

УДК 539.32,548.735.539.531

КП

№ держреєстрації 0115U000682

Інв. №

Міністерство освіти і науки України

Сумський державний університет

(СумДУ)

40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, тел. (0542) 334108

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи

д.ф.-м.н., проф.

_____ А.М. Чорноус

ЗВІТ

ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

**РОЗРОБКА МАТЕРІАЛОЗНАВЧИХ ОСНОВ СТРУКТУРНОЇ ІНЖЕНЕРІЇ
ВАКУУМНО-ПЛАЗМОВИХ НАДТВЕРДИХ ПОКРИТТІВ З МЕТОЮ
ДОСЯГНЕННЯ НЕОБХІДНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ**

(проміжний)

Начальник НДЧ

к.ф.-м.н., с.н.с.

Д.І. Курбатов

Керівник НДР

д.ф.-м.н, професор

О.Д. Погребняк

2016

Рукопис закінчено 24 грудня 2016 р.

Результати даної роботи розглянуті науковою радою СумДУ

Протокол № 4 від 2016.12.23

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР д.ф.-м.н, професор.	_____	О.Д. Погребняк (підрозділ 1.1, висновки)
	(2016.12.23)	
Молодший науковий співробітник к.ф.-м.н, професор	_____	Б.В.Лобода (підрозділ 2.1)
	(2016.12.23)	
Молодший науковий співробітник к.х.н, доцент	_____	С.А. Гончарова (вступ)
	(2016.12.23)	
Молодший науковий співробітник к.т.н, доцент	_____	О.В. Бондар (підрозділ 2.1)
	(2016.12.23)	
Молодший науковий співробітник к.ф.-м.н, доцент	_____	А.М. Юнда (підрозділ 2.2)
	(2016.12.23)	
Молодший науковий співробітник	_____	Я.О. Кравченко (підрозділ 2.1)
	(2016.12.23)	
Молодший науковий співробітник к.ф.-м.н	_____	А.А. Багдасарян (вступ, підрозділ 2.2)
	(2016.12.23)	

РЕФЕРАТ

Звіт: 39 с., 15 рисунків, 3 таблиці, 59 посилань.

Об'єктом дослідження є процеси формування структури, фазового складу і їх взаємозв'язок з експлуатаційними властивостями багатокомпонентних і багат шарових покриттів на основі нітридів Ti, Hf, Zr, Nb, V, Si, Al, Cr, Ta, В, Мо елементів.

Предмет дослідження - вивчення фізичних, механічних і трибологічних характеристик покриттів, таких як твердість (Н), модуль пружності (Е), адгезійна міцність, коефіцієнт тертя і швидкості зносу залежно від потенціалу зсуву на підкладку і тиску робочого газу багатокомпонентних та багат шарових захисних покриттів.

Мета роботи було вивчення впливу термічного відпалювання на нанотвердість та трибологічні властивості досліджуваних покриттів, встановлення залежностей між параметрами термічного відпалювання, а саме температурою та часом, і фізико-механічними властивостями отриманих покриттів на основі нітридів Ti, Hf, Zr, Nb, V, Si, Al, Cr, Ta, В, Мо елементів.

Звіт починається зі вступу, де наводиться загальна характеристика робіт по темі. У першому розділі докладно розглянуто методи дослідження та отримання нітридних покриттів. Другий розділ містить в собі результати комплексного дослідження багатокомпонентних і багат шарових нітридних покриттів на основі Ti, Hf, Zr, Nb, V, Si, Al, Cr, Ta, В, Мо елементів.

БАГАТОКОМПОНЕНТНІ СПЛАВИ, МОДУЛЬ ПРУЖНОСТІ, ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, ТЕРМІЧНЕ ВІДПАЛЮВАННЯ, ПОТЕНЦІАЛ ЗСУВУ, ТВЕРДИЙ РОЗЧИН, НАНОТВЕРДІСТЬ.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП.....	6
1 МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ.....	8
1.1 Багатокомпонентні покриття.....	8
1.2 Багатошарові покриття	12
2 СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ Ti, Hf, Zr, Nb, V, Si, Al, Cr, Ta, W, Mo ЕЛЕМЕНТІВ.....	14
2.1 Багатокомпонентні покриття.....	14
2.2 Багатошарові покриття.....	25
ВИСНОВКИ	31
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	33

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ВЕС – високоентропійний сплав

ПЕМ – просвічуюча електрона мікроскопія

PVD – фізичне осадження

ЕДС – енергодисперсійна спектроскопія

Метод РЗР – метод резерфордівського зворотного розсіювання

ВІМС – вторинна іонна мас-спектрометрія

МСТР – спектрометрія тліючого розряду

АСМ – атомно-силова мікроскопія

РЭМ – растрова електронна мікроскопія

P_N – тиск робочого газу

U_{cm} – потенціал зміщення підкладки

H – твердість твердого тіла

E – модуль пружності твердого тіла

ВСТУП

Одним з основних напрямків науково-технічного прогресу є розробка принципово нових матеріалів з оптимальними фізико-механічними властивостями для конкретної сфери завдань або ж їх комплексом [1]. Прикладом таких матеріалів можуть бути так звані нітриди – сполуки металів і неметалів з азотом [2]. Характерна здатність атома азоту формувати різні типи хімічних зв'язків (за рахунок стабільних конфігурацій електронів s^2p^6 і sp^3) сприяє отриманню матеріалів з різними фізичними та хімічними властивостями. Так, нітриди неметалів є ковалентними сполуками, тоді як нітрид лужних металів - іонно-ковалентними. Найбільш поширені елементи, які використовуються в сполуках з азотом, перехідні метали – частково металевий та іонно-ковалентно-металевий зв'язки [2-3].

З наукової літератури відомо, що нітридні покриття характеризуються високими експлуатаційними характеристиками, а саме твердістю, стійкістю до зношування, термічного відпалювання та ін. Завдяки цьому, такі захисні покриття надають змогу підвищити працездатність виробів в жорстких умовах експлуатації. Подальша модифікація властивостей таких покриттів можлива шляхом зростання складових елементів з концентрацією від 4 до 10%. Так, додаткове вдосконалення функціональних властивостей нітриду титану (TiN) досягається шляхом легування атомами Zr, Hf та Al, що позитивно позначається на термічній стабільності, окислювальній та корозійній стійкості захисного покриття. Модифікування добавками V дозволяє знизити коефіцієнт тертя, а легування Nb та Cr підвищує твердості.

Особливу увагу приділяють нітридним покриттям з нанокompatитною структурою, а саме TiSiN, TiCrZrSiN, TiHfSiN та ін. Такі матеріали характеризуються високими механічними властивостями за рахунок формування двофазної структури – нанокристалічної (TiN) та аморфної (Si_3N_4). Нанокompatитні матеріали, внаслідок малого (≤ 10 нм) розміру зерен та як наслідок більш суттєвого впливу граничних зон, демонструють абсолютно нові властивості у порівнянні зі звичайними матеріалами, розміри зерен яких понад 100 нм.

Необхідно відмітити, що покращення властивостей захисних покриттів також можливо шляхом формування багатошарової структури. Такі покриття являють собою особливий клас вакуумно-дугових матеріалів, властивості яких для обраних систем змінюються завдяки різній товщині шару в періоді і різної кількості самих періодів. Основою в більшості розроблених до теперішнього часу багатошарових покриттів є або шари з перехідних металів, або відповідні нітриди, як одержувані випаровуванням відповідних перехідних металів у реактивної азотної атмосфері.

Останнє десятиріччя характеризується розробкою нового класу високотехнічних матеріалів – високоентропійних сплавів (ВЕС), що складаються, як мінімум, із 5 основних елементів з атомною концентрацією від 5 до 35%. Основна особливість таких сплавів полягає в тому, що в них формується однофазний стабільний твердий розчин заміщення, переважно з ГЦК-або ОЦК-гратками, який одночасно є термодинамічно стійким та високоміцним. Отримання нітридів та карбідів на основі ВЕС актуальним завданням матеріалознавства, оскільки вони характеризуються біль високою стійкістю до окислення, зношування, мають кращу корозійну стійкість та твердість по відношенню до ВЕС.

Виходячи з вищевикладеного, існує необхідність у синтезі та дослідженні фізичних властивостей нітридних покриттів на основі Ti, Hf, Zr, Nb, V, Si, Al, Cr, Ta, W, Mo елементів [4,29,30,55]. Встановлення закономірностей формувань наноструктурних покриттів та вивчення кореляції їх структурно-фазових станів та властивостей залежно від термічного відпалювання та умов осадження становлять науково-практичний інтерес для сучасної фізики твердого тіла.

1 МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ

1.1 Багатокомпонентні покриття

(Ti-Hf-Zr-Nb-V-Ta)N

Катооди з ВЕСів системи (Ti-Hf-Zr-Nb-V-Ta) виготовлялися за допомогою вакуумно- дугової плавки в атмосфері високочистого аргону Ar. Одержання нітридних покриттів проводилося методом вакуумно-дугового випаровування катоду в установці «Булат-3Т-М». Для отримання нітридів у камеру прискорювача напускали атомарний азот при різних тисках та потенціалах, що подаються на підкладку (див. Табл. 1) [6,7,13,14,22,23,31,32].

Дослідження фазового складу покриттів проводилися за допомогою рентгенівських дифрактометрів ДРОН-4М у випромінюванні CuK_α та RINT-2500 V з використанням позиційно-чутливого пропорційного лічильника (PSPC/MDGT). Робочі значення напруг і струму рентгенівського дифрактометра становили 40 кВ і 300 мА, відповідно.

Для аналізу елементного складу використовувалися два методи: мікроаналіз за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) на растровому електронному мікроскопі JEOL-7000F (Japan), а також ВІМС-аналіз (ВІМС – мас-спектрометрія вторинних іонів) за допомогою спектрометра (ULVAC-PHI TRIFT V nanoTOF, Physical Electronics, Inc., Japan).

Вимірювання мікротвердості проводилися на приладі REVETEST (Switzerland), а нанотвердість та модуль пружності досліджувалися в динамічному режимі на Triboindenter TI-950 (HYSITRON, Inc.).

Опромінення зразків атомами N^+ з енергією 60 KeV проводили на напівпромисловому імпланторі (Інститут фундаментальних і прикладних досліджень Польської академії наук, м. Варшава) в вакуумі, при густині струму іонів не більше ніж 0,1 мА / см².

