



# ФИЗИКА

УДК 538.911 538.951

## СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ (TiZrHfNbTa)N/MoN

## STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF MULTILAYER NITRIDE COATINGS (TiZrHfNbTa)N/MoN

**В.Ю. Новиков<sup>1</sup>, Д.А. Колесников<sup>1</sup>, И.Ю. Гончаров<sup>1</sup>, В.М. Береснев<sup>2</sup>, О.В. Соболев<sup>3</sup>**  
**V.Yu. Novikov<sup>1</sup>, D.A. Kolesnikov<sup>1</sup>, I.Yu. Goncharov<sup>1</sup>, V.M. Beresnev<sup>2</sup>, O.V. Sobol'<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Белгородский национальный исследовательский университет, Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85  
 Belgorod National Research University, 85 Pobedy St, Belgorod, 308015, Russia

<sup>2</sup>Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,  
 Украина, 61022, г. Харьков, площадь Свободы, 4  
 V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., Kharkiv, 61022, Ukraine

<sup>3</sup>Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
 Украина, 61002, г. Харьков, ул. Фрунзе, 21  
 National Technical University Kharkiv Polytechnic Institute, 21 Frunze St., Kharkiv, 61002, Ukraine

E-mail: kolesnikov\_d@bsu.edu.ru

**Аннотация.** В данной работе проанализировано влияние параметров вакуумно-дугового напыления на структуру и механические свойства многослойных покрытий из чередующихся слоёв нитридов высокоэнтропийного сплава Ti-Zr-Nb-Ta-Hf и Mo-N. Показано, что при относительно невысоком потенциале смещения  $U_s = -50$  В, подаваемом на подложку при осаждении, в многослойных покрытиях можно достичь двухфазного состояния с преимущественной ориентацией кристаллитов, что обуславливает высокую твердость (до 40,7 ГПа) и одновременно высокую адгезионную прочность (критическая нагрузка до 125 Н). Высокотемпературный отжиг (700 °С) таких покрытий приводит к усилению текстуры в результате атомарного упорядочения, что сопровождается ростом твердости до 48,7 ГПа. Увеличение потенциала смещения до -200 В, сопровождается существенным перемешиванием на межфазной границе, что приводит к разориентации и повышению дисперсности кристаллитов, снижению твердости и износостойкости.

**Resume.** The influence of the vacuum-arc deposition parameters on the structure and mechanical properties of the multilayer coating of alternating nitrides of high entropy alloy Ti-Zr-Nb-Ta-Hf and Mo-N has been analysed in this paper. It was shown that, it is possible to achieve the two-phase state with the preferred orientation of crystallites in multi-layer coatings at a relatively low bias potential  $U_s = -50$  V applied to the substrate during deposition. This leads to a high hardness (up to 40.7 GPa) and high adhesion (critical load up to 125 N) at the same time. High-temperature annealing (700 °C) of such coatings leads to increase of texture as a result of the atomic ordering, which is accompanied by increase of hardness to 48.7 GPa. Increasing of the bias potential up to -200 V accompanied with the substantial mixing at the interface which in turn leads to disorientation and increasing of dispersion of the crystallites and decreasing of the hardness and wear resistance.

**Ключевые слова:** вакуумно-дуговое напыление, нитридные покрытия, высокоэнтропийные сплавы, многослойные покрытия.

**Keywords:** arc-vacuum deposition, nitride coatings, high entropy alloys, multilayer coatings.

### Введение

В последние годы для регулирования состава, структуры и свойств поверхности разнообразных изделий интенсивно применяются различные покрытия [1 - 5]. С развитием нанотехнологий исследовании, посвящённые связи между структурой и функциональными свойствами, приобрели особое значение, так как управление структурой на наноуровне во многих случаях может открывать совершенно



новые возможности принципиального улучшения различных функциональных характеристик материалов и изделий [6-8].

Для повышения термической стабильности материалов в 2007 году была предложена концепция многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов (ВЭС). Несколькоими годами позже были опубликованы работы, в которых данная концепция подтверждалась экспериментально [9-11]. Высокая энтропия смешения может стабилизировать образование неупорядоченной фазы твердого раствора и предотвратить образование интерметаллических фаз в процессе кристаллизации. Такие материалы обладают высокой прочностью, твердостью, термоустойчивостью, и стойкостью к коррозии.

Более высокой твердостью обладают нитриды высокоэнтропийных сплавов [12-14]. Однако при этом в значительной мере возрастает хрупкость и снижается, таким образом, прочность материала. Для повышения функциональных свойств в этом случае эффективен переход к многослойным композициям, в которых чередуются слои из разных по составу нитридов [1, 15-17]. В данной работе в качестве слоев использовались нитриды высокоэнтропийного сплава системы Ti-Zr-Nb-Ta-Hf и Mo-N.

Использование в качестве слоев нитридов высокоэнтропийных сплавов способствует термической стойкости получаемого материала, что обусловлено процессом элементно-структурного упорядочения в высокоэнтропийных многоэлементных сплавах при повышении температуры [18].

### Экспериментальная часть

Для нанесения многослойных покрытий был изготовлен катод TiZrNbTaHf. Катод был изготовлен методом искрового плазменного спекания на установке SPS 25-10. Осаждение покрытий проводилось методом вакуумно-дугового напыления с применением двух источников на установке «Ника». Нанесение покрытий осуществлялось из двух катодов (1 - высокоэнтропийный сплав Ti-Zr-Nb-Ta-Hf, 2 - Mo) при непрерывном вращении держателя со скоростью 8,0 об/мин. Процесс осаждения покрытий длился 1 час. В качестве подложек для нанесения покрытий использовались диски диаметром 40 мм и толщиной 3,5 мм и квадратные пластины 18×18 мм толщиной 2 мм из стали 12X18H9T.

