

УДК 539.32, 548.735, 539.531
УКПШ
№ держреєстрації 0118U003579
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-р фіз.-мат. наук, проф.
_____ А.М. Черноус

ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ
**БАГАТОШАРОВІ І БАГАТОКОМПОНЕНТНІ ПОКРИТТЯ З АДАПТИВНОЮ
ПОВЕДІНКОЮ В УМОВАХ ЗНОСУ ТА ТЕРТЯ**

(проміжний)

Начальник НДЧ
канд. фіз.-мат. наук, с.н.с.

Д.І. Курбатов

Науковий керівник НДР
д-р фіз.-мат. наук, проф.

І. Мусіл

2018

Рукопис закінчено 26 грудня 2018 р.

Результати роботи розглянуто науковою радою СумДУ протокол № 6 від
27 грудня 2018 р.

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР

Д-р фіз.-мат. наук, професор. _____ І. Мусіл
(26.12.2018)

Старший науковий співробітник _____ А.А. Багдасарян
(26.12.2018) (вступ, р. 1, 2, висновки)

Старший науковий співробітник _____ М.В. Ілляшенко
(20.12.2018)

Провідний науковий співробітник _____ А.Д. Погребняк
(26.12.2018)

Молодший науковий співробітник _____ К.В. Смирнова
(26.12.2018) (реферат)

Старший науковий співробітник _____ В.О. Бондар
(26.12.2018)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 34 с., 13 рис., 58 джерел.

БАГАТОШАРОВІ ПОКРИТТЯ, ЕНТРОПІЯ, ПОТЕНЦІАЛ ЗСУВУ, КОНЦЕНТРАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ, НАНОТВЕРДІСТЬ, ТВЕРДИЙ РОЗЧИН.

Об'єкт дослідження – процеси структуро- та фазоутворення, елементний та фазовий склад покриттів на основі нітридів металів: Ta, Ti, Zr, Hf, Nb, Mo, W, Si, Al, отриманих методом вакуумно-дугового осадження та їх вплив на фізико-механічні властивості покриттів.

Предмет дослідження – структурні та фізико-механічні властивості, елементний і фазовий склад, механізми формування осаджених багатошарових покриттів на основі нітридів Ta, Ti, Zr, Hf, Nb, Mo, W, Si, Al.

Мета роботи – встановлення взаємозв'язку між елементним і фазовим станами та термічною стабільністю, механічними і трибологічними властивостями наноструктурних захисних мультишарових покриттів, та впливу на них технологічних параметрів осадження, а саме тиску робочого газу та потенціалу зсуву підкладки.

Методи отримання та дослідження зразків – для отримання покриттів використано вакуумно-дугове осадження; для дослідження поверхні та поперечного перерізу – скануюча електронна мікроскопія з енергодисперсійною приставкою, рентгенівська дифрактометрія, просвічуюча електронна мікроскопія, дослідження розподілу елементного складу зразків – метод вторинної іонної мас-спектрометрії та рентгенівська фотоелектронна спектроскопія; визначені механічні властивості методом індентування поверхні покриття та методом вимірювання твердості за Кнупом

Звіт складається з двох розділів. У першому розділі описані методи осадження та дослідження отриманих покриттів. У другому розділі представлені детальні результати експериментальних досліджень елементного та фазового станів, мікроструктури та механічних характеристик $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}/\text{MoN}$, $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}/\text{WN}$, TiN/SiC та $\alpha\text{-AlN}/\alpha\text{-BCN}$ багатошарових захисних покриттів.

ЗМІСТ

Перелік скорочень, умовних познач, одиниць і термінів	5
Вступ	6
1 ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	9
1.1 TiZrNbTaHf)N/MoN	9
1.2 (TiZrNbTaHf)N/WN	10
1.3 TiN/SiC	10
1.4 α -AlN/ α -BCN	11
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ	13
2.1 Елементний та фазовий склад, механічні характеристики (TiZrNbTaHf)N/MoN	13
2.2 Елементний та фазовий склад, механічні характеристики (TiZrNbTaHf)N/WN	19
2.3 Елементний та фазовий склад, механічні характеристики TiN/SiC	21
2.4 Елементний та фазовий склад, механічні характеристики α -AlN/ α -BCN	25
ВИСНОВКИ	27
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	29

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАК, ОДИНИЦЬ І ТЕРМІНІВ

ВЕС – високоентропійні сплави;

РФС – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія;

РСА – рентгено-структурний аналізу;

ПЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія

ВІМС - вторинна іонна мас-спектрометрія;

U – потенціал зсуву підкладки;

T – температура осадження.

ВСТУП

Сьогодні розвиток нових наукових підходів і композицій захисних покриттів є найважливішим завданням сучасного матеріалознавства. Завдяки широкому спектру фізико-механічних властивостей, таких як твердість, зносостійкість, корозійний опір, термічний опір, електропровідність і адгезія до підкладки, такі матеріали можуть використовуватися як захисні та / або декоративні покриття для підвищення терміну служби і забезпечення необхідних властивостей інструментів, деталей машин і навіть медичних пристроїв.

Нещодавній прорив минулого століття в розробці інженерних матеріалів – це отримання нанокомпозитних покриттів, які володіють чудовими механічними та хімічними властивостями, такі як: висока твердість, стійкість, зносостійкість, низький коефіцієнт тертя, низька теплопровідність у порівнянні з однофазними покриттями [1-15]. Нанокомпозитні матеріали є багатошаровими композитами, які мають велику кількість двох або більше розділених нанокристалічних фаз з різними модулями пружності та параметрами решітки. Для того щоб отримати багатошарові покриття з поліпшеними функціональними властивостями, важливо ретельно регулювати їх елементний склад та період бішару. Виявилось, що оптимальні властивості притаманні багатошаровим покриттям з двошаровим періодом в діапазоні від 4 до 50 нм залежно від елементного складу та умов осадження. Нанокомпозитна архітектура дозволяє досягти відмінних функціональних властивостей, особливо високої твердості та низького коефіцієнта тертя. Є кілька механізмів зміцнення, що діють одночасно, але в різних степенях у багатошарових покриттях. По-перше, зміна твердості може бути зумовлена перешкодою руху дислокацій через інтерфейси шарів. Крім того, якщо шари з різними параметрами решітки зростають епітаксіально, то результуюче поле напруги когерентності на інтерфейсах виступає як перешкода для руху дислокацій [16-20]. Кілька публікацій виявили інший механізм зміцнення, відомий як зміцнення Orowan, який діє в структурах з нанометровою модуляцією [21, 22]. Незважаючи на велику різноманітність механізмів зміцнення в багатошарових структурах, підвищення

твердості також відбувається і за рахунок внесків механізмів, які діють у одношарових покриттях, наприклад, ефект Холла-Петча.

У останньому десятилітті було розроблено новий клас металічних сполук, так звані високоентропійні сплави (ВЕС). Такі багатокомпонентні сплави містять не менш 5 основних металічних елементів, атомний відсоток кожного з яких знаходиться в діапазоні від 5 до 35%. Основна особливість ВЕС полягає у формуванні однофазного стабільного твердого розчину, що є одночасним термодинамічно стійким і міцним. З моменту появи перших досліджень ВЕС [23, 24] було опубліковано більше 1000 наукових робіт. Досліджено взаємозв'язок між мікроструктурою нових сплавів, яка може включати твердий розчин (зі структурами ОЦК, ГЦК та ГПУ), інтерметалічні фази та навіть аморфну структуру [25-27] та їх фізичними властивостями [28-30]. Було показано, що ВЕС мають різні чудові функціональні властивості, такі як надпровідність з температурою переходу $T_c = 7.3\text{K}$ [31], високий рівень електричного опору [32], висока корозійна стійкість [33-35] та ін. Для досягнення покращених механічних характеристик та термічної стабільності ВЕС були леговані N, C, O і B, наприклад: $(\text{TiHfZrVNb})\text{N}$ [36], $(\text{AlMoNbSiTaTiVZr})\text{N}$ [37], $(\text{TiVCrZrHf})\text{N}$ [38], $(\text{TiTaCrZrAlRu})\text{N}$ [39], $(\text{CrTaTiVZr})\text{N}$ [40], $(\text{TiZrNbNfTa})\text{C}$ [41], $(\text{MgNiCoCuZr})\text{O}$ [42], $(\text{AlCrTaTiZr})\text{O}$ [43], $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ [44], $\text{CuCoNiCrAl}_{0.5}\text{FeB}_x$ [45] і інші [46-50].

Нещодавні роботи показали можливість використання різних типів композитів на основі ВЕС з власною багатошаровою архітектурою: AlCoCrCuFeNi/Mg [51], $(\text{TiHfZrVNbTa})\text{N} + \text{DLC}$ [52], $(\text{FeCoNiMnCr}) + \text{MeC}$ [53], TiAlSiCN/MoSeC [54]. Проте їх лімітована кількість не дозволяє розв'язати питання формування та вивчення закономірностей структурно-фазового стану багатошарових покриттів на основі високоентропійних сплавів. Тому вивчення впливу тиску робочого газу, температури та потенціалу зміщення підкладки, товщини бішарів та складових елементів на структурно-фазовий стан та функціональні властивості багатокомпонентних, багатошарових покриттів є актуальною задачею сучасного матеріалознавства, що дозволить в подальшому розробити нові захисні покриття з комплексом підвищених експлуатаційних характеристик.

Протягом першого етапу нами була одержана низка багатошарових наноструктурних покриттів на основі нітридів перехідних металів при різних умовах осадження. В даному звіті представлені результати дослідження структурно-фазового стану, елементного складу та фізико-механічних властивостей залежно від тиску робочого газу, потенціалу підкладки та періоду модуляції наступних покриттів: (TiZrNbTaHf)N/MoN [55], (TiZrNbTaHf)N/WN [56], TiN/SiC [57] та α -AlN/ α -BCN [58].

1 ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

1.1 (TiZrNbTaHf)N/MoN

П'ятиелементні катоди TiZrNbTaHf були отримані методом вакуумно-дугового плавлення. Катоди сплавляли щонайменше шість разів для досягнення необхідної гомогенності. Всі покриття були осаджені вакуумно-дуговим методом в камері «Булат-6». Осадження проводилося з двох різних катодів: сплав 1 – TiZrNbTaHf, 2 – Мо протягом 1 години. Сталеві диски та пластини (сталь 12X18H9T - C \leq 0.12 ат.%; Si \leq 0.8 ат.%; Mn \leq 2.0 ат.%; Cr – 17÷20 ат.%; Ni – 8÷11 ат.%; Ti < 0.8 ат.%) діаметром 45 мм та товщиною 4 мм використовувалися в якості підкладки. Тиск робочого газу, який використовувався під час осадження, становив 0,53 Па, тоді як на підкладку подавали негативний потенціал зсуву -100, -200 та -300 В. Температура осадження становила 400 °С.

