

**В. М. Береснев¹, О. В. Соболев², А. А. Андреев³,
В. Ф. Горбань⁴, С. А. Клименко^{5,*}, С. В. Литовченко¹,
Д. В. Ковтеба³, А. А. Мейлехов², А. А. Постельник²,
У. С. Немченко¹, В. Ю. Новиков⁶, Б. А. Мазилин¹**

¹Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина,
г. Харьков, Украина

²Национальный технический университет

“Харьковский политехнический институт”, г. Харьков, Украина

³Национальный научный центр “Харьковский физико-
технический институт” НАН Украины, г. Харьков, Украина

⁴Институт проблем материаловедения

им. И. Н. Францевича НАН Украины, г. Киев, Украина

⁵Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля
НАН Украины, г. Киев, Украина

⁶Белгородский национальный государственный
исследовательский университет, г. Белгород, Россия

*atmu@meta.ua

Формирование сверхтвердого состояния вакуумно-дугового высокоэнтропийного покрытия TiZrHfNbTaYN

Проведены комплексные исследования формирования сверхтвердого состояния в вакуумно-дуговом высокоэнтропийном покрытии TiZrHfNbTaYN. Установлены закономерности реализации триады состава–структура–физико-механические свойства в зависимости от подаваемого потенциала смещения U_b . Показано, что увеличение U_b при нанесении покрытия приводит к уменьшению относительного содержания легкой (Ti) и повышению тяжелой (Ta, Hf) металлических составляющих, что определяется радиационно-стимулированными процессами в приповерхностной области при осаждении. Установлено формирование однофазного состояния (на базе ГЦК-металлической решетки) в диапазоне U_b от -50 до -250 В и выявлена преимущественная ориентация кристаллитов с осью [111], перпендикулярной плоскости роста. Повышение степени совершенства текстуры с осью [111] с увеличением U_b сопровождается увеличением твердости покрытия, что позволяет при $U_b = -250$ В достичь сверхтвердого ($H = 40,2$ ГПа) состояния.

Ключевые слова: высокоэнтропийное покрытие, потенциал смещения, состав, структура, свойства, текстура, сверхтвердое состояние.

В процессе эксплуатации деталей машин и режущего инструмента их поверхностный слой подвергается сильному механическому, тепловому и химическому воздействию. Потеря работоспособности изделий из конструкционных материалов в большинстве случаев происходит при их повреждении в результате изнашивания, эрозии, коррозии, которые зарож-

даются в поверхностном слое, в связи с чем эффективными являются различные методы его модификации. Необходимые результаты могут быть достигнуты при нанесении на рабочие поверхности изделий многофункциональных покрытий [1–3]. Использование таких покрытий приводит к повышению производительности инструментов и долговечности деталей машин. Благодаря высоким механическим свойствам и термической стабильности защитный слой обеспечивает выполнение функциональных свойств изделий в тяжелых условиях контактного нагружения в течение длительного времени. Защитные покрытия, кроме высокой твердости, должны обеспечивать низкий коэффициент трения, обладать хорошей адгезией к подложке, характеризоваться стойкостью к окислению и износостойкостью. Наиболее часто для получения покрытий используются методы вакуумно-дуговое осаждения [4, 5].

В последние несколько лет для повышения термической стабильности материалов получила развитие концепция высокоэнтропийных (или, как называют в ряде работ, многоэлементных) сплавов [6], а также покрытий на основе их нитридов [7–9]. В результате интенсивного перемешивания возрастает энтропийный вклад компонентов сплава, что обеспечивает возможность образование твердого раствора с простой структурой [10]. Главной отличительной особенностью высокоэнтропийных сплавов является наличие разнородных атомов элементов в решетке твердого раствора. Имея разное электронное строение, размеры и термодинамическими свойствами, они искажают кристаллическую решетку твердого раствора замещения [11, 12]. Это способствует значительному твердорастворному упрочнению. Меньшая свободная энергия высокоэнтропийных сплавов обеспечивает устойчивость твердого раствора при высоких температурах [13–15].

В данной работе для получения покрытий с высокой твердостью, низким коэффициентом трения, хорошей адгезией к подложке в качестве базовых элементов высокоэнтропийных сплавов были использованы переходные металлы (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Y) с высокой теплотой образования нитридов [16].