Таблиця 1 – Технологічні умови осадження (Ti-Hf-Zr-Nb-V-Ta)N покриттів

Номер Серії	Номер зразка	U _s , В	P _N , Torr	Концентрація, ат.%						
				N ат%	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta
1	663	50	3×10 ⁻³	54	7,03	8,52	11,30	5,02	9,93	4,20
	664	70	4×10 ⁻³	55	10,76	7,71	8,06	5,85	8,38	4,24
	665	50	3×10 ⁻⁴	46	9,04	9,8	12,81	5,60	12,13	4,62
	667	50	3×10 ⁻³	45,7	9,05	9,85	12,91	5,65	12,18	4,67
2	578	50	7×10 ⁻⁴	53	9,72	8,44	9,42	6,54	8,1	4,78
	578	50	7×10 ⁻³	54	9,38	8,2	9,1	6,54	8,1	4,78
	578*	50	7×10 ⁻⁴	44	9	11	12	7	12	5
	578**	50	7×10 ⁻⁴	46	10	11	9	10	10	4
Катод			-	-	21,52	18,77	15,5	10,2	18,2	15,81

* – концентрація визначена за допомогою POP – аналізу (до імплантації)

** - після імплантації

Nb-Al-N

Покриття Nb-Al-N осаджували на дзеркально відполіровані пластини Si (100) за допомогою магнетронного DC-розпилення мішеней Nb (99.9%) і Al (99.999%)

діаметром 72 мм і товщиною 4 мм в атмосфері аргону та азоту при наступних параметрах осадження: температура підкладки $T_s = 350$ °C; напруга зміщення підкладки $U_{зм} = -50$ В; швидкість потоку $F_{Ar} = 40$ см³ / хв, $F_{N_2} = 13$ см³ / хв; робочий тиск $P_N = 0.17$ Па. Струм, що подається на мішень Al, $I_{Al} = 100, 150, 200, 250$ і 300 мА, що відповідає густини потужності розряду $P_{Al} = 5.7, 8.6, 11.4, 13.7$ і 17.1 Вт / см² відповідно. Струм, що подається на мішень Nb, $I_{Nb} = 300$ мА ($P_{Nb} = 17.1$ Вт / см²). Відстань між мішенню і утримувачем підкладки становила 8 см.

Структура Nb-Al-N покриттів досліджувалася методом дифракції рентгенівських променів (XRD, дифрактометр ДРОН-3М) у випромінюванні CuK_{α} . Субструктурні характеристики (розмір кристалітів та мікрореформація) визначалися методом апроксимації з використанням апроксимуючої функції Коші. Твердість по Кнупу (НК) оцінювалася за допомогою мікротвердоміра Microhardness Tester Micromet 2103 BUEHLER LTD при навантаженні 100 мН, а також шляхом наноіндентування з використанням нанотвердоміра G-200, оснащеного індентором Берковича. Проникнення індентора не перевищувало 10-20% від товщини плівки. Модуль пружності досліджувався в динамічному режимі на приладі Triboindenter TI-950 (HYSITRON Inc.). Товщина плівок була визначена за допомогою оптичного профілометра "Мікрон-гама".

Ti-Si-N

Покриття отримували методом вакуумно-дугового осадження на зразки зі сталі 3 (A570) діаметром 20 мм і товщиною 3 мм. Товщина покриттів становила 1,2 мкм. Іонну імплантацію проводили з використанням іонної гармати негативних іонів міді (Cu^-) з прискорюючою напругою $E = 60$ кеВ, імплантація доза $D = 2 \times 10^{17}$ іон / см². Параметри осадження представлені в таблиці 2.

Для дослідження елементного складу використовувався метод РЗР на іонах $^4He^+$ з енергією 1,7 МеВ та за допомогою енергодисперсійного аналізатора, вбудованого в РЕМ JEOL 7001TTLS.

Таблиця 2 – Значення параметрів осадження покриття Ti-Si-N

Параметри осадження	Значення
Тиск робочого газу (Па)	0,3
Струм мішені Ti (А)	100
Струм мішені Si (А)	100
Температура підкладки (°С)	>300
Потенціал на підкладці (В)	-70
Час осадження (хв)	220

Дослідження фазового складу та структури проводилося на рентгенівському дифрактометрі PANalitical у фільтрованому випромінюванні CuK_α (1,5418Å). Аналіз структури та фазового складу проводився за допомогою високороздільної просвічуючої електронної мікроскопії (HRTEM) з високою роздільною здатністю з енергією електронів до 200 кеВ. Дослідження механічних характеристик здійснювалося методом наноіндентування при навантаженні 10 $\mu\text{Н}$ на наноінденторе Hysitron TI 950 Triboindenter з алмазною пірамідкою Берковича.

Ti-Zr-Nb-N

У вакуумно-дуговій установці «Булат-6» в середовищі молекулярного азоту на поліровану поверхню підкладок (матеріал: сталь 12.18Н9Т) осаджувалися захисні покриття товщиною близько 4 мкм. Матеріал, який випаровувався, являв собою суцільнолитий катод Zr + Ti + Nb (склад: Zr – 35 ат.%, Nb – 35 ат.%, Ti – 30 ат. %).

У таблиці 3 наведені фізико технологічні параметри осадження.

Таблиця 3 – Фізико-технологічні параметри осадження покриттів Ti-Zr-Nb-N

Серія	P, тиск азоту в камері, Торр	Потенціал на підкладці, В
А	3×10^{-4}	100
В	7×10^{-4}	100
С	4×10^{-4}	100

Морфологія, структура поверхні покриття і елементний склад аналізувалися за допомогою скануючого електронного мікроскопа FEI Nova NanoSEM 450. Для вимірювання когезійної міцності використовувався скретч-тестер REVETEST (CSM Instruments). Подряпини були зроблені на покриттях при безперервному збільшенні значень навантаження сферичного алмазного індентора “Rockwell C” з радіусом кривизни 200 мм та реєстрацією таких параметрів, як акустична емісія, коефіцієнт тертя і глибина проникнення індентора.

Трибологічні випробування досліджуваних нітридних покриттів були проведені на автоматизованій машині тертя марки «Tribometer», CSM Instruments; на повітрі, за схемою «кулька-диск», при температурі $T = 20^{\circ}\text{C}$. Кулька діаметром $d = 6$ мм, виготовлена із сертифікованого спеченого матеріалу Al_2O_3 виступала в якості контртіла. Покриття наносилися на диски, які виготовлені зі сталі 45 (HRC = 55), з діаметром $d = 42$ мм, і товщиною $h = 5$ мм. Навантаження при випробуваннях було рівним 3,0 Н, а швидкість ковзання становила 10 см/с.

1.2 Багатошарові покриття

AlN-TiB₂-TiSi₂

Покриття отримані методом імпульсного магнетронного розпилення на підкладки зі сталі 12Kh18N10T та монокристалічного кремнію Si (100). В якості матеріалу, який випаровується були обрані високотемпературні композиційні системи AlN-TiB₂ з добавкою TiSi₂. Осадження проводили протягом 35 хв при парціальному тиску Ar в камері ~ 0.1 Па. Імпульсна напруга, що подається на мішень, яка розпилюється, становило – 700 В, потенціал зміщення на підкладці – 200 В.

Дослідження морфології і елементного складу поверхні проводилося за допомогою скануючого електронного мікроскопа з енергодисперсійним аналізом JEM-7001TTLS (JEOL) та електронного мікроскопа ARM-200F (JEOL). Для аналізу структурно-фазового стану використовували дифрактометр Rigaku RINT-2500V в CrK_α випромінюванні та за допомогою методу фотоелектронної мікроскопії на

SPECS Sage HR 100 спектрометрі. Аналіз структури та фазового складу проводився за допомогою високороздільної просвічуючої електронної мікроскопії (HRTEM, JEOL JEM-2100F) з високою роздільною здатністю з енергією електронів до 200 кеВ.

Механічні характеристики покриттів $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ (твердість і модуль пружності) визначали методом наноіндентування на приладі Hysitron TI 950 Triboindenter. Для вимірювань використовували тригранний індентор Берковича.

MoN/CrN

Для осадження наноструктурних багатошарових покриттів з MoN/CrN використовували вакуумно-дугову установку "Булат-6" з двома випарниками (Ti та Mo). Тиск робочої атмосфери (азоту) при осадженні становив $P_N = (7-30) \times 10^{-4}$ Торр, швидкість осадження при цьому досягала 3 нм/с. Осадження здійснювалося з двох джерел (Mo і Cr) при безперервному обертанні закріплених зразків зі швидкістю 8 об/хв. Час осадження становив 60 хв., загальна кількість шарів – 960, загальна товщина покриттів становила 9 мкм. У процесі осадження на підкладку подавався постійний негативний потенціал величиною – 20, 40, 150 та 300 В.

Структуру і фазовий склад покриттів вивчали за допомогою XRD-аналізу в CuK_α випромінюванні. Твердість вимірювалася методом мікроіндентування з алмазною пірамідкою Віккерса в якості індентора при навантаженнях 25, 50 і 100 гр.

Визначення адгезійної і когезійної міцності, стійкості до подряпин та з'ясування механізму руйнування покриттів здійснювалось із застосуванням скретч-тестера Revetest (CSM Instruments).

2. СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ Ti, Hf, Zr, Nb, V, Si, Al, Cr, Ta, B, Mo ЕЛЕМЕНТІВ

2.1 Багатокомпонентні покриття

(Ti-Hf-Zr-Nb-V-Ta)N [8-10, 15-21, 24, 39, 40, 44-46, 54,57,59]

Результати елементного аналізу показали, що підвищення тиску від 3×10^{-4} до 3×10^{-3} Торр призводить до значного підвищення концентрації азоту в складі покриття. При цьому вміст металевих елементів, таких як Ti, Nb, V, зменшується. Дослідження поперечного перерізу покриттів показало, їх товщина становить 6,5-6,9 мкм.

На рис. 1а представлені XRD-спектри досліджуваних покриттів, отриманих при різних тисках азоту в процесі осадження. З результатів XRD-аналізу видно, що в якості основної кристалічної фази є фаза з ГЦК-решіткою, що характерно для структури нітриду багатоелементного сплаву. Середній розмір кристалітів ГЦК-фази в покриттях при низькому тиску 3×10^{-4} Торр становить близько 8 нм, при підвищенні тиску середній розмір кристалітів збільшується до 17-20 нм.

На рис. 1б представлені дифракційні спектри покриття після іонної імплантації. Видно, що в приповерхневій області іонна імплантація іонів Au⁻ дозою 1×10^{17} см⁻² призводить до найбільшого розупорядкування та формуванню полікристалічної структури без переважної орієнтації. При цьому відзначається поява піків, які за своїм положенням відповідають площинам імпантованого золота. Порівняння розмірів кристалітів показує, що зі зменшенням глибини інформативного шару зменшується середній розмір кристалітів багатоелементного нітриду від 7.2 нм (при глибині до 0.5 мкм) і до 5 нм шарі, в якому відбулася імплантація Au⁻.

На рисунку 2а представлений поперечний переріз (Ti-Hf-Zr-Nb-V-Ta)N покриття, імпантованого іонами Au⁻. Встановлено, що поверхневий шар з товщиною 34 нм мав аморфно-нанокристалічну структуру.