Вимірювання рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) проводили з використанням монохроматичного джерела рентгенівського випромінювання Al K α та фотоелектронного енергоаналізатора Sphera II (Scienta Omicron). Усі вимірювання проводилися в ультрависокій вакуумній камері при тиску близько 10⁻⁹ мбар. Спектри були отримані при енергії пропускання 20 еВ та роздільній здатності 0.1 еВ. Вимірювання вторинної іонної мас-спектрометрії проводили за допомогою пучка іонів Ar⁺ 5 кеВ.

Аналіз структури та елементного складу проводився за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM JEOL 7001TTLS) з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією. Зразки покриттів для просвічуючого електронного мікроскопу були підготовлені з використанням сфокусованого іонного пучка (іони Ga). Просвічуючий електронний мікроскоп високої роздільної здатності (HRTEM JEOL ARM 200F), що працює при прискореній напрузі 200 кВ, використовувався для отримання зображення мікроструктури покриття та оцінки періоду шару покриттів.

Структурно-фазовий аналіз проводився методом рентгенівської дифрактометрії у випромінюванні Cu-K α на установці X'Pert PANalytical з кроком 0.05 градусів (в діапазоні кутів $2\theta = (30 \div 80)^\circ$). Спектри реєстрували в режимі безперервного сканування при кімнатній температурі (300 K).

Дослідження твердості проводились при кімнатній температурі на покриттях (TiZrNbTaHf)N/MoN з використанням Hysitron TriboIndenter 950 приладу, оснащеного алмазним накінецьником Berkovich TI-0039 (кут $142,3^\circ$). У процесі дослідження застосовувалася постійне зростаюче навантаження до 10 мН. На кожному зразку проводилося не менше 10 випробувань. Значення мікротвердості визначалося за допомогою методики Олівера – Фарра.

1.2 (TiZrNbHfTa)N/WN

Нові (TiZrNbHfTa)N/WN багатокомпонентні покриття, нанесені вакуумним дуговим осадженням. Осадження проводилося з двох катодів (TiZrNbHfTa) і (W) з безперервним обертанням зі швидкістю 8 об/хв. В якості підкладок використовували сталеві диски (сталь X12H9T). Товщина досліджуваних покриттів становила 9-9,5 мкм, період шару становив 25 нм для (TiZrNbHfTa)N та 8 нм для WN-шарів. Тиск робочого газу складав 0.53 Па, потенціал зсуву підкладки – -90 та -280 В.

Кристалічну структуру характеризували за допомогою рентгено-структурного аналізу (РСА) PANalytical з використанням фільтрованого Cu-K α випромінювання (1.5418 Å) з 3D-детектором PIXcel у геометрії Бреґґа-Брентано. Дифрактограми записувалися в режимі безперервного сканування при кімнатній температурі (300 K), в діапазоні кутів $2\theta = (30 \div 80)^\circ$ з кроком сканування 0.006° .

Методика вимірювання механічних характеристик покриттів описана вище (див. 1.1).

1.3 TiN/SiC

Нанорозмірні багатошарові плівки TiN/SiC осаджували магнетронним реактивним розпиленням з мішеней TiN і SiC (диски 72 мм і 4 мм товщиною) при різних температурах підкладки, $T = 25, 100, 200$ і 350 °C (зразки S25, S-100, S-200 і S-350, відповідно). Крім того, одношарові TiN і SiC (700 нм товщиною) плівки осаджувалися при $T = 350$ °C. В якості підкладки використовувались Si (100) пластини. Негативний зсув підкладки становив -50 В. Швидкість потоку аргону і робочий тиск становили відповідно 60 см³/хв і $0,2$ Па. Значення густини постійного струму на мішенях TiN і SiC становили $1,72$ Вт/см² і $0,86$ Вт/см², відповідно. У випадку нанорозмірних багатошарових плівок шари TiN і SiC осаджувалися протягом 2 хв і 1 хв, відповідно. Загальна кількість шарів становила 116 . Робочий тиск складав 10^{-3} Па.

Рентгенодифракційні (РСА) дослідження плівок проводили дифрактометром «PANalytical» з використанням випромінювання Cu K α . Дослідження хімічного стану проводилось за допомогою системи рентгенівської фотоелектронної спектроскопії ЕС 2401 (РФС) з використанням рентгенівського випромінювання Mg K α ($E = 1253,6$ еВ).

Структурні властивості плівок досліджували за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) (просвічуючий електронний мікроскоп високої роздільної здатності JEOL ARM 200 F (200 кВ) з аналізатором EDX). Поперечні перерізи та ламелі для досліджень ПЕМ були підготовлені методом сфокусованого іонного пучка.

Дослідження механічних характеристик проводилося в режимі безперервної жорсткості (CSM) з використанням системи Nano Indenter-G200 (Agilent Technologies) і Triboindenter TI-950 (Hysitron). Нанотвердість і модуль пружності визначалися як максимальні значення залежно від L в межах $0 < L < 0,1D$, де D – товщина плівок. Твердість за Кнупом визначалась за допомогою приладу для мікротвердості MICROMET 2103 (BUEHLER, США) при навантаженні 100 мН. Було проведено не менш 10 вимірювань.

1.4 α -AlN/ α -BCN

Багатошарові AlN/BCN-покриття нанометрового масштабу (116 шарів) були отримані шляхом почергового магнетронного розпилення мішеней з Al і B₄C в Ar-N атмосфері на поліровану підкладку з Si (100). Тиск в камері підтримувалося в межах 1.4 мТорр, потенціал зсуву U на підкладці становив -50 V, швидкість потоку аргону і азоту була 47 см³/хв і 12 см³/хв, відповідно. У процесі осадження покриттів змінювали тільки один параметр – струм на мішені B₄C. Отримані покриття відпалювали в вакуумі при температурах T = 600, 900 і 1000°C.

Наноіндентування плівок проводилося в режимі безперервного виміру жорсткості (CSM) з використанням системи NanoIndenter-G200 (Agilent Technologies). Твердість за Кнупом визначалася за допомогою приладу MICROMET2103 для вимірювання мікротвердості (BUEHLER, США) при навантаженні 100 мН.

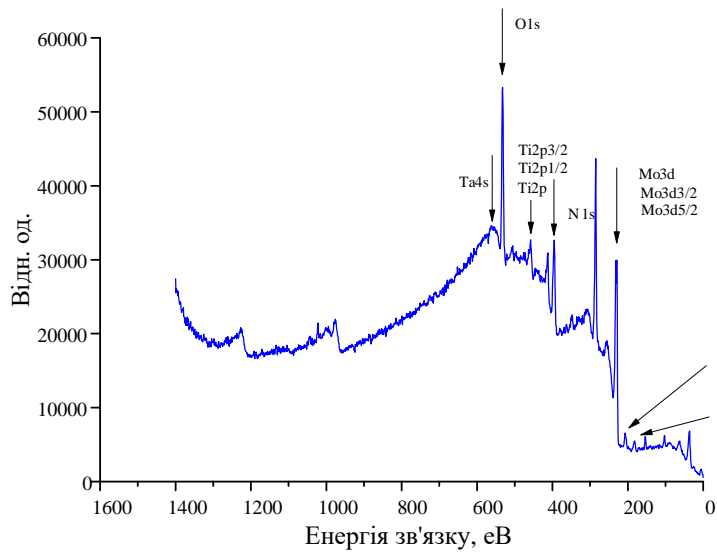
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Елементний та фазовий склад, механічні характеристики (TiZrNbTaHf)N/MoN

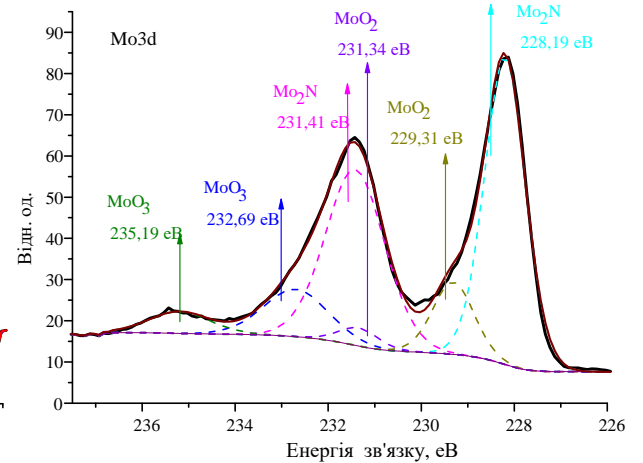
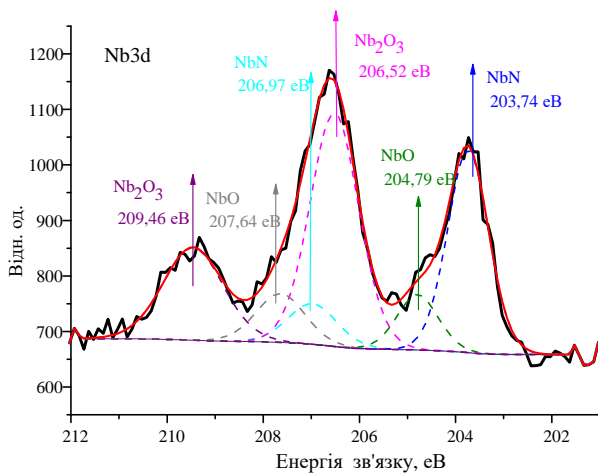
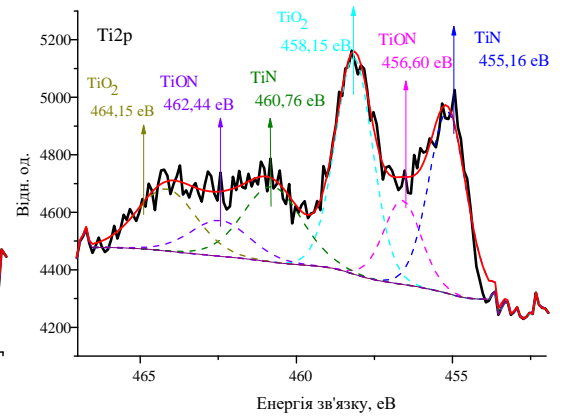
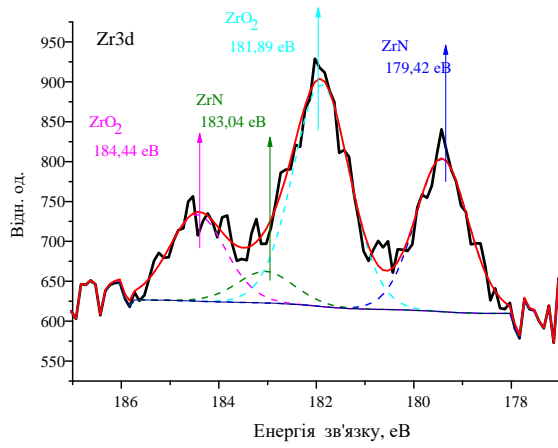
Спектр дослідження РФС (див. рис. 1 (а)) містить піки, які пов'язані з титаном, цирконієм, молібденом, ніобієм, танталом, азотом і киснем. Вуглець (пік при 284 еВ) та кисень (пік при 532 еВ) обумовлений невеликою кількістю залишкових газів у вакуумній камері під час осадження та забрудненням поверхні покриття атмосферою навколишнього середовища.