Целью работы было определение возможности использования метода вакуумно-дугового осаждения для получения материалов с высокими механическими свойствами из композиций, содержащих сильные нитридообразующие компоненты, при их осаждении в условиях различных потенциалов смещения.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Покрытия осаждали вакуумно-дуговым методом на установке Булат 6. Предварительно изготавливали катод необходимого состава вакуумно-дуговым переплавом многокомпонентной смеси порошков чистых металлов. Закристаллизованный слиток вынимали из кристаллизатора, переворачивали и снова помещали в кристаллизатор. Расплав плавил еще раз, повторяя процедуру 7 раз для получения максимально однородной структуры. Слиток в виде цилиндра (диаметром ~ 45 мм, высотой ~ 30 мм) извлекали из кристаллизатора и с помощью твердого припоя припавали к титановому катоду. Таким способом были изготовлены катоды-мишени на основе системы Ti–Zr–Nb–Hf–Y–Ta, которые использовали для получения покрытий. Реакционным газом являлся азот. Параметры осаждения приведены в табл. 1.

В качестве подложек для напыления покрытия использовали образцы из стали 12X18H9T (15×15×2,5 мм), имеющие $Ra = 0,09$ мкм, время нанесения – 1,5 ч, толщина покрытий – ~ 8,0 мкм.

Таблица 1. Технологические параметры осаждения покрытия TiZrHfNbTaYN: ток дуги I_d , ток фокусировки катода I_f , потенциал смещения U_b , давление p в камере, твердость по Виккерсу $HV_{0,2}$ (при нагрузке 0,2 Н)

Серия	I_d , А	I_f , А	U_b , В	p , Торр	$HV_{0,2}$, ГПа
1			-50		18,7
2	110	0,5	-100	$2 \cdot 10^{-3}$	30,1
3			-200		32,6
4			-250		40,2

Морфологию поверхности, фрактограммы излома, дорожки трения исследовали на растровом электронном микроскопе FEI Nova NanoSEM 450. Изучение элементного состава покрытий проводили методом анализа спектров характеристического рентгеновского излучения, которые получали с помощью энергодисперсионного спектрометра рентгеновского излучения системы PEGASUS фирмы EDAX.

Исследование фазово-структурного состояния проводили на дифрактометре ДРОН-3М в излучении $CuK\alpha$. Для монохроматизации регистрируемого излучения использовали графитовый монохроматор, который устанавливали во вторичном пучке (перед детектором). Фазовый состав, структуру (текстуру, субструктуру) изучали с помощью традиционных методов рентгеновской дифрактометрии путем анализа положения, интенсивности и формы профилей дифракционных рефлексов. Субструктурные характеристики (среднюю микродеформацию $\langle \epsilon \rangle$ и размер кристаллитов L) определяли методом аппроксимации по двум порядкам отражений от плоскостей $\{111\}$ [17].

Твердость покрытий измеряли с помощью твердомера модели ДМ 8 по методу микро-Виккерса при нагрузке на индентор 0,2 Н.

Определение адгезионной и когезионной прочности, стойкости к царапанию и выяснение механизма разрушения покрытий выполняли с применением скретч-тестера Revetest ("CSM Instruments SA", Швейцария). На поверхность покрытия алмазным сферическим индентором типа "Роквелл С" с радиусом закругления 200 мкм наносили царапины при непрерывно нарастающей нагрузке. Одновременно регистрировали мощность сигнала акустической эмиссии (АЭ), коэффициент трения и глубину проникновения индентора, а также значение нормальной нагрузки. Для получения достоверных результатов на поверхность каждого образца с покрытием наносили по три царапины. Испытания проводили при следующих условиях: нагрузка на индентор нарастала от 0,9 до 70 Н, скорость перемещения индентора составляла 1 мм/мин, длина царапины – 10 мм, скорость приложения нагрузки – 6,91 Н/мин, частота дискретности сигнала – 60 Гц, мощность сигнала акустической эмиссии – до 9 дБ.

В результате испытаний были определены минимальные (критические) нагрузки соответствующие началу проникновения индентора в покрытие (L_{C1}), появлению первой трещины (L_{C2}), появлению скопления трещин (L_{C3}), отслаиванию некоторых участков покрытия (L_{C4}), сколу покрытия или его пластическому истиранию до подложки (L_{C5}).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления связи в триаде состав–структура–свойства вначале был исследован элементный состав покрытий. Характерные энергодисперсион-

