

**CERMET COATINGS PRODUCED BY VACUUM-ARC EVAPORATION  
OF A HIGH-ENTROPY ALLOY**

*Yuri Fedorovich Ivanov<sup>1</sup>, Olga Vasilievna Krysina<sup>1a</sup>,  
Elizaveta Alekseevna Petrikova<sup>1</sup>, Nikita Andreevich Prokopenko<sup>1</sup>,  
Oleg Sergeevich Tolkachev<sup>1</sup>, Alexander Nikolaevich Shmakov<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Institute of High Current Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Akademichesky ave. 2/3, 634055, Tomsk, Russia

<sup>2</sup> Budker Institute of Nuclear Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Lavrentieva 11, 630090, Novosibirsk, Russia

<sup>a</sup> krysina@opee.hcei.tsc.ru

**ABSTRACT**

Multilayer metal-ceramic coatings based on a high-entropy alloy of elemental composition TiNbZrTaHf were formed by deposition onto a solid substrate in vacuum from a multicomponent gas-metal plasma created by vacuum-arc evaporation of a multi-element cathode in a plasma-assisted mode in a nitrogen-argon gas mixture. It was shown that the coatings are a nanocrystalline (2.5–4 nm) material. X-ray phase analysis showed that the ceramic layer was biphasic (TiNbZrTaHf)N + Ta<sub>4</sub>N. The nitride (TiNbZrTaHf)N has a face-centered crystal lattice with lattice parameter of  $a = 4,4465 \text{ \AA}$  ( $D = 22 \text{ nm}$ ;  $\Delta d/d = 7 \cdot 10^{-3}$ ). The nitride Ta<sub>4</sub>N has a tetragonal crystal lattice with lattice parameters of  $a = 6.8272 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.1697 \text{ \AA}$  ( $D = 10 \text{ nm}$ ;  $\Delta d/d = 7 \cdot 10^{-3}$ ). The metal layer has a body-centered cubic crystal lattice ( $a = 0.33396 \text{ nm}$ ). The formation of transition layers between the substrate and the metal layer and between the metal and ceramic layers was revealed. The hardness of the coating was 36.7 GPa, Young's modulus was 323 GPa, coating wear parameter  $k = 2.9 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ , friction coefficient  $\mu = 0.71$ . In the future, the use of HEAs-based coatings as protective coatings for tools and parts of a wide range of applications will be promising.

**KEYWORDS**

High-entropy alloy; cermet coating; vacuum-arc evaporation; nanocrystalline structure; hardness; wear resistance.

**МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ  
ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ ПРИ ИСПАРЕНИИ  
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА**

*Юрий Фёдорович Иванов<sup>1</sup>, Ольга Васильевна Крысина<sup>1a</sup>,  
Елизавета Алексеевна Петрикова<sup>1</sup>, Никита Андреевич Прокопенко<sup>1</sup>,  
Олег Сергеевич Толкачев<sup>1</sup>, Александр Николаевич Шмаков<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия, 634055, Томск, пр. Академический, 2/3

<sup>2</sup> Институт ядерной физики имени Г. И. Будкера СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 11

<sup>a</sup> krysina@opee.hcei.tsc.ru

## АННОТАЦИЯ

Сформированы многослойные металлокерамические покрытия на основе высокоэнтропийного сплава элементного состава TiNbZrTaHf путем осаждения на твердотельную подложку в вакууме из многокомпонентной газо-металлической плазмы, созданной вакуумно-дуговым испарением многоэлементного катода в режиме с плазменным ассистированием в среде смеси газов азот-аргон. Показано, что покрытия являются нанокристаллическим (2,5–4 нм) материалом. Методами рентгенофазового анализа показано, что керамический слой является двухфазным (TiNbZrTaHf)N + Ta<sub>4</sub>N). Нитрид (TiNbZrTaHf)N имеет гранецентрированную кубическую кристаллическую решетку с параметром решетки  $a = 4,4465 \text{ \AA}$  ( $D = 22 \text{ нм}$ ;  $\Delta d/d = 7 \cdot 10^{-3}$ ). Нитрид Ta<sub>4</sub>N имеет тетрагональную кристаллическую решетку с параметрами решетки  $a = 6,8272$  и  $c = 4,1697 \text{ \AA}$  ( $D = 10 \text{ нм}$ ;  $\Delta d/d = 7 \cdot 10^{-3}$ ). Металлический слой имеет объемно-центрированную кубическую кристаллическую решетку ( $a = 0,33396 \text{ нм}$ ). Выявлено формирование переходных слоев между подложкой и металлическим слоем, между металлическим и керамическим слоями. Твердость покрытия составила 36,7 ГПа, модуль Юнга 323 ГПа, параметр износа покрытия  $k = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ , коэффициент трения  $\mu = 0,71$ . Стоит отметить перспективность использования покрытий на основе ВЭС в качестве защитных покрытий для инструмента и деталей широкого круга применений.

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Высокоэнтропийный сплав; металлокерамическое покрытие; вакуумно-дуговое испарение; нанокристаллическая структура; твердость; износостойкость.

## Введение

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), возможность получения которых впервые была продемонстрирована в [1, 2], являются одним из перспективных направлений развития современного материаловедения. Несколько позже [3, 4] появились сообщения о возможности формирования керамических материалов на основе ВЭС. Установлено, что, как и в случае нитридных покрытий на основе переходных металлов, нитридные покрытия на основе высокоэнтропийных сплавов обладают однофазной наноразмерной структурой, преимущественно с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой [5–8]. Существенно реже сформированные нитридные покрытия являются двухфазными. Так, в [9] было показано, что сформированные вакуумно-дуговым осаждением покрытия на основе высокоэнтропийного сплава (AlCrTiZrNbY)N являются двухфазными объектами. А именно, нанокристаллическими фазами с ОЦК- (средний размер кристаллитов 15 нм, период решетки

0,342 нм) и ГЦК- решетками (средний размер кристаллитов 7 нм, период решетки 0,437 нм). Керамические материалы на основе ВЭС иногда относят к отдельному семейству ВЭС [10]. Однако, как отмечено в [11], эти материалы являются не металлическими сплавами, а металлоподобными соединениями, в которых металлические связи между атомами металлов сосуществуют с ионно-ковалентными связями между атомами металла и неметалла. Предполагается, что, обладая большим набором замечательных свойств (коррозионная стойкость [12, 13], отличные механические свойства при высокой температуре [14] и низкой температуре [15, 16], сопротивление износу [17, 18], высокая прочность и пластичность [19, 20], высокая твердость [5, 7, 8, 21–24] и т.д.), в недалеком будущем область применения ВЭС и керамических материалов на их основе может быть весьма обширной [25–31]. В большинстве случаев керамические материалы, в том числе на основе ВЭС, используются в виде различного рода покрытий. Среди многих

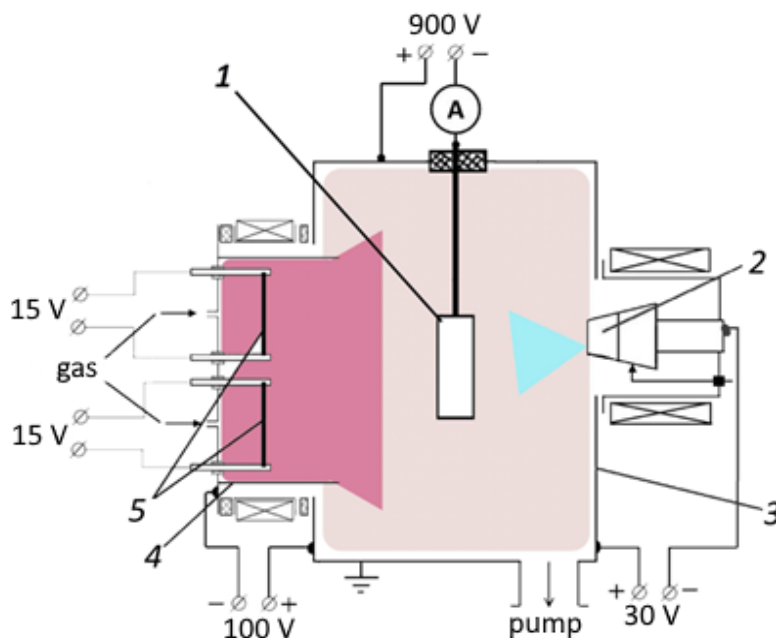
типов покрытий большой интерес вызывают многослойные покрытия, состоящие из комбинации слоев с различным элементным составом и, следовательно, обладающие различными физическими и химическими свойствами в зависимости от толщины и состава каждого слоя [32–35]. Большой интерес с точки зрения практического применения [36–40] вызывают многослойные покрытия с чередующимися металлическим и керамическим слоями. Такие покрытия обладают высокой, по сравнению с металлами, жесткостью и большой, по сравнению с однофазными керамиками, вязкостью разрушения [41–44].