Для аналізу було обрано піки Ti2p, Mo3d, Zr2p і Nb3d через відсутність перекриваючих ефектів цих піків з іншими складовими елементами покриття. Важливо, що Hf також був виявлений в покритті, але інтенсивність піків Hf4f і Hf4p_{1/2} була дуже низькою і недоречною для аналізу, тоді як Hf4s може перекриватися з O1s.

Дифрактограми від (TiZrNbTaHf)N/(MoN) багат шарових нанокмполитних покриттів, нанесених на сталь при різних зсувах підкладки, представлені на рис. 2. Добре видно, що рентгенографічні спектри містять ГЦК γ -Mo₂N (111), (200), (220) і (311) разом з (TiZrNbTaHf)N (111), (200), (220), (222) і (311) піки. З рентгеноструктурних досліджень помітна зміна переважної орієнтації з (111) + (311) до (200) залежно від зсуву підкладки. При низькому U більш інтенсивніші піки відповідають площинам (311 – 2 θ = 69.67°) і (111 – 2 θ = 34.65°) шару (TiZrNbTaHf)N і (111 – 2 θ = 36.11°) – γ -Mo₂N шару. Коли негативний зсув підкладки зростає до -200 В, інтенсивність (111) піку (TiZrNbTaHf)N шарів і γ - досягає максимуму, тоді як інтенсивність (200) (TiZrNbTaHf)N, (222) (TiZrNbTaHf)N і (311) γ - Mo₂N помітно знижується. Переважна орієнтація (TiZrNbTaHf)N/MoN зерен різко змінюється від (111) до (200) (TiZrNbTaHf)N, (200) γ -Mo₂N і (220) γ -Mo₂N при -300 В.



а



б

Рисунок 1 – РФС-спектри (TiZrNbTaHf)N/MoN покриття, нанесеного при $U = -200V$: а) спектр РФС; б) Zr3d, Ti2p, Nb3d, Mo3d

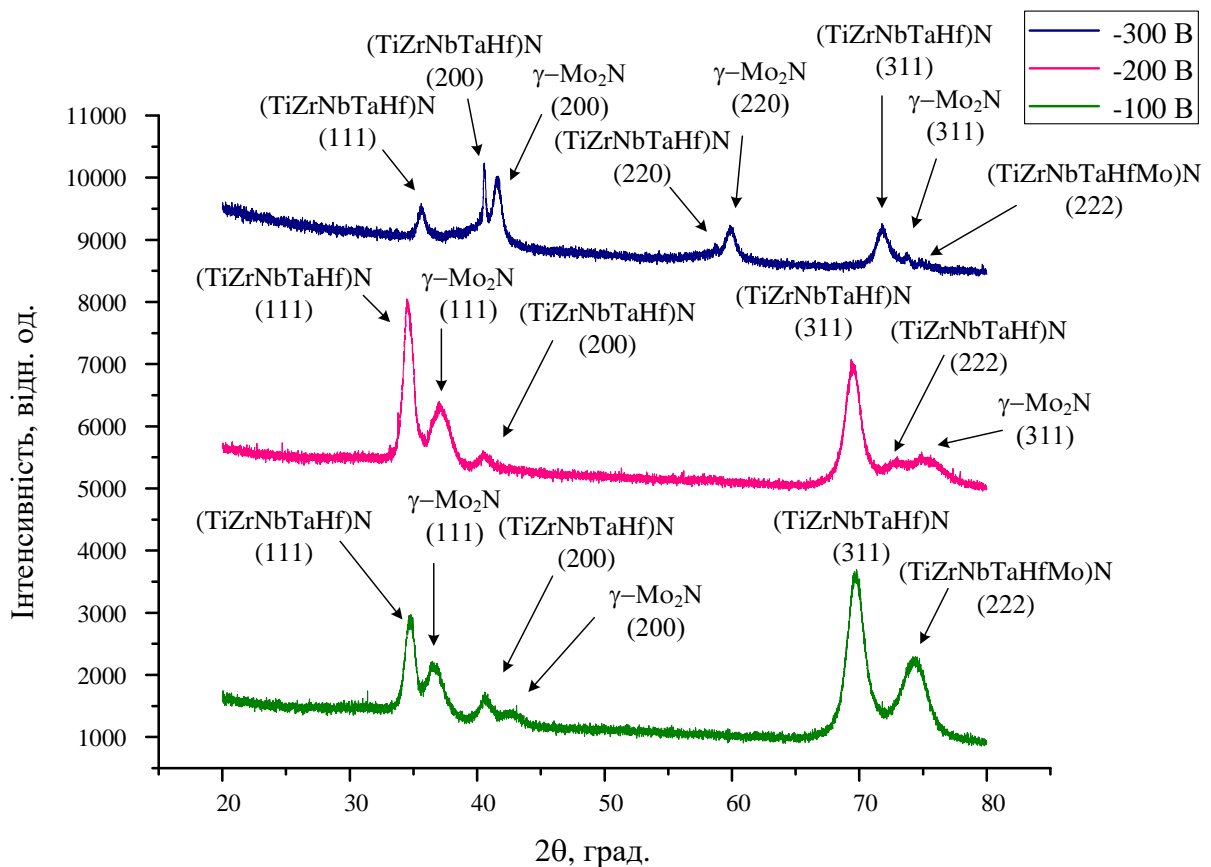


Рисунок 2 – XRD-спектри багатосарових нанокмпозитних покриттів (TiZrNbTaHf) при різних негативних зсувах підкладки

Рис. 3 та 4 представляє мікроструктуру та дифракційну картину (TiZrNbTaHf)N/MoN багатосарових покриттів, осаджених при -100 та -300 В, відповідно. Період модуляції, оцінений з зображень ПЕМ, становив 20 нм для покриття, нанесеного при -100 В і 25 нм при -300 В. Видно, що таким покриттям відповідає стовпчастий ріст зерен, про що свідчить формування випадково орієнтованих нанокристалічних зерен з розмірами від 5 до 15 нм (див рис. 3). З зображень високої роздільності, видно наявність дислокацій, які утворюються за рахунок невідповідності параметрів решіток кристалічних фаз. Слід зазначити, що дислокації викликають спотворення кристалічної решітки, що може призвести до формування суб-зеренної структури. Збільшення напруги зсуву до 200 В викликало деградацію (311) – орієнтованих зерен фази Mo₂N, але сприяло розвитку текстури (111), як добре видно на рентгенівській картині. Проте спостерігається різка зміна механізму росту для покриття, нанесеного при 300 В. Спостерігається повна

деградація зерен (111) MoN і значне підвищення інтенсивності від (200) площини обох фаз.

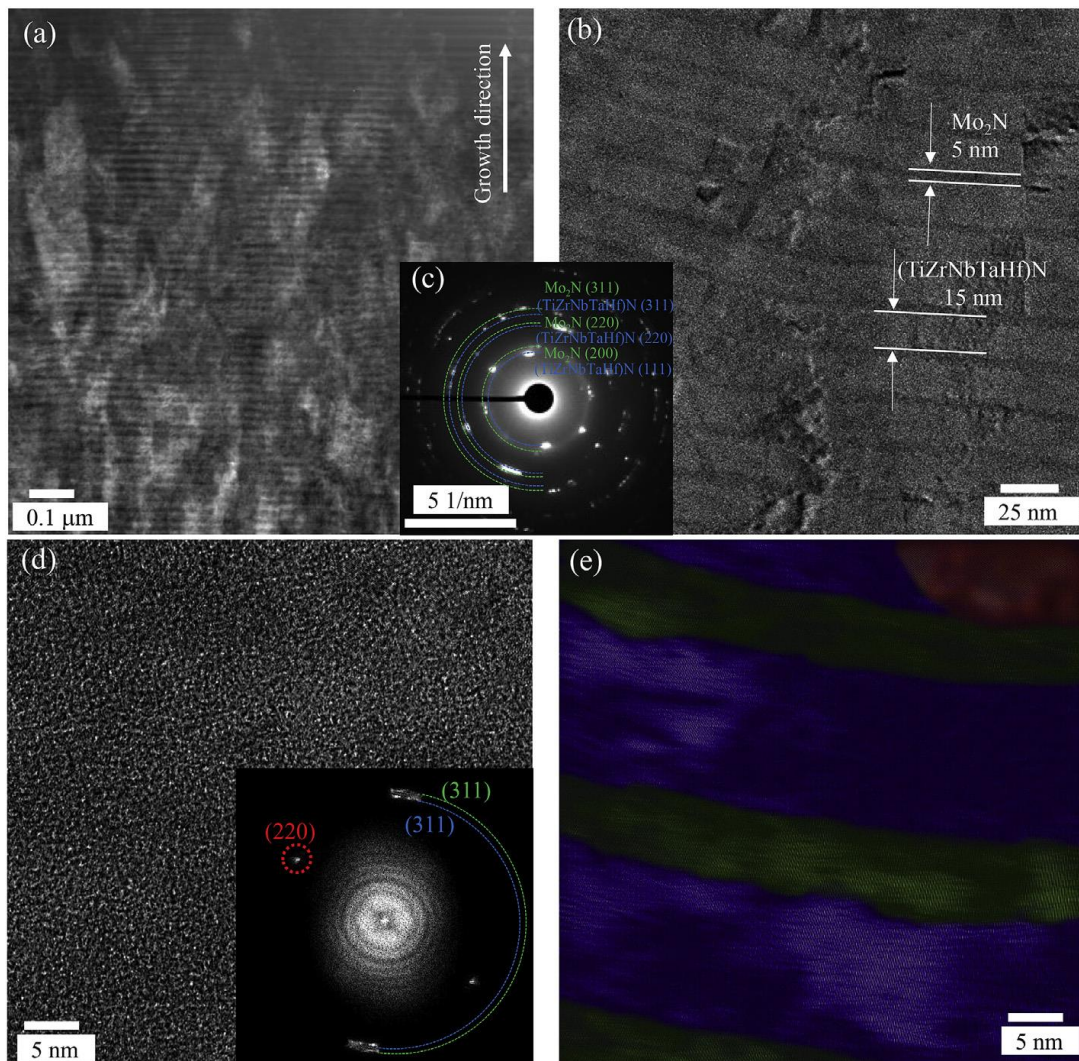


Рисунок 3 – Зображення мікроструктури (TiZrNbTaHf)N/MoN багато шарового покриття, отриманого при -100 В (а), низькочастотне темнопольне зображення ПЕМ (b), відповідна дифракційна картина (c), ПЕМ зображення і відповідний Фур'є образ (d) та зворотне зображення Фур'є образу (e)