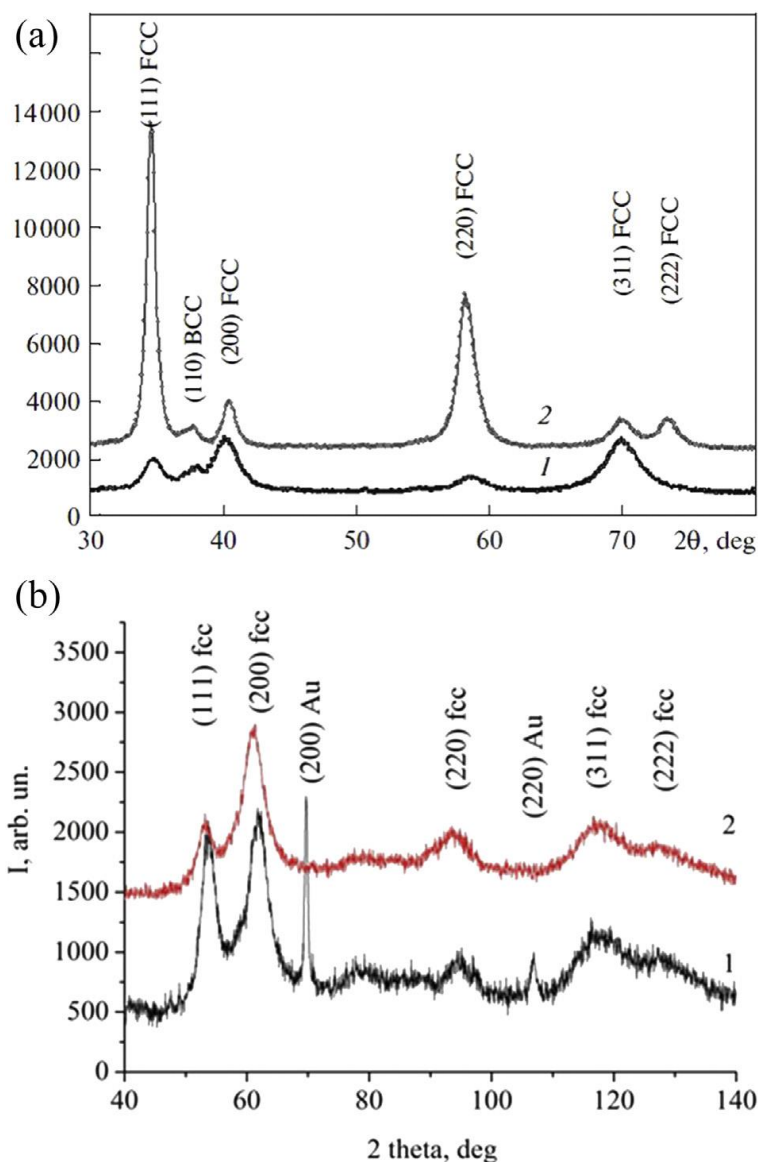


Рисунок 1 – Ділянки дифракційних спектрів покриттів системи $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$, отриманих при різних $P_N = 3 \times 10^{-4}$ (1) і 3×10^{-3} Торр (2). На вставці – спектри, отримані при $P_N = 3 \times 10^{-4}$ Торр після опромінення іонами Au^+ при малому куті падіння 2° (1) і при великому постійному куті падіння 10° (2)

Поверхневий шар (товщиною близько 30 нм) є дуже неупорядкованим та має аморфно-кристалічну структуру з домінуючою аморфною структурою. Проте, на границі шару (довжина іонного пробігу), ми можемо бачити чітку кристалічну структуру на рис. 2б. Відстань між кристалічними площинами дорівнює 0,250 нм (площина (111)), і 0,221 нм (площина (200)).

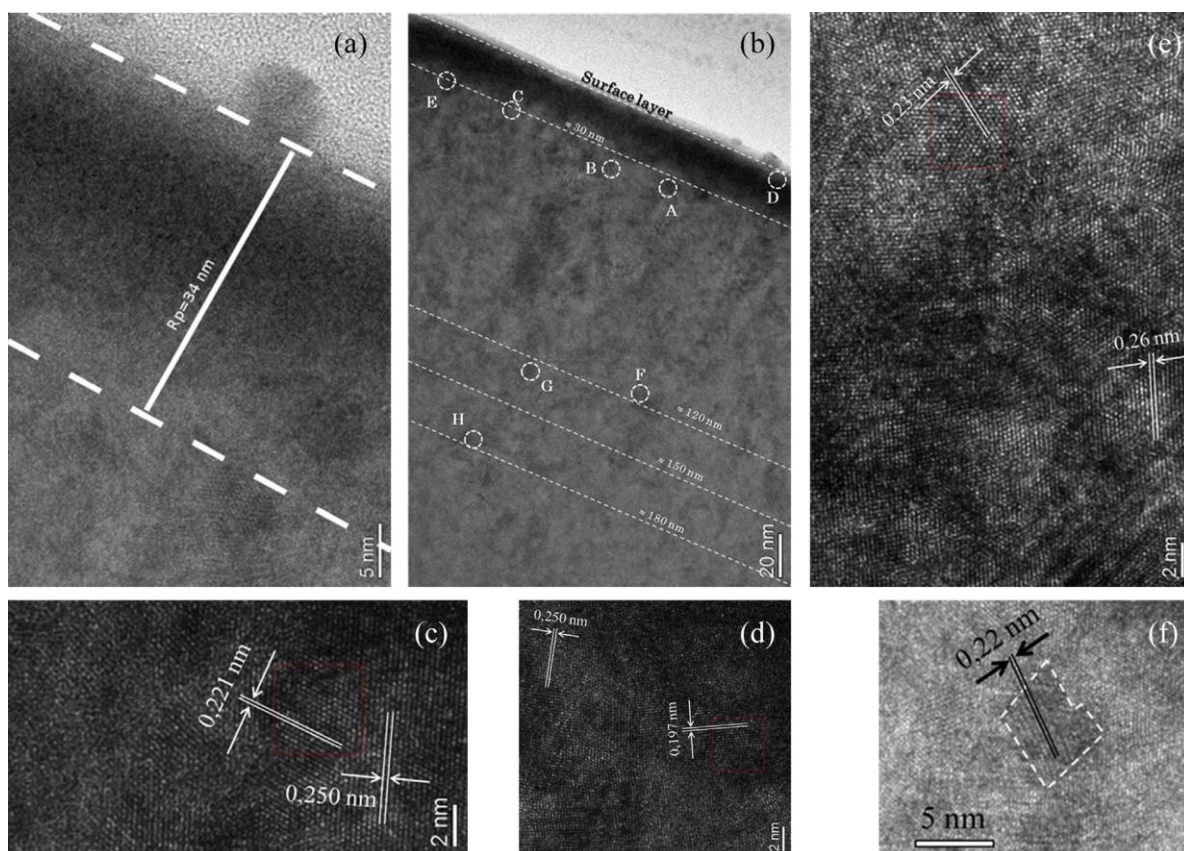


Рисунок 2 – а) ПЕМ-зображення поперечного перерізу $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$; б) HRTEM зображення; в) збільшене зображення відмічених кілець D; д) E; е) H; ф) частина HRTEM зображення з областями нанозерен

На рис. 3 наведено залежності нанотвердості і приведенного модуля пружності E_r від глибини проникнення. Видно, що в шарі товщиною 19 нм, де відбулася імплантація, спостерігається збільшення нанотвердості майже до 38 ГПа з поступовим виходом на горизонтальну лінію до глибини проникнення 60 нм. Можна стверджувати, що імплантація важких іонів Au^+ з концентрацією до 2,1-2,2 ат.% призводить до підвищення твердості майже на 15-20% і збільшенню індексу пластичності вище значення 0,1.

Результати досліджень трибологічних характеристик $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$ покриття показані на рисунку 4.

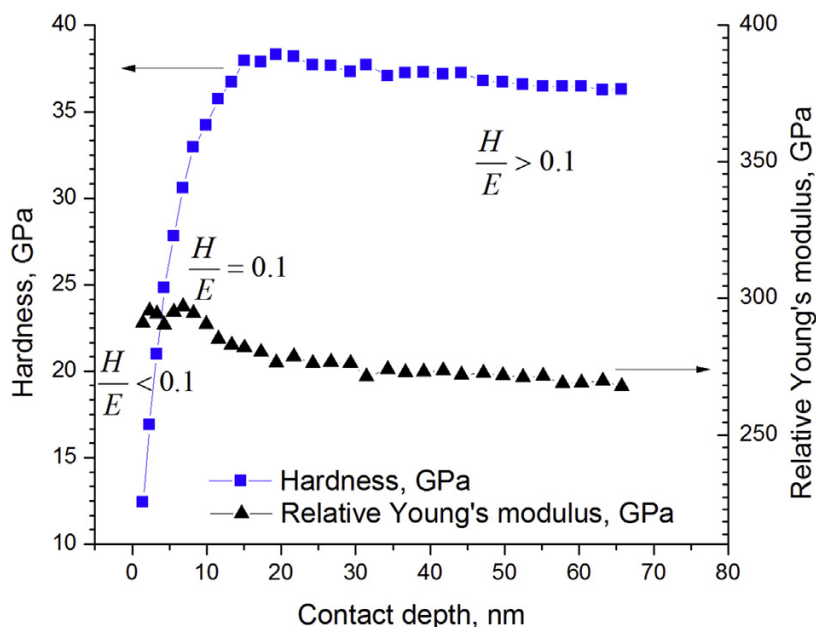


Рисунок 3 – Залежності нанотвердості (1) і приведенного модуля пружності (2) від глибини проникнення зразка серії 2

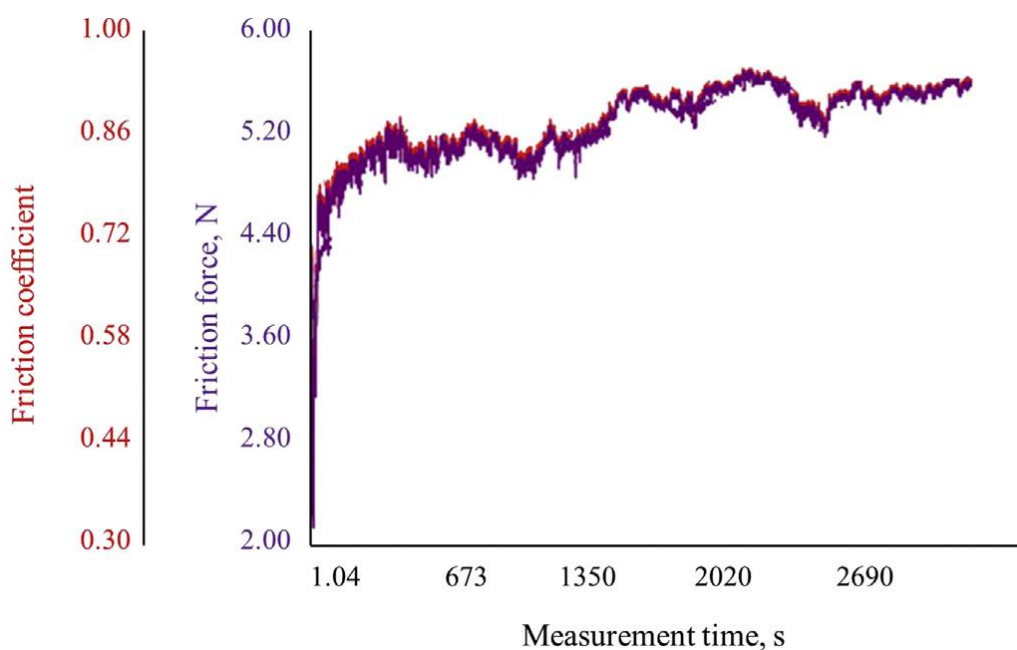


Рисунок 4 – Результати трибо логічних тестів для зразка серії 2

Як видно з рис. 4 покриття не зношуються до підкладки, що підтверджує підвищену стійкість до зношування. Трибологічні дослідження на імплантованих зразках виявили значне зниження коефіцієнта тертя від 0,75 до 0,243 в перші 320 с тесту. Протягом наступних 1000 с коефіцієнт тертя збільшився до 0,8.

