite TiN-Si₃N₄ thin films by hybrid cathodic arc and chemical vapor process, *Appl. Phys. A* 81 (2005) 151–158. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.08.021.
- [304] A.R. Shetty, A. Karimi, Texture change through film thickness and off-axis accommodation of (002) planes, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 1630–1638. doi:10.1016/j.apsusc.2011.10.037.
- [305] P. Panjan, P. Gselman, D. Kek-Merl, M. Čekada, M. Panjan, G. Dražić, et al., Growth defect density in PVD hard coatings prepared by different deposition techniques, *Surf. Coatings Technol.* 237 (2013) 349–356. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.09.020.
- [306] S.J. Bull, Nanoindentation of coatings, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) R393–R413. doi:10.1088/0022-3727/38/24/R01.
- [307] T.Y. Tsui, G.M. Pharr, Substrate effects on nanoindentation mechanical property measurement of soft films on hard substrates, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 292–301. doi:10.1557/JMR.1999.0042.
- [308] S.J. Bull, Modelling the hardness response of bulk materials, single and multilayer coatings, in: *Thin Solid Films*, 2001: pp. 291–298. doi:10.1016/S0040-6090(01)01374-8.
- [309] A. Abdul-Baqi, E. Van der Giessen, Delamination of a strong film from a ductile substrate during indentation unloading, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 1396–1407. doi:10.1557/JMR.2001.0195.
- [310] X. Zhao, Z. Xie, P. Munroe, Nanoindentation of hard multilayer coatings: Finite element modelling, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 1111–1116. doi:10.1016/j.msea.2010.09.073.
- [311] J. Michler, E. Blank, Analysis of coating fracture and substrate plasticity induced by spherical indentors: diamond and diamond-like carbon layers on steel substrates, *Thin Solid Films* 381 (2001) 119–134. doi:10.1016/S0040-6090(00)01340-7.
- [312] R. Kulchitsky-Zhyhailo, G. Rogowski, Stresses in hard coating due to a rigid spherical indenter on a layered elastic half-space, *Tribol. Int.* 43 (2010) 1592–1601. doi:10.1016/j.triboint.2010.03.002.
- [313] H. Chai, B.R. Lawn, Fracture mode transitions in brittle coatings on compliant substrates as a function of thickness, *J. Mater. Res.* 19 (2011) 1752–1761. doi:10.1557/JMR.2004.0219.
- [314] S. Veprek, S. Mukherjee, P. Karvankova, H.-D. Männling, J.L. He, K. Moto, et al., Limits to the strength of super- and ultrahard nanocomposite coatings, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 21 (2003) 532. doi:10.1116/1.1558586.
- [315] S. Veprek, S. Mukherjee, P. Karvankova, H.D. Mannling, J.L. He, K. Moto, et al., Hertzian analysis of the self-consistency and reliability of the indentation hardness measurements on superhard nanocomposite coatings, *Thin Solid Films* 436 (2003) 220–231. doi:10.1016/S0040-6090(03)00590-X.
- [316] J. Ding, Y. Meng, S. Wen, Mechanical properties and fracture toughness of multilayer hard coatings using nanoindentation, *Thin Solid Films* 371 (2000) 178–182. doi:10.1016/S0040-6090(00)01004-X.
- [317] K. Holmberg, A. Laukkanen, H. Ronkainen, K. Wallin, S. Varjus, J. Koskinen, Tribological contact analysis of a rigid ball sliding on a hard coated surface Part I: Modelling stresses and strains, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 3793–3809. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.03.040.

- [318] J.L. Mo, M.H. Zhu, Sliding tribological behavior of AlCrN coating, *Tribol. Int.* 41 (2008) 1161–1168. doi:10.1016/j.triboint.2008.02.007.
- [319] M. Panjan, T. Peterman, M. Čekada, P. Panjan, Simulation of a multilayer structure in coatings prepared by magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2009) 850–853. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.08.026.
- [320] M. Panjan, Influence of substrate rotation and target arrangement on the periodicity and uniformity of layered coatings, *Surf. Coatings Technol.* 235 (2013) 32–44. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.06.126.