ные спектры приведены на рис. 1, а результирующие данные элементного состава – в табл. 2. Как видно, в наибольшей степени потенциал смещения влияет на перераспределение наиболее тяжелых (Hf, Ta) и легких (Ti) металлических атомов составляющих покрытия. Так, с увеличением U_b от -50 до -250 В содержание в покрытиях Hf и Ta увеличивается от 13,68 до 18,54 % (ат.) и от 8,65 до 11,50 % (ат.) соответственно. Для металлического элемента с наименьшей массой (Ti) с увеличением U_b от -50 до -250 В содержание уменьшается от 12,34 до 6,95 % (ат.). Полученные изменения содержания элементов средних масс (Nb и Zr) при увеличении U_b незначительны. Выявленные закономерности изменения элементного состава с увеличением U_b свидетельствуют, что состав металлических атомов определяет вторичное баллистическое распыление с поверхности роста [10, 11]. Содержание легких атомов азота уменьшается с повышением U_b , как и содержание в покрытии атомов титана с сильной связью Ti–N (большая отрицательная теплота образования составляет 336 кДж/моль [18]). Полученные результаты дают возможность утверждать, что процесс нитридообразования и формирования устойчивых комплексов металл–азот происходит после селективного вторичного распыления металлических атомов, т. е. процесс образования устойчивых нитридов осуществляется непосредственно в приповерхностных слоях роста.

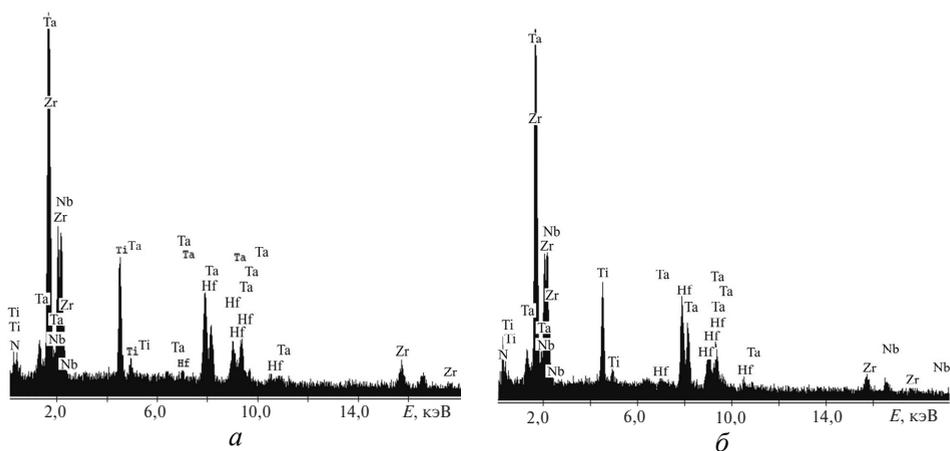


Рис. 1. Энергодисперсионные спектры покрытий, полученных при $U_b = -50$ (а) и -200 (б) В.

Следует отметить, что выявленные закономерности управления элементным составом при селективном распылении в процессе осаждения расширяет возможности структурной инженерии путем варьирования U_b .

Таблица 2. Элементный состав покрытия, % (ат.)

Серия	Ti	Nb	Zr	Ta	Hf	N
1	12,37	12,50	14,95	8,65	13,68	37,84
2	10,99	12,77	14,89	9,24	14,39	37,72
3	9,73	12,60	14,85	10,80	16,43	36,31
4	6,95	12,93	14,30	11,50	18,54	35,77

Влияние потенциала смещения сказывается и на структурном состоянии покрытия. На рис. 2 приведены дифракционные спектры от покрытий, полу-

ченных при изменении U_b от -50 до -250 В. Видно, что во всех случаях в покрытии происходит формирование однофазного состояния. Потенциал смещения существенно сказывается на условиях роста кристаллитов, определяя преимущественную ориентацию плоскостей. При $U_b = -50$ В формируется практически нетекстурированное состояние (см. рис. 2, спектр 1). При $U_b = -100$ В заметно усиливается интенсивность дифракционных пиков от систем плоскостей $\{111\}$ (см. рис. 2, спектр 2), что определяет преимущественную ориентацию кристаллитов с осью $[111]$, перпендикулярной поверхности роста. При увеличении U_b до -200 В (см. рис. 2, спектр 3) и -250 В (см. рис. 2, спектр 4) относительная интенсивность пиков $\{111\}$ усиливается, что свидетельствует о формировании более совершенной текстуры $[111]$. При этом происходит смещение положения пиков в сторону меньших углов (показано на рис. 2 стрелкой), что при $\theta-2\theta$ -схеме съемки соответствует усилению действия макронапряжений сжатия в покрытии [19].