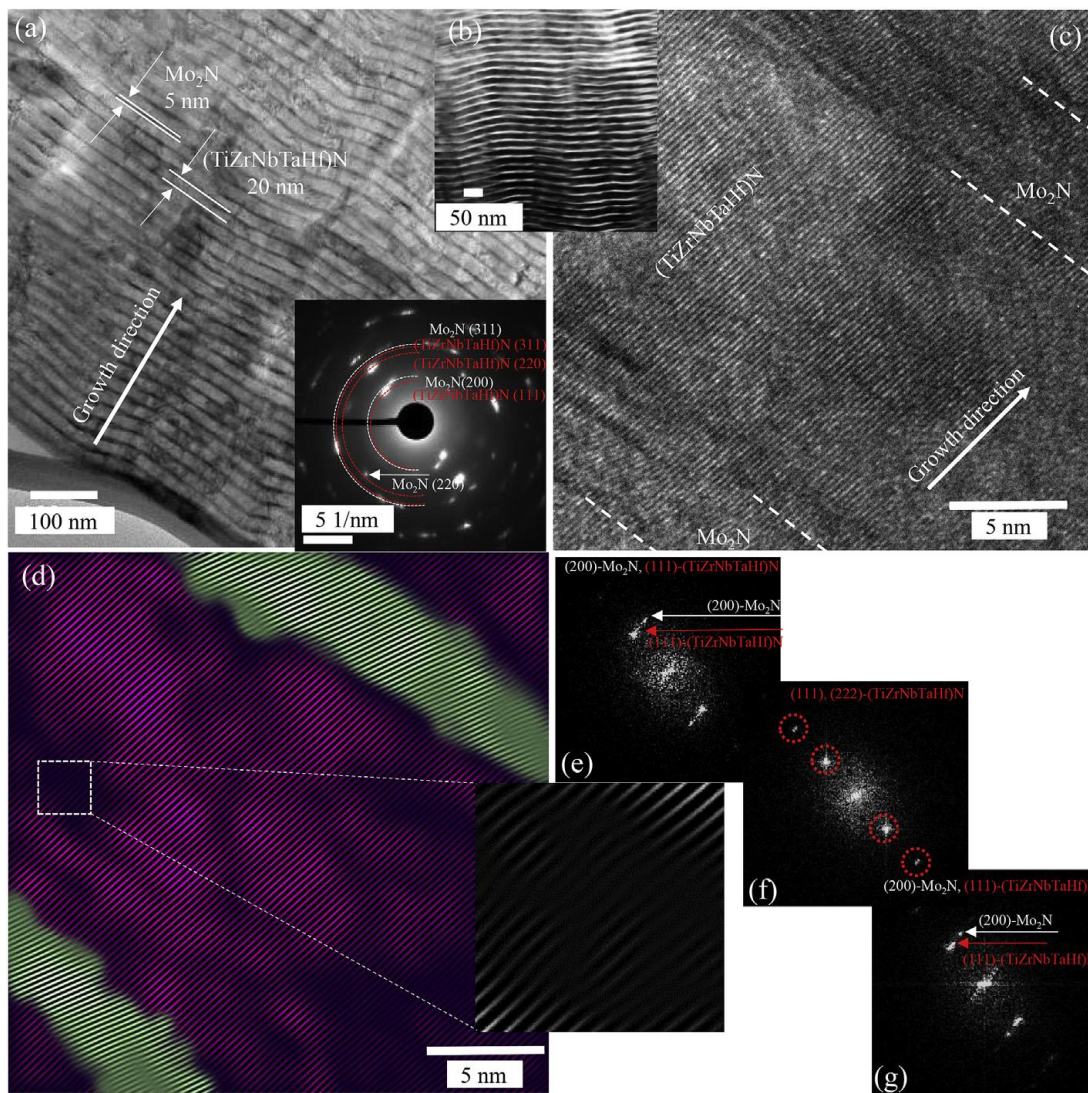


Рисунок 4 – Темнопольне поперечне ПЕМ-зображення з дифракційною вставкою (а), ПЕМ-зображення (b), зображення з високою роздільною здатністю (c) (TiZrNbTaHf)N/MoN багат шарового покриття 300 В з відповідним зображенням зворотного перетворення Фур'є (d), зображення зворотного перетворення Фур'є, отриманого з границі MoN/(TiZrNbTaHf)N у нижній лівій частині зображення (b), з (TiZrNbTaHf)N шару (e) та (TiZrNbTaHf)N/MoN границя у верхній правій частині зображення (f)

Значення твердості та модуля Юнга (TiZrNbTaHf)N/MoN багат шарових нанокompозитних покриттів залежно від зміщення індентора представлені на рис. 5.

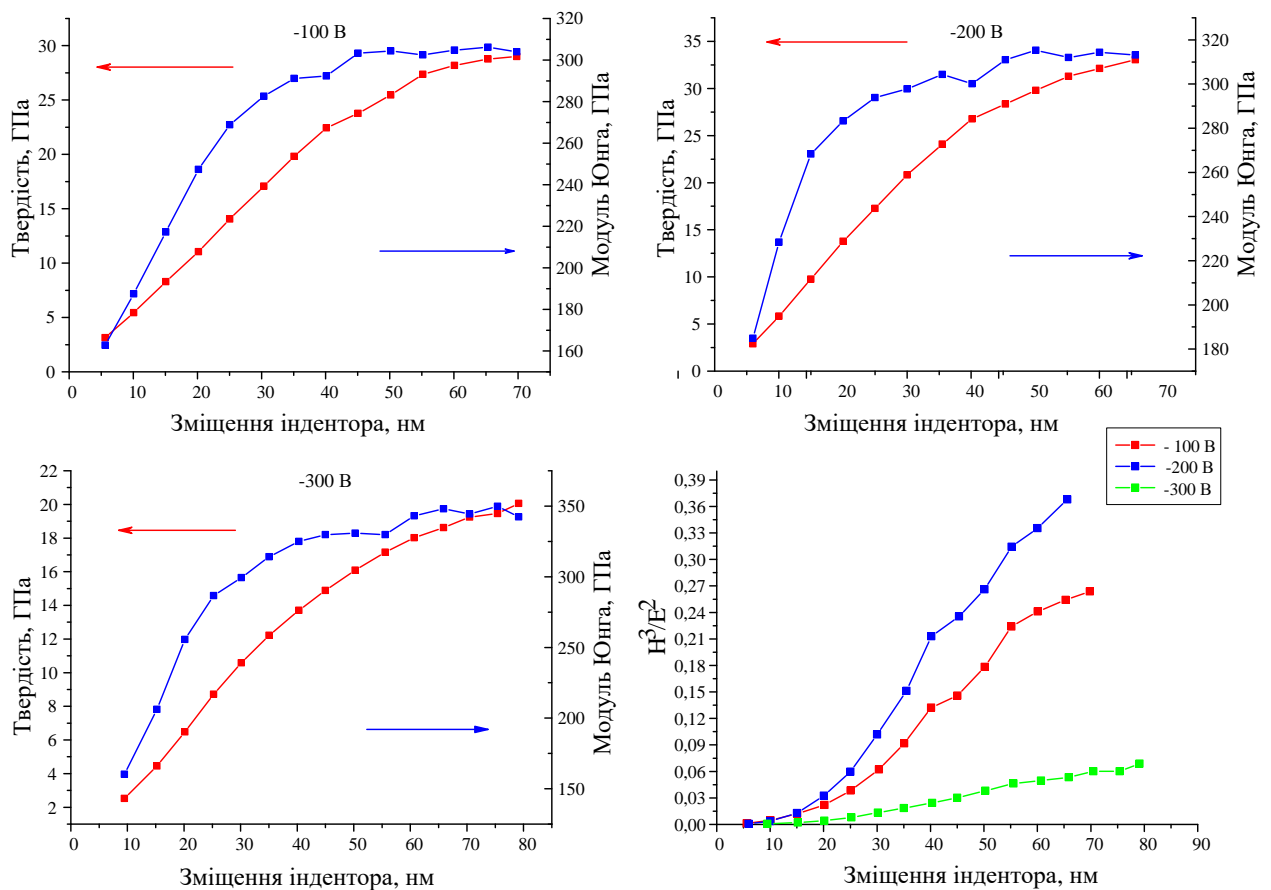


Рисунок 5 – Твердість, модуль пружності та співвідношення H^3/E^2 для багат шарових нанокompозитних покриттів (TiZrNbTaHf)N/MoN, отриманих при різних зсувах підкладки

Добре видно, що твердість і модуль Юнга сильно залежать від негативного зсуву підкладки (див. рис. 7). Початкове збільшення зсуву підкладки з -100 до -200 В призводить до збільшення твердості і модуля Юнга з 29 і 306 ГПа до 33 і 315 ГПа, відповідно. При найвищому зсуві підкладки (при -300 В) твердість і модуль Юнга різко зменшуються до 20 і 349 ГПа. Слід зазначити, що різке зниження твердості покриттів при -300 В можна пояснити розвитком (200) переважної орієнтації зерен, яка є менш щільно упакована, ніж (111) та збільшенням розміру зерна. Виявлено, що покриття, осаджене при -200 В, володіє найкращою здатністю протистояти пластичній деформації – 0,38 ГПа (співвідношення H^3/E^2).

2.2 Елементний та фазовий склад, механічні характеристики (TiZrNbTaHf)N/WN

Елементний склад (TiZrNbTaHf)N/WN покриттів визначався методом енергодисперсійного аналізу: №1: N – 22,52%, Hf – 3,73%, W – 25,09%, Zr – 12,56%, Nb – 11,45%, Ti – 20,14%, Ta – 4,51%; №2: N – 18,37%, Hf – 2,8%, W – 42,35%, Zr – 7,84%, Nb – 7,32%, Ti – 17,56%, Ta – 3,76%. Нестехіометричний состав може бути пов'язаний з низьким тиском робочого газу. Різке зниження концентрації азоту в покритті №2, очевидно, обумовлено процесами розпилення атомів азоту через високий негативний потенціал зсуву.