- [321] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene, Microstructural evolution during film growth, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 21 (2003) S117. doi:10.1116/1.1601610.
- [322] A. Anders, A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching, *Thin Solid Films.* 518 (2010) 4087–4090. doi:10.1016/j.tsf.2009.10.145.
- [323] W.-J. Chou, G.-P. Yu, J.-H. Huang, Mechanical properties of TiN thin film coatings on 304 stainless steel substrates, *Surf. Coatings Technol.* 149 (2002) 7–13. doi:10.1016/S0257-8972(01)01382-2.
- [324] C. Tholander, B. Alling, F. Tasnádi, J.E. Greene, L. Hultman, Effect of Al substitution on Ti, Al, and N adatom dynamics on TiN(001), (011), and (111) surfaces, *Surf. Sci.* 630 (2014) 28–40. doi:10.1016/j.susc.2014.06.010.
- [325] J.E. Greene, J.E. Sundgren, L. Hultman, I. Petrov, D.B. Bergstrom, Development of preferred orientation in polycrystalline TiN layers grown by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 2928. doi:10.1063/1.114845.
- [326] W. Ensinger, E. Marin, L. Guzman, Ion beam based composition and texture control of titanium nitride, in: *Vacuum*, Elsevier Ltd, 2013: pp. 229–232. doi:10.1016/j.vacuum.2012.05.021.
- [327] S. Mahieu, D. Depla, Reactive sputter deposition of TiN layers: modelling the growth by characterization of particle fluxes towards the substrate, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 053002. doi:10.1088/0022-3727/42/5/053002.
- [328] V. Antonov, I. Iordanova, Density-functional study of the crystallographic structure of chromium nitride films, *J. Phys. Conf. Ser.* 223 (2010) 012043. doi:10.1088/1742-6596/223/1/012043.
- [329] J. Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungo, N. Croitoru, Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates, *Thin Solid Films.* 197 (1991) 117–128. doi:10.1016/0040-6090(91)90225-M.
- [330] Q.N. Meng, M. Wen, C.Q. Qu, C.Q. Hu, W.T. Zheng, Preferred orientation, phase transition and hardness for sputtered zirconium nitride films grown at different substrate biases, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2011) 2865–2870. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.10.060.
- [331] N. Arshi, J. Lu, B.H. Koo, C.G. Lee, F. Ahmed, Effect of nitrogen flow rate on the properties of TiN film deposited by e beam evaporation technique, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 8498–8505. doi:10.1016/j.apsusc.2012.04.179.
- [332] G. Abadias, Y.Y. Tse, Diffraction stress analysis in fiber-textured TiN thin films grown by ion-beam sputtering: Application to (001) and mixed (001)+(111) texture, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 2414. doi:10.1063/1.1646444.
- [333] P. Patsalas, C. Gravalidis, S. Logothetidis, Surface kinetics and subplantation phenomena affecting the texture, morphology, stress, and growth evolution of titanium nitride films, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 6234–6235. doi:10.1063/1.1811389.
- [334] L. Alberts, R. Leutenecker, G.K. Wolf, Texture of IBAD TiN films as a function of ion-beam intensity and angular incidence, *Surf. Coatings Technol.* 84 (1996) 443–447. doi:10.1016/S0257-8972(95)02747-5.
- [335] B. Rauschenbach, M. Zeitler, J.W. Gerlach, B. Stritzker, Manipulation of texture by low-energy ion beams: Example ion assisted deposition of titanium nitride, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 127-128 (1997) 813–816. doi:10.1016/S0168-583X(97)00012-8.
- [336] R. Daniel, K.J. Martinschitz, J. Keckes, C. Mitterer, Texture development in polycrystalline CrN coatings: the role of growth conditions and a Cr interlayer, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 075401. doi:10.1088/0022-3727/42/7/075401.
- [337] D. Gall, S. Kodambaka, M. a. Wall, I. Petrov, J.E. Greene, Pathways of atomistic processes on TiN(001) and (111) surfaces during film growth: an ab initio study, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 9086. doi:10.1063/1.1567797.