Nb-Al-N [37,41]

На рис. 5, а показані рентгендифракційні спектри плівок Nb-Al-N при різних I_{Al} . Відмічені піки відповідають структурі B1-NbN_z. При цьому в інтервалі кутів дифракції $2\theta = 18-30^\circ$ проявляється складова від аморфної фази, яка на підставі попередніх досліджень може бути ідентифікована як аморфна фаза нітриду алюмінію. Видно, що рефлекс (200) є основним, що свідчить, що для всіх I_{Al} при відносно невеликому постійному потенціалі зміщення на підкладці -50V формуються кристаліти з переважною орієнтацією росту з віссю [100], перпендикулярній площині поверхні. На рентгенограмах рефлекси (200) і (400) асиметричні (у бік великих кутів). Розподіл профілів цих рефлексів виявив наявність двох складових з подібним типом кристалічної решітки, але з двома характерними періодами. На рис. 5, б показані результати деконволюції піків (200) і (400) на гауссіана для плівки, осадженої при 150 мА (крива 2 на рис. 1, а). Криві 1 на рис. 5, б відповідають кубічному нітриду ніобію з постійною решітки $a = 0.439-0.438$ нм. Гауссова крива 2 може бути віднесена до кубічного NbN з малим вмістом алюмінію за типом заміщення з $a = 0.428-0.429$ нм, що характерно для системи Nb-Al-N зі співвідношенням атомів алюмінію і ніобію в решітці 1/2 (приблизний склад Nb_{0.67}Al_{0.33}N).

Для визначення субструктурних характеристик використовувався метод апроксимації двох порядків дифракційних рефлексів. Використовувалася пара (200) - (400). Результати визначення субструктурних характеристик наведено на рис. 6. Видно, що зі збільшенням струму I_{Al} в напрямку осі текстури [100] відбувається збільшення розміру кристалітів і величини мікродеформації як для кристалітів NbN_z так і для кристалітів фази Nb_{0.67}Al_{0.33}N (залежності 2 на рис. 6).

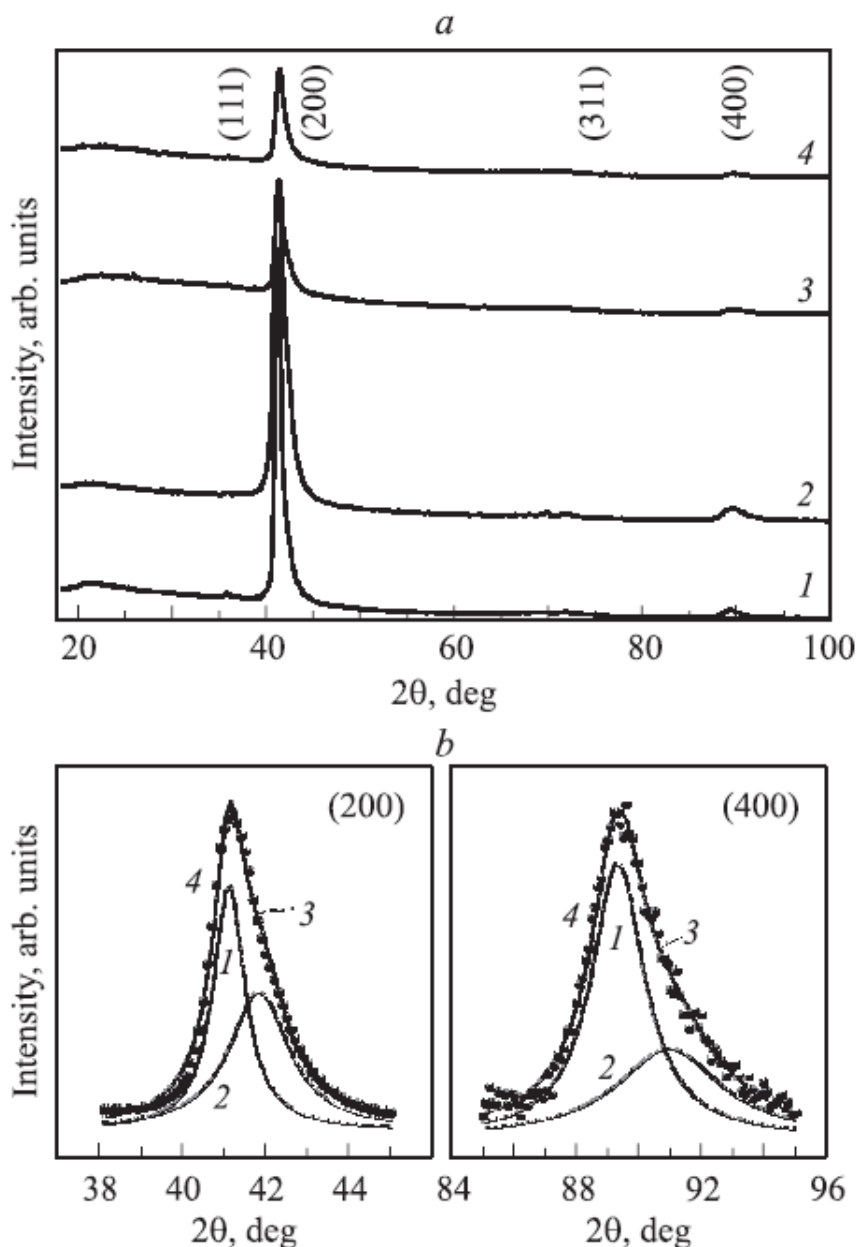


Рисунок 5 – а) XRD-спектри покриттів Nb-Al-N, осаджених при $I_{Al} = 100$ (1), 150 (2), 250 (3) і 300 мА (4). б) Ділянка з розділенням на складові дифракційного профілю покриття Nb-Al-N, осадженого при $I_{Al} = 150$ мА. 1 – NbN_z , 2 – $Nb_{0.67}Al_{0.33}N$, 3 – сумарна апроксимуюча крива, 4 – точки вихідного масиву даних

Різке зменшення розміру кристалітів і величини мікродеформації при найбільшому значенні струму $I_{Al} = 300$ мА може бути обумовлено як процесами відпалу, так і впорядкуванням дефектної структури з утворенням нових границь за типом процесу полігонізації.

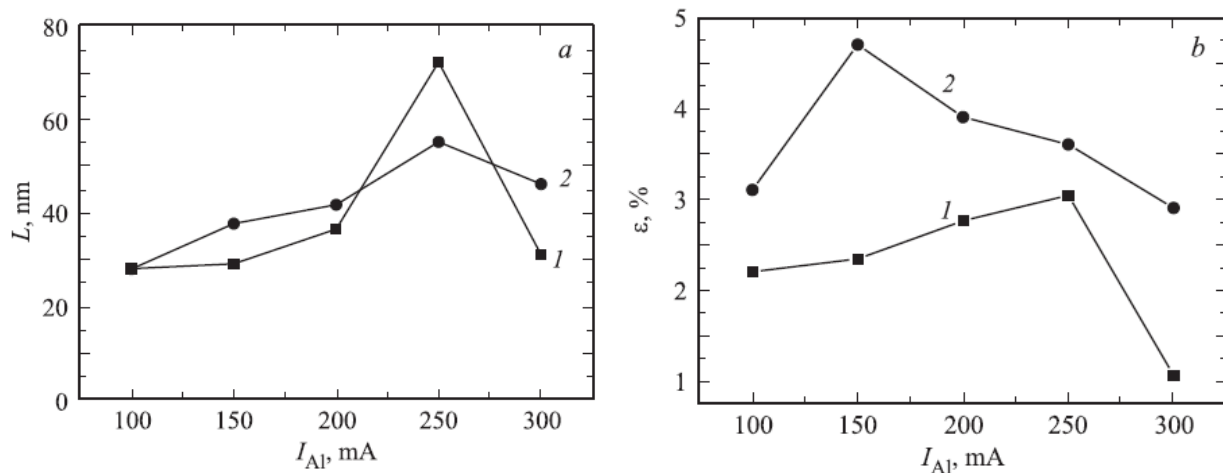


Рисунок 6 – Залежності субструктурних характеристик від I_{Al} (a – середнього розміру кристалітів L , b – мікродеформації ϵ), для різних кристалічних складових. 1 – NbN_z , 2 – $Nb_{0.67}Al_{0.33}N$ (або Nb_2AlN)

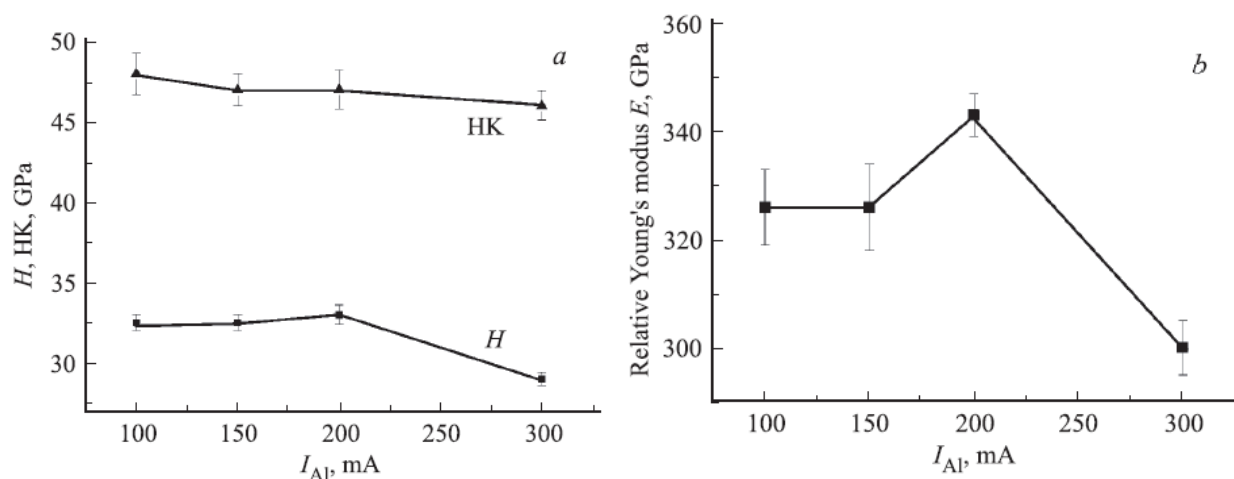


Рисунок 7 – Нанотвердість (H), твердість за Кнупу (HK) (a) і модуль пружності (E) (b) залежно від I_{Al} для покриттів $Nb_{0.67}Al_{0.33}N$

Результати наноіндентування і мікроіндентування досліджуваних покриттів представлені на рис. 7. Порівняння результатів, наведених на рис. 6 і 7, показує, що має місце кореляція між механічними характеристиками і величиною мікродеформації в покриттях $Nb-Al-N$. Нанотвердість, пружний модуль і твердість по Кнупу максимальні для плівок $Nb-Al-N$ з розміром зерен в області 30-40 нм. Підвищення нанотвердості від 28 ГПа для плівки NbN до 32 ГПа для плівки $Nb-Al-N$, очевидно, пов'язано з формуванням нанокомпозитної структури цієї плівки. Нами

відмічено, що твердість за Кнупом вище, ніж нанотвердість, на $\sim 50\%$. Ця обставина може бути обумовлена тим, що наноіндентування відбувається в динамічному режимі, у той час як твердість по Кнупу визначається при статичному режимі.

Ti-Si-N [11, 12, 42, 47, 58]

Структурний аналіз Ti-Si-N покриттів до (а) та після (б) імплантації іонами Cu⁻ з $D = 2 \times 10^{17}$ іонів/см², $E = 60$ кеВ представлений на рисунку 8. Було встановлено, що всі Ti-Si-N покриття мали полікристалічну структуру з сильним вкладом кристалічних площин з орієнтацією TiN (111) і Ti₂N (200).