Вакуумно-дуговой метод осаждения покрытий является перспективным для формирования металлических и металлокерамических покрытий, так как он обладает высокой производительностью, покрытия, полученные с его помощью, обладают высокой плотностью и высокой адгезионной прочностью к металлической и металлокерамической подложке [45].

Целью настоящей работы является анализ структуры и свойств двухслойных металлокерамических ( $\text{TiNbZrTaHf} + (\text{TiNbZrTaHf})\text{N}$ ) покрытий на основе ВЭС, сформированных на твердотельных подложках методами вакуумно-дугового плазменно-ассистированного осаждения.

## 1. Материал и методики исследования

В качестве материала исследования использовали металлокерамические покрытия элементного состава ( $\text{TiNbZrTaHf} + (\text{TiNbZrTaHf})\text{N}$ ) на основе ВЭС, сформированные на твердотельных подложках. Формирование металлокерамических покрытий ВЭС осуществляли с помощью метода вакуумно-дугового плазменно-ассистированного осаждения на установке «КВИНТА» [46]. С этой целью использовали спеченный катод многоэлементного состава  $\text{TiNbZrTaHf}$ , близкого к эквиатому. Схема эксперимента по нанесению покрытия приведена на рис. 1.



**Рис. 1.** Схема эксперимента по нанесению металлокерамического покрытия с многоэлементного катода:  
1 – подложкодержатель; 2 – дуговой испаритель ДИ80 с многоэлементным катодом; 3 – вакуумная камера;  
4 – протяженный генератор газовой плазмы ПИНК-П; 5 – накаливаемые катоды

**Fig. 1.** The scheme of the experiment for deposition a metal-ceramic coating from a multi-element cathode:  
1 – substrate holder; 2 – arc evaporator DI80 with a multi-element cathode; 3 – vacuum chamber;  
4 – extended PINK-P gas plasma generator; 5 – heated cathodes

После очистки образцов в ультразвуковой ванне со спиртом, образцы крепились на подложкодержатель и располагались напротив дугового испарителя на расстоянии 16 см. Вакуумная камера с образцами откачивалась турбомолекулярным насосом до предельного давления  $5 \cdot 10^{-3}$  Па. Затем происходил напуск аргона до давления 0,3 Па, включался протяженный генератор газовой плазмы «ПИНК-П» с выходной апертурой (40×400) мм и проводилась очистка поверхности образцов плазмой аргона на протяжении 20 минут путем ионно-плазменного травления поверхности. При этом ток разряда плазмодержателя «ПИНК-П» составлял  $I_{\text{ПИНК}} = 50$  А, а напряжение импульсно-периодического смещения  $U_{\text{см}} = -900$  В с коэффициентом заполнения импульса  $Q = 50\%$ . Температура образцов при очистке поверхности за 20 минут достигала 350 °С. После очистки включался электродуговой испаритель с композиционным многоэлементным катодом (ток разряда  $I_{\text{д}} = 75$  А). В течение 2 минут при неизменном (-900 В) напряжении смещения поверхность подложек бомбардировалась высокоэнергетическими ионами металлов. По истечении 2-х минут напряжение смещения уменьшалось до  $U_{\text{см}} = -35$  В, коэффициент заполнения импульса увеличивался до  $Q = 85\%$  и на подложку наносился металлический слой ВЭС. При нанесении керамического слоя ВЭС напряжение смещения увеличивалось до  $U_{\text{см}} = -150$  В, с тем же коэффициентом заполнения импульса  $Q = 85\%$ . В зависимости от рода напускаемого газа формировался металлический (в рабочую камеру напускался только аргон) или керамический (соотношение азота с аргоном было равным) слой ВЭС. Послойно формируя металлическую или керамическую пленку, получали металлокерамическое покрытие. В рассматриваемом в работе случае толщина металлического слоя составила  $\approx 1$  мкм, керамического  $\approx 3$  мкм. После окончания напыления образцы охлаждались в вакуумной камере до температуры ниже 100 °С и извлекались для исследования.

Исследование элементного и фазового состава, состояния дефектной субструктуры покрытий проводили методами сканирующей электронной микроскопии (прибор Philips SEM-515 с микроанализатором EDAX ECON IV) и просвечивающей электронной дифракционной микроскопии (прибор JEM-2100F, JEOL). Исследование фазового состава и структурных параметров покрытий проводили методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометре XRD-6000 на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава осуществляли с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Твердость пленок ВЭС определяли на приборе ПМТ-3 (измерения проводили методом Виккерса, нагрузка на индентор 0,5 Н). Исследование физико-механических свойств покрытия осуществляли на нанотвердомере ТТХ-ННТ при следующих заданных условиях: acquisition rate 20,0 Hz, linear loading, max load 30,0 mN, loading rate 60,00 mN/min, unloading rate 60,00 mN/min, pause 5,0 s, метод анализа Oliver & Pharr. Трибологические исследования пленок ВЭС проводили на трибометре Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester (TRIBOtechnic, Франция) при следующих параметрах: шарик из твердого сплава ВК8 диаметром 6 мм, радиус трека износа 2 мм, нагрузка на индентор 2 Н, длина трека 50 м, скорость вращения образца 25 мм/с. Степень износа материала определяли по результатам профилометрии сформированного при испытаниях трека.

## 2. Результаты исследования и их обсуждение

Методами микрорентгеноспектрального анализа установлено, что металлокерамическая пленка имеет следующий, усредненный по пяти участкам площадью 0,043 мм<sup>2</sup> каждый, элементный состав (ат.%): 4,8Ti-16,7Nb-16,7Zr-9,8Ta-13,9Hf-38,1N, т.е. пропорция металл/азот составляет 62/38. На рис. 2 приведены характерные энергетические спектры и результаты количественного анализа элементного состава одного из анализируемых участков данной пленки.



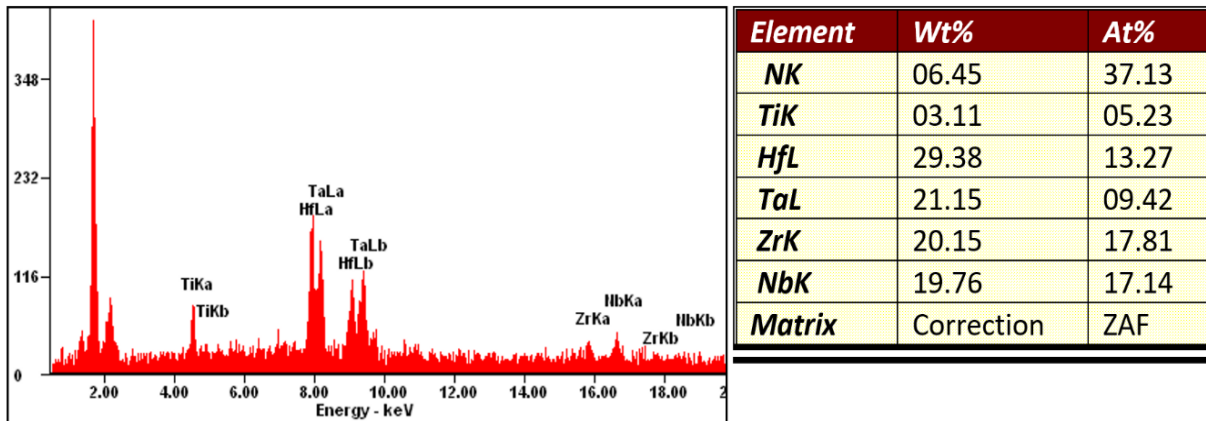


Рис. 2. Энергетические спектры, полученные методом микрорентгеноспектрального анализа, для металлокерамического покрытия (TiNbZrTaHf + (TiNbZrTaHf)N). В таблице представлены результаты элементного анализа образца покрытия

Fig. 2. Energy spectra of a section of a cermet sample (TiNbZrTaHf + (TiNbZrTaHf)N) obtained by microrentgenospectral analysis of the elemental composition. The table shows the quantitative results of the elemental analysis of the sample

Методами рентгеноструктурного анализа показано, что металлокерамическая пленка ВЭС является многофазным образованием, основными фазами которого являются нитриды состава (TiNbZrTaHf)N и Ta<sub>4</sub>N, а также сплав TiNbZrTaHf (рис. 3). Параметры кристаллической решетки и относительное содержание данных фаз приведено в табл. 1.