Изучение элементного состава проводилось с помощью растрового электронного микроскопа FEI Quanta 200 3D, оснащённого энергодисперсионным рентгеновским детектором фирмы EDAX. Топография поверхности изучалась на FEI Nowa NanoSEM 450. Исследование фазового состава и структурно-напряженного состояния проводилось методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометрах Rigaku Ultima IV и Rigaku Smart LAB в излучении Cu-K $\alpha$  (длина волны  $\lambda = 0,154$  нм). Регистрация рентгеновских спектров осуществлялась в дискретном режиме съемки с шагом сканирования, изменяющимся в интервале  $\Delta(2\theta) = 0,01 \dots 0,05$  в зависимости от ширины и интенсивности дифракционных линий [19].

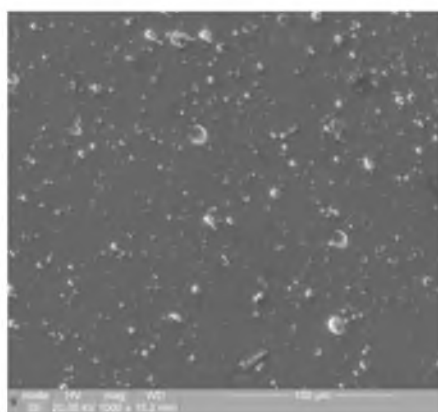
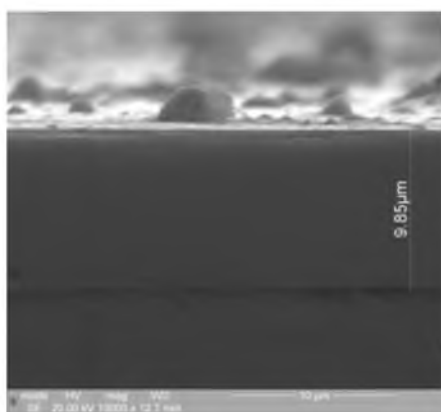
Исследование покрытий с целью определения адгезионной и когезионной прочности, стойкости к царапанию и выяснения механизма разрушения осуществлялось с помощью скретч-тестера Revetest (CSM Instruments). На поверхность покрытия алмазным сферическим индентором типа "Ро-квелл С" с радиусом закругления 200  $\mu\text{m}$  были нанесены царапины при непрерывно нарастающей нагрузке. Одновременно регистрировались мощность акустической эмиссии, коэффициент трения и глубина проникновения индентора, а также величина нормальной нагрузки ( $F_N$ ). Для получения достоверных результатов на поверхность каждого образца с покрытием наносилось по три царапины. Испытания проводились при следующих условиях: нагрузка на индентор нарастала от 0,9 до 70 Н, скорость перемещения индентора составила 1 мм/мин, длина царапины 10 мм, скорость нагружения 6,91 Н/мин, частота дискретности сигнала 60 Гц, акустическая эмиссия 9 Дб.

Микротвёрдость покрытий измерялась при помощи автоматизированного твердомера AFFRI DM-8 по методу микро-Виккерса.

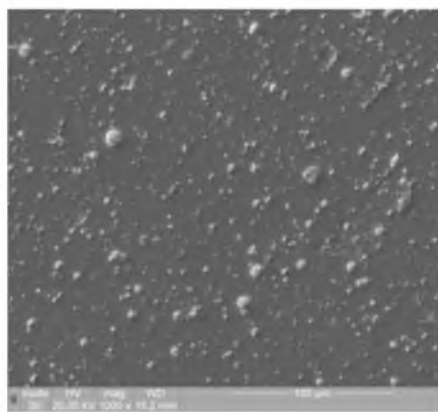
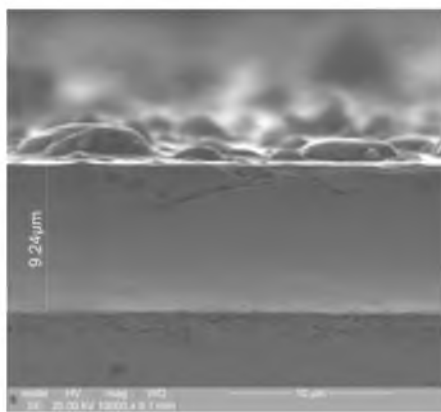
Отжиг покрытий проводился в течение 1 часа в вакуумной печи при VHT 8/22-GR(Nabertherm GmbH) температуре 700 °С и  $P = 5 \times 10^{-6}$  мм.рт.ст.

### Результаты и обсуждение

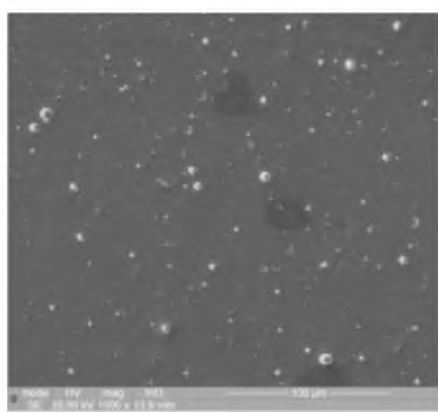
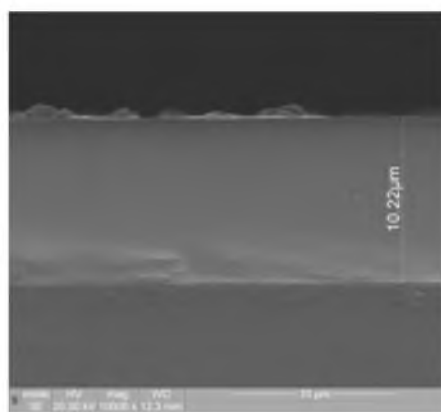
Покрытия (TiZrNbTaHf)N/MoN, полученные при различных параметрах напыления, обладают высокой однородностью и планарностью. Значения толщины колеблются в интервале от 9,2 мкм до 10,2 мкм. Несущественное нарушение планарности и средней толщины покрытий (менее 0,5%) наблюдается за счёт наличия на поверхности капельной фракции. Стоит отметить, что количество капельной фракции на поверхности уменьшается с ростом давления атмосферы азота от  $1,5 \times 10^{-3}$  Торр до  $4 \times 10^{-3}$  Торр, а также с изменением значений потенциала смещения от -50 В до -200 В (рис. 1).