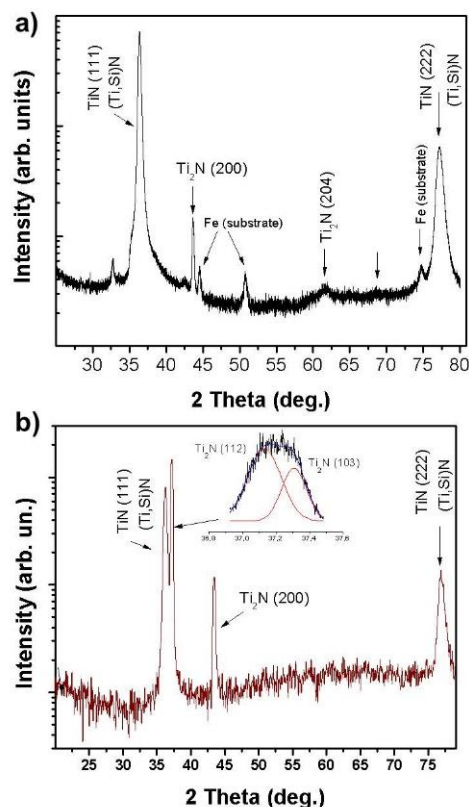


Рисунок 8 – а) XRD-спектри покриттів Ti-Si-N: а) до імплантації; б) після імплантації іонами Cu⁻ з $D = 2 \times 10^{17}$ іонів/см², $E = 60$ кеВ

Ми розрахували параметр решітки $a_0 = 4.240$ Å, що відповідає ГЦК (111) and (222) кристалічній структурі TiN, параметр решітки $a_0 = 4.09$ Å, що відповідає ОЦК (112), (103) та (200) кристалічній структурі Ti₂N. Аналіз розрахованих даних

решітки для TiN після імплантації виявив незначне розширення решітки в напрямку (111) – 0,0153 Å та напрямку (222) – 0,0045 Å.

Оцінка області когерентного розсіювання з використанням методу Шеррера показала, що розмір нанозерен збільшується з 42,1 нм (після осадження) до 54,55 нм (після імплантації) для TiN, в той час як для Ti₂N нанозерен спостерігається зменшення від 39,82 нм до 33,56 нм після імплантації.

З EDX-аналізу елементний склад покриття після імплантації іонами Cu становить: N = 46.8 at.%, Ti = 35.99 at.%, Cu = 2.19 at.%, Si = 0.30 at.%, O = 3.58 at.% and C = 10.64 at.%.

Результати досліджень на просвічуючому електронному мікроскопі представлені на рис. 9. Показано, що покриття мають кристалічну структуру, що узгоджується з XRD-результатами. Загальна товщина покриттів становить 1,2 мкм.

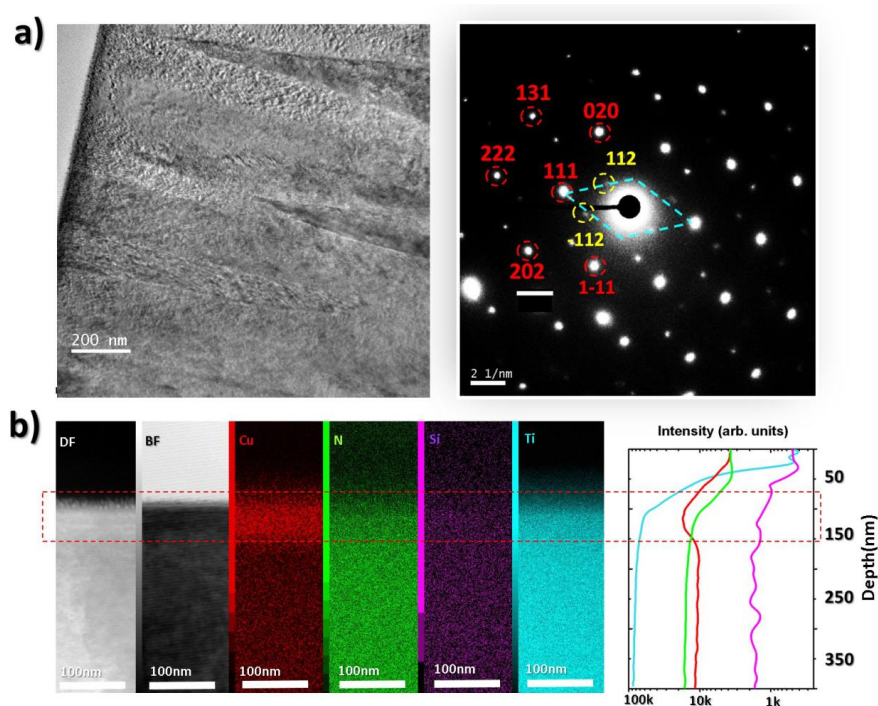


Рисунок 9 – а) Мікрофотографії високої роздільності TiSiN покриттів та відповідна електронограма; б) карта розподілу складових елементів

З електронограми (див. рис. 9b) видно наявність рефлексів, які відповідають ГЦК решітці TiSiN та Ti₂N фазам. Дослідження елементного складу EDX-методом виявили чіткі піки від Si, N і Ti з відповідними концентраціями Ti=43,9% Si=0,30%

$N=49,49.5\%$. Наявність незначної концентрації Cu пов'язано з особливостями експерименту, а саме із розміщення поперечного перерізу $TiSiN$ покриття в сітці з Cu .

Результати досліджень механічних характеристик представлені на рис. 10.

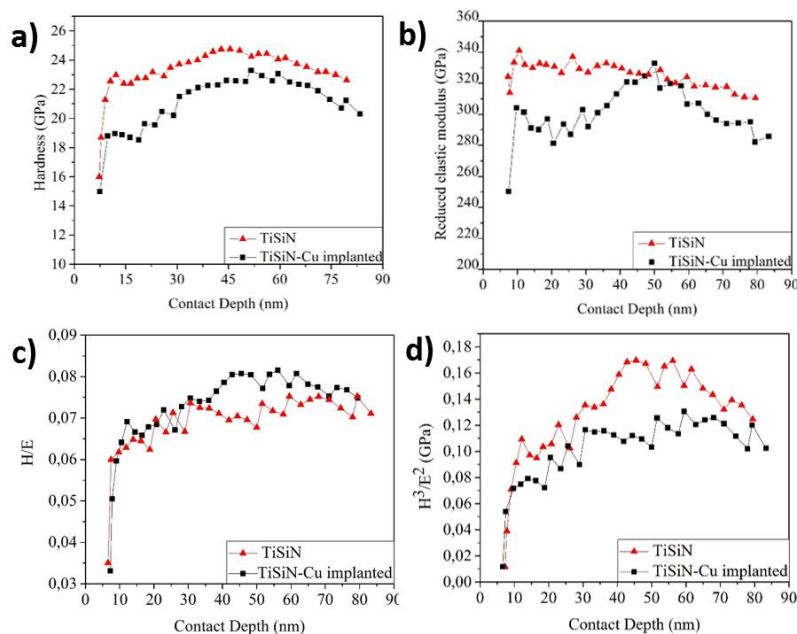


Рисунок 10 – а) Твердість, б) модуль пружності с) H/E_T та д) H^3/E_T^2 коефіцієнти залежно від глибини контакту для $Ti-Si-N$ покриттів після осадження та після іонної імплантації іонів Cu^- з $D = 2 \times 10^{17}$ іон/см², $E = 60$ кеВ

Видно, що $Ti-Si-N$ покриття після осадження демонструють середнє значення твердості в 23,52 ГПа та модуль пружності – 320 ГПа. Після імплантації іонами Cu^- спостерігається значне зменшення модуля пружності до 290 ГПа та твердості до 20,36 ГПа.

Ti-Zr-Nb-N [27, 43, 48, 50, 51]

Аналіз фрактограмм зламу покриттів $(TiZrNb)N$, одержаних за умов різного парціального тиску азоту, свідчить про формування стовпчикової структури, характерної для покриттів, одержаних методом вакуумно-дугового осадження (рис.11). Результати досліджень фрагментів дифрактограм зразків із покриттями $(TiZrNb)N$ свідчать, що покриття має ГЦК структуру, а також слабкий пік в області $2\theta = 38^\circ$ від

включень з ОЦК гратками, характерними для крапельної фракції, що утворюється при вакуумно-дуговому осадженні покриттів.

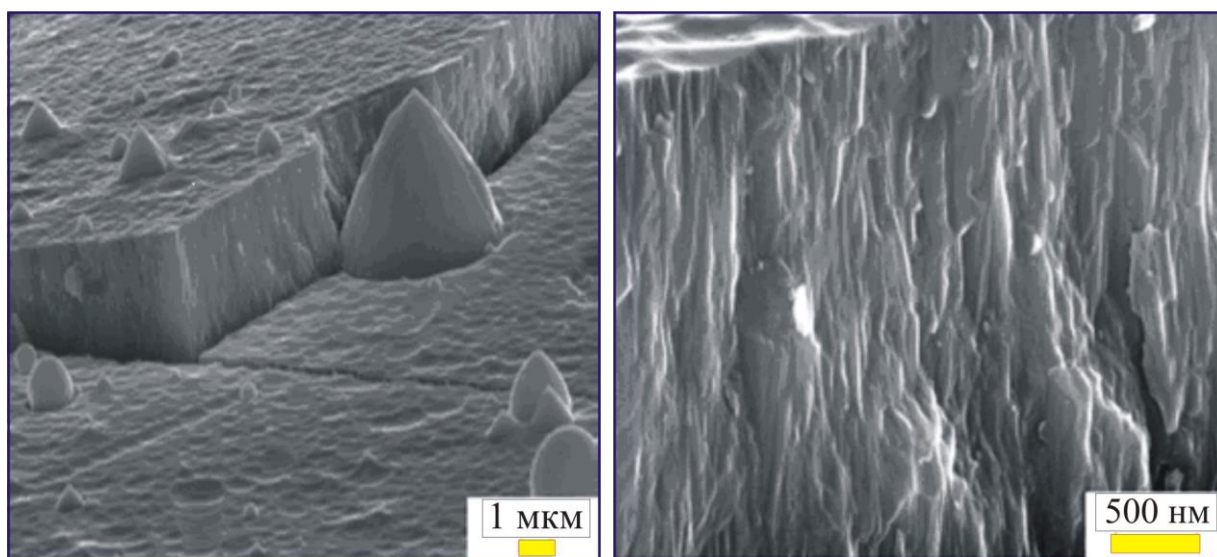


Рисунок 11 – Фрактограми зламу $(\text{TiZrNb})\text{N}$ покриття, одержаного при тиску азоту $P_{\text{N}} = 4 \times 10^{-3}$ мм рт. ст., при різному збільшенні