- [338] C. Nouveau, M. Djouadi, O. Banakh, R. Sanjinés, F. Lévy, Stress and structure profiles for chromium nitride coatings deposited by r.f. magnetron sputtering, *Thin Solid Films.* 398-399 (2001) 490–495. doi:10.1016/S0040-6090(01)01435-3.

- [339] A. Drnovšek, P. Panjan, M. Panjan, S. Paskvale, J. Buh, M. Čekada, The influence of surrounding atmosphere on tribological properties of hard protective coatings, *Surf. Coatings Technol.* (2014). doi:10.1016/j.surfcoat.2014.11.068.
- [340] P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, H. Clemens, Self-organized nanostructures in hard ceramic coatings, *Adv. Eng. Mater.* 7 (2005) 1071–1082. doi:10.1002/adem.200500154.
- [341] J.-E. Sundgren, H.T.G. Hentzell, A review of the present state of art in hard coatings grown from the vapor phase, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 4 (1986) 2259. doi:10.1116/1.574062.
- [342] S. PalDey, S.C. Deevi, Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: A review, *Mater. Sci. Eng. A.* 342 (2003) 58–79. doi:10.1016/S0921-5093(02)00259-9.
- [343] M. Kato, Hall-Petch Relationship and Dislocation Model for Deformation of Ultrafine-Grained and Nanocrystalline Metals, *Mater. Trans.* 55 (2014) 19–24. doi:10.2320/matertrans.MA201310.
- [344] X. Liu, F. Yuan, Y. Wei, Grain size effect on the hardness of nanocrystal measured by the nanosize indenter, *Appl. Surf. Sci.* 279 (2013) 159–166. doi:10.1016/j.apsusc.2013.04.062.
- [345] K. Holmberg, A. Matthews, *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*, 2nd ed., Elsevier B.V., Oxford, UK, 2009.
- [346] K. Holmberg, A. Laukkanen, H. Ronkainen, K. Wallin, S. Varjus, J. Koskinen, Tribological contact analysis of a rigid ball sliding on a hard coated surface Part II: Material deformations, influence of coating thickness and Young's modulus, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 3810–3823. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.03.041.
- [347] M. Kot, Contact mechanics of coating-substrate systems: Monolayer and multilayer coatings, *Arch. Civ. Mech. Eng.* 12 (2012) 464–470. doi:10.1016/j.acme.2012.07.004.
- [348] J. Musil, M. Jirout, Toughness of hard nanostructured ceramic thin films, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 5148–5152. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.07.020.
- [349] T.Y. Tsui, G.M. Pharr, W.C. Oliver, C.S. Bhatia, R.L. White, S. Anders, et al., Nanoindentation and Nanoscratching of Hard Carbon Coatings for Magnetic Disks, *MRS Proc.* 383 (1995) 447. doi:10.1557/PROC-383-447.
- [350] S. Carvalho, E. Ribeiro, L. Rebouta, J. Pacaud, P. Goudeau, P.O. Renault, et al., PVD grown (Ti,Si,Al)N nanocomposite coatings and (Ti,Al)N/(Ti,Si)N multilayers: structural and mechanical properties, *Surf. Coatings Technol.* 172 (2003) 109–116. doi:10.1016/S0257-8972(03)00323-2.
- [351] S. Khamseh, M. Nose, S. Ueda, T. Kawabata, T. Nagae, K. Matsuda, et al., Nanostructured CrAlN Films Prepared at Different Pulse Widths by Pulsed DC Reactive Sputtering in Facing Target Type System, *Mater. Trans.* 49 (2008) 2737–2742. doi:10.2320/matertrans.MER2008249.
- [352] J. Lin, J.J. Moore, W.C. Moerbe, M. Pinkas, B. Mishra, G.L. Doll, et al., Structure and properties of selected (Cr–Al–N, TiC–C, Cr–B–N) nanostructured tribological coatings, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 28 (2010) 2–14. doi:10.1016/j.ijrmhm.2009.07.012.