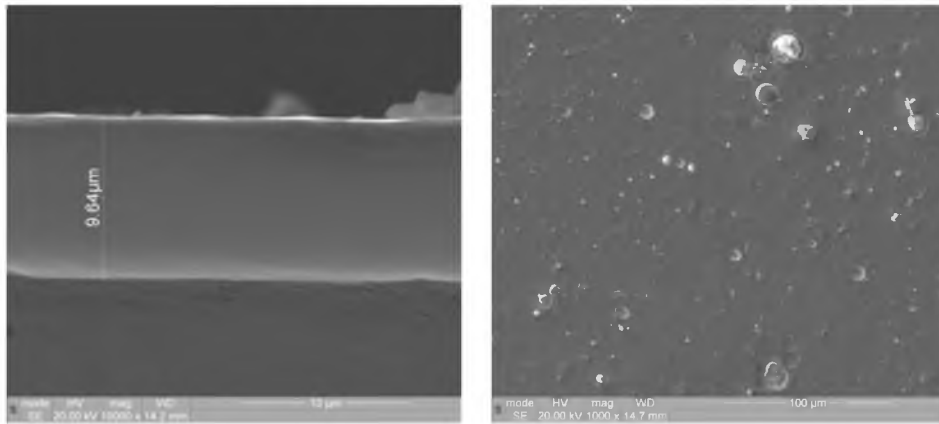
а



б



в



г

Рис. 1. РЭМ снимки боковой поверхности системы «покрытие – подложка» и поверхности многослойных покрытий (TiZrNbTaHf)N/MoN:

а -  $P_N = 4 \times 10^{-3}$  Торр,  $U_s = -50$ В; б -  $P_N = 1,5 \times 10^{-3}$  Торр,  $U_s = -50$ В; в -  $P_N = 4 \times 10^{-3}$  Торр,  $U_s = -100$ В; г -  $P_N = 4 \times 10^{-3}$  Торр,  $U_s = -200$ В

Fig. 1. SEM images of the lateral surface «coating – substrate» system and the surface of the multilayer coatings (TiZrNbTaHf)N/MoN: а -  $P_N = 4 \times 10^{-3}$  Торр,  $U_s = -50$ В; б -  $P_N = 1,5 \times 10^{-3}$  Торр,  $U_s = -50$ В; в -  $P_N = 4 \times 10^{-3}$  Торр,  $U_s = -100$ В; г -  $P_N = 4 \times 10^{-3}$  Торр,  $U_s = -200$ В

Энергодисперсионный анализ показал, что с увеличением отрицательного потенциала смещения  $U_s$  в интервале от -50 В до -200 В содержание азота в покрытиях уменьшается более чем в 1,5 раза (рис. 2). Основной причиной обеднения покрытий по содержанию лёгких элементов с увеличением  $U_s$  является селективное распыление легких атомов в процессе осаждения с поверхности роста [13, 14].

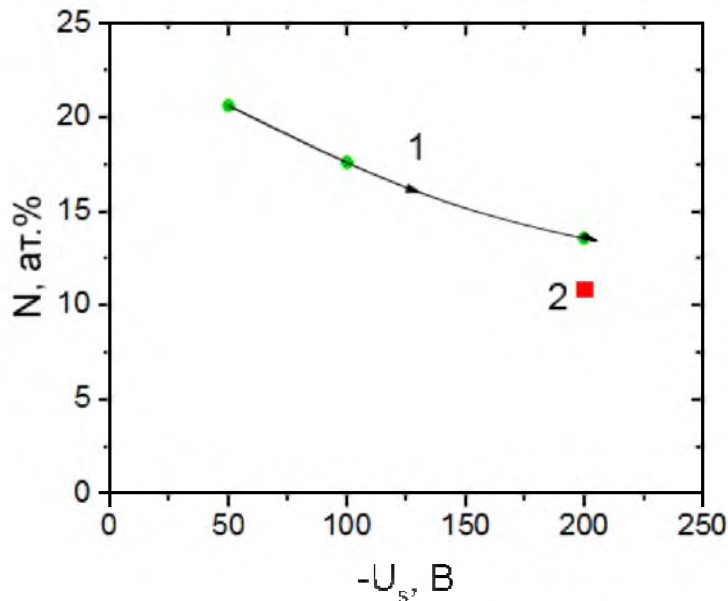


Рис. 2. Зависимость содержания атомов азота в покрытии от величины ( $-U_s$ )

1- (TiZrNbTaHf)N/MoN ( $P_N = 4 \times 10^{-3}$  Торр), 2- (TiZrNbTaHf)N/MoN ( $P_N = 1,5 \times 10^{-3}$  Торр)

Fig. 2. Dependence of nitrogen atoms content in the coating on the magnitude ( $-U_s$ )

1- (TiZrNbTaHf)N/MoN ( $P_N = 4 \times 10^{-3}$  Торр), 2- (TiZrNbTaHf)N/MoN ( $P_N = 1,5 \times 10^{-3}$  Торр)

Вторичное селективное распыление может также проявляться в изменении соотношения металлических составляющих слоев. Для исследуемых покрытий данное явление практически не



наблюдается. С ростом значения  $-U_s$  соотношение содержания Мо к металлам другого слоя (TiZrNbTaHf) остаётся на уровне 0,41-0,42 (в таблице 1 приведено рассчитанное атомное содержание покрытий, а на рис. 3 а-г приведены их типичные энергодисперсионные спектры).