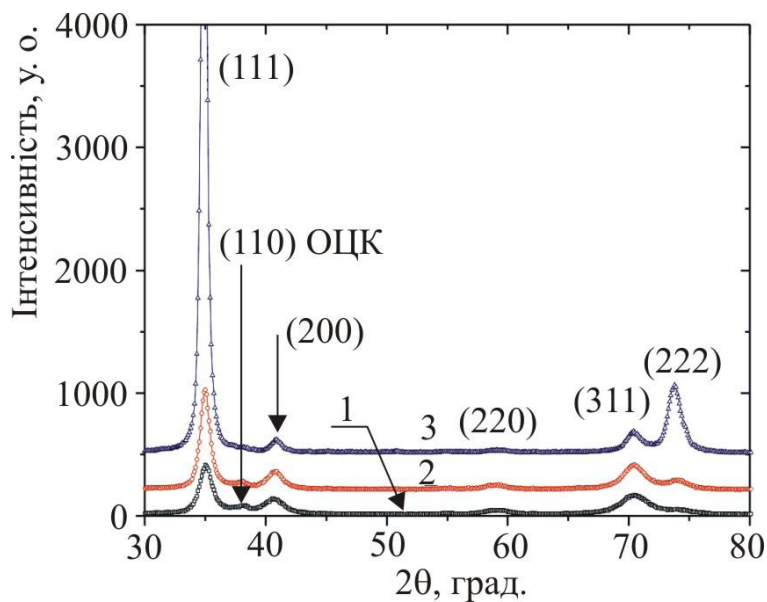


Рисунок 12 – Фрагменти дифрактограми покриттів $(\text{TiZrNb})\text{N}$, одержаних за умов різного парціального тиску азоту: $P_{\text{N}} = 3 \times 10^{-4}$ мм рт. ст. (серія 1); $P_{\text{N}} = 7 \times 10^{-4}$ мм рт. ст. (серія 2); $P_{\text{N}} = 4 \times 10^{-3}$ мм рт. ст. (серія 3). Індеси площин без позначення відносяться до ГЦК фаз $(\text{TiZrNb})\text{N}$, а індеси ОЦК до фази на основі Ti, Zr, Nb

При зростанні тиску реакційного газу спостерігається помітне посилення відносної інтенсивності дифракційних піків від сімейства площин $\{111\}$ кубічної ГЦК ґратки нітридної фази $(\text{TiZrNb})\text{N}$ покриття, що свідчить про підвищення досконалості переважної орієнтації зростання кристалітів із віссю $[111]$, перпендикулярній площині поверхні. Визначені методом апроксимації розміри кристалітів зі збільшенням тиску азоту зростають від 10 нм (при найнижчому тиску 3×10^{-4} мм рт. ст.) до 63 нм (при найвищому тиску 4×10^{-3} мм рт. ст.).

Результати вимірювань твердості для покриттів $(\text{TiZrNb})\text{N}$ свідчать, що максимальна твердість $\text{HV}_{0,05} = 44,57$ ГПа досягається при тиску реакційного газу $P_{\text{N}} = 4 \times 10^{-3}$ мм рт. ст., і згідно класифікації ці покриття можна віднести до надтвердих ($\text{HV}_{0,05} \geq 40$ ГПа).

Результати адгезійних випробувань зразків з покриттями $(\text{TiZrNb})\text{N}$ у порівнянні з покриттями $(\text{TiZrSi})\text{N}$ свідчать, що вміст атомів кремнію призводить до підвищення крихкості покриттів при малих навантаженнях ($L_{\text{C}3} = 24,3$ Н), що пов'язано з появою великого скупчення відколів, а для покриттів $(\text{TiZrNb})\text{N}$ ($L_{\text{C}3} = 36,4$ Н (3 серія)).

2.2 Багатошарові покриття

AlN-TiB₂-TiSi₂ [38, 52]

Дослідження впливу термічного відпалу на морфологію покриттів показало, що при температурі 900°C не відбувається особливих змін у морфології поверхні. Витримка зразків при температурі в 1300°C активує процеси рекристалізації матеріалу, і покриття частково оплавляється. На поверхні відсутня чітко виражена глобулярна субструктура, але на мікрорівні з'являється безліч різних дрібних включень. Також високотемпературний відпал при 1300°C призводить до того, що покриття обідняється атомами бору і кисню, а концентрація титану і кремнію знижується до рівня 0.5 ат. %.

Результати впливу на структурно-фазовий стан AlN-TiB₂-TiSi₂ покриттів представлені на рис. 13.

За даними рентгенодифракційну аналізу (рис. 13), в процесі осадження формується покриття з аморфноподібною структурою. На рентгенограмі в області кутів $2\theta \sim 20^\circ$ - 25° спостерігається "гало" з максимумом при $2\theta \approx 40^\circ$ при відсутності чітко виражених дифракційних максимумів. Однак аналіз мікрознімків зламів покриттів вказує на наявність кристалічної структури у складі захисного шару.

На рис. 13 представлені рентгендифракційні спектри зразків, витриманих при температурах 900 та 1300°C. Згідно дифрактограм, під час відпалу активізувався процес рекристалізації матеріалу. В якості основних фаз у складі покриттів виявлені AlN і AlB₂. Часткове окислення матеріалу покриття (наявність дифракційних максимумів α -фази Al₂O₃) обумовлено тим, що нітрид алюмінію при температурах понад 700°C розпадається і при взаємодії з киснем утворює оксид, який є термічно стабільним до 1370°C.

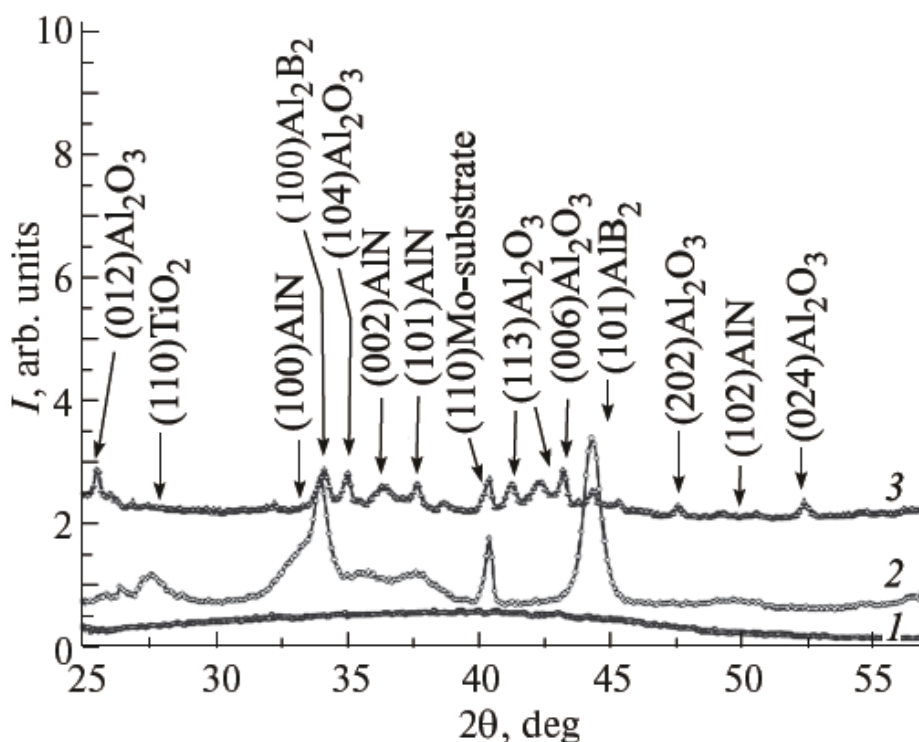


Рисунок 13 – Фрагменти рентгенограм композиційного покриття після осадження (1) та відпаленого при температурах 900 (2) та 1300°C (3)

Покриття, відпалені при 1300°C, складаються з кристалів оксиду і дибориду алюмінію розміром від 11 до 25 нм. Нітрид алюмінію AlN у складі захисного шару відсутній, оскільки повністю розклався в процесі відпалу, а чистий алюміній утворив оксид. Плівка α -Al₂O₃ формується на і поблизу поверхні покриття, а ближче до підкладки домінує диборид алюмінію AlB₂. Однак ті та його сполуки в захисному шарі не виявлені.

У результаті випробувань на твердість виявлено, що на глибині 40-80 нм від поверхні значення твердості покриттів складає приблизно 17.5-18.5 ГПа. Починаючи з глибини 85 нм, спостерігається зменшення твердості покриття, що є результатом впливу більш м'якої сталевोї підкладки. Високотемпературний відпал покриттів призводить до зниження твердості захисного шару відносно вихідного стану (від 14.6 до 11 ГПа).

Результати дослідження впливу імплантації іонами Au⁻ показані на рис. 14.

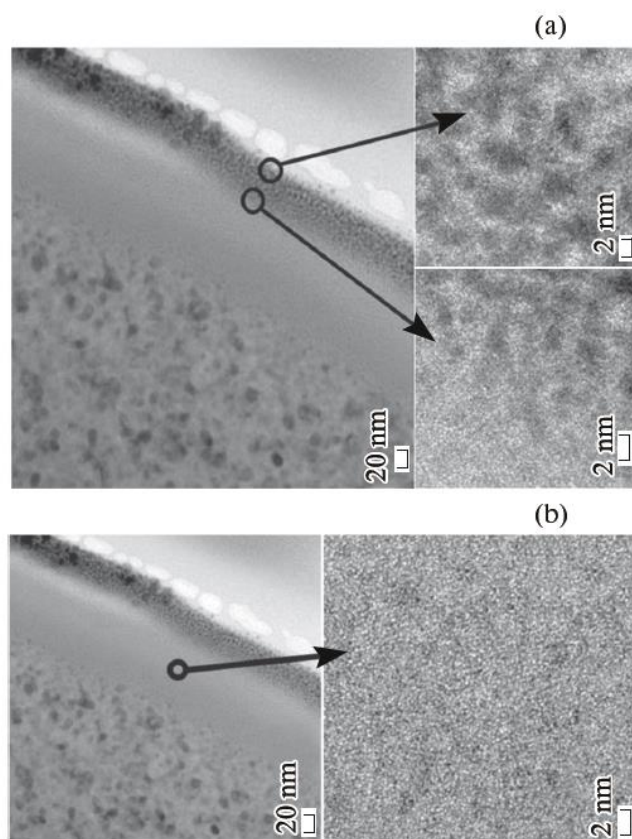


Рисунок 14 – Результати TEM і HRTEM-аналізу участків покриття після імплантації іонами Au⁻

Показано, що в результаті імплантації формується при поверхневий шар товщиною 40 нм. З рис. 14 видно, що в цій області атоми золота утворюють кластери з упорядкованою структурою розміром 2-3 нм. У другій зоні з товщиною шару приблизно 60 нм, відповідно до ТЕМ-результатів (14b) формується ГЦК кристалічна решітка, що характерно для оксидів.

Третя зона, яка розташована на глибині понад 100 нм характеризується кристалічною структурою. Можна помітити, що в цій зоні присутні фазові неоднорідності-на глибині 130-100 нм. Таким чином, в кристалічних шарах, які розташовані ближче до поверхні, у фазовому складі кристалітів присутні TiO_2 і альфа- Al_2O_3 , а також AlN фази.

TiN/MoN [5, 49, 53, 56]

На рис.15а,б наведені фрагменти дифракційних спектрів від експериментальних зразків покриттів для а) та б) серій покриттів. За умов низького тиску $P_N = 7 \times 10^{-4}$ мм рт. ст. відбувається формування нижчих нітридів $\beta-Cr_2N$ (гексагональна ґратка, JCPDS 35-0803) і $\gamma-Mo_2N$ (кубічна ГЦК, JCPDS 25-1366) зі співпаданням міжплощинних відстаней для площин $[111]\beta-Cr_2N/[200]\gamma-Mo_2N$ та $[110]\beta-Cr_2N/[111]\gamma-Mo_2N$. Наявність структур зі співпадаючими міжплощинними відстанями у контактуючих шарах свідчить про взаємозв'язане зростання цих двох структур. При зростанні модуля потенціалу зсуву U_{zc} спостерігається переважне зростання $[111]\beta-Cr_2N/[200]\gamma-Mo_2N$ (рис.15, а, спектр 3).