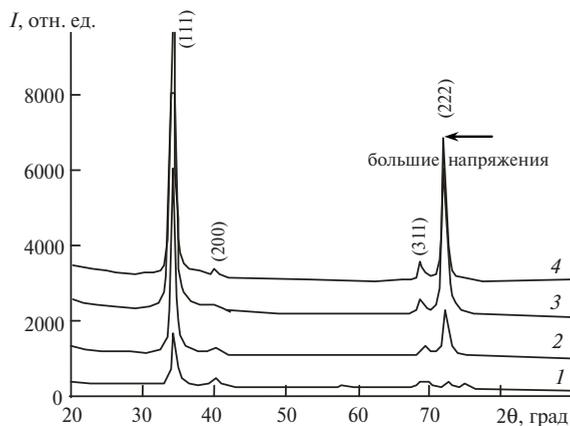


Рис. 2. Участки дифракционных спектров от покрытий, осажденных при $U_b = -50$ (1), -100 (2), -200 (3), -250 (4) В.

На субструктурном уровне в наибольшей мере потенциал смещения влияет на микродеформацию. Средний размер кристаллитов при всех U_b остается достаточно большим (110–170 нм) и изменяется немонотонно (табл. 3). Причиной значительной микродеформации кристаллитов при сравнительно небольшом U_b является низкая подвижность при этом атомов и, соответственно, низкая способность к релаксации деформационных дефектов в кристаллитах [9, 20]. Подача большого отрицательного потенциала смещения при осаждении стимулирует повышение средней энергии осаждаемых частиц, что определяет большие возможности к релаксации образуемых структурных дефектов при формировании покрытия. С этим связана относительно низкая микродеформация в кристаллитах покрытий, полученных при большом U_b (см. табл. 3, серии 3, 4).

Как уже отмечали, наиболее важными характеристиками для большинства областей применения покрытий является их твердость, адгезионная прочность и коэффициент трения, обуславливающих износостойкость.

Результаты измерения микротвердости, приведенные в табл. 1, показывают, что с увеличением U_b (и, соответственно, на структурном уровне с повышением степени совершенства текстуры $[111]$) твердость покрытий увеличивается вплоть до сверхтвердого ($H = 40,2$ ГПа) состояния при $U_b = -250$ В.

Таблица 3. Субструктурные характеристики покрытий: средняя микродеформация $\langle \epsilon \rangle$ и размер кристаллитов L

Серия	$\langle \epsilon \rangle$, %	L , нм
1	1,3	150
2	0,67	120
3	0,43	110
4	0,48	170

Исследование механических свойств покрытий было проведено также методом скретч-тестирования. При этом процесс разрушения покрытий при царапании алмазным индентором можно разделить на несколько стадий (рис. 3). На первом этапе (область до L_{C1}) происходит монотонное проникновение индентора в покрытие. При этом покрытие оказывает существенное сопротивление проникновению индентора, коэффициент трения немонотонно увеличивается (за счет шероховатости покрытия), сигнал АЭ сохраняется

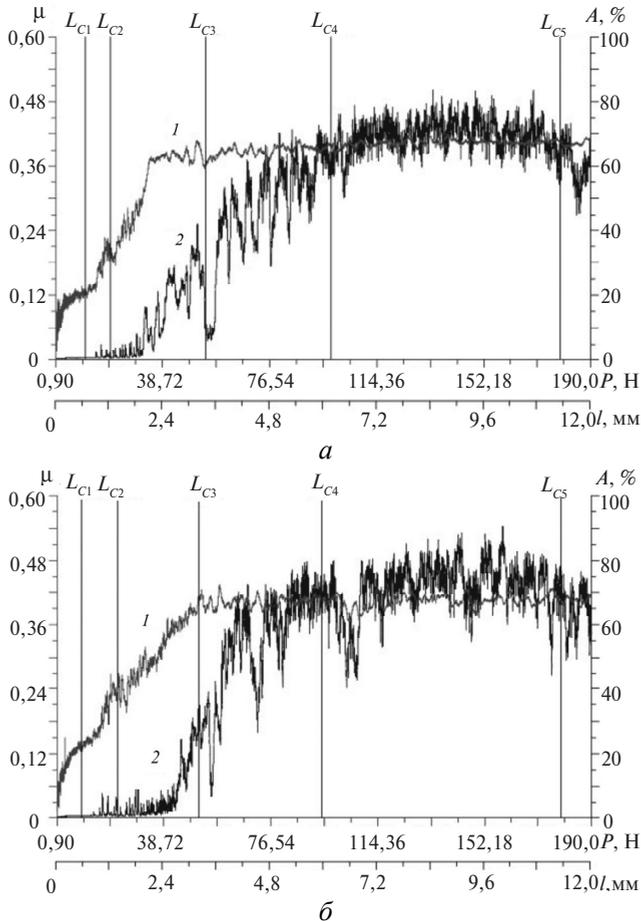


Рис. 3. Усредненные значения коэффициента трения μ (спектр 1, левая шкала) и амплитуды акустической эмиссии A (спектр 2, правая шкала) в зависимости от длины прохода и приложенной силы при внедрении алмазного индентора для покрытий, полученных при $U_b = -50$ (а), -100 (б), -250 (в) В.