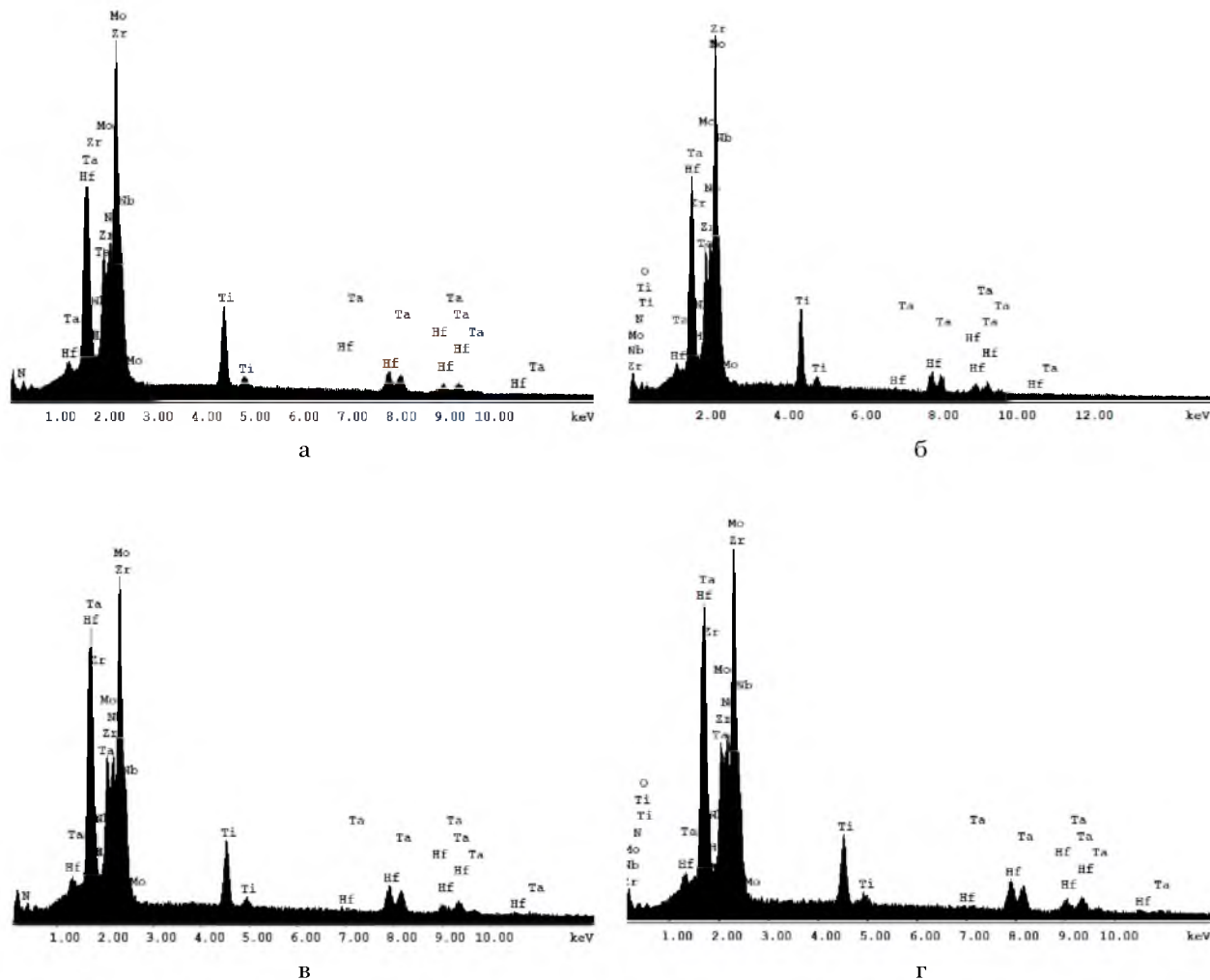


Рис. 3. Энергодисперсионные спектры покрытий (TiZrNbTaHf)N/MoN ( $P_N = 4 \times 10^{-3}$ Торр), полученных при  $U_s$ : а - -100 В (до отжига), б - -100 В (после отжига), в - -200 В (до отжига), г --200 В (после отжига)

Fig. 3. Energy dispersive coatings spectra (TiZrNbTaHf)N/MoN ( $P_N = 4 \times 10^{-3}$ Torr) obtained at  $U_s$ : а - -100 (before annealing) б - -100 V (after annealing), а - -200 (before annealing), г - -200 V (after annealing)

Таблица 1

Table 1

**Элементный состав покрытий (TiZrNbTaHf)N/MoN, до и после часового отжига при 700 °С**  
**The elemental composition of the coating (TiZrNbTaHf) N / MoN, before and after 1 hour annealing at 700 °C**

$-U_s, V$	Отжиг, °C	Содержание элементов в покрытии, ат.%							
		N	O	Zr	Nb	Mo	Ti	Hf	Ta
-100	-	17,62	-	11,31	9,36	35,07	13,14	6,99	6,51
-100	700	15,27	7,03	10,96	8,53	33,23	12,48	6,44	6,06
-200	-	13,95	-	13,10	9,78	34,93	10,57	9,24	8,43
-200	700	8,95	4,16	12,92	10,21	34,64	10,51	9,95	8,6

В ходе отжига практически не происходит изменения соотношения металлических составляющих, но наблюдается значительное изменение содержания в покрытии азота и примесных атомов кислорода. Для потенциала смещения  $-50$  В содержание азота в покрытиях по абсолютному значению уменьшается приблизительно на 2%, а для покрытий, полученных при  $U_s = -200$  В, происходит уменьшение содержания азота на 5% (рис. 3 а-г). Это явление можно объяснить дополнительным образованием путей легкой диффузии при формировании в приграничной области твердого раствора из атомов ВЭС и Мо в результате радиационно-стимулированного перемешивания.