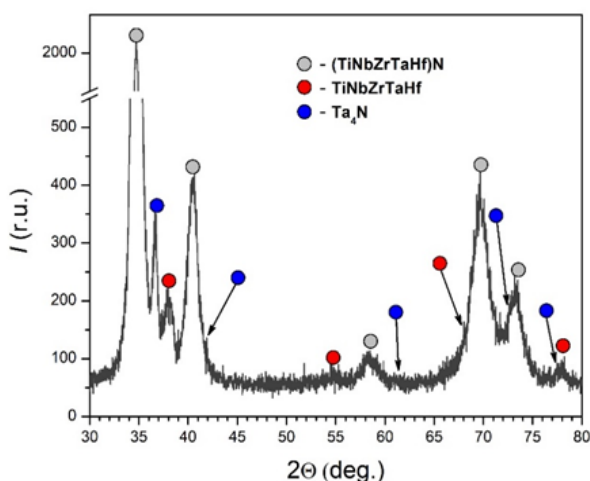


Рис. 3. Фрагмент рентгенограммы металлокерамической пленки ВЭС, сформированной при испарении многоэлементного катода состава TiNbZrTaHf

Fig. 3. Fragment of an X-ray of a metal-ceramic high entropy alloy film formed during evaporation of a multi-element cathode of the TiNbZrTaHf composition

Анализируя результаты, представленные в табл. 1, можно отметить, что суммарное соотношение нитридных фаз и металлической фазы 2,5:1, что хорошо согласуется с толщиной напыленных нитридного и металлического слоев. Нитрид (TiNbZrTaHf)N имеет гранецентрированную кубическую кристаллическую решетку с параметром решетки  $a = 4,4465 \text{ \AA}$  ( $D = 22 \text{ нм}$ ;  $\Delta d/d = 7 \cdot 10^{-3}$ ). Предварительные исследования показали, что отдельно напыленная керамическая пленка ВЭС имеет гранецентрированную кубическую кристаллическую решетку с параметром решетки  $a = 4,5084 \text{ \AA}$ . Размер областей когерентного рассеивания  $D = 75 \text{ нм}$ ; величина микроискажений кристаллической решетки  $\Delta d/d = 3,6 \cdot 10^{-3}$ . Сравнивая эти результаты, можно отметить, что керамическая пленка, сформированная в металлокерамической системе, имеет меньшую (на  $0,0619 \text{ \AA}$ ) величину параметра кристаллической решетки и меньшие (в 3,4 раза) размеры областей когерентного рассеивания при несколько (в 1,9 раза) больших значения величины микроискажений кристаллической решетки по отношению к однослойной керамической пленке. Нитрид Ta<sub>4</sub>N имеет тетрагональную кристаллическую решетку с параметрами  $a = 6,8272 \text{ \AA}$  и  $c = 4,1697 \text{ \AA}$ .

**Таблица 1.** Результаты рентгенофазового анализа металлокерамической пленки ВЭС, сформированной при испарении многоэлементного катода состава TiNbZrTaHf

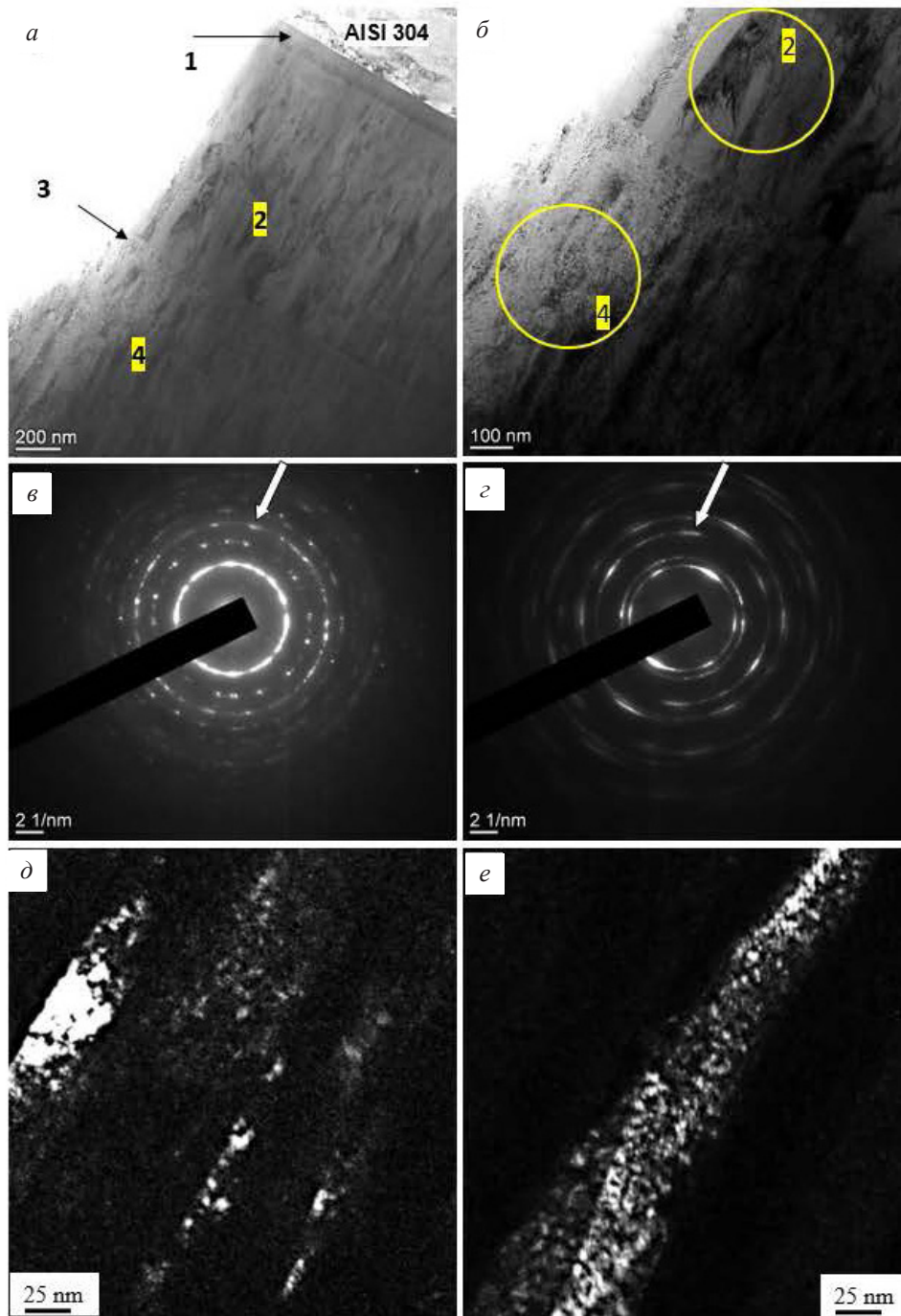
**Table 1.** Results of X-ray phase analysis of a metal-ceramic film of a high-entropy alloy formed by evaporation of a multi-element cathode of the TiNbZrTaHf composition