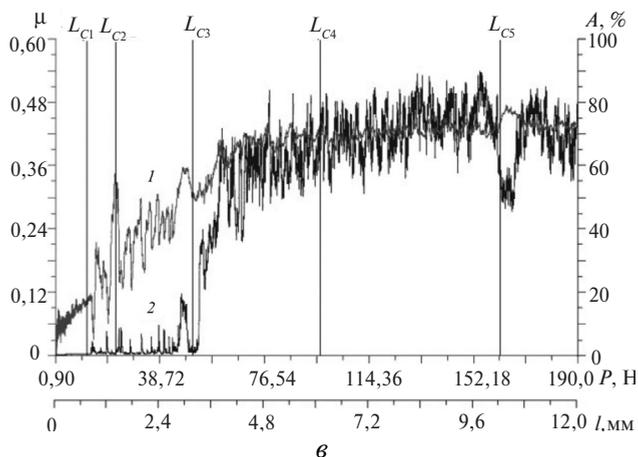


Рис. 3. (Продолжение)

практически неизменным. В дальнейшем, при увеличении нагрузки (область от L_{C1} до L_{C2}), начинает изменяться уровень амплитуды АЭ и коэффициент трения, в то время как глубина проникновения индентора увеличивается незначительно. Последующее увеличение нагрузки (область от L_{C2} до L_{C3}) приводит к немонокотному изменению коэффициента трения при практически неизменной глубине проникновения индентора. Во избежание погрешности при определении коэффициента трения, связанной с появлением трещин при увеличении нагрузки на индентор, анализ этого параметра проводили на участках испытаний до образования скоплений трещин и разрушения покрытий, т. е. на участках до L_{C3} . Для всех образцов покрытий определенное таким образом среднее значение коэффициента трения составляет 0,38–0,40. Следует отметить, что в покрытии, полученном при невысоком $U_b = -50$ В (см. рис. 3, а), в области от L_{C2} до L_{C3} происходит резкий скачок коэффициента трения, сопровождающийся ростом пиков акустической эмиссии. Причиной этого является относительно низкая твердость покрытия (см. табл. 1), что, как следует из анализа дорожек износа (рис. 4, а), соответствует режиму его пластического истирания.

В покрытиях, полученных при более высоком U_b , на участке от L_{C2} до L_{C3} происходит плавное изменение коэффициента трения при низких значениях амплитуды акустической эмиссии. Наиболее выражен такой вид зависимости на рис. 3, в для покрытия, полученного при наибольшем $U_b = -250$ В, твердость для которого наибольшая. На участках от L_{C3} и далее устанавливается равномерный процесс истирания, о чем свидетельствует близкое к постоянному значение коэффициента трения.

Анализ дорожек износа (см. рис. 4) позволяет визуальнo охарактеризовать происходящие при скретч-тестировании процессы. Видно, что на стадии L_{C1} с увеличением твердости покрытия (см. рис. 4, от а до в) степень износа уменьшается. Тот же эффект наблюдается и в областях до L_{C3} . При этом с увеличением твердости износ покрытия становится более связанным с хрупким разрушением контактных поверхностей, что видно по увеличению неровностей на дорожках трения. Такая картина сохраняется вплоть до критического износа при L_{C5} (см. рис. 4).

Полученные значения нагрузок для критических точек L_c обобщены в табл. 4. Видно, что на начальных участках значение критических нагрузок повышается с увеличением твердости покрытия. Наибольшее (12,32 Н) значение L_{C1} получены для серии 4 с твердостью 40,2 ГПа. Однако при больших

нагрузках меньшая хрупкость менее твердых покрытий серий 1 и 2 позволяют достичь больших значений адгезионной прочности (в качестве критерия адгезионной прочности использовали критическую нагрузку L_{C5} [21], приводящую к разрушению покрытия).