Изменение параметров нанесения покрытий, таких как давление азота в камере и значение потенциала смещения оказало значительное влияние на фазовый состав и структурное состояние исследуемых покрытий.

На рис. 4 для сравнения приведены участки рентгенодифракционных спектров покрытий, полученных при разных параметрах нанесения, до и после отжига при  $700$  °С.

Рентгеноструктурный анализ показал, что для обоих слоёв многослойных покрытий (TiZrNbTaHf)N/MoN характерно образование фаз с ГЦК решёткой при всех режимах осаждения. Слои на основе высокоэнтропийного сплава представляют собой неупорядоченный твердый раствор (TiZrNbTaHf)N, с кристаллической решеткой структурного типа NaCl [14], а слои на основе нитрида молибдена -  $\gamma$ -Mo<sub>3</sub>N (PDF 25-1257).

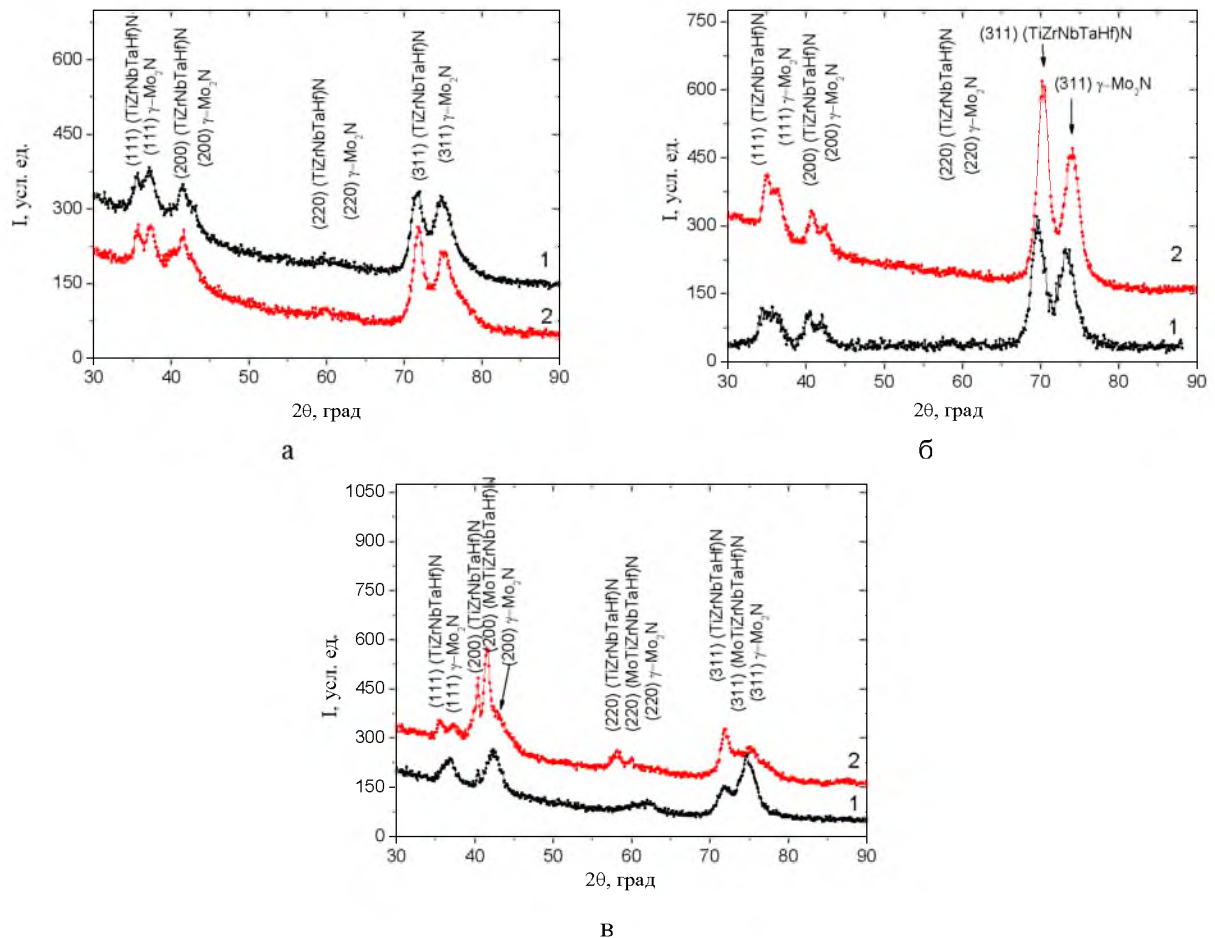


Рис. 4. Участки рентгенодифракционных спектров покрытий (TiZrNbTaHf)N/MoN

а -  $P_N = 1,5 \times 10^{-3}$  Торр,  $U_s = -50$  В, б -  $P_N = 4 \times 10^{-3}$  Торр,  $U_s = -50$  В,

в -  $P_N = 4 \times 10^{-3}$  Торр,  $U_s = -200$  В. 1- до отжига, 2 – после отжига при  $700$  °С

Fig. 4. X-ray diffraction spectra of coatings (TiZrNbTaHf)N/MoN

а -  $P_N = 1,5 \times 10^{-3}$  Torr,  $U_s = -50$  V, б -  $P_N = 4 \times 10^{-3}$  Torr,  $U_s = -50$  V,

в -  $P_N = 4 \times 10^{-3}$  Torr,  $U_s = -200$  V. 1 before annealing, 2 - after annealing at  $700$  °C



Из приведённых спектров следует, что для покрытий, полученных при невысоком значении потенциала смещения  $-U_s$ , последующий отжиг не привёл к значительным изменениям дифракционных спектров (1 и 2 на рис 4 а-в). При увеличении давления азота наблюдается относительное увеличение интенсивности рефлексов, что свидетельствует об усилении степени структурированности. При относительно невысоких значениях  $-U_s = -50$  В в покрытиях текстура имеет ось [311] (рис. 4 а,б). С увеличением значения потенциала смещения до  $U_s = -200$  В растёт степень «хаотизации» структуры и текстура характерная для низких значений  $-U_s$  не проявляется.