Обнаруженные фазы / Observed phases	Содержание фаз, вес. % / Phase content, wt. %	Параметры решетки, Å / Lattice parameter, Å	Размер ОКР, нм / Size of CSR, nm	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
(TiNbZrTaHf)N	45	$a = 4,4465$	22	7
Ta <sub>4</sub> N	26	$a = 6,8272$ $c = 4,1697$	10	7
TiNbZrTaHf	29	$a = 3,3396$	8	5

Металлическая фаза TiNbZrTaHf имеет объемцентрированную кубическую кристаллическую решетку с параметром решетки  $a = 3,3396 \text{ \AA}$  ( $D = 8 \text{ нм}$ ;  $\Delta d/d = 5 \cdot 10^{-3}$ ). Предварительные исследования показали, что распыляемый катод состава TiNbZrTaHf имеет объемцентрированную кубическую кристаллическую решетку с параметром решетки  $a = 3,4278 \text{ \AA}$ . Размер областей когерентного рассеивания  $D = 85 \text{ нм}$ ; величина микроискажений кристаллической решетки  $\Delta d/d = 5 \cdot 10^{-3}$ . Сравнивая эти результаты, можно отметить, что металлическая прослойка металлокерамического покрытия имеет меньшую величину параметра кристаллической решетки и меньшие размеры областей когерентного рассеивания при одинаковых значениях величины микроискажений кристаллической решетки по отношению к сплаву катода. Полученные методами рентгеноструктурного анализа результаты, очевидно, свидетельствуют о формировании упругих напряжений в металлокерамическом покрытии, что обусловлено различием типов кристаллических решеток керамической и металлической пленок и их параметров. В качестве механизма частичной релаксации возникающих напряжений выступает, как бу-

дет показано ниже, промежуточный подслоя, формирующийся на границе контакта металлического и керамического слоев.

Представленные на рис. 4, а электронно-микроскопические изображения показывают, что металлокерамическая пленка состава TiNbZrTaHf + (TiNbZrTaHf)N является многослойным образованием и представлена двумя основными слоями (слои № 2 и № 4) и двумя переходными слоями существенно меньшей толщины (слой № 1 и слой № 3). Слои № 2 и № 4 имеют столбчатое строение (рис. 4, б). Анализ микроэлектронограмм, полученных с данных слоев (области слоев, с которых получены микроэлектронограммы, указаны на рис. 4, б окружностями), свидетельствует о том, что слой № 2 имеет ОЦК кристаллическую решетку (рис. 4, в) и является, очевидно, металлическим слоем; слой № 4 имеет ГЦК кристаллическую решетку (рис. 4, г) и является керамическим слоем. Методами темнопольного анализа установлено, что слои № 2 и № 4 имеют нанокристаллическую структуру с размером кристаллитов, изменяющимся в пределах 2,5–4 нм независимо от того, является ли слой металлическим или керамическим (рис. 4, д, е).



**Рис. 4.** Электронно-микроскопическое изображение структуры металлокерамической пленки состава  $\text{TiNbZrTaHf}+(\text{TiNbZrTaHf})\text{N}$ :

*a, б – светлые поля; в, г – микроэлектронogramмы к (б); д, е – темные поля, полученные в рефлексах [112] (д) и [022] (е). Рефлекс, в котором было получено темное поле, указан на (в) и (г) стрелкой. Окружностями на (б) показаны области фольги, с которых были получены микроэлектронogramмы: 1 – (в), 2 – (г). Подложка – сталь AISI-304*

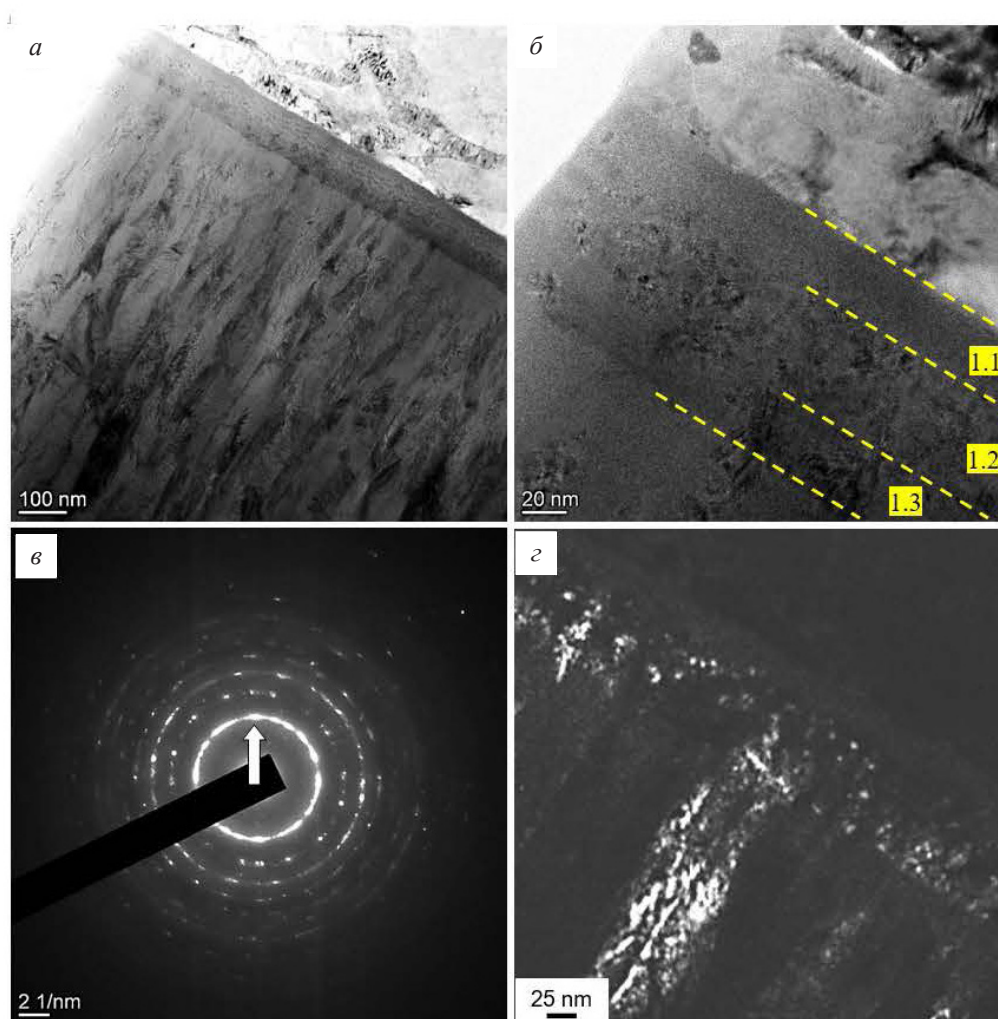
**Fig. 4.** Electron microscopic image of the structure of a metal-ceramic film of the composition  $\text{TiNbZrTaHf}+(\text{NbMoCrTiAl})\text{N}$ :

*a, б – light fields; в, г – microelectronograms for (б); д, е – dark fields obtained in reflexes [112] (д) and [022] (е). A reflex in which a dark field was obtained, indicated on (в) and (г) by an arrow. The circles on (б) show the foil regions from which microelectronograms were obtained: 1 – (в), 2 – (г). The substrate is AISI-304 steel*

Слой № 1, отделяющий металлическое покрытие от подложки, имеет толщину 100–110 нм (рис. 5, *а*) и состоит из трех подслоев (рис. 5, *б*): подслоя 1.1, примыкающий к подложке, имеет аморфное строение, далее следует подслой 1.2, сформированный кристаллитами округлой формы размерами 2,5–5 нм (рис. 5, *з*). Слой 1.3, примыкающий

к металлической пленке ВЭС, имеет столбчатое строение (рис. 5, *з*).