З рентгеноструктурного аналізу видно (див. рис. 6) у шарах (TiZrNbTaHf)N утворюється неупорядкований твердий розчин з кристалічною решіткою структурного типу ГЦК NaCl. У шарах WN спостерігаються фази β -W₂N (PDF 25-1257). Усі фази орієнтовані вздовж (111), (200) і (311) напрямків незалежно від прикладеного зсуву підкладки.

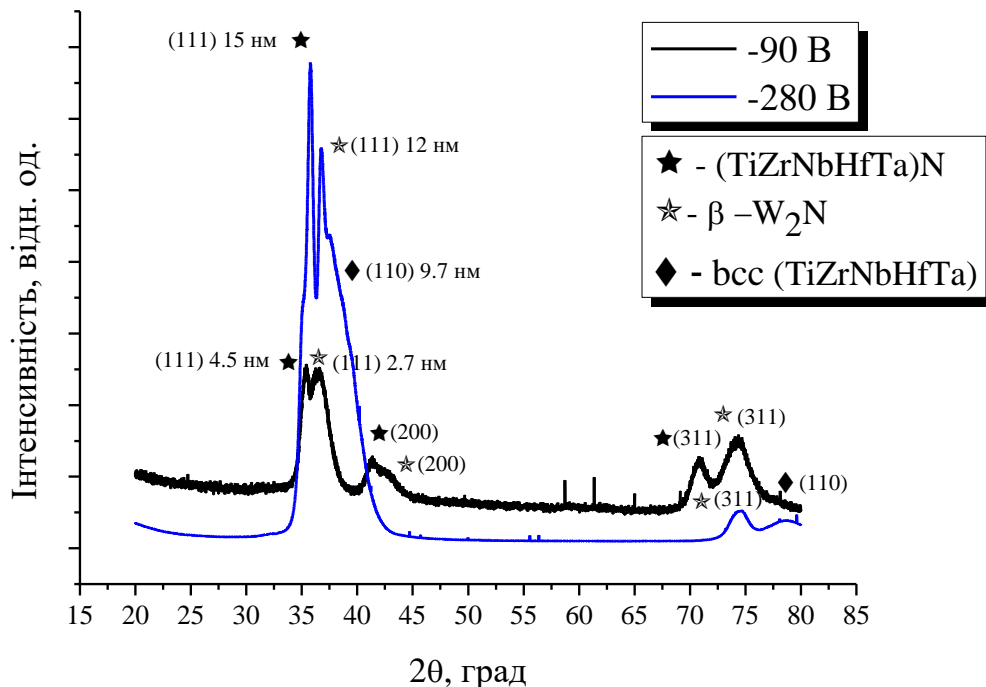
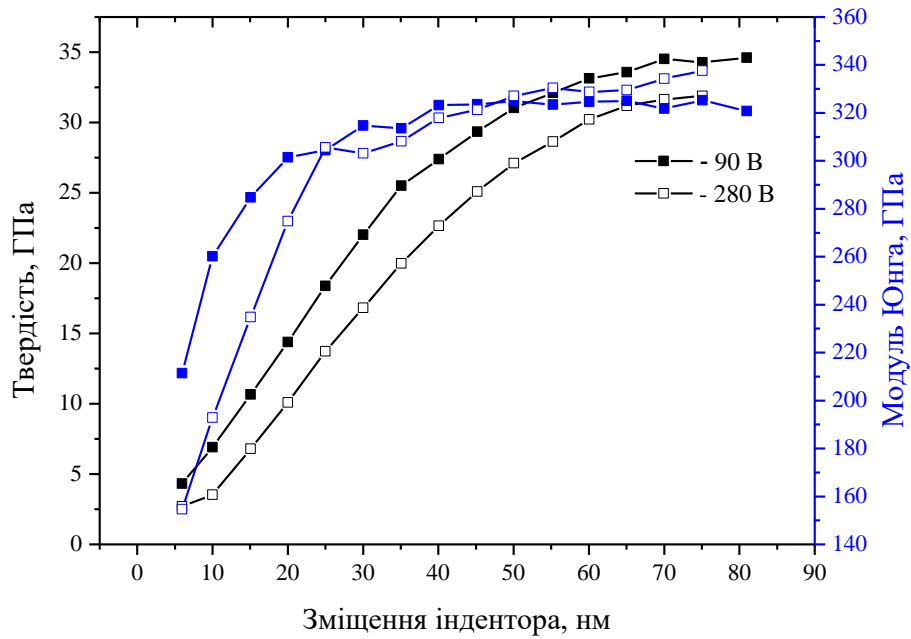
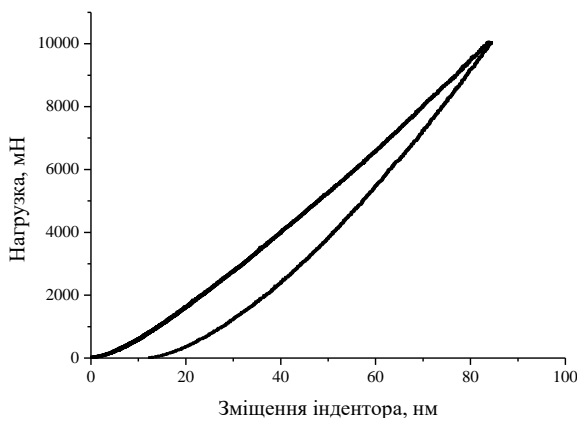


Рисунок 6 – Рентгенівські дифрактограми (TiZrNbHfTa)N/WN багатоконпонентного багатшарового покриття в залежності від зсуву підкладки

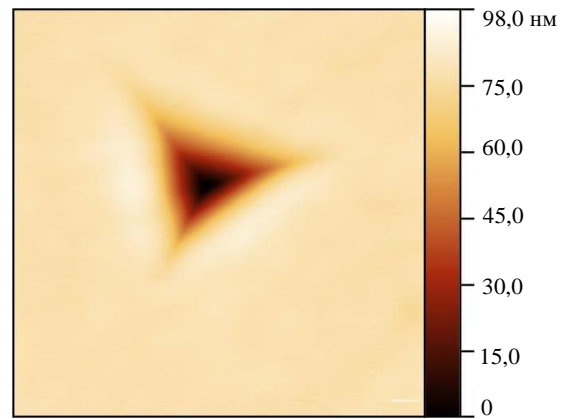
Збільшення напівширини піків на $\sim 38^\circ$ і ~ 78 кутах покриття, осадженого при -280 В, може бути пов'язано з формуванням неупорядкованої ОЦК (110) і (220) високоентропійної фази сплаву. Варто відзначити, що застосування високого негативного зсуву підкладки призводить до зменшення концентрації азоту в покритті, що сприяє появи Me/Me хімічних зв'язків.



а



б



в

Рисунок 7 – Твердість і модуль пружності (а) багат шарових покриттів (TiZrNbHfTa)N/WN залежно від зміщення індентора: -90 і -280 В; б) крива навантаження/розвантаження – зміщення індентора; в) зображення відбитка індентора

Твердість і модуль Юнга покриття (TiZrNbHfTa)N/WN, осадженого при – 90 В, становлять 34 і 325 ГПа (див. рис. 7). Зі збільшенням зсуву підкладки до - 280 В відбувається незначне зниження твердості до 31 ГПа та збільшення модуля Юнга до 337 ГПа. Основними причинами високої твердості покриттів (TiZrNbHfTa)N/WN є здатність складових елементів утворювати сильні Me-N хімічні зв'язки, формування піків від щільної (111) площини, різниця між механічними властивостями різних шарів та обмеження руху дислокацій. Можливе пояснення зменшення механічних властивостей при високому потенціалі зсуву підкладки – це анігіляція точкових дефектів та формування відносно більш м'якої металевої ОЦК-фази за рахунок зниження концентрації азоту. Крім того, збільшення розміру зерна, що спостерігається з рентгеноструктурного аналізу, призводить до зниження твердості.

2.3 Елементний та фазовий склад, механічні характеристики TiN/SiC

Результати рентгеноструктурного аналізу нанорозмірних багатошарових TiN/SiC покриттів, нанесених при різних температурах підкладки, представлені на рис. 8. На дифрактограмах від низькотемпературних багатошарових плівок, осаджених при $T = 25$ і 100 °С, виявлено слабкі рефлекс при $2\theta = 36,5^\circ$, що можна пояснити формуванням малих кристалітами TiN. З урахуванням відсутності зерен SiC можна припустити, що низькотемпературні плівки представляють собою послідовність нанокристалічних шарів TiN з зернами малих розмірів, розділеними аморфними шарами карбїду кремнію. Рентгенівські картини високотемпературних наносферових плівок, осаджених при $T = 200$ і 350 °С, свідчать про формування нанокристалічних TiN-шарів з зернами великих розмірів і порівнянні з низькотемпературними плівками.

З дифрактограми наносферової плівки, осаджених при 350 °С, піки на $2\theta = 35,6^\circ$, $40,5^\circ$, $41,5^\circ$ і $65,8^\circ$ кутах відносяться до рефлексів, пов'язаних з кристалітами гексагональної та кубічної фаз карбїду кремнію. Піки на $2\theta = 36,4^\circ$ та $42,3^\circ$ кутах у вказують на наявність фази B1-TiN у цих плівках. Результати аналізу дозволяють припустити, що високотемпературну плівку слід розглядати як nc-TiN/nc-SiC (nc-

нанокристалічні) багатошарові. Це призводить до висновку, що температура підкладки 350 °С, в умовах експерименту цієї роботи, є пороговою температурою, при якій починають кристалізуватися аморфні шари SiC.