Увеличение отрицательного потенциала смещения приводит к повышению дисперсности кристаллических образований в слоях покрытий. Так в слоях  $\gamma$ - $Mo_2N$  происходит уменьшение среднего размера кристаллитов от 54 нм до 37 нм.

Существенное изменение периода решётки после отжига покрытий наблюдается практически только для слоёв  $(TiZrNbTaHf)N$ . В слоях на основе нитрида молибдена в покрытиях полученных при низком  $P_N = 1,5 \times 10^{-3}$  Торр, период решётки изменяется незначительно в пределах 0,418-0,419 нм, а в покрытиях, полученных при  $P_N = 4 \times 10^{-3}$  Торр, в пределах 0,425-0,424 нм. Исключением является покрытие, полученное при  $U_s = -200$ В, для него период решётки не превышает 0,420 нм даже при  $P_N = 4 \times 10^{-3}$  Торр.

Кроме того, характерной особенностью данного типа покрытий является формирование фазы нитрида высокоэнтропийного сплава с меньшим периодом решётки. Таким образом, если основная нитридная фаза в слоях имеет период 0,44-0,47 нм, то при высоком значении потенциала смещения  $U_s = -200$ В происходит формирование новой мелкокристаллической фазы. Эта фаза проявляется на дифракционных спектрах до отжига в асимметрии рефлексов (см. спектр 1 на рис. 4,в). В покрытиях после отжига они выявляются в виде самостоятельных рефлексов от плоскостей решетки фазы с периодом 0,434-0,435 нм (см. спектр 2 на рис. 4,в). Объяснением данного эффекта может быть формирование перемешанной твердорастворной фазы на основе высокоэнтропийного нитрида типа  $(MoTiZrNbTaHf)N$  (включающего в качестве составляющей атомы Mo из второго слоя) на разупорядоченной межфазной границе. За счёт образования этого слоя может наблюдаться понижение функциональных свойств покрытия, в том числе - механических.

Результаты измерения твёрдости покрытий, полученных при разных значениях  $U_s$  приведены в таблице 2. Измерения проводились до и после отжига.

Таблица 2

Table 2

**Значения твёрдости покрытий  $(TiZrNbTaHf)N/MoN$  ( $P_N = 4 \times 10^{-3}$  Торр) до и после отжига 700 °С**  
**The values of hardness of coatings  $(TiZrNbTaHf)N/MoN$  ( $P_N = 4 \times 10^{-3}$  Torr) before and after annealing 700 °С**

$-U_s$ , В	Твёрдость до отжига, ГПа	Твёрдость после отжига, ГПа
200	30,5	41,1
100	39,7	44,4
50	40,7	48,7

По результатам микроиндентирования наибольшей твердостью (40,7 ГПа) обладают покрытия, осажденные при наименьшем потенциале смещения -50 В. С повышением  $-U_s$  происходит незначительное падение твёрдости до 39,7 ГПа. Уменьшение значения твёрдости в данном случае, по-видимому, связано с радиационно-стимулированным перемешиванием.



С понижением давления рабочей азотной атмосферы также наблюдается уменьшение твердости. Твердость покрытия, полученного при  $-U_s = -50$  В и  $P_N = 1,5 \times 10^{-3}$  Торр составляет 38,8 ГПа.

Для покрытий, полученных при невысоком значении  $-U_s$ , при последующем отжиге не только не уменьшается твердость покрытия, но и наблюдается её повышение. Это связано с упорядочением в высокоэнтропийных нитридных слоях при повышенных температурах [19]. Наибольшее увеличение твердости происходит для  $U_s = -50$ В: от 40,7 ГПа до 48,7 ГПа.

Наибольшей величиной давления до разрушения по результатам скретч-тестирования обладают покрытия, полученные при наименьшем значении  $-U_s = -50$  В. Критическая величина  $L_{c5}$  для них достигает значения 124,9 Н.

Несколько большее по абсолютной величине значение твердости покрытия после отжига, полученного при  $P_N = 4 \times 10^{-3}$  Торр и  $U_s = -50$ В, равное 48,7 ГПа приводит к повышению критических значений  $L_{c1}$ ,  $L_{c2}$  и  $L_{c3}$  (табл. 3), но при этом происходит уменьшение критических напряжений отвечающих за образование множественных трещин и износ материала покрытия ( $L_{c4}$  и  $L_{c5}$ ).

Таблица 3

Table 3

**Критическая нагрузка  $L_c$  для композиционных многослойных покрытий (TiZrNbTaHf)N/MoN, до и после часового отжига при 700 °C**

**Critical load for  $L_c$  composite multilayer coatings (TiZrNbTaHf)N/MoN, before and after an 1 hour annealing at 700°C**

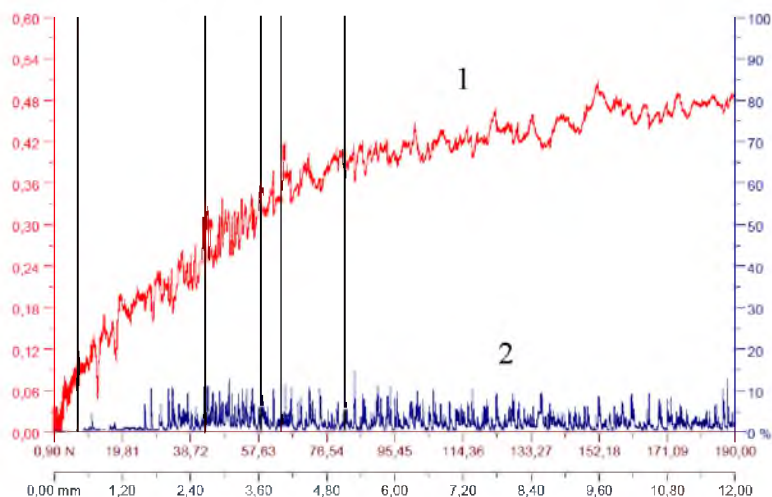
$-U_s$ , В	Отжиг, °C	$L_c$ , Н				
		1	2	3	4	5
50	-	6,06	31,3	45,5	81,6	124,9
	700	7,33	42,8	58,4	63,8	81,7