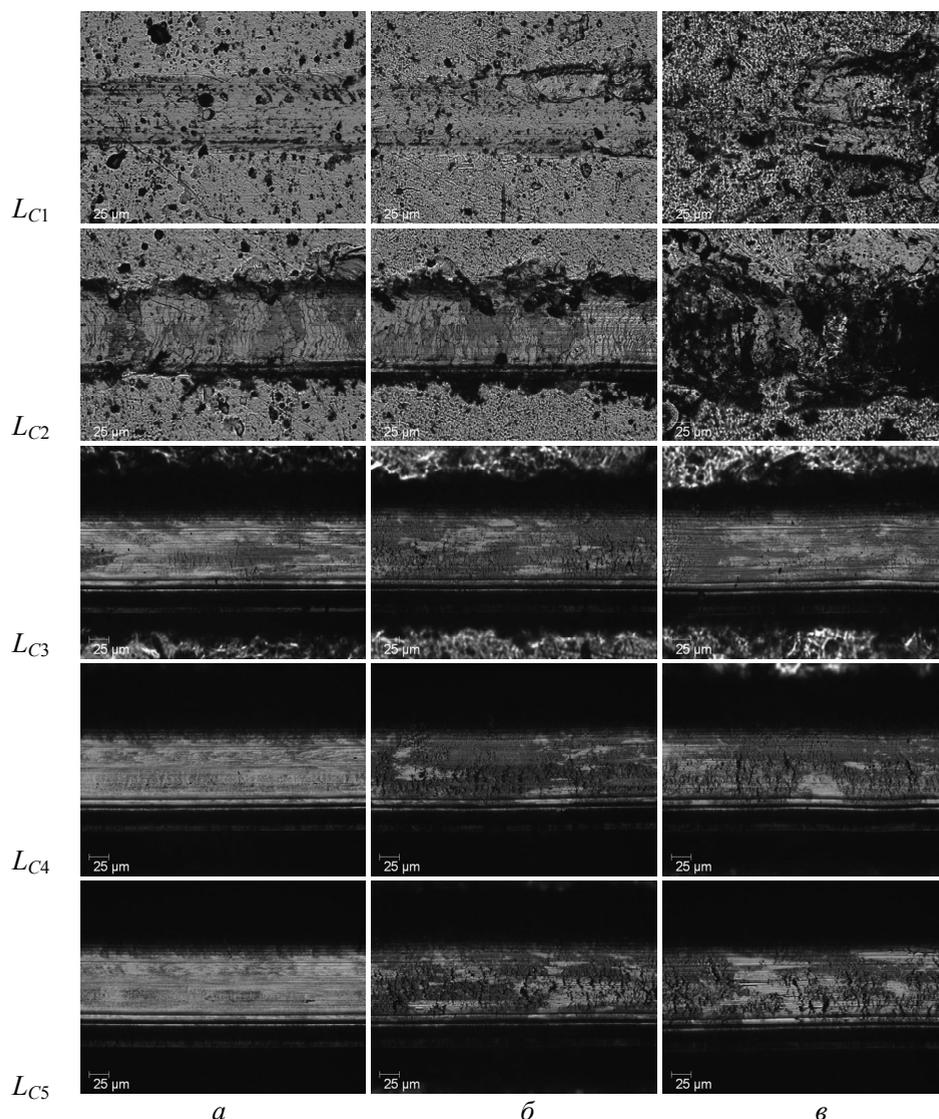


Рис. 4. Дорожки износа в области нагрузок, соответствующих критическим точкам L_C , для покрытий, полученных при $U_b = -50$ (а), -100 (б), -250 (в) В.

Наибольшее значение адгезионной прочности достигнуто в покрытиях серии 1 и составляет 179,33 ГПа, что является высоким показателем [22].

Таблица 4. Критические нагрузки для точек L_C покрытий

Серия	L_{C1} , Н	L_{C2} , Н	L_{C3} , Н	L_{C4} , Н	L_{C5} , Н
4	12,32	22,83	50,56	96,51	169,9
2	11,58	20,19	53,92	98,2	177,27
1	9,57	22,45	51,04	94,54	179,33

ВЫВОДЫ

Комплексное исследование высокоэнтропийного нитридного вакуумно-дугового покрытия, полученного на основе положений структурной инженерии поверхности [23, 24], позволило установить закономерности формирования триады состав–структура–физико-механические свойства в зависимости от подаваемого U_b .

Установлено, что селективное распыление атомом при формировании покрытия приводит к уменьшению относительного содержания легкой составляющей (Ti) и повышению тяжелой составляющей (Ta, Hf) при увеличении U_b .