- [353] C. Feng, S. Hu, Y. Jiang, N. Wu, M. Li, L. Xin, et al., Effects of Si content on microstructure and mechanical properties of TiAlN/Si₃N₄-Cu nanocomposite coatings, *Appl. Surf. Sci.* 320 (2014) 689–698. doi:10.1016/j.apsusc.2014.09.041.
- [354] Q. Luo, S.C. Wang, Z. Zhou, L. Chen, Structure characterization and tribological study of magnetron sputtered nanocomposite nc-TiAlV(N, C)/a-C coatings, *J. Mater. Chem.* (2011) 9746–9756. doi:10.1039/c1jm10707k.
- [355] V. Chawla, R. Jayaganthan, R. Chandra, Microstructural and mechanical properties of sputter deposited TiN/SiNx multilayer thin films, *Mater. Chem. Phys.* 122 (2010) 424–430. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.03.018.
- [356] I. a. Saladukhin, G. Abadias, A. Michel, S. V. Zlotski, V. V. Uglov, G.N. Tolmachova, et al., Influence of Al content on the phase formation, growth stress and mechanical properties of TiZrAlN coatings, in: *Thin Solid Films*, Elsevier B.V., 2013: pp. 32–41. doi:10.1016/j.tsf.2012.12.090.
- [357] G. Xian, H. Zhao, H. Fan, H. Wang, H. Du, The structure and properties of ZrAl(Y)N coatings deposited at various N₂/Ar flow ratios, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 44 (2014) 60–67. doi:10.1016/j.ijrmhm.2014.01.014.
- [358] P.C. Wo, X.L. Zhao, P.R. Munroe, Z.F. Zhou, K.Y. Li, D. Habibi, et al., Extremely hard, damage-tolerant ceramic coatings with functionally graded, periodically varying architecture, *Acta Mater.* 61 (2013) 193–204. doi:10.1016/j.actamat.2012.09.049.

- [359] A. Cavaleiro, J.T.M. De Hosson, *Nanostructured Coatings*, Springer Science, Business Media, LLC, New York, 2006.
- [360] L.W. Ma, J.M. Cairney, M.J. Hoffman, P.R. Munroe, Effect of coating thickness on the deformation mechanisms in PVD TiN-coated steel, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 1764–1773. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.11.008.
- [361] C. Schönjahn, L.A. Donohue, D.B. Lewis, W.-D. Münz, R.D. Twesten, I. Petrov, Enhanced adhesion through local epitaxy of transition-metal nitride coatings on ferritic steel promoted by metal ion etching in a combined cathodic arc/unbalanced magnetron deposition system, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 18 (2000) 1718. doi:10.1116/1.582414.
- [362] U. Helmersson, B.-O. Johansson, J.-E. Sundgren, H.T.G. Hentzell, P. Billgren, Adhesion of titanium nitride coatings on high-speed steels, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 3 (1985) 308. doi:10.1116/1.573256.
- [363] L. Hultman, H.T.G. Hentzell, J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, U. Helmersson, Initial growth of TiN on different phases of high speed steel, *Thin Solid Films.* 124 (1985) 163–170. doi:10.1016/0040-6090(85)90259-7.
- [364] T.V. Pirtovšek, G. Kugler, M. Terčelj, The behaviour of the carbides of ledeburitic AISI D2 tool steel during multiple hot deformation cycles, *Mater. Charact.* 83 (2013) 97–108. doi:10.1016/j.matchar.2013.06.008.
- [365] P. Nledengvist, S. Hogmark, Experiences from scratch testing of tribological PVD coatings, *Tribol. Int.* 30 (1997) 507–516. doi:10.1016/S0301-679X(97)00014-5.
- [366] P.J. Burnett, D.S. Rickerby, The scratch adhesion test: An elastic-plastic indentation analysis, *Thin Solid Films.* 157 (1988) 233–254. doi:10.1016/0040-6090(88)90006-5.
- [367] J.-D. Kamminga, P. Essen, R. Hoy, G.C.A.M. Janssen, Substrate dependence of the scratch resistance of Cr_{Nx} coatings on steel, *Tribol. Lett.* 19 (2005) 65–72. doi:10.1007/s11249-005-5081-8.