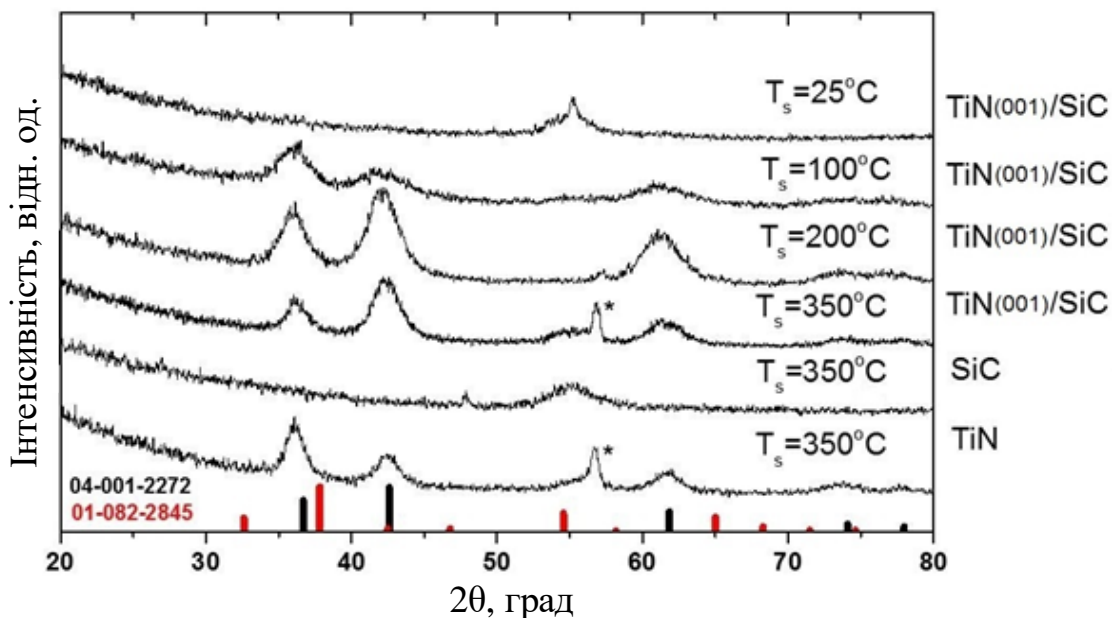


Рисунок 8 – Дифрактограми TiN/SiC нанощарових, SiC і TiN моношарів, осаджених при різних температурах підкладки (Т). Червоні лінії відповідають SiC покриттю, а чорні – TiN, * вказує на гексагональну фазу

Зображення просвічуючого електронного мікроскопа (ПЕМ) та дифракційні картини плівки S-350, показані на рис. 9. Встановлено, що плівка S-350 має модульовану структуру, що включає світлі TiN ($12 \pm 0,5$ нм) та темні SiC ($3 \pm 0,5$ нм), тоді як зразком S-25 – TiN ($7,3 \pm 0,5$ нм) і SiC ($(4,5) \pm 0,5$ нм). Плівка має загальну товщину 0,96 мкм.

На рис. 10 представлені дифракційні картини (область 200 нм²) для S-350 і S-200 плівок. Дифракційні лінії плівки вказують на наявність дуже малих SiC і TiN нанокристалів. Треба зауважити, що дифракційні картини вказують на зворотну тенденцію залежності розмірів кристалітів від температури підкладки; добре виражені плями присутні на кожному кільці дифракційної картини від плівки S-200, у порівнянні з S-350 плівкою. Дане спостереження корелює з рентгеноструктурним

аналізом, згідно якого більш висока температура не сприяє кристалізації більших наночастинок, але збільшує їх поверхневу дифузію.

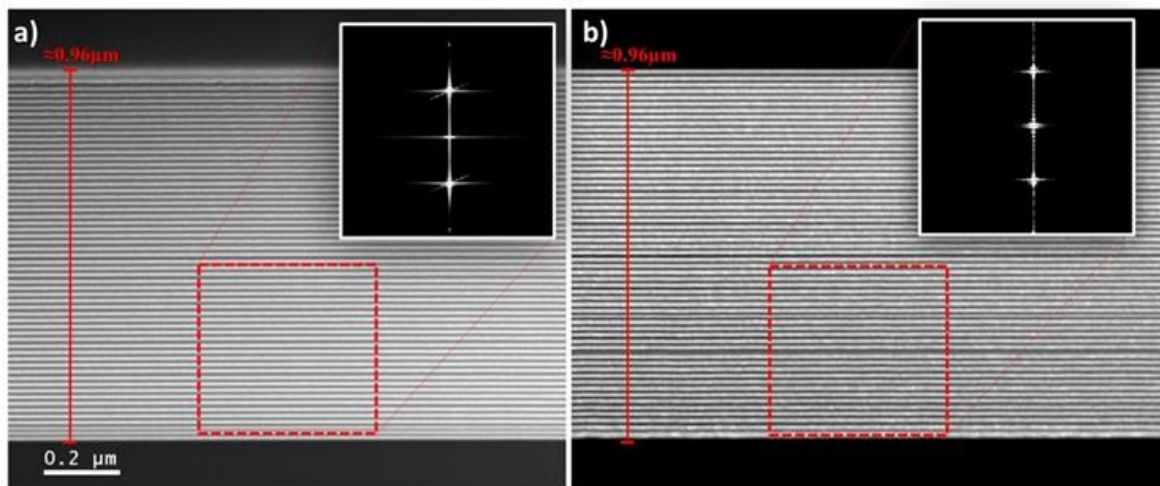


Рисунок 9 – Темнопольне зображення плівки, осадженої 350 °С загальною товщиною ~ 960 нм(а); б) аналогічне зображення для зразка, осадженого при 200 °С

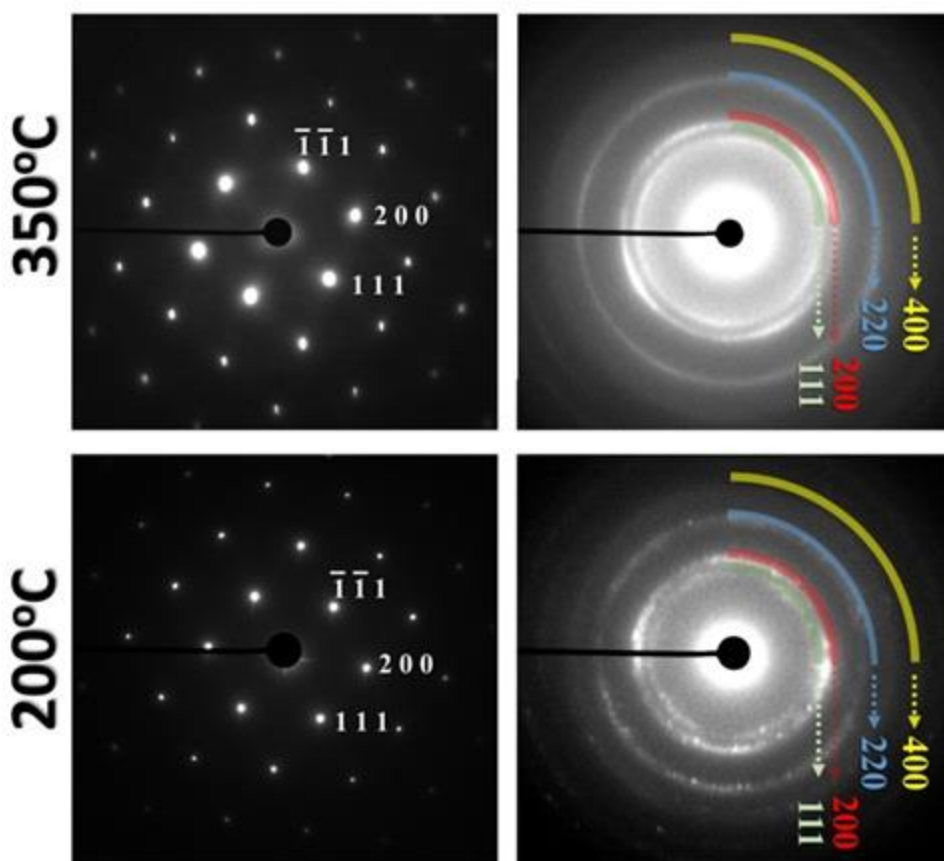


Рисунок 10 – Дифракційні картини від підкладки Si (ліворуч), так і плівок (праворуч): верхня – 350°С, нижня – 200°С

За даними енергодисперсійного аналізу, елементний склад плівки S-350 становить: C = 17,91 ат. %, N = 21,13 ат. %, Si = 18,77 ат. % і Ti = 42,19 ат. %. Цей елементний розподіл чітко вказує на близько стехіометричний склад SiC шару.

На рис. 11 представлені результати вимірювань нанотвердості (H), твердості за Кнупом (HK) та модуля пружності (E) плівок, осаджених при різних температурах підкладки. З представлених результатів видно, що різке збільшення значень H, HK та E відбувається при $T > 100$ °C. На нашу думку це викликано формуванням кристалітів як у шарах TiN, так і в SiC у високотемпературних плівках. Твердість за Кнупом складала 53 ГПа, а нанотвердість досягала значень 32-34 ГПа. Відповідно до сучасних тенденцій формування надтвердих ($H \geq 40$ ГПа) нанокompозитних покриттів, якщо зерна однієї з фаз розміром близько 10 нм оточені аморфним фазою, то твердість таких покриттів може досягати значення 70-100 ГПа.

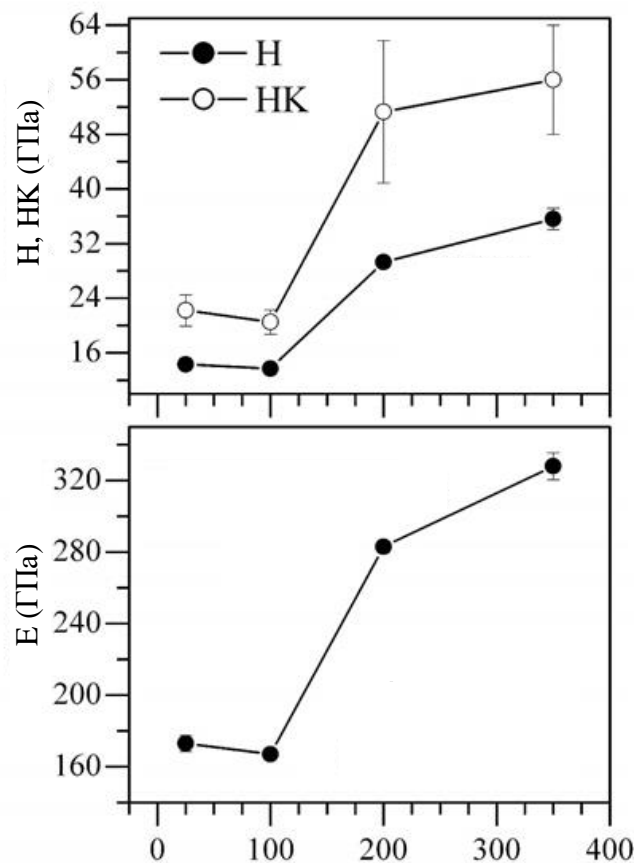


Рисунок 11 – Нанотвердість (H), твердість за Кнупом (HK) і модуль пружності (E) для мультишарових TiN/SiC плівок залежно від температури підкладки

2.4 Елементний та фазовий склад, механічні характеристики α -AlN/ α -BCN

Результати рентгеноструктурного дослідження показали, що осаджені багат шарові покриття є аморфними. На рис. 12 показані Фур'є спектри отриманих покриттів. Добре видно, що при збільшенні I_{B4C} інтенсивність зони поглинання B-N посилюється, а інтенсивність зони Al-N послаблюється. Відсутність зони коливання зв'язків Al-B і Al-C свідчить про відсутність з'єднань алюмінію з бором і вуглецем (AlB_2 , AlB_{12} , Al_4C_3 і інші). У першому наближенні це можна розглядати як факт формування чітких меж між аморфними шарами α -AlN і α -BCN.