Для многоэлементного вакуумно-дугового покрытия TiZrHfNbTaYN установлено формирование однофазного состояния (на базе ГЦК металлической решетки) во всем исследованном (от -50 до -250 В) диапазоне U_b .

Выявлено формирование преимущественной ориентации кристаллитов с осью [111], перпендикулярной плоскости роста. Степень совершенства текстуры повышается с увеличением U_b . Рост степени совершенства текстуры с осью [111] сопровождается повышением твердости покрытий, что позволяет при $U_b = -250$ В достичь сверхтвердого ($H = 40,2$ ГПа) состояния.

Высокая твердость обеспечивает низкий износ покрытия при малых нагрузках скретч-тестирования, однако наибольшее значение критической нагрузки разрушения $L_{CS} = 179,33$ ГПа достигается в менее твердых нетекстурованных покрытиях, полученных при $U_b = -50$ В.

Проведено комплексні дослідження по вивченню формування надтвердого стану в вакуумно-дуговому високоентропійному покритті TiZrHfNbTaYN. Встановлено закономірності реалізації тріади склад–структура–фізико-механічні властивості залежно від потенціалу зміщення U_b , що подається. Показано, що збільшення U_b при нанесенні покриття призводить до зменшення відносного вмісту легкої (Ti) і підвищення важкої (Ta, Hf) металічних складових, що визначається радіаційно-стимульованими процесами в приповерхневій області при осадженні. Встановлено формування однофазного стану (на базі ГЦК-металічної решітки) в діапазоні U_b від -50 до -250 В і виявлена переважна орієнтація кристалітів з віссю [111], що перпендикулярна площині зростання. Підвищення ступеня досконалості текстури з віссю [111] зі збільшенням U_b супроводжується збільшенням твердості покриття, що дозволяє при $U_b = -250$ В досягти надтвердого ($H = 40,2$ ГПа) стану.

Ключеві слова: високоентропійне покриття, потенціал зміщення, склад, структура, властивості, текстура, надтвердий стан.

Complex studies to establish the possibility of the formation of the superhard state in the TiZrHfNbTaYN vacuum-arc high-entropy coating. Based on the approach of the structural surface engineering, the regularities of the formation of the triads composition–structure–physico-mechanical properties depending on the supplied potential displacement are established. It is shown that the increase of U_b at the formation of a coating leads to a decrease of the relative content of a light (Ti) and increase of a heavy (Ta, Hf) metal components, which is determined by radiationally stimulated processes in a near-surface region at the deposition. The formation of the single-phase state (based on the fcc of metal lattice) in the range U_b from -50 to -250 V and revealed the formation of the preferred orientation of the crystallites with the axis [111], which is perpendicular to the growth plane. The increase of the perfection of the texture with the [111] axis with increasing U_b is accompanied with an increase of the coatings hardness, which makes it possible to achieve the superhard state ($H = 40.2$ GPa) at $U_b = -250$ V.

Keywords: high-entropy coating, displacement potential, composition, structure, properties, texture, superhard state.

1. Современная трибология: Итоги и перспективы / Отв. ред. К. В. Фролов. – М.: Изд-во ЛКИ. – 2008.
2. 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 // Tech. Phys. Lett. – 2014. – 40, N 3. – P. 215–218.