$L_{c1}$	$L_{c2}$	$L_{c3}$
$L_{c4}$	$L_{c5}$	
		$L_{c1} = 7,27$
		$L_{c2} = 42,78$
		$L_{c3} = 58,39$
		$L_{c4} = 63,8$
		$L_{c5} = 81,67$

Рис 5. Вид дорожек износа и результирующие значения критических нагрузок для покрытия (TiZrNbTaHf)N/MoN ( $P_N = 4 \times 10^{-3}$  Торр,  $U_s = -50$ В) после отжига 700 °C

Figure 5. View of wear tracks and the resulting critical loads to cover (TiZrNbTaHf)N/MoN ( $P_N = 4 \times 10^{-3}$  Torr,  $U_s = -50$ В) after annealing 700 °C





б

Рис. 6. Изменение усредненных значений коэффициента трения (спектр 1, левая шкала) и амплитуды акустической эмиссии (спектр 2, правая шкала) для покрытия  $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}/\text{MoN}$  ( $P_N = 4 \times 10^{-3}$  Торр,  $U_s = -50$  В) после отжига  $700$  °С

Fig. 6. Change of the average coefficient of friction values (range 1, left scale) and the amplitude of the acoustic emission (spectrum 2, right-hand scale) for cover  $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}/\text{MoN}$  ( $P_N = 4 \times 10^{-3}$  Torr,  $U_s = -50$  V) after annealing  $700$  °C

Таким образом, достижение сверхвысокой твердости в случае относительно пластичной подложки может не приводить к повышению адгезионной прочности из-за хрупкого излома покрытия при износе в приграничных с пластичным базовым материалом областях.

### Заключение

В данной работе была исследована структура, элементный и фазовый состав, а также механические свойства многослойных нитридных покрытий  $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}/\text{MoN}$ , полученных при различных параметрах вакуумно-дугового напыления (давление рабочей азотной атмосферы, отрицательный потенциал смещения на подложке).

Было установлено, что покрытия  $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}/\text{MoN}$ , полученные при различных параметрах напыления, обладают высокой однородностью и планарностью. Количество капельной фракции на поверхности уменьшается с ростом давления атмосферы азота от  $1,5 \times 10^{-3}$  Торр до  $4 \times 10^{-3}$  Торр, а также с изменением значений потенциала смещения от  $-50$  В до  $-200$  В (рис. 1). Кроме того, с увеличением отрицательного потенциала смещения содержание азота в покрытиях снижается более чем в 1,5 раза, что связано с селективным распылением легких атомов в процессе осаждения с поверхности роста. При этом соотношение в покрытиях элементов металлических составляющих слоев  $(\text{TiZrNbTaHf}$  и  $\text{Mo})$  остаётся примерно на одном уровне.

В ходе отжига в связи с дополнительным образованием путей легкой диффузии при формировании в приграничной области твердого раствора из атомов ВЭС и  $\text{Mo}$  в результате радиационно-стимулированного перемешивания наблюдается значительное изменение содержания в покрытии азота и примесных атомов кислорода (содержание азота по абсолютному значению уменьшается на 2-5%).

Для обоих слоёв многослойных покрытий  $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}/\text{MoN}$  характерно образование фаз с ГЦК решёткой при всех режимах осаждения. Слои на основе высокоэнтропийного сплава



представляют собой неупорядоченный твердый раствор (TiZrNbTaHf)N, с кристаллической решеткой структурного типа NaCl, а слои на основе нитрида молибдена -  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N. С увеличением давления рабочей атмосферы азота наблюдается усиление степени структурированности. При  $-U_s = -50$  В в покрытиях текстура имеет ось [311]. Увеличение  $U_s$  до  $-200$  В приводит к росту степени «хаотизации» структуры и отсутствию характерной для низких значений  $-U_s$  текстуры, а также к повышению дисперсности кристаллических образований в слоях покрытий и уменьшению среднего размера кристаллитов  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N от 54 нм до 37 нм. Особенностью данного типа покрытий является формирование перемешанной твердорастворной фазы (MoTiZrNbTaHf)N с меньшим периодом решетки на разупорядоченной межфазной границе.

Наибольшей твердостью (40,7 ГПа) обладают покрытия, осажденные при наименьшем потенциале смещения  $-50$  В. С повышением  $-U_s$  происходит незначительное падение твердости до 39,7 ГПа, связанное с радиационно-стимулированным перемешиванием. С понижением давления рабочей азотной атмосферы до  $1,5 \times 10^{-3}$  Торр при  $-U_s = -50$  В наблюдается уменьшение твердости до 38,8 ГПа.

Для покрытий, полученных при невысоком значении  $-U_s$ , при последующем отжиге не только не уменьшается твердость покрытия, но и наблюдается её повышение. Это связано с упорядочением в высокоэнтропийных нитридных слоях при повышенных температурах [19]. Наибольшее увеличение твердости происходит для  $U_s = -50$ В: от 40,7 ГПа до 48,7 ГПа.

Наибольшей величиной давления до разрушения  $L_{c5} = 124,9$  Н по результатам скретч-тестирования обладают покрытия, полученные при наименьшем значении  $-U_s = -50$  В. Рост твердости после отжига покрытия, полученного при  $P_N = 4 \times 10^{-3}$  Торр и  $U_s = -50$ В до 48,7 ГПа приводит к повышению критических значений  $L_{c1}$ ,  $L_{c2}$  и  $L_{c3}$ , но при этом происходит уменьшение критических напряжений, отвечающих за образование множественных трещин и износ материала покрытия ( $L_{c4}$  и  $L_{c5}$ ).