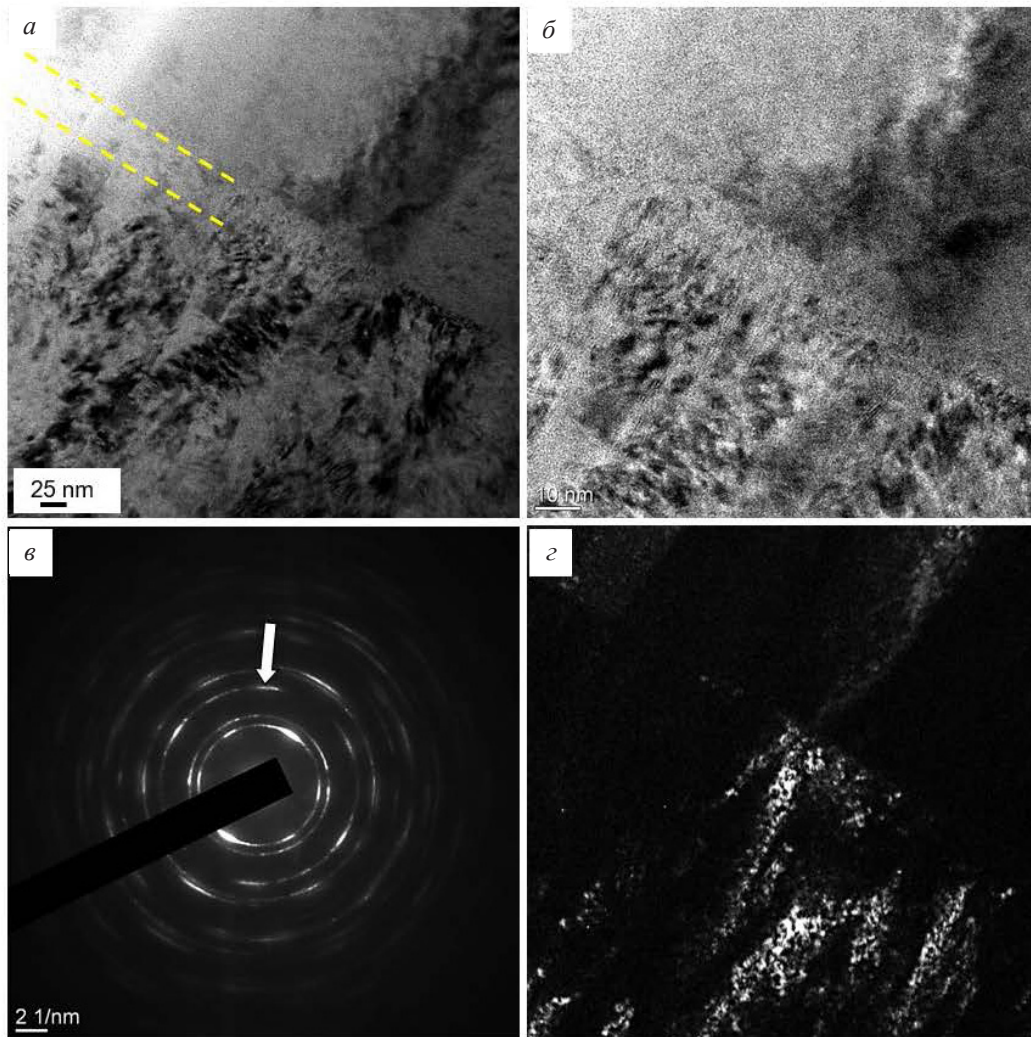
Подслоем № 3, разделяющий металлический и керамический слои, имеет толщину 30–45 нм (рис. 6, *а*) и сформирован преимущественно кристаллитами округлой формы размерами 2,5–3 нм (рис. 6, *з*).



**Рис. 5.** Электронно-микроскопическое изображение структуры металлокерамической пленки состава  $\text{TiNbZrTaHf} + (\text{TiNbZrTaHf})\text{N}$  в области формирования первого переходного слоя: *а, б* – светлые поля, *в* – микроэлектроннограмма, *з* – темное поле, полученное в рефлекс  $[110]$  (указан на *в*) стрелкой). Подложка – сталь AISI-304

**Fig. 5.** Electron microscopic image of the structure of a metal-ceramic film of the composition  $\text{TiNbZrTaHf} + (\text{TiNbZrTaHf})\text{N}$  in the region of the formation of the first transition layer: *a, б* – light fields, *в* – microelectronogram, *з* – dark field obtained in the reflex  $[110]$  (indicated on *в*) by an arrow). The substrate is AISI-304 steel





**Рис. 6.** Электронно-микроскопическое изображение структуры металлокерамической пленки состава  $\text{TiNbZrTaHf} + (\text{TiNbZrTaHf})\text{N}$  в области формирования второго переходного слоя:  
*a, б – светлые поля, в – микроэлектронграмма, г – темное поле, полученное в рефлекс [220] (рефлекс указан на (в) стрелкой). На (a) переходный слой указан пунктирными линиями*

**Fig. 6.** Electron microscopic image of the structure of a metal-ceramic film of the composition  $\text{TiNbZrTaHf} + (\text{TiNbZrTaHf})\text{N}$  in the region of the formation of the second transition layer:  
*a, б – light fields, в – microelectronogram, г – dark field obtained in the reflex [220] (the reflex is indicated on (в) by an arrow). On (a), the transition layer is indicated by dotted lines*

Можно предположить, что одной из основных причин формирования переходного слоя № 3, расположенного вдоль границы контакта металлического и керамического слоев ВЭС, являются, как было показано выше, упругие напряжения, формирующиеся вследствие различия типов и параметров кристаллических решеток. Причиной формирования переходного слоя № 1, располо-

женного на границе контакта подложки и металлического слоя ВЭС, являются процессы распыления атомов подложки, их перемешивание и осаждение на начальной стадии формирования покрытия с частицами, летящими на подложку. Кроме того, данный слой, по всей видимости, является напряженным, что обусловлено сложным элементарным составом данного слоя. В работах [3, 47] было отмечено

но, что чем больше составляющих покрытие химических элементов с сильно отличными атомными радиусами ( $\Delta = R_{\max} - R_{\min}$ ), тем больше внутрикристаллитная деформация и выше вероятность формирования аморфоподобного состояния сплава. Можно ожидать, что активация поверхности подложки перед напылением металлического слоя сопровождается распылением подложки и формированием переходного слоя, элементный состав которого содержит атомы ВЭС и атомы стали. Минимальный радиус атомов стали  $R(\text{Ni}) = 0,124$  нм,  $R(\text{Cr}) = 0,125$  нм; максимальный радиус атомов ВЭС  $R(\text{Zr}) = 0,160$  нм, следовательно  $\Delta = R_{\max} - R_{\min} = 0,036$  нм. В работе [48] в результате исследования пленок ВЭС состава  $\text{TiAlCuZrNb}$  ( $\Delta = R(\text{Zr}) - R(\text{Cu}) = 0,032$  нм) было выявлено формирование аморфно-кристаллического состояния.

Физико-механические характеристики покрытия исследовали, используя нанотвердомер ННТ-ТТХ. На рис. 7 приведена характерная диаграмм  $F_n - P_d$  «нагрузки-разгрузки», полученная во время испытания на твердость металлокерамического покрытия состава  $\text{TiNbZrTaHf} + (\text{TiNbZrTaHf})\text{N}$ .

Результаты расчета параметров диаграммы  $F_n - P_d$  приведены в табл. 2.