3. *Nanostructured coatings* / Eds. A. Cavaleiro, J. Th. M. De Hosson. – New York: Springer-Verlag, 2006. – 648 p.
4. Roos J. R., Celis J. P., Vancoille E., Veltrop H., Boelens S., Jungblut F., Ebberink J., Homberg H. Interrelationship between processing, coating properties and functional properties of steered arc physically vapour deposited (Ti,Al)N and (Ti,Nb)N coatings // *Thin Solid Films*. – 1990. – **193–194**. – P. 547–556.
5. Sobol' O. V., Andreev A. A., Grigoriev S. N., Gorban' V. F., Volosova S. N., Aleshin S. V., Stolbovoy V. A. Physical characteristics, structure and stress state of vacuum-arc TiN coating, deposition on the substrate when applying high-voltage pulse during the deposition // *Probl. Atom. Sci. Technol.* – 2011. – N 4. – P. 174–177.
6. Dolique V., Thomann A.-L., Brault P., Tessier Y., Gillon P. Complex structure / composition relationship in thin films of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – **117**, N 1. – P. 142–147.
7. Senkov O. N., Scott J. M., Senkova S. V., Miracle D. B. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy // *J. Alloys Compd.* – 2011. – **509**, N 20. – P. 6043–6048.
8. Pogrebnyak 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 // *J. Superhard Mater.* – 2013. – **35**, N 6. – P. 356–368.
9. Азаренков Н. А., Соболев О. В., Береснев В. М., Погребняк А. Д., Колесников Д. А., Турбин П. В., Торьяник И. Н. Вакуумно-плазменные покрытия на основе многоэлементных нитридов // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2013. – **35**, № 8. – С. 1061–1084.
10. Sobol' O. V., Andreev A. A., Gorban' V. F., Krapivka N. A., Stolbovoi V. A., Serdyuk I. V., Fil'chikov V. E. Reproducibility of the single-phase structural state of the multielement high-entropy Ti–V–Nb–Zr–Hf system and related superhard nitrides formed by the vacuum-arc method // *Tech. Phys. Lett.* – 2012. – **38**, N 7. – P. 616–619.
11. Sobol' O. V. Structural Engineering Vacuum-plasma Coatings Interstitial Phases // *J. Nano-Electron. Phys.* – 2016. – **8**, N 2, art. 02024.
12. Barmin A. E., Sobol' O. V., Zubkov A. I., Mal'tseva L. A. Modifying effect of tungsten on vacuum condensates of iron // *Phys. Met. Metallography*. – 2015. – **116**, N 7. – P. 706–710.
13. Huang P.-K., Yeh J.-W. Effects of substrate bias on structure and mechanical properties of (AlCrNbSiTiV)N coatings // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2009. – **42**, N 11, art. 115401.
14. Dolique V., Thomann A.-L., Brault P., Tessier Y., Gillon P. Thermal stability of Al-CoCrCuFeNi high entropy alloy thin films studied by in-situ XRD analysis // *Surf. Coat. Technol.* – 2010. – **204**. – P. 1989–1992.
15. Tsai M.-H., Wang C.-W., Tsai C.-W., Shen W.-J., Yeh J.-W., Gan J.-Y., Wu W.-W. Thermal stability and performance of NbSiTaTiZr high-entropy alloy barrier for copper metallization // *J. Electrochem. Soc.* – 2011. – **158**, N 11. – P. H1161–H1165.
16. Самсонов Г. В. Нитриды. – К.: Наук. думка, 1969. – 380 с.
17. Sobol' O. V. The influence of nonstoichiometry on elastic characteristics of metastable β -WC $_{1-x}$ phase in ion plasma condensates // *Tech. Phys. Lett.* – 2016. – **42**, N 9. – P. 909–911.
18. Самсонов Г. В., Прядко И. Ф., Прядко Л. Ф. Электронная локализация в твердом теле. – М.: Наука, 1976. – 339 с.
19. Pogrebnyak A. D., Sobol' O. V., Beresnev V. M., Turbin P. V., Dub S. N., Kirik G. V., Dmitrenko A. E. Features of the structural state and mechanical properties of ZrN and Zr(Ti)–Si–N coatings obtained by ion-plasma deposition technique // *Tech. Phys. Lett.* – 2009. – **35**. – P. 925–931.
20. Sobol' O. V., Andreev A. A., Gorban' V. F., Krapivka N. A., Stolbovoi V. A., Serdyuk I. V., Fil'chikov V. E. Reproducibility of the single-phase structural state of the multielement high-entropy Ti–V–Zr–Hf system and related superhard nitrides formed by the vacuum-arc method // *Ibid.* – 2012. – **38**, N 7. – P. 616–619.
21. Valli J. A review of adhesion test methods for thin hard coatings // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 1986. – **4**, N 6. – P. 3007–3014.
22. Beresnev V. M., Klimenko S. A., Sobol' O. V., Grankin S. S., Stolbovoi V. A., Turbin P. V., Novikov V. Yu., Meilekhov A. A., Litovchenko S. V., Malikov L. V. Effect of the deposition parameters on the phase-structure state, hardness, and tribological characteristics of Mo $_2$ N/CrN vacuum-arc multilayer coatings // *J. Superhard Mater.* – 2016. – **38**, N 2. – P. 114–122.
23. Bell T. Surface engineering, past, present and future // *Surface Eng.* – 1990. – **1**. – P. 31–40.
24. Morton B. D., Wang H., Fleming R. A., Zou M. Nanoscale Surface Engineering with Deformation-Resistant Core-Shell Nanostructures // *Tribology Lett.* – 2011. – **42**, N 1. – P. 51–58.

Поступила 07.03.17