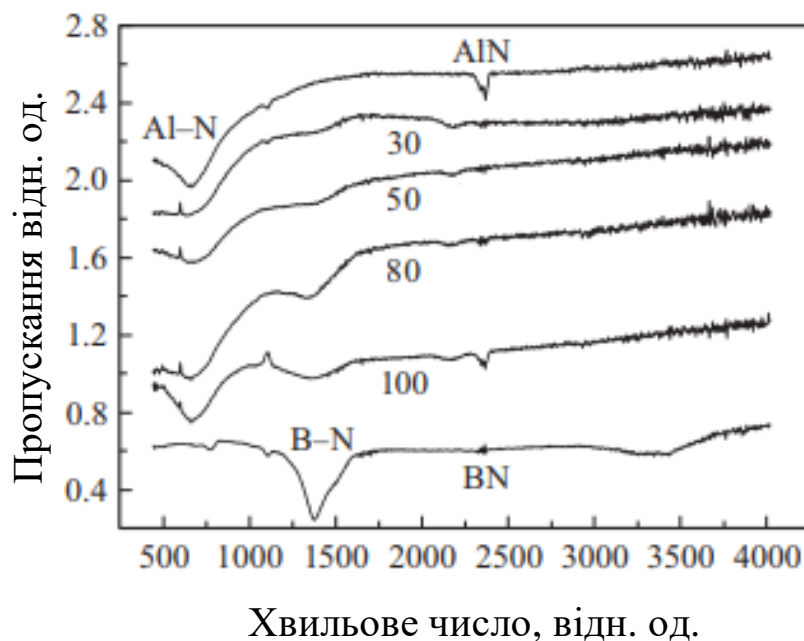


Рисунок 12 – Фур'є-спектри моношарових AlN- і BCN-плівок та багат шарових AlN/BCN покриттів. Цифрами вказана величина струму (I_{B4C} , mA) на мішені B4C

Результати вимірювань нанотвердості (H), модуля Юнга (E) і твердості за Кнупом показані на рис. 13. Зі збільшенням I_{B4C} твердість багат шарових покриттів зростає, досягаючи максимального значення 27 ГПа для покриття, осадженого при

$I_{B4C} = 100$ мА. З рис. 13, б видно, що відпалювання покриттів призводить до суттєвого зменшення твердості після 600°C . Тому можна вважати, що отримані покриття AlN/BCN є термічно стійкими до 600°C . При подальшому підвищенні температури відпалювання очевидно відбувається змішування шарів, що призводить до зменшення напружень і твердості.

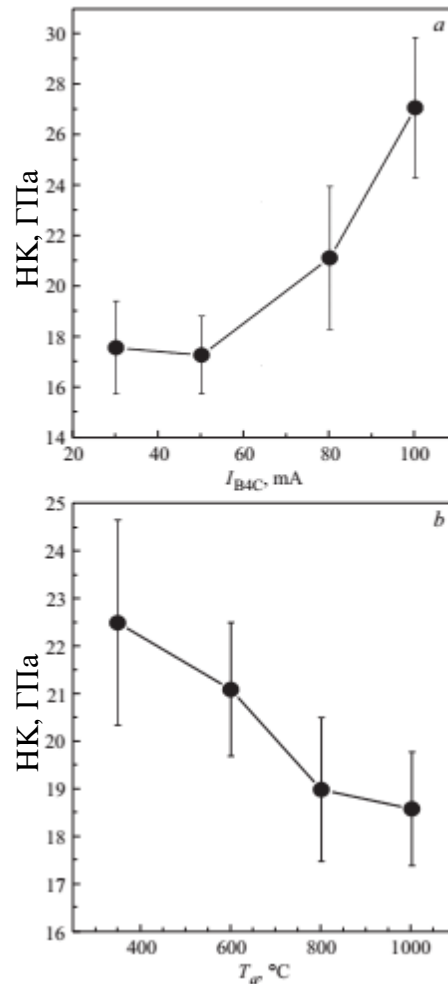


Рисунок 13 – Твердість за Кнупом (НК) як функція величини струму I_{B4C} (а) і температури відпалювання T (б)

ВИСНОВКИ

1. Показано, що багатошарові наноккомпозитні покриття $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}/\text{MoN}$, отримані вакуумно-дуговим осадженням при різних енергетичних умовах, формують фази $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}$ та Mo_2N зі ГЦК-кристалічною структурою кристалів. Виявлена зміна переважної орієнтації зерен з (111) і (311) на менш упаковану (200) в умовах високого потенціалу підкладки. Використовуючи розрахунки з перших принципів, було показано, що металева матриця $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}$ покриттів містить мононітриди перехідних металів та їх тверді розчини залежно від умов осадження.

2. Максимальна твердість $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}/\text{MoN}$ покриттів приблизно 29 ГПа була отримана при напрузі зміщення -200 В та періоді модуляції в 20 нм. Підвищення механічних властивостей пояснювалося зміцненням Холла-Петча, зміцненням твердого розчину, утворенням міцних хімічних зв'язків MeN та низьким періодом модуляції. Виявлена гарна здатність протистояти пластичній деформації (співвідношення H^3/E^2), що дозволяє використовувати $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}/\text{MoN}$ багатошарові наноккомпозитні покриття в якості захисних матеріалів.

3. Виявлено, формування фаз з кубічною ГЦК-кристалічною решіткою в обох шарах багатошарових покриттів $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}/\text{WN}$ при всіх режимах осадження. Застосування високого потенціалу підкладки зумовило збільшення інтенсивності рентгеноструктурних піків $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}$ (111) та W_2N (1 1), а також наявність піків, що відповідають металевій фазі з ОЦК-кристалічною граткою. Показано, що потенціал підкладки не впливає на механічні властивості багатошарових покриттів $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}/\text{WN}$. Твердість та модуль Юнга $(\text{TiZrNbHfTa N}/\text{WN})$ складають 34 та 325 ГПа при зміщенні підкладки 90 В та 31 і 337 ГПа - при ~ 280 В, відповідно.

4. Отримані та досліджені TiN/SiC покриття методом магнетронного розпилювання при різних температурах підкладки. Показано, що покриття, нанесені при низьких температурах підкладки (до 100°C), представляють собою послідовність нанокристалічних шарів TiN та аморфних шарів SiC (a-SiC). Подальше збільшення температури підкладки приводить до формування кристалів

як у шарах TiN, так і в SiC. Поява кристалічності сприятливо позначилась на механічних характеристиках: твердість (від 32-34 до 56 ГПа) та модуль пружності (до 330 ГПа).

5. Розроблені технологічні аспекти отримання твердих мультишарових покриттів α -AlN/ α -BCN з аморфною структурою (до 27 ГПа). Виявлена висока термічна стійкість до окислення (до 600°C).

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Cavaleiro A., De Hosson J.T.M. Nanostructured coatings. New York: Springer-Verlag; 2006.
2. Yousaf M.I., Pelenovich V.O., Yang B., Liu C.S., Fu D.J. Influence of substrate rotation speed on the structure and mechanical properties of nanocrystalline AlTiN/MoN coatings synthesized by cathodic arc ion-plating. Surf Coating Technol. 2015; 265:117-24.
3. Kawata K., Sugimura H., Takai O. Characterization of multilayer films of Ti-Al-O-C-N system prepared by pulsed d.c. plasma-enhanced chemical vapor deposition. Thin Solid Films 2001; 390:64-9.
4. Pogrebniak 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. Int J Refract Met Hard Mater 2015; 48: 222-8..
5. Yamamoto K., Kujime S., Takahara K. Properties of nano-multilayered hard coatings deposited by a new hybrid coating process: combined cathodic arc and unbalanced magnetron sputtering. Surf Coating Technol 2005; 200: 435-9.
6. Tian C.X., Yang B., Yan S.J., Lu Z.H., Huang Z.H., Fu D.J. Influence of substrate rotation speed on the structure and mechanical properties of AlTiN/CrN coatings. Surf Coating Technol 2013; 228: S228-32.
7. Yousaf M.I., Pelenovich V.O., Yang B., Liu C.S., Fu D.J. Effect of bilayer period on structural and mechanical properties of nanocomposite TiAlN/MoN multilayer films synthesized by cathodic arc ion-plating. Surf Coating Technol 2015; 282: 94-102.
8. Kumar D.D., Kumar N., Kalaiselvam S., Dash S., Jayavel R. Wear resistant super-hard multilayer transition metal-nitride coatings. Surfaces and Interfaces 2017; 7: 74-82.
9. Chang Y.Y., Chiu W.T., Hung J.P. Mechanical properties and high temperature oxidation of CrAlSiN/TiVN hard coatings synthesized by cathodic arc evaporation. Surf Coating Technol 2016; 303: 18-24.

10. Pogrebnjak A.D., Bagdasaryan A.A., Pshyk A., Dyadyura K. Adaptive multicomponent nanocomposite coatings in surface engineering. *Phys Usp* 2017; 60 586-607.
11. Iatsunskiy I., Coy E., Viter R., Nowaczyk G., Jancelewicz M., Baleviciute I, et al. Study on structural, mechanical, and optical properties of Al_2O_3 – TiO_2 nanolaminates prepared by atomic layer deposition. *J Phys Chem C* 2015; 119:20591-9..
12. Baitimirova M., Viter R., Andzane J., Van Der Lee A., Voiry D., Iatsunskiy I., et al. Tuning of structural and optical properties of graphene/ZnO nanolaminates. *J Phys Chem C* 2016; 120:23716-25.
13. Coy E., Yate L., Kabacińska Z., Jancelewicz M., Jurga S., Iatsunskiy I. Topographic reconstruction and mechanical analysis of atomic layer deposited $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanolaminates by nanoindentation. *Mater Des* 2016; 111:584-91.
14. Coy E., Yate L., Valencia D.P., Aperador W., Siuzdak K., Torruella P., et al. High electrocatalytic response of a mechanically enhanced NbC nanocomposite electrode toward hydrogen evolution reaction. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017; 9:30872-9..
15. Shypylenko A., Pshyk A.V., Grześkowiak B., Medjanik K., Peplinska B., Oyoshi K., et al. Effect of ion implantation on the physical and mechanical properties of Ti-Si-N multifunctional coatings for biomedical applications. *Mater Des* 2016;110:821-829.
16. Vladescu A., Kiss A. , Popescu A., Braic M., Balaceanu M., Braic V., Tudor I., Logofatu C., Negrila CCRR. Influence of bilayer period on the characteristics of nanometre-scale ZrN/TiAlN multilayers. *J Nanosci Nanotechnol* 2008; 8:717-21.
17. Braic M., Balaceanu M., Braic V., Vladescu A., Pavelescu G., Albulescu M. Synthesis and characterization of TiN, TiAlN and TiN/TiAlN biocompatible coatings. *Surf. Coating Technol.* 2005; 200:1014-7.
18. Shinn M., Hultman L., Barnett S.A. Growth, structure, and microhardness of epitaxial TiN/NbN superlattices. *J Mater Res* 1992;7:901-911.
19. Xu J., Kamiko M., Zhou Y., Yamamoto R., Li G., Gu M. Superhardness effects of heterostructure NbN/TaN nanostructured multilayers. *J Appl Phys* 2001; 89:3674-8.