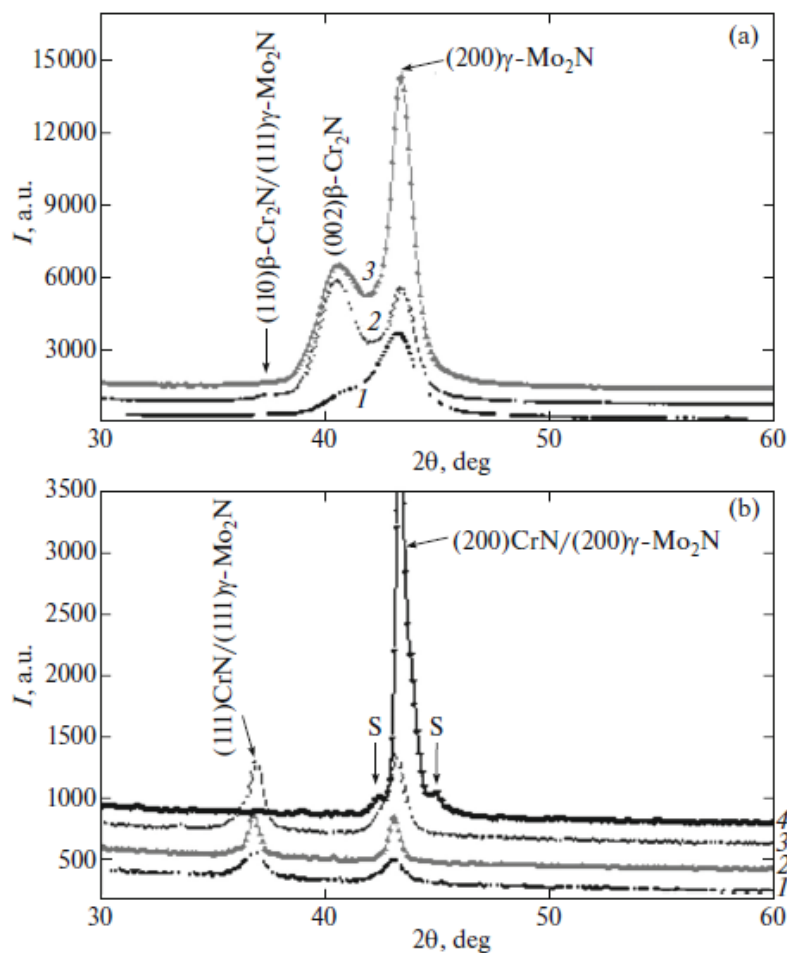


Рисунок 15 – Фрагменти дифракційних спектрів покриттів MoN/CrN, одержаних при умовах: а – $P_N = 7 \times 10^{-4}$ мм рт. ст. та $U_{зс} = -20$ (1), -70 (2) і -150 В (3); б – $P_N = 3 \times 10^{-3}$ мм рт. ст. та $U_{зс} = -20$ (1), -70 (2), -150 (3) і -300 В (4)

При тиску реакційного газу $P_N = 3 \times 10^{-3}$ мм рт. ст. відбувається формування фаз з кубічними (структурний тип NaCl) ґратками в обох шарах (рис.5, б). При цьому зі збільшенням $U_{зс}$ відбувається перехід від полікристалічного нетекстурованого стану при $U_{зс} = -20$ В до переважної орієнтації зростання кристалітів при осадженні з віссю аксіальної текстури [100] при $U_{зс}$, яка перевищує за модулем -70 В (рис.5, б, спектри 3 та 4). Відзначимо, що поява текстури такого типу, очевидно, обумовлена відносним зменшенням вмісту азоту в покритті з підвищенням за абсолютною величиною $U_{зс}$, що при $U_{зс} = -300$ В виражається появою в шарах нітриду хрому фази β -Cr₂N (рис.5, б, спектр 4).

Результати досліджень механічних характеристик свідчать, що найбільше значення твердості (36 ГПа) досягнуто при найменшому за модулем U_{zc} і високому тиску реакційного газу, що забезпечує стехіометричний склад за азотом. Зниження значень твердості при меншому тиску можна пов'язати з утворенням вакансій у підґратці азоту через його менший вміст у покритті в порівнянні зі стехіометричним складом.

ВИСНОВКИ

1. Експериментальні та теоретичні дослідження Nb-Al-N покриттів показують, що плівки, отримані при вибраних параметрах осадження, мають нанокompatитну структуру і складаються з нанокристалітів $B1-NbN_z$ і $B1-Nb_{1-x}Al_xN_yO_{1-y}$, впроваджених в матрицю $\alpha-AlNO$. Нанокompatитні покриття в результаті мікродеформацій, що виникають через розходження атомних радіусів металевих складових кристалічних решіток, мають високі значення твердості (до 32GPa).

2. У результаті вакуумно-дугового осадження наноструктурного багатокомпонентного покриття (TiZrHfVNbTa) N виявлено формування фази з ГЦК-решіткою структурного типу NaCl. Імплантація негативних іонів Au^- дозою 1×10^{17} cm^{-2} призводить до формування полікристалічної структури без переважної орієнтації ГЦК-фази, відбувається диспергування нанокристалітів від 5-7 нм до 1-3 нм в шарі глибиною до 35 нм. Величина нанотвердості збільшується до 33 ГПа, твердість за Віккерсу досягає значень 51 ГПа. У приповерхневій області формуються нанокластери з Au, а в самому покритті фіксується наявність ГЦК-решітки і утворення локальних областей Au. На глибинах понад 180 нм формуються ділянки з ГПУ-решіткою через малу концентрації азоту.

3. Виявлено, що в процесі осадження AlN-TiB₂-TiSi₂ матеріалу формується аморфноподібна нанокристалічна структура з розмірами областей впорядкування порядку 1 нм. Відпал зразків при температурах 900 і 1300°C призводить до того, що основну матрицю покриття формують атоми Al, B, O і C, а Ti і Si зникають зі складу захисного шару. Аналіз механічних характеристик показав, що при вибраних режимах осадження вдалося сформувати покриття з нанотвердістю 14.5 ГПа і модулем пружності 217 ГПа. Активація процесів кристалізації під впливом високих температур дозволяє отримати дифузійностійку і термічно стабільну наноструктуру. Її твердість знижується лише на 25% щодо твердості метастабільних покриттів в початковому стані.

4. Найбільше значення твердості 38,0 ГПа, яке відповідає надтвердому стану, спостерігається в покритті MoN/CrN при $P_N = 3 \times 10^{-3}$ мм рт. ст. та $U_{zc} = -70$ В.

Максимальне навантаження адгезійного руйнування 145 – 159 Н властиве покриттям MoN/CrN, отриманим при параметрах: $P_N = 3 \times 10^{-3}$ мм рт. ст. та $U_{зс} = -70$ – -150 В.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Самсонов Г.В. Нитриды // К: Наукова думка, - 1969. – 380 с.
2. Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J., Chen S.K. High-entropy alloys — A new era of exploitation // Mater.Sci. For. – 2007. – **560**. – P. 1-9.
3. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z. Microstructure and properties of high-entropy alloys // Prog. Mater. Sci. – 2014. – **61**. – P. 1-93.
4. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // Adv. Eng. Mater. – 2004. – **6**. – P. 299-303.
5. Погребняк А.Д., Кравченко Ю.А. Модификация механических свойств покрытий $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{TiN}/\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при помощи низкоэнергетических сильнофокусированных электронных пучков // Сверхтв. материалы. – 2013. – № 2. – С. 56–64.
6. Musil J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness // Surf. Coat. Tech. – 2012. – **207**. – P. 50–65.
7. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий // УФН. – 2009. – **179**, № 1. – С. 35–63.
8. Pogrebnyak A.D., Ponomarev A.G., Kolesnikov D.A. et al. Effect of mass transfer and segregation on the formation of superhard nanostructured Ti-Hf-N(Fe) coatings // Techn.Phys.Lett.–2012.– **38**, N.7. – P. 623–626.
9. Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M., Demianenko A.A. et al. Adhesive strength, superhardness, and the phase and elemental compositions of nanostructured coatings based on Ti-Hf-Si-N // Phys. Solid State. – 2012. – **54**, N9. – P. 1882–1890.
10. Pogrebnyak A.D., Shpak A.P., Beresnev V.M. et al. Effect of thermal annealing in vacuum and air on nanograin sizes in hard and superhard coatings Zr-Ti-Si-N // J. Nanosci. Nanotechn. – 2012. – **12**, N 12. – P. 9213 – 9219.
11. Борисов Д.П., Мошков Д.Ю., Овчинников С.В. et al. Нанокompозитные и наноструктурные сверхтвердые покрытия системы Ti-Si-B-N // Известия вузов. Физика. – 2007. – 50, № 10. – С. 13 – 23.

12. Pogrebnjak A.D., Sobol O.V., Beresnev V.M. et al. Phase composition, thermal stability, physical and mechanical properties of superhard on base Zr-Ti-Si-N nanocomposite coatings // Nanostructured materials and Nanotechnology IV: Ceramic Eng.Sci. Proc. – 2010. – 31, N. 7. – P.127 – 138.
13. Veprek S., Veprek-Heijman M.G.J. Limits to the preparation of superhard nanocomposites: Impurities, deposition and annealing temperature // Thin Solid Films. – 2012. – 522. – P. 274 – 282.
14. Yeh J.-W., Chen Y.-L., Lin S.-J, Chen S.-K. High-entropy alloys – a new era of exploitation // Mater. Sci. Forum. – 2007. – 560. – P. 1–9.
15. Lai C.H., Tsai M.H., Lin S.J., Yeh J.W. Influence of substrate temperature on structure and mechanical, properties of multi-element (Al-Cr-Ta-Ti-Zr)N coatings // Surf. Coat. Technol. – 2007. – 201. – P. 6993–6998.
16. Huang P.K., Yeh J.W. Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multi-element (Al-Cr-Nb-Si-Ti-V)N coating // Ibid. – 2009. – 203. – P. 1891–1896.
17. Chang Sh.Y., Chen D.Sh. 10-nm-thick quinary (Al-Cr-Ta-Ti-Zr)N film as effective diffusion barrier for Cu interconnects at 900°C // Appl. Phys. Lett. – 2009. – 94, art. 231909.
18. Liang S.Ch., Chang Z.Ch., Tsai D.Ch. et al. Effects of substrate temperature on the structure and mechanical properties of (Ti-V-Cr-Zr-Hf)N coatings // Appl. Surface Sci. – 2011. – **257**. – P. 7709–7713.
19. Chang Z.Ch., Liang Sh.Ch., Han Sh. Effect of microstructure on the nanomechanical properties of Ti-V-Cr-Zr-Al nitride films deposited by magnetron sputtering // Nuclear Instrum. Methods in Phys. Res. B. – 2011. – **269**. – P.1973–1976.
20. Krause-Rehberg R., Pogrebnnyak A.D., Borisyuk V.N. et al. Analysis of local regions near interfaces in nanostructured multicomponent (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N coatings produced by the cathodic-arc-vapor-deposition from an arc of an evaporating cathode // Physics of Metals and Metallography. – 2013. – **114**, № 8. – C. 672–680.
21. Mishra Aj.K., Samal S., Biswas Kr. Solidification behaviour of Ti-Cu-Fe-Co-Ni high entropy alloys // Trans. Indian Inst. Metals. – 2012. – **65**, N 6. – P. 725–730.