- [368] A.J. Perry, Scratch adhesion testing of hard coatings, *Thin Solid Films.* 107 (1983) 167–180. doi:10.1016/0040-6090(83)90019-6.
- [369] P.J. Burnett, D.S. Rickerby, The relationship between hardness and scratch adhesion, *Thin Solid Films.* 154 (1987) 403–416. doi:10.1016/0040-6090(87)90382-8.
- [370] S.J. Bull, D.S. Rickerby, A. Matthews, A. Leyland, A.R. Pace, J. Valli, The use of scratch adhesion testing for the determination of interfacial adhesion: The importance of frictional drag, *Surf. Coatings Technol.* 36 (1988) 503–517. doi:10.1016/0257-8972(88)90178-8.
- [371] P.A. Steinmann, Y. Tardy, H.E. Hintermann, Adhesion testing by the scratch test method: The influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load, *Thin Solid Films.* 154 (1987) 333–349. doi:10.1016/0040-6090(87)90377-4.
- [372] D. Philippon, V. Godinho, P.M. Nagy, M.P. Delplancke-Ogletree, A. Fernández, Endurance of TiAlSiN coatings: Effect of Si and bias on wear and adhesion, *Wear.* 270 (2011) 541–549. doi:10.1016/j.wear.2011.01.009.
- [373] S.J. Bull, Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test, *Tribol. Int.* 30 (1997) 491–498. doi:10.1016/S0301-679X(97)00012-1.
- [374] S.J. Bull, Failure modes in scratch adhesion testing, *Surf. Coatings Technol.* 50 (1991) 25–32. doi:10.1016/0257-8972(91)90188-3.
- [375] Z.H. Xie, M. Hoffman, P. Munroe, R. Singh, A. Bendavid, P.J. Martin, Microstructural response of TiN monolithic and multilayer coatings during microscratch testing, *J. Mater. Res.* 22 (2007) 2312–2318. doi:10.1557/jmr.2007.0292.
- [376] S. Bull, E. Berasetegui, An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing, *Tribol. Int.* 39 (2006) 99–114. doi:10.1016/j.triboint.2005.04.013.
- [377] J.H. Hsieh, a. L.K. Tan, X.T. Zeng, Oxidation and wear behaviors of Ti-based thin films, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2006) 4094–4098. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.08.026.
- [378] D.. Hwang, D.. Kim, S.. Lee, Influence of wear particle interaction in the sliding interface on friction of metals, *Wear.* 225-229 (1999) 427–439. doi:10.1016/S0043-1648(98)00371-8.
- [379] L. Aihua, D. Jianxin, C. Haibing, C. Yangyang, Z. Jun, Friction and wear properties of TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN PVD nitride coatings, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 31 (2012) 82–88. doi:10.1016/j.ijrmhm.2011.09.010.

- [380] X.-Z. Ding, X.T. Zeng, Structural, mechanical and tribological properties of CrAlN coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2005) 1372–1376. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.08.072.
- [381] A.. Ehiasarian, W.-D. Münz, L. Hultman, U. Helmersson, I. Petrov, High power pulsed magnetron sputtered CrN_x films, *Surf. Coatings Technol.* 163-164 (2003) 267–272. doi:10.1016/S0257-8972(02)00479-6.
- [382] A.. Ehiasarian, P.E. Hovsepian, L. Hultman, U. Helmersson, Comparison of microstructure and mechanical properties of chromium nitride-based coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and by the combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron technique, *Thin Solid Films.* 457 (2004) 270–277. doi:10.1016/j.tsf.2003.11.113.
- [383] Z.B. Qi, P. Sun, F.P. Zhu, Z.T. Wu, B. Liu, Z.C. Wang, et al., Relationship between tribological properties and oxidation behavior of Ti_{0.34}Al_{0.66}N coatings at elevated temperature up to 900°C, *Surf. Coatings Technol.* 231 (2013) 267–272. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.02.017.