20. Alizada A.N., Sofiyev A.H.. On the mechanics of deformation and stability of the beam with a nanocoating. *J Reinforc Plast Compos* 2011; 30:1583-95.
21. Söderberg H., Odén M., Molina-Aldareguia J.M., Hultman L. Nanostructure formation during deposition of TiN/SiNx nanomultilayer films by reactive dual magnetron sputtering. *J Appl Phys* 2005;97:14327–1-14327–8.
22. Zhang G.P., Liu Y., Wang W., Tan J. Experimental evidence of plastic deformation instability in nanoscale Au/Cu multilayers. *Appl Phys Lett* 2006; 88. 13105–1-013105–3.
23. Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J., Chen S.K. High-entropy alloys– a new era of exploitation. *Mater Sci. Forum* 2007; 560:1-9.
24. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater Sci. Eng, A* 2004; 375–377:213-8.
25. Takeuchi A., Chen N., Wada T., Yokoyama Y., Kato H., Inoue A., et al. Pd₂₀Pt₂₀Cu₂₀Ni₂₀P₂₀ high-entropy alloy as a bulk metallic glass in the centimeter. *Intermetallics* 2011; 19:1546-1554.
26. Vaidya M., Armugam S., Kashyap S., Murty B.S. Amorphization in equiatomic high entropy alloys. *J Non-Cryst Solids* 2015; 413:8-14.
27. Gao X.Q., Zhao K., Ke H.B., Ding D.W., Wang W.H., Bai H.Y. High mixing entropy bulk metallic glasses. *J Non-Cryst Solids* 2011; 357:3557-60.
28. Xian X., Zhong Z., Zhang B., Song K., Chen C., Wang S, et al. A high-entropy V₃₅Ti₃₅Fe₁₅Cr₁₀Zr₅ alloy with excellent high-temperature strength. *Mater Des* 2017; 121:229-36.
29. Li J., Craeghs W., Jing C., Gong S., Shan F. Microstructure and physical performance of laser-induction nanocrystals modified high-entropy alloy composites on titanium alloy. *Mater Des* 2017; 117:363-70.
30. Vorobiov S.I., Kondrakhova D.M., Nepijko S.A., Poduremne D.V., Shumakova N.I., Protsenko I.Y. Crystalline structure, electrophysical and magnetoresistive properties of high entropy film alloys. *J Nano- Electron Phys* 2016; 8:1-5.
31. Koželj P., Vrtnik S., Jelen A., Jazbec S., Jagličić Z., Maiti S., et al. Discovery of a superconducting high-entropy alloy. *Phys Rev Lett* 2014; 113:1-5.

32. Zhang Y., Zuo T., Cheng Y., Liaw P.K. High-entropy alloys with high saturation magnetization, electrical resistivity, and malleability. *Sci Rep* 2013; 3:1-7.
33. Hongbao C., Ying W., Jinyong W., Xuefeng G., Hengzhi F. Microstructural evolution and corrosion behavior of directionally solidified FeCoNiCrAl high entropy alloy. *China Foundry* 2011; 8:259–63.
34. Lee C.P., Chen Y.Y., Hsu C.Y., Yeh J.W., Shih H.C. The effect of boron on the corrosion resistance of the high entropy alloys $Al_{0.5}CoCrCuFeNiB_x$. *J Electrochem Soc* 2007;154:C424-C431.
35. Yate L., Coy L.E., Aperador W. Robust tribo-mechanical and hot corrosion resistance of ultra-refractory Ta-Hf-C ternary alloy films. *Sci Rep* 2017; 7:1-9.
36. Pogrebnyak A.D., Yakushchenko I.V., Bagdasaryan A.A., Bondar O.V., Krause-Rehberg R., Abadias G., et al. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N coatings under different deposition conditions. *Mater Chem Phys* 2014; 147:1079-91.
37. Tsai M-H., Wang C-W., Lai C-H., Yeh J-W., Gan J-Y. Thermally stable amorphous $(AlMoNbSiTaTiVZr)_{50}N_{50}$ nitride film as diffusion barrier in copper metallization. *Appl Phys Lett* 2008; 92:52109.
38. Tsai D-C., Liang S-C., Chang Z-C., Lin T-N., Shiao M-H., Shieu F-S. Effects of substrate bias on structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf)N coatings. *Surf Coating Technol* 2012; 207:293-299.
39. Chang S.Y., Huang Y.C., Li C.E., Hsu H.F., Yeh J.W., Lin S.J. Improved diffusion-resistant ability of multicomponent nitrides: from unitary TiN to senary high-entropy (TiTaCrZrAlRu)N. *JOM* 2013; 65:1790-6.
40. Chang Z.C., Tsai D.C., Chen E.C. Structure and characteristics of reactive magnetron sputtered (CrTaTiVZr)N coatings. *Mater Sci Semicond Process* 2015; 39:30-9.
41. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C.R., Braic M. Nanostructured multielement (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings. *Surf Coating Technol* 2012; 211:117-21.
42. Rost C.M., Sachet E., Borman T., Moballegh A., Dickey E.C., Hou D., et al.

- Entropy-stabilized oxides. *Nat Commun* 2015; 6:1-8.
43. Lin M.I., Tsai M.H., Shen W.J., Yeh J.W. Evolution of structure and properties of multicomponent (AlCrTaTiZr)O_x films. *Thin Solid Films* 2010; 518:2732-7.
44. Berardan D., Meena A.K., Franger S., Herrero C., Dragoe N. Controlled Jahn-Teller distortion in (MgCoNiCuZn)O-based high entropy oxides. *J Alloy Comp* 2017; 704:693-700.
45. Hsu C-Y., Yeh J-W., Chen S-K., Shun T-T. Wear resistance and high-temperature compression strength of Fcc CuCoNiCrAl_{0.5}Fe alloy with boron addition. *Metall Mater Trans A* 2004; 35:1465-9.
46. Pogrebnjak A.D., Bagdasaryan A.A., Beresnev V.M., Nyemchenko U.S., Ivashchenko V.I., Kravchenko Y.O., et al. The effects of Cr and Si additions and deposition conditions on the structure and properties of the (Zr-Ti-Nb)N coatings. *Ceram Int* 2017; 43:771–82.
47. Pogrebnjak A.D., Yakushchenko I.V., Bondar O.V., Beresnev V.M., Oyoshi K., Ivasishin O.M., et al. Irradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostructured (TiZrHfVNbTa)N coatings. *J Alloy Comp* 2016; 679:155-63.
48. Yu R-S., Huang R-H., Lee C-M., Shieu F-S. Synthesis and characterization of multi-element oxynitride semiconductor film prepared by reactive sputtering deposition. *Appl Surf Sci* 2012; 263:58-61.
49. Tsai C.W., Lai S.W., Cheng K.H., Tsai M.H., Davison A., Tsau C.H., et al. Strong amorphization of high-entropy AlBCrSiTi nitride film. *Thin Solid Films* 2012; 520:2613-8.
50. Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M., Smyrnova K.V., Kravchenko Y.O., Zukowski P.V., Bondarenko G.G. The influence of nitrogen pressure on the fabrication of the two-phase superhard nanocomposite (TiZrNbAlYCr)N coatings. *Mater Lett* 2018; 211:316-8.
51. Meng G.H., Lin X., Xie H., Yue T.M., Ding X., Sun L., et al. The effect of Cu rejection in laser forming of AlCoCrCuFeNi/Mg composite coating. *Mater Des* 2016; 108:157-67.

52. Nyemchenko U.S., Beresnev V.M., Gorban V.F., Novikov V.J., Yaremenko O.V. Comparing the tribological properties of the coatings (Ti-Hf-Zr-V-Nb-Ta)N and (Ti-Hf-Zr-V-Nb-Ta)N +DLC. *J Nano- Electron Phys* 2015; 7:1–4.
53. Firstov S.A., Karpov M.I., Korzhov V.P., Gorban V.F., Krapivka N.A., Stroganova T.S. Structure and properties of a laminated composite material made of high-entropy alloy with carbide and intermetallic hardening. *Bull Russ Acad Sci Phys* 2015; 79:1122-9.
54. Bondarev A.V., Kiryukhantsev-korneev P.V., Sheveyko A.N., Shtansky D.V. Structure, tribological and electrochemical properties of low friction TiAlSiCN/MoSeC coatings. *Appl Surf Sci* 2015; 327:253-61.
55. Bagdasaryan A.A., Pshyk A.V., Coy L.E., Konarski P., Misnik M., Ivashchenko V.I., Kempinski M., Mediukh N.R., Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M., Jurga S. A new type of (TiZrNbTaHf)N/MoN nanocomposite coating: Microstructure and properties depending on energy of incident ions. *Comp. Part B Eng.* 2018; 146:132-144.
56. Bagdasaryan A.A., Pshyk A.V., Coy L.E., Kempinski M., Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M., Jurga S. Structural and mechanical characterization of (TiZrNbHfTa)N/WN multilayered nitride coatings. *Mat. Letters* 2018; 229:364-367.
57. Skrynskyy P.L., Bondar O.V., Konarski P., Zaleski K., Jurga S., Coy E. Experimental and theoretical studies of the physicochemical and mechanical properties of multi-layered TiN/SiC films: Temperature effects on the nanocomposite structure. *Comp. Part B Eng.* 2018; 142:85-94.
58. Pogrebnyak A.D., Ivashchenko V.I., Erdybaeva N.K., Kupchishin A.I., Lisovenko M.A., Microstructure and mechanical properties of multilayer α -AlN/ α -BCN coating as functions of the current density during sputtering of B₄C target, *Phys. Sol. State*, 2018; 60:2030-2033