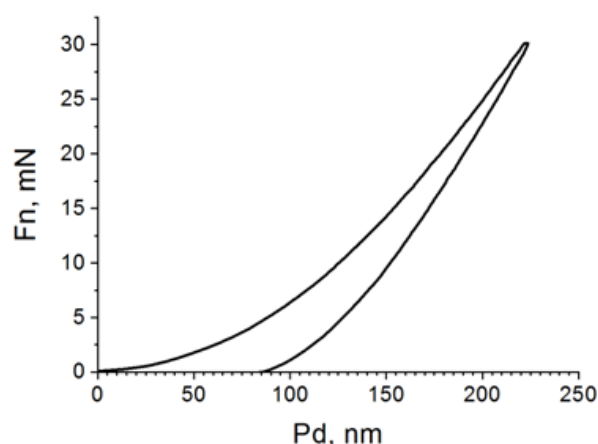


Рис. 7. Диаграмма «нагрузки-разгрузки», полученная во время испытания на твердость металлокерамического покрытия состава  $\text{TiNbZrTaHf} + (\text{TiNbZrTaHf})\text{N}$

Fig. 7. The “loading-unloading” diagram obtained during the hardness test of the metal-ceramic coating of the composition  $\text{TiNbZrTaHf} + (\text{TiNbZrTaHf})\text{N}$

Используя результаты, полученные при наноиндентировании (табл. 2), выявлен ряд физико-механических характеристик покрытия, приведены усредненные значения (табл. 3).

Таблица 2. Характеристики испытания покрытия, выявленные методами наноиндентирования

Table 2. Characteristics of the coating test obtained by nanoindentation

$F_{\max}$ , mN	$h_{\max}$ , nm	$S$ , mN/nm	$h_c$ , nm	$h_r$ , nm	$h_p$ , nm	$m$ , nm	$\varepsilon$	$A_p$ , nm <sup>2</sup>	$\nu$
30,12	223,51	0,328	153,94	131,7	90,41	1,41	0,76	759362,6	0,25

Примечание:  $F_{\max}$  – максимальная нагрузка на индентор;  $h_{\max}$  – измеряемое смещение наконечника индентора;  $S$  – контактная жесткости на начальном этапе ветви разгрузки;  $h_c$  – реальная глубина вдавливания наконечника индентора в образец ( $h_c = h_{\max} - \varepsilon(h_{\max} - h_r)$ ),  $h_r$  – глубина отпечатка после разгрузки;  $h_p$  – упругий прогиб поверхности ( $h_p = h_{\max} - h_r - m$ ),  $\varepsilon$  – поправочный коэффициент, зависящий от геометрии индентора,  $A_p$  – площадь проекции образовавшегося отпечатка,  $\nu$  – коэффициент Пуассона

Note:  $F_{\max}$  is the maximum load on the indenter;  $h_{\max}$  is the measured displacement of the indenter tip;  $S$  is the contact stiffness at the initial stage of the unloading branch,  $h_c$  is the actual depth of indentation of the indenter tip into the sample ( $h_c = h_{\max} - \varepsilon(h_{\max} - h_r)$ ),  $h_r$  is the depth of the imprint after unloading,  $h_p$  is the elastic deflection of the surface ( $h_p = h_{\max} - h_r - m$ ),  $\varepsilon$  is the correction factor depending on the geometry of the indenter,  $A_p$  is the projection area of the resulting print,  $\nu$  is the Poisson's ratio

**Таблица 3.** Физико-механические характеристики покрытия**Table 3.** Physical and mechanical characteristics of the coating

$E_r$ , GPa	H, GPa	$H/E_r$	$(H^3/(E_r)^2)$ , GPa	$\delta_h$ , %	$\eta$ , %	$\varepsilon_{el}$ , %	$\varepsilon_{inel}$ , %	$\varepsilon_{plast}$ , %	$h_r/h_{max}$
322,7	36,7	0,114	0,476	58,9	41,1	31,1	9,95	58,9	0,59

Примечание:  $E_r$  – приведенный модуль упругости; H – параметр твердости;  $H/E_r$  – показатель сопротивления износу;  $(H^3/(E_r)^2)$  – параметр сопротивления пластической деформации;  $\delta_h$  – параметр пластичности ( $\delta_h = h_r/h_{max} \times 100\%$  [49]);  $\eta$  – параметр, характеризующий степень упругого восстановления отпечатка ( $\eta = (h_{max} - h_r)/h_{max} \times 100\%$  [50]);  $\varepsilon_{el}$  – доля возврата упругой деформации ( $\varepsilon_{el} = (h_{max} - h_r)/h_{max} \times 100\%$ );  $\varepsilon_{inel}$  – доля возврата неупругой деформации ( $\varepsilon_{inel} = (h_c - h_r)/h_{max} \times 100\%$ );  $\varepsilon_{plast}$  – доля накопления пластической деформации ( $\varepsilon_{plast} = \delta_h$ ) [49];  $h_r/h_{max} < 0,75$  – деформация по контуру отпечатка упругая [51]

Note:  $E_r$  is the reduced modulus of elasticity; H is the hardness parameter;  $H/E_r$  is the wear resistance indicator;  $(H^3/(E_r)^2)$  is the plastic deformation resistance parameter;  $\delta_h$  is the plasticity parameter ( $\delta_h = h_r/h_{max} \times 100\%$  [49]);  $\eta$  – parameter, characterizing the degree of elastic recovery of the print ( $\eta = (h_{max} - h_r)/h_{max} \times 100\%$  [50]);  $\varepsilon_{el}$  – the proportion of elastic deformation return ( $\varepsilon_{el} = (h_{max} - h_r)/h_{max} \times 100\%$ );  $\varepsilon_{inel}$  – the percentage of return of inelastic deformation ( $\varepsilon_{inel} = (h_c - h_r)/h_{max} \times 100\%$ );  $\varepsilon_{plast}$  – the proportion of accumulation of plastic deformation ( $\varepsilon_{plast} = \delta_h$ ) [49];  $h_r/h_{max} < 0.75$  – elastic deformation along the contour of the print [51]

Твердость металлокерамической пленки состава (TiNbZrTaHf)N + TiNbZrTaHf, сформированной на твердом сплаве ВК8, составляет 27,0 ГПа.

Параметр износа (величина, обратно пропорциональная износостойкости) металлокерамической пленки состава (TiNbZrTaHf)N + TiNbZrTaHf)  $k = 2,9 \cdot 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/Н·м; коэффициент трения металлокерамической пленки  $\mu = 0,71$ . В предварительно выполненных исследованиях нами было установлено, что параметр износа керамической пленки состава (TiNbZrTaHf)N, сформированной вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом,  $k = 3,3 \cdot 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/Н·м; коэффициент трения керамической пленки  $\mu = 0,89$ . Керамические покрытия состава TiNbZrTaHfN, сформированные на стальных подложках С45 и М2 методом магнетронного распыления постоянного тока с использованием установки АТС ORION компании AJA, оснащенной 5 катодами из Ti, Zr, Nb, Hf и Ta (чистота 99,95%; диаметр 0,0508 м) в конфокальной геометрии в атмосфере (Ar+N<sub>2</sub>), показали следующие характеристики:  $HV = 30,9$  ГПа,  $k = 0,29 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Н·м,  $\mu = 0,17$  [52].

## Выводы

Разработан вакуумно-дуговой плазменно-ассистированный метод формирования металлокерамических (TiNbZrTaHf + TiNbZrTaHfN) покрытий на основе высокоэнтропийного сплава из многокомпонентной газо-металлической плазмы, генерируемой испарением многоэлементного катода. Методами рентгенофазового анализа показано, что керамический слой является двухфазным (TiNbZrTaHfN + Ta<sub>4</sub>N). Нитрид (TiNbZrTaHf)N имеет гранецентрированную кубическую кристаллическую решетку с параметром решетки  $a = 4,4465$  Å ( $D = 22$  нм;  $\Delta d/d = 7 \cdot 10^{-3}$ ). Нитрид Ta<sub>4</sub>N имеет тетрагональную кристаллическую решетку с параметрами решетки  $a = 6,8272$  и  $c = 4,1697$  Å ( $D = 10$  нм;  $\Delta d/d = 7 \cdot 10^{-3}$ ). Металлический слой имеет объемцентрированную кубическую кристаллическую решетку с параметром решетки  $a = 3,3396$  Å ( $D = 8$  нм;  $\Delta d/d = 5 \cdot 10^{-3}$ ). Металлокерамическое покрытие имеет нанокристаллическую структуру с размером кристаллитов 2,5–4 нм независимо от того, является ли слой металлическим или керамическим. Выявлено формирование переходных сло-



ев между подложкой и металлическим слоем, между металлическим и керамическим слоями. Твердость металлокерамического покрытия  $HV = 36,7$  ГПа, модуль Юнга (при значении коэффициента Пуассона 0,25) 323 ГПа. Параметр износа металлокерамической пленки состава  $(TiNbZrTaHf)N + TiNbZrTaHf$   $k = 2,9 \cdot 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/Н·м; коэффициент трения металлокерамической пленки  $\mu = 0,71$ .