- [384] E. Ribeiro, A. Malczyk, S. Carvalho, L. Rebouta, J.V. Fernandes, E. Alves, et al., Effects of ion bombardment on properties of d.c. sputtered superhard (Ti, Si, Al)N nanocomposite coatings, *Surf. Coatings Technol.* 151-152 (2002) 515–520. doi:10.1016/S0257-8972(01)01578-X.
- [385] S. Carvalho, L. Rebouta, A. Cavaleiro, L. Rocha, J. Gomes, E. Alves, Microstructure and mechanical properties of nanocomposite (Ti,Si,Al)N coatings, *Thin Solid Films.* 398-399 (2001) 391–396. doi:10.1016/S0040-6090(01)01348-7.
- [386] C.-L. Chang, J.-W. Lee, M.-D. Tseng, Microstructure, corrosion and tribological behaviors of TiAlSiN coatings deposited by cathodic arc plasma deposition, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 5231–5236. doi:10.1016/j.tsf.2009.03.082.
- [387] O.-N. Park, J.H. Park, S.-Y. Yoon, M.-H. Lee, K.H. Kim, Tribological behavior of Ti–Si–N coating layers prepared by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques, *Surf. Coatings Technol.* 179 (2004) 83–88. doi:10.1016/S0257-8972(03)00769-2.
- [388] Y.H. Cheng, T. Browne, B. Heckerman, E.I. Meletis, Mechanical and tribological properties of nanocomposite TiSiN coatings, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 2123–2129. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.11.034.
- [389] A. Matthews, S. Franklin, K. Holmberg, Tribological coatings: contact mechanisms and selection, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 40 (2007) 5463–5475. doi:10.1088/0022-3727/40/18/S07.
- [390] T. Niebuhr, H. Bubert, H.-D. Steffens, D. Haumann, K. Kauder, U. Dämgen, Examination of wear mechanisms of hard coatings, *Fresenius. J. Anal. Chem.* 358 (1997) 278–280. doi:10.1007/s002160050406.
- [391] K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Matthews, Tribology of thin coatings, *Ceram. Int.* 26 (2000) 787–795. doi:10.1016/S0272-8842(00)00015-8.
- [392] K.N. Jallad, D. Ben-Amotz, Raman chemical imaging of tribological nitride coated (TiN, TiAlN) surfaces, *Wear.* 252 (2002) 956–969. doi:10.1016/S0043-1648(02)00058-3.
- [393] P.W. Shum, W.C. Tam, K.Y. Li, Z.F. Zhou, Y.G. Shen, Mechanical and tribological properties of titanium–aluminium–nitride films deposited by reactive close-field unbalanced magnetron sputtering, *Wear.* 257 (2004) 1030–1040. doi:10.1016/j.wear.2004.07.014.
- [394] N. Fateh, G. a. Fontalvo, G. Gassner, C. Mitterer, Influence of high-temperature oxide formation on the tribological behaviour of TiN and VN coatings, *Wear.* 262 (2007) 1152–1158. doi:10.1016/j.wear.2006.11.006.
- [395] E. Badisch, C. Mitterer, P.H. Mayrhofer, G. Mori, R.J. Bakker, J. Brenner, et al., Characterization of tribolayers on self-lubricating plasma-assisted chemical-vapor-deposited TiN coatings, *Thin Solid Films.* 460 (2004) 125–132. doi:10.1016/j.tsf.2004.01.091.
- [396] A. Öztürk, K.V. Ezirmik, K. Kazmanlı, M. Ürgen, O.L. Eryılmaz, A. Erdemir, Comparative tribological behaviors of TiN, CrN and MoNCu nanocomposite coatings, *Tribol. Int.* 41 (2008) 49–59. doi:10.1016/j.triboint.2007.04.008.
- [397] C. Cho, Y. Lee, Tribological Characteristics of Oxide Layer Formed on TiN Coated Silicon Wafer, *Tribol. Lett.* 16 (2004) 259–263. doi:10.1023/B:TRIL.0000015201.11935.e6.