22. Tsai Ch.W., Lai S.W., Cheng K.H. et al. Strong amorphization of high-entropy Al-B-CrVSi-Ti nitride film // *Thin Solid Films*. – 2012. – **520**, N 7. – P. 2613 – 2618.
23. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э. П. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов // *Композиты и наноструктуры*. – 2011. – № 2. – С. 5–20.
24. Braic V., Balaceanu M., Braic M.A. Vladescu A. et al. Characterization of multi-principal-element (Ti-Zr-Nb-Hf-Ta)N and (Ti-Zr-Nb-Hf-Ta)C coatings for biomedical applications // *J. Mech. Behavior Biomed. Mater.* – 2012. – **10**. – P. 197–205.
25. Genzel C., Reinmers W. A study of X-ray residual stress gradient analysis in thin layers with strong fibre texture // *Phys. Stat. Solidi: A-Applied Research*. – 1998. – **166**. – P. 751 – 762.
26. Khomenko A.V., Prodanov N.V. Molecular dynamics simulations of ultrathin water film confined between flat diamond plates // *Condensed Matter*. – 2008. – **11**, N 4(56). – P. 615–626.
27. Sobol O.V., Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M. Effect of the preparation conditions on the phase composition, structure, and mechanical characteristics of vacuum-Arc Zr-Ti-Si-N coatings // *Physi. Met. Metall.* – 2011. – **112**. – P. 188-195.
28. Барвинок В.А. Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий // М.: Машиностроение, 1990. – 384 с.
29. Lai C.H., Lin S.J., Yeh J.W., Chang Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – **201**. – P. 3275-3280.
30. Chang H.W., Huang P.K., Yeh J.W. Influence of substrate bias, deposition temperature and post-deposition annealing on the structure and properties of multi-principal-component (AlCrMoSiTi)N coatings // *Surf. Coat. Technol.* – 2008. – **202**. – P. 3360–3366.
31. Андреев А.А., Саблев Л.П., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые покрытия // Харьков, НИЦ ХФТИ, 2010. – 318 с.
32. Азаренков Н.А., Соболев О.В., Погребняк А.Д. Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности: монография // С. Сумский государственный университет, 2012. – 683 с.

33. Аксенов И.И., Андреев А.А., Белоус В.А. Вакуумная дуга: источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование // К: Наукова думка, 2012. – 727 с.
34. Voxman R.L., Zhitomirsky V.N. Vacuum arc deposition devices // *Rev. Sci. Inst.* – 2006. – Vol. 77. – P. 1-15 (021101).
35. Gu G.F., Zhou W.X. Detrended fluctuation analysis for fractals and multifractals in higher dimensions // *Phys. Rev. E.* – 2006. . – Vol. 74. – P. 1-7 (061104).
36. Погребняк А., Лозован А., Кирик Г. Структура и свойства нанокompозитных, гибридных и полимерных покрытий // – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2011. – 344 с.
37. Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M., Kaverina A.Sh., Shypylenko A.P, Kolisnichenko O.V., Oyoshi K., Takeda Y., Murakami H., Kolesnikov D.A., Prozorova M.S.. Formation of superhard Ti-Hf-Si-N/NbN/Al₂O₃ multilayer coatings for highly effective protection of steel, *Tech. Phys. Lett.*, 2013, v. 39, p. 189-192.
38. Azarenkov, N.A., Beresnev, V.M., Toryanik, I.S., Pogrebnjak, A.D., Sobol, O.V., Drobyshevskaya, A.A., Kropotov, A.Y., Tolmacheva, G.N., Klymenko, S.A., Turbin, P.V., Lytovchenko, S.V., Kolesnikov, D.A.. Ion-plasma coating AlN-TiB₂-TiSi₂ systems, obtaining and properties, *Problems of Atomic Science and Technology*, 2013, v. 2, p. 144-147.
39. Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M, Kolesnikov D.A., Kaverin M.V., Shypylenko A.P., Oyoshi K., Takeda Y., Krause-Rehberg R., Ponomarev A.G.. The effect of segregation and thermodiffusion on the formation of interfaces in nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N multielement coatings, *Tech. Phys. Lett.*, 2013, v. 39, p. 280-283.
40. Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M., Kolesnikov D.A., Bondar O.V., Takeda Y., Oyoshi K., Kaverin M.V., Sobol O.V., Krause-Rehberg R., Karwat C.. Multicomponent (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N nanostructure coatings fabrication, high hardness and wear resistance, *Acta Physica Polonica A*, 2013, v. 123, p. 816-818.
41. Pogrebnjak A.D., Prozorova M.S., Kovalyova M.G., Kolisnichenko O.V., Beresnev V.M., Oyoshi K., Takeda Y., Kaverina A.S., Shypylenko A.P., Partyka J.. Formation of

multilayered Ti-Hf-Si-N/NbN/Al₂O₃ coatings with high physical and mechanical properties, *Acta Physica Polonica A*, 2013, v. 123, p. 813-815.

42. Andreev A.A., Beresnev V.M., Volosova M.A., Grigor'ev S.N., Kolesnikov D.A., Pogrebnjak A.D., Serdyuk I.V., Sobol' O.V., Turbin P.V.. Tribological characteristics of nanocomposite vacuum-plasma Ti-Hf, Ti-Hf-N, and Ti-Hf-Si-N coatings, *Journal of Friction and Wear*, 2013, v. 34, p. 175-182.

43. Pogrebnjak A.D., Baidak V., Beresnev V., Turbin P., Makhmudov N, Il'yashenko M, Kolesnikov D., Tashmetov M. Physical-mechanical properties of superhard nanocomposite coatings on base Zr-Ti-Si-N, *Medziagotyra*, 2013, v. 19 p. 140-143.

44. Krause-Rehberg R., Pogrebnjak A.D., Borisyuk V.N., Kaverin M.V., Ponomarev A.G., Bilokur M.A., Oyoshi K., Takeda Y., Beresnev V.M., Sobol' O.V.. Analysis of local regions near interfaces in nanostructured multicomponent (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N coatings produced by the cathodic-arc-vapor-deposition from an arc of an evaporating cathode. *The Physics of Metals and Metallography*, 2013, v. 114, p. 672-680.

45. Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M., Bondar O.V., Kaverin M.V., Ponomarev A.G. Investigation of (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N Multicomponent Nanostructured Coatings before and after Thermal Annealing by Nuclear Physics Methods of Analysis, *Russian Physics Journal*, 2013, v. 56, p. 532-541.

46. Pogrebnjak A.D., Yakushchenko I.V., Abadias G., Chartier P., Bondar O.V., Beresnev V.M., Takeda Y., Sobol' O.V., Oyoshi K., Andreyev A.A., Mukushev B.A.. The effect of the deposition parameters of nitrides of high-entropy alloys (TiZrHfVNb)N on their structure, composition, mechanical and tribological properties, *Journal of Superhard Materials*, 2013, v.35, p. 356-368.

47. Pogrebnjak A.D., Kaverin M.V., Beresnev V.M. Influence of the phase and elemental compositions and defect structure on the physicomechanical properties and tribotechnical characteristics of nanostructural Ti-Hf-Si-N coatings, *Technical Physics*, 2014, v. 59, p. 85-92.

48. Beresnev V.M., Klimenko S.A., Toryanik I.N., Pogrebnjak A.D., Sobol' O.V., Turbin P.V., Grankin S.S.. Superhard coatings of the (Zr-Ti-Si)N and (Ti-Hf-Si)N systems

produced by vacuum-arc deposition from a separated flow, *Journal of Superhard Materials*, 2014, v. 36, p. 29-34.

49. Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M., Bondar O.V., Abadias G., Chartier P., Postol'nyi B.A., Andreev A.A., Sobol' O.V.. The effect of nanolayer thickness on the structure and properties of multilayer TiN/MoN coatings, *Technical Physics Letters*, 2014, v. 40p. 215-218.

50. Toryanik I.N., Beresnev V.M., Serduyk I.V., Pogrebnjak A.D., Sobol O.V., Druchinina O.A., Kovalyova M.G., Turbin P.V., Nyemchenko U.S., Kolesnikov D.A., Dmytrenko A.E.. Structure and physical and mechanical properties of nanocomposite coatings of the system (Zr-Ti-Cr-Nb)N, obtained by vacuum-arc evaporation method, *Problems of Atomic Science and Technology*, 2014, v. 89p. 88-91.

51. Pogrebnjak A.D., Komarov F.F., Sobol O.V., Kaverina A.Sh., Shypylenko A.P., Karwat C.. Effect of Thermal Treatment on the Structure and Mechanical Properties of Coatings Based on (Ti, Hf, Nb, Si)N, *Acta Physica Polonica A*, 2014, v. 125, № 6, p. 1312-1316.

52. Pogrebnjak A.D., Abadias G., Bondar O.V., Sobol O.V., Beresnev V.M., Pshyk A.V., Demianenko A.A., Belovol K.O., Kolesnikov D.A., Komsta H.. High Temperature Annealing of Ion-Plasma Nanostructured Coatings Based on AlN-TiB₂(TiSi₂), *Acta Physica Polonica A*, 2014, v. 125, № 6, p. 1284-1287.

53. Pogrebnjak A.D., Abadias G., Bondar O.V., Postolnyi B.O., Lisovenko M.O., Kyrychenko O.V., Andreev A.A., Beresnev V.M., Kolesnikov D.A., Opielak M.. Structure and Properties of Multilayer Nanostructured Coatings TiN/MoN Depending on Deposition Conditions, *Acta Physica Polonica A*, 2014, v. 125, № 6, p. 1280-1283.

54. Pogrebnjak A.D., Abadias G., Chartier P., Bondar O.V., Yakuschenko I.V., Takeda Y., Krause-Rehberg R., Kolesnikov D.A., Beresnev V.M., Partyka J. Influence of Deposition Parameters and Thermal Annealing on the Structure and Properties of Nitride Coatings (TiHfZrVNb)N, *Acta Physica Polonica A*, 2014, v. 125, № 6, p. 1296-1299.

55. Погребняк А. Д., Багдасарян А. А., Якущенко И. В., Береснев В. М. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе, *Успехи химии*, 83, 1027 (2014).

56. Pogrebnjak A.D., Eyidi D., Abadias G., Bondar O.V., Beresnev V.M., Sobol O.V. Structure and properties of arc evaporated nanoscale TiN/MoN multilayered systems International Journal of Refractory Metals and Hard Materials Volume 48, January 2015, Pages 222-228.
57. Pogrebnjak A.D., Yakushchenko I.V., Bagdasaryan A.A. , Bondar O.V., Krause-Rehberg R., Abadias G., Chartier P., Oyoshi K., Takeda Y., Beresnev V.M., Sobol O.V. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N coatings under different deposition conditions Materials Chemistry and Physics Volume 147, Issue 3, 15 October 2014, Pages 1079-1091.
58. Pogrebnjak A.D., Kaverin M.V., Beresnev V.M. Influence of the phase and elemental compositions and defect structure on the physico-mechanical properties and tribotechnical characteristics of nanostructural Ti-Hf-Si-N coatings Technical Physics Volume 59, Issue 1, January 2014, Pages 85-92.
59. Grigoriev S.N., Sobol O.V., Beresnev V.M., Serdyuk I.V., Pogrebnjak A.D., Kolesnikov D.A., Nemchenko U.S. Tribological characteristics of (TiZrHfVNbTa)N coatings applied using the vacuum arc deposition method Journal of Friction and Wear Volume 35, Issue 5, 24 Pages 359-364, 2014.