Достоинством метода вакуумно-дугового плазменно-ассистированного осаждения является экологическая чистота процесса, возможность полной автоматизации процесса очистки поверхности подложки перед нанесением покрытий, ионно-плазменного напыления и формирования ВЭС-пленки требуемого элементного состава, а также допустимость поэтапного формирования металлических, металлокерамических и керамических пленок и покрытий со строго контролируемой толщиной и элементным составом. Стоит отметить перспективность использования покрытий на основе ВЭС в качестве защитных покрытий для инструмента и деталей широкого круга применений.

### Благодарности / Acknowledgments

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования (проект № 075-15-2021-1348) в рамках мероприятий № 3.1.4, 3.1.5, 3.1.12 и 3.1.13. Работа проводилась с использованием оборудования ЦКП ЦИСМ ТПУ для проведения ПЭМ-анализа при поддержке МОН РФ № 075-15-2021-710.*

*The work was supported by the Russian Federation represented by the Ministry of Science and Higher Education (Project No. 075-15-2021-1348) within the framework of activities No. 3.1.4, 3.1.5, 3.1.12, and 3.1.13. TEM measurements were carried out using the equipment of the center for collective use of the Center for Measuring the Properties of*

*Materials of Tomsk Polytechnic University, supported by the Ministry of Science and Higher Education, Project No. 075-15-2021-710.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cantor B., Chang I. T. H., Knight P., Vincent A. J. B. Microstructural development in equiatomic multi-component alloys // *Materials Science and Engineering: A*. 2004. V. 375–377. P. 213–218. DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
2. Yeh J. W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T., Tsau C.-Y., Chang S. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // *Advanced Engineering Materials*. 2004. V. 6, Iss. 5. P. 299–303. DOI: 10.1002/adem.200300567.
3. Chen T. K., Shun T. T., Yeh J. W., Wong M. S. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering // *Surface and Coatings Technology*. 2004. V. 188–189. P. 193–200. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.08.023.
4. Chen T.-K., Wong M.-S., Shun T.-T., Yeh J.-W. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering // *Surface and Coatings Technology*. 2005. V. 200, Iss. 5–6. P. 1361–1365. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.08.081.
5. Lai C.-H., Lin S.-J., Yeh J.-W., Chang S.-Y. Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2006. V. 201, Iss. 6. P. 3275–3280. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.06.048.
6. La C.-H., Tsai M.-H., Lin S.-J., Yeh J.-W. Influence of substrate temperature on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2007. V. 201, Iss. 16–17. P. 6993–6998. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.01.001.
7. Huang P.-K., Yeh J.-W. Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrNbSiTiV)N coating // *Surface and Coatings Technology*. 2009. V. 203, Iss. 13. P. 1891–1896. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.01.016.
8. Tsai M.-H., Lai C.-H., Yeh J.-W., Gan J.-Y. Effects of nitrogen flow ratio on the structure and properties of reactively sputtered (AlMoNbSiTaTiVZr)<sub>x</sub>N<sub>x</sub> coatings // *Journal of Physics, D: Applied Physics*. 2008, V. 41. Article number 235402. DOI: 10.1088/0022-3727/41/23/235402.
9. Береснев В. М., Соболев О. В., Литовченко С. В., Погребняк А. Д., Сребнюк П. А., Новиков В. Ю., Колесников Д. А., Мейлехов А. А., Постельник А. А., Немченко У. С. Влияние потенциала смещения и давления азотной атмосферы на структуру и свойства ва-



кумно-дуговых (Mo+Ti6%Si)N покрытий // Журнал технической физики. 2017. № 87 (5). С. 776–779 DOI: 10.21883/JTF.2017.05.44455.2030.

10. Miracle D. B., Senkov O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Materialia*. 2017. V. 122. P. 448–511. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.081.

11. Rogachev A. S. Structure, Stability, and Properties of High-Entropy Alloys // *Physics of Metals and Metallography*. 2020. V. 121. P. 733–764. DOI: 10.1134/S0031918X20080098.

12. Kao Y.-F., Lee T.-D., Chen S.-K., Chang, Y.-S. Electrochemical passive properties of  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 1.00$ ) alloys in sulfuric acids // *Corrosion Science*. 2010. V. 52, Iss. 3. P. 1026–1034. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.11.028.

13. Ye Q., Feng K., Li Zh., Lu F., Li R., Huang J., Wu Y. Microstructure and corrosion properties of CrMnFeCoNi high entropy alloy coating // *Applied Surface Science*. 2017. V. 396. P. 1420–1426. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.11.176.

14. Senkov O. N., Wilks G. B., Scott J. M., Miracle D. B. Mechanical properties of  $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$  and  $\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{W}_{20}$  refractory high entropy alloys // *Intermetallics*. 2011. V. 19, Iss. 5. P. 698–706. DOI: 10.1016/j.intermet.2011.01.004.

15. Qiao J. W., Ma S. G., Huang E. W., Chuang C. P., Liaw P. K., Zhang Y. Microstructural Characteristics and Mechanical Behaviors of AlCoCrFeNi High-Entropy Alloys at Ambient and Cryogenic Temperatures // *Materials Science Forum*. 2011. V. 688. P. 419–425. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.688.419.

16. Laktionova M. A., Tabchnikova E. D., Tang Z., Liaw P. K. Mechanical properties of the high-entropy alloy  $\text{Ag}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$  at temperatures of 4.2–300 K // *Low Temperature Physics*. 2013. V. 39, Iss. 7. P. 630–632. DOI: 10.1063/1.4813688.

17. Wu J.-M., Lin S.-J., Yeh J.-W., Chen S.-K., Huang Y.-Sh., Chen H.-C. Adhesive wear behavior of  $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$  high-entropy alloys as a function of aluminum content // *Wear*. 2006. V. 261, Iss. 5–6. P. 513–519. DOI: 10.1016/j.wear.2005.12.008.

18. Chuang M.-H., Tsai M.-H., Wang W.-R., Lin S.-J., Yeh J.-W. Microstructure and wear behavior of  $\text{Al}_x\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_y$  high-entropy alloys // *Acta Materialia*. 2011. V. 59, Iss. 16. P. 6308–6317. DOI: 10.1016/j.actamat.2011.06.041.

19. Zhou Y. J., Zhang Y., Wang Y. L., Chen G. L. Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi with excellent room-temperature mechanical properties // *Applied Physics Letters*. 2007. V. 90. Article number 181904. DOI: 10.1063/1.2734517.

20. Wang X. F., Zhang Y., Qiao Y., Chen G. L. Novel microstructure and properties of multicomponent

CoCrCuFeNiTi alloys // *Intermetallics*. 2007. V. 15, Iss. 3. P. 357–362. DOI: 10.1016/j.intermet.2006.08.005.

21. Zhang Y., Zuo T. T., Tang Z., Gao M. C., Dahmen K. A., Liaw P. K., Lu Z. P. Microstructures and properties of high-entropy alloys // *Progress in Materials Science*. 2014. V. 61. P. 1–93. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.

22. Wang W.-R., Wang W. L., Wang S. Ch., Tsai Y.-C., Lai C.-H., Yeh J.-W. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  high-entropy alloys // *Intermetallics*. 2012. V. 26. P. 44–51. DOI: 10.1016/j.intermet.2012.03.005.

23. Lin C. H., Duh J. G., Yeh J. W. Multi-component nitride coatings derived from Ti-Al-Cr-Si-V target in RF magnetron sputter // *Surface and Coatings Technology*. 2007. V. 201, Iss. 14. P. 6304–6308. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.11.041.