- [398] D. Kakaš, P. Terek, A. Miletić, L. Kovačević, M. Vilotić, B. Škorić, et al., Friction and wear of low temperature deposited TiN coating sliding in dry conditions at various speeds, *Teh. Vjesn. - Tech. Gaz.* In press (2013).

- [399] M.N. Gardos, Magnéli phases of anion-deficient rutile as lubricious oxides. Part I. Tribological behavior of single-crystal and polycrystalline rutile ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$), *Tribol. Lett.* 8 (2000) 65–78. doi:10.1023/A:1019122915441.
- [400] J.L. Mo, M.H. Zhu, B. Lei, Y.X. Leng, N. Huang, Comparison of tribological behaviours of AlCrN and TiAlN coatings—Deposited by physical vapor deposition, *Wear.* 263 (2007) 1423–1429. doi:10.1016/j.wear.2007.01.051.
- [401] G.S. Fox-Rabinovich, K. Yamamoto, S.C. Veldhuis, a. I. Kovalev, G.K. Dosbaeva, Tribological adaptability of TiAlCrN PVD coatings under high performance dry machining conditions, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2005) 1804–1813. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.08.057.
- [402] J.L. Endrino, G.S. Fox-Rabinovich, a. Reiter, S.V. Veldhuis, R. Escobar Galindo, J.M. Albella, et al., Oxidation tuning in AlCrN coatings, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 4505–4511. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.09.089.
- [403] J.-L. Cao, K.-L. Choy, H.-L. Sun, H.-Q. Li, D. Teer, M.-D. Bao, Syntheses of nano-multilayered TiN/TiSiN and CrN/CrSiN hard coatings, *J. Coatings Technol. Res.* 8 (2010) 283–288. doi:10.1007/s11998-010-9275-0.
- [404] I.-W. Park, D.S. Kang, J.J. Moore, S.C. Kwon, J.J. Rha, K.H. Kim, Microstructures, mechanical properties, and tribological behaviors of Cr–Al–N, Cr–Si–N, and Cr–Al–Si–N coatings by a hybrid coating system, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 5223–5227. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.07.118.
- [405] A.S. Khanna, *Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion*, ASM International, USA, 2002.
- [406] G. Fox-Rabinovich, A. Kovalev, M.H. Aguirre, K. Yamamoto, S. Veldhuis, I. Gershman, et al., Evolution of self-organization in nano-structured PVD coatings under extreme tribological conditions, *Appl. Surf. Sci.* 297 (2014) 22–32. doi:10.1016/j.apsusc.2014.01.052.
- [407] F.T.G. Vieira, D.S. Melo, S.J.G. de Lima, E. Longo, C.A. Paskocimas, W.S. Júnior, et al., The influence of temperature on the color of TiO₂:Cr pigments, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 1086–1092. doi:10.1016/j.materresbull.2008.10.007.
- [408] Wikipedia, Aluminium oxide, (n.d.). http://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_oxide.
- [409] H.-T. Lin, B.-Z. Liu, W. Chen, J.-L. Huang, P.K. Nayak, Study of color change and microstructure development of Al₂O₃–Cr₂O₃/Cr₃C₂ nanocomposites prepared by spark plasma sintering, *Ceram. Int.* 37 (2011) 2081–2087. doi:10.1016/j.ceramint.2011.02.018.
- [410] G.S. Fox-Rabinovich, K. Yamamoto, a. I. Kovalev, S.C. Veldhuis, L. Ning, L.S. Shuster, et al., Wear behavior of adaptive nano-multilayered TiAlCrN/NbN coatings under dry high performance machining conditions, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 2015–2022. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.08.067.
- [411] Q. Luo, Origin of friction in running-in sliding wear of nitride coatings, *Tribol. Lett.* 37 (2010) 529–539. doi:10.1007/s11249-009-9548-x.
- [412] Q. Luo, W. Rainforth, W.-D. Münz, TEM observations of wear mechanisms of TiAlCrN and TiAlN/CrN coatings grown by combined steered-arc/unbalanced magnetron deposition, *Wear.* 225–229 (1999) 74–82. doi:10.1016/S0043-1648(99)00049-6.