**Работа выполнена при поддержке гранта Департамента внутренней и кадровой политики Белгородской области Российской Федерации, договор № 11-ГР от 13.04.2016.**

### Список литературы

1. А. Кавалейро, Д. де Хоссон. 2011. Наноструктурные покрытия. *Техносфера*. 752 с. A. Cavaleiro, D. de Hosson. 2011. Nanostructured Coatings. *Technosfera*. 752 p.
2. A.D. Pogrebnyak, A.P. Shpak, N.A. Azarenko, Beresnev V.M. 2009. Structure and properties of hard and superhard nanocomposite coatings. *UFN*, 179(1): 35-64.
3. J.M. Lackner, W. Waldhauser, L. Major, J. Morgiel, M. Kot, B. Major. 2006. Nanocrystalline Cr/CrN and Ti/TiN multilayer coatings produced by pulsed laser deposition at room temperature. *Bulletin of the polish academy of sciences technical sciences*, 54(2): 175-180.
4. K. J. Kadhim, N. Abd Rahman, M. R. Salleh, K. I. Mohd Zukee. 2015. Effects of Layer Thickness on the Microstructures of TiN/AlTiN Multilayer Coatings. *Applied Mechanics and Materials*, 761: 417-420.
5. K. Lukaszkoewicz, L.A. Dobrzański, A. Zarychta, L. Cunha. 2006. Mechanical properties of multilayer coatings deposited by PVD techniques onto the brass substrate. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 15(1-2): 47-52.
6. V.M. Beresnev, O.V. Sobol', A.D. Pogrebnyak, P.V. Turbin, S.V. Litovchenko. 2010. Thermal stability of the phase composition, structure, and stressed state of ion-plasma condensates in the Zr-Ti-Si-N system. *Technical Physics*, 55(6): 871-873.
7. O.V. Sobol'. 2011. Control of the Structure and Stress State of thin films and coatings in the process of their preparation by ion-plasma methods. *Physics of the Solid State*, 53(7): 1464-1473.
8. O.V. Sobol', A.A. Andreev, S.N. Grigoriev, V.F. Gorban', M.A. Volosova, S.V. Aleshin, V.A. Stolbovoi. 2012. Effect of high-voltage pulses on the structure and properties of titanium nitride vacuum-arc coatings. *Metal Science and Heat Treatment*, 54(3): 195-203.



9. V. Dolique, A.-L. Thomann, P. Brault, Y. Tessier, P. Gillon. 2009. Complex structure/composition relationship in thin films of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy. *Materials Chemistry and Physics* 117(1): 142-147.
10. V. Dolique, A.-L. Thomann, P. Brault, Y. Tessier, P. Gillon. 2010. Thermal stability of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy thin films studied by in-situ XRD analysis. *Surface and Coatings Technology*, 204: 1989-1992.
11. Ming-Hung Tsai, Chun-Wen Wang, Che-Wei Tsai, Wan-Jui Shen, Jien-Wei Yeh, Jon-Yiew Gan, and Wen-Wei Wu. 2011. Thermal Stability and Performance of NbSiTaTiZr High-Entropy Alloy Barrier for Copper Metalization. *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (11): 1161 - 1165.
12. R. Krause-Rehberg, A.D. Pogrebnyak, V.N. Borisyuk, M.V. Kaverin, A.G. Ponomarev, M.A. Bilokur, K. Oyoshi, Y. Takeda, V.M. Beresnev, O.V. Sobol'. 2013. 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*, 114(8): 672-680.
13. A. D. Pogrebnyak, V. M. Beresnev, D. A. Kolesnikov, O V. Bondar, Y. Takeda, K. Oyoshid, M.V. Kaverin, O. V. Sobol, R. Krause-rehberg, C. Karwatg. 2013. Multicomponent (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N Nanostructure Coatings Fabrication, High Hardness and Wear Resistance. *Acta Physica Polonica, A.*, 123(5): 816.
14. O.V. Sobol', A.A. Andreev, V.F. Gorban', N.A. Krapivka, V.A. Stolbovoi, I.V. Serdyuk, V.E. Fil'chikov. 2012. Reproducibility of the single-phase structural state of the multielement high entropy Ti-V-Zr-Nb-Hf system and related superhard nitrides formed by the vacuum-arc method. *Tech. Phys. Lett.*, 38(7):616-619.
15. Juergen M. Lackner, Wolfgang Waldhauser, Lukasz Majo, Marcin Kot. 2014. Tribology and Micromechanics of Chromium Nitride Based Multilayer Coatings on Soft and Hard Substrates. *Coatings*, 4: 121-138.
16. M.K. Samani , X.Z. Ding , N. Khosravian , B. Amin-Ahmadi, Yang Yi , G. Chen , E.C. Neyts , A. Bogaerts , B.K. Tay. 2015. Thermal conductivity of titanium nitride/titanium aluminum nitride multilayer coatings deposited by lateral rotating cathode arc. *Thin Solid Films*, 578: 133-138.
17. A.R. Henriques, O. C. Schichi, E. T. Galvani. 2014. Microstructural characterization of TiN/ZrN multilayer coatings on titanium alloy produced by powder metallurgy. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, 11(3): 195-201.
18. N.A. Azarenkov, O.V. Sobol, V.M. Beresnev, A.D. Pogrebnyak, D.A. Kolesnikov, P.V. Turbin, I.M. Torianyk. 2013. Vacuum-plasma coatings based on the multielement nitrides. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, 35(8): 1061-1084
19. L.S. Palatnik, M.Ya. Fuks, V.M. Kosevich. 1972. Mechanism of formation and substructure of condensed films. M.: NAUKA, 320p.