24. Chang H.-W., Huang P. K., Davison A., Yeh J.-W., Tsau Ch.-H., Yang Ch.-Ch. Nitride films deposited from an equimolar Al-Cr-Mo-Si-Ti alloy target by reactive direct current magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. 2008. V. 516, Iss. 18. P. 6402–6408. DOI: 10.1016/j.tsf.2008.01.019.

25. Погребняк А. Д., Багдасарян А. А., Якушенко И. В., Береснев В. М. Структура и свойства высокоэнтروпийных сплавов и нитридных покрытий на их основе // *Успехи химии*. 2014. № 83 (11). С. 1027–1061. DOI: 10.1070/RCR4407.

26. Praveen S., Kim H. S. High-Entropy Alloys: Potential Candidates for High-Temperature Applications: An Overview // *Advanced Engineering Materials*. 2018. V. 20, Iss. 1. P. 1–22. DOI: 10.1002/adem.201700645.

27. Pickering E. J., Jones N. G. High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects // *International Materials Reviews*. 2016. V. 61, Iss. 3. P. 183–202. DOI: 10.1080/09506608.2016.1180020.

28. Nene S. S., Liu K., Frank M., Mishra R. S., Brennan R. E., Cho K. C., Li Z., Raabe D. Enhanced strength and ductility in a friction stir processing engineered dual phase high entropy alloy // *Scientific Reports*. 2017. V. 7. Article number 16167. DOI: 10.1038/s41598-017-16509-9.

29. Li Z., Körmann F., Grabowski B., Neugebauer J., Raabe D. Ab initio assisted design of quinary dual-phase high-entropy alloys with transformation-induced plasticity // *Acta Materialia*. 2017. V. 136. P. 262–270. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.07.023.

30. Basu S., Li Z., Pradeep K. G., Raabe D. Strain Rate Sensitivity of a TRIP-Assisted Dual-Phase High-Entropy Alloy // *Frontiers in Materials*. 2018. V. 5. DOI: 10.3389/fmats.2018.00030.

31. Li Z., Tasan C. C., Springer H., Gault B., Raabe D. Interstitial atoms enable joint twinning and transformation

induced plasticity in strong and ductile high-entropy alloys // *Scientific Reports*. 2017. V. 12, Iss. 1. P. 7. Article number 40704. DOI: 10.1038/srep40704.

32. Vereschaka A. A., Grigoriev S. N. Study of cracking mechanisms in multi-layered composite nanostructured coatings // *Wear*. 2017. V. 378–379. P. 43–57. DOI: 10.1016/j.wear.2017.01.101.

33. Horník J., Krum S., Tondl D., Puchnin M., Sachr P., Cvrček L. Multilayer coatings Ti/TiN, Cr/CrN and W/WN deposited by magnetron sputtering for improvement of adhesion to base materials // *Acta Polytechnica*. 2015. V. 55, No. 6. P. 388–392. DOI: 10.14311/AP.2015.55.0388.

34. Khadem M., Penkov O. V., Yang H.-K., Kim, D.-E. Tribology of multilayer coatings for wear reduction: A review // *Friction*. 2017. V. 5. P. 248–262. DOI: 10.1007/s40544-017-0181-7.

35. Liu Y., Yu Sh., Shi Q., Ge X., Wang W. Multilayer Coatings for Tribology: A Mini Review // *Nanomaterials*. 2022. V. 12, Iss. 9. Article number 1388. DOI: 10.3390/nano12091388.

36. Park J., Cho S., Kwon H. Aluminum-ceramic composites for thermal management in energy-conversion systems // *Scientific Reports*. 2018. V. 8. Article number 17852. DOI: 10.1038/s41598-018-36270-x.

37. Cao X. Q., Vassen R., Tietz F., Stoeber D. New double-ceramic-layer thermal barrier coatings based on zirconia–rare earth composite oxides // *Journal of the European Ceramic Society*. 2006. V. 26, Iss. 3. P. 247–251. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.11.007.

38. Xing Y., Baumann S., Uhlenbruck S., Rüttinger M., Venskutonis A., Meulenberg W. A., Stöver D. Development of a metallic/ceramic composite for the deposition of thin-film oxygen transport membrane // *Journal of the European Ceramic Society*. 2013. V. 33, Iss. 2. P. 287–296. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.08.025.

39. Guo S.-Q., Kagawa Y., Nishimura T., Chung D., Yang J.-M. Mechanical and physical behavior of spark plasma sintered ZrC-ZrB<sub>2</sub>-SiC composites // *Journal of the European Ceramic Society*. 2008. V. 28, Iss. 6. P. 1279–1285. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.08.009.

40. Opeka M. M., Talmy I. G., Zaykoski J. A. Oxidation-based materials selection for 2000°C + hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience // *Journal of Materials Science*. 2004. V. 39. P. 5887–5904. DOI: 10.1023/B:JM SC.0000041686.21788.77.

41. Konopka K., Maj M., Kurzydłowski K. J. Studies of the effect of metal particles on the fracture toughness of ceramic matrix composites // *Materials Characterization*. 2003. V. 51, Iss. 5. P. 335–340. DOI: 10.1016/j.matchar.2004.02.002.

42. Piotrkiewicz P., Zygmuntowicz J., Wachowski M., Cumerman K., Kaszuwara W., Midor A. W. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu-Ni Composites Manufactured via Uniaxial Pressing: Microstructure, Magnetic, and Mechanical Properties //

*Materials*. 2022. V. 15, iSS. 5. Article number 1848. DOI: 10.3390/ma15051848.

43. Song J., Zhang Y., Fan H., Fang Yu., Hu L. Design of structure parameters and corrugated interfaces for optimal mechanical properties in alumina/graphite laminated nanocomposites // *Materials & Design*. 2015. V. 65. P. 1205–1213. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.09.084.

44. Wang Y., Li M., Wang, H., Shao G., Zhu J., Liu W., Wang H., Fan B., Xu H., Lu H., Zhang R. The Fabrication and Mechanical Properties of Laminated ZrB<sub>2</sub>-Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> Ceramics with a Mo-Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> Interlayer // *Metals*. 2021. V. 11, Iss. 12. Article number 2018. DOI: 10.3390/met11122018.

45. Андреев А. А., Саблев Л. П., Григорьев С. Н. Вакуумно-дуговые покрытия. Харьков: ННЦ ХФТИ пресса, 2010. 318 с.

46. Shugurov V. V., Koval N. N., Krysina O. V., Prokopenko N. A. QUINTA equipment for ion-plasma modification of materials and products surface and vacuum arc plasma-assisted deposition of coatings // *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. V. 1393. Article number 012131. DOI: 10.1088/1742-6596/1393/1/012131.

47. 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. Т. 35, № 8. С. 1061–1084.

48. Иванов Ю. Ф., Коваль Н. Н., Ахмадеев Ю. Х., Углов В. В., Шугуров В. В., Петрикова Е. И., Крысина О. В., Прокопенко Н. А., Ажажа И. И. Структура и свойства многослойных пленок высокоэнтропийных сплавов, полученных ионно-плазменным методом // *Известия вузов. Физика*. 2021. № 64 (12). С. 32–37. DOI: 10.17223/00213411/64/12/32.

49. Milman Yu. V. Plasticity characteristic obtained by indentation // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008. V. 41, No. 7. Article number 074013. DOI: 10.1088/0022-3727/41/7/074013.

50. Ni W., Cheng Y.-T., Grummon D. S. Microscopic shape memory and superelastic effects under complex loading conditions // *Surface and Coatings Technology*. 2004. V. 177–178. P. 512–517. DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00920-4.

51. Guillon G., Wheeler J. M., Wehrs J., Philippe L., Baral P., Höppel H. W., Göken M., Michler J. Determination of the true projected contact area by in situ indentation testing // *Journal of Materials Research*. 2019. V. 34. P. 2859–2868. DOI: 10.1557/jmr.2019.236.

52. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C. R., Braic M. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2012. V. 211. P. 117–121. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.09.033.