

Тлеуменов Е.О.,  
Плотников С.В.,  
Погребняк А.Д.,  
Ердыбаева Н.К.,  
Манапбаева А.Б.

**Микроструктура, элементный и фазовый состав и физико-механические свойства нанокompозитных (Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta)N покрытий до и после имплантации высокими дозами ионов азота**

Tleukenov Y.O.,  
Plotnikov S.V.,  
Pogrebnyak A.D.,  
Eradybaeva N.K.,  
Manapbayeva A.B.

**Microstructure, elemental and phase composition and physical-mechanical properties of nanocomposite (Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta)N coatings before and after implantation of high doses of nitrogen ions**

Тлеуменов Е.О.,  
Плотников С.В.,  
Погребняк А.Д.,  
Ердыбаева Н.К.,  
Манапбаева А.Б.

**Нанокompозициялық (Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta)N жабынның азоттың үлкен дозасымен имплантануға дейін және кейінгі микроқұрылымы, элементтік және фазалық құрылымы және физико-механикалық қасиеті**

Изучены структура и свойства наноструктурных многокомпонентных покрытий (TiHfZrNbV)N имплантированных очень высокими  $10^{18}$  см<sup>-2</sup> дозами ионов N<sup>+</sup>. В результате имплантации ионов в поверхностном слое наноструктурного покрытия формируется многослойная структура состоящая из аморфного, нанокристаллического (диспергированного) и наноструктурного с исходными размерами нанозерен. В глубине покрытия формируются 2 фазы: ГЦК и ГПУ с небольшим объемным содержанием. Концентрация азота вблизи поверхности достигает 90 at.% и затем уменьшается с глубиной. В исходном состоянии после осаждения нанотвердость покрытия, в зависимости от условий осаждения имеет значения от 27 до 34 GPa. В результате имплантации, величина твердости уменьшается примерно на глубину проективного пробега ионов до 12 GPa, а дальше увеличивается с глубиной до 23 GPa. Были использованы методы анализа: растровая электронная микроскопия (SEM) с микроанализом (EDS), дифракция рентгеновских лучей (XRD), наноидентификация, тесты на износ.

**Ключевые слова:** имплантация, микроструктура, нанотвердость, осаждение, микроанализ

The structure and properties of multicomponent nanostructured coatings (Ti-HfZrNbV) N implanted with very high  $10^{18}$  cm<sup>-2</sup> doses of ions N<sup>+</sup> were investigated. Multilayered structure consisting of an amorphous nanocrystalline (dispersed) and nanostructured with original size of the nanograins formed as a result of the implantation of ions in the surface layer of the nanostructured coating. 2 phases formed in the depth of the coating: FCC and HCP with a small volume fraction. Nitrogen concentration near the surface reaches up to 90 at.% and then decreases with depth. In the initial state after deposition the nanohardness of the coating, depending on the deposition conditions, ranges from 27 to 39 GPa. As a result of the implantation, the value of the hardness decreases approximately to the depth of the ions projected range up to 12 GPa, and further increases with the depth up to 23 GPa. It were used such analysis techniques as: scanning electron microscopy (SEM) with microanalysis (EDS), X-ray diffraction (XRD), nanoindentation, tests for wear.

**Key words:** implantation, microstructure, nanohardness, deposition, micro-analysis

Өте жоғары  $10^{18}$  см<sup>-2</sup> азот N<sup>+</sup> ион дозаларымен имплантталған (TiHfZrNbV-Ta)N наноқұрылымды көп компонентті жабынның құрылымы және қасиеттері зерттелген. Наноқұрылымды жабынның қабатының бетінде иондардың имплантану нәтижесінде аморфты, нанокристаллды (дисперленген) және бастапқы өлшемі бар нанотүйіршіктің наноқұрылымды көп қабатты құрылым қалыптасады. Шағын көлемді 2 ГЦК және ГПУ фазалары жабынның терең жағында қалыптасады. Азоттың концентрациясы беттік жағында 90 at.%-ке дейін жетеді және жабынның ішіне тереңдеген сайын азаяды. Тұндыру шартына байланысты бастапқы кездегі тұндырудан кейінгі жабынның наноқаттылығы 27-ден 34 GPa-ға дейін өлшемге ие болған. Қаттылық шамасы иондардың проекттік тереңдігі 12 GPa дейін имплантация нәтижесінде азаяды, содан кейін 23 GPa тереңдікте өседі. Қолданылған талдау тәсілдері: (EDS) микроталдауы бар растрлық электрондық микроскоп (SEM), рентген сәулелерінің дифракциясы (XRD), наноидентірілену, тозуға сынақ.

**Түйін сөздер:** жоғарыэнтропиялық қоспа, нанокompозиттік құрылым, нанокристаллитер, шөгун, микродифракция

**МИКРОСТРУКТУРА,  
ЭЛЕМЕНТНЫЙ И  
ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И  
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕ-  
СКИЕ СВОЙСТВА  
НАНОКОМПОЗИТНЫХ  
(Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta)N  
ПОКРЫТИЙ ДО И  
ПОСЛЕ ИМПЛАНТИРО-  
ВАНИЯ ВЫСОКИМИ  
ДОЗАМИ ИОНОВ АЗОТА**

### Введение

Ионная имплантация является одним из основных методов модификации поверхности твердых тел с целью улучшения физико – механических свойств: трения, износа, коррозии, адгезии, усталостной прочности и т.д. [1-5]. Ионная имплантация (ИИ) широко используется для легирования полупроводников (диэлектриков) в микро- и нанoeлектронике, медицине, авиации, химической и авиационной промышленности [3-7]. Основным достоинством этого метода является сохранение размеров образцов, локальность (небольшой пробег), высокая воспроизводимость, нет проблем с адгезией и пр. [5-11]. Для улучшения свойств металлов, сплавов, керамики (или изделий из них), необходимы дозы имплантации ионов  $5 \times 10^{16} - 8 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Однако, в отдельных случаях, необходима очень высокая доза имплантации  $(1-2) \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ , что соответствует количеству атомов  $(1-5)10^{23} \text{ см}^{-3}$ , в решетке подложки в области имплантации (т.е. на глубину пробега ионов). С другой стороны, в последнее время, большой интерес проявляется к исследованию нового класса материалов (высокоэнтропийных сплавов – ВЭС) с числом атомов не меньше 5 с их атомным содержанием в сплаве от 5 до 35 at.%, в первую очередь, из-за их блестящих характеристик [6-11]. Формирование из этих сплавов покрытий из нитридов или карбидов позволяет значительно расширить спектр этих свойств и даже улучшить их. На сегодняшний день достаточно хорошо изучены свойства нитридов, состоящих в основном из 5,6,7 элементов, но в отдельных случаях, могут иметь в своем составе разнородных атомов до 19 [11].

Из-за того, что нитридные покрытия из ВЭСов обладают более высокими свойствами и характеристиками в процессе испытаний, к ним в мире уделяют также большое внимание. Однако, в связи с тем, что при определенных условиях работы таких покрытий необходима высокая стойкость к окислению и стойкость к радиации (облучению) этих нитридов из ВЭСов, стоит задача проверить эти системы (нитридные) покрытия на стойкость к облучению. За последние 1,5-2 года, в литературе, было опубликовано всего несколько работ о использовании ионной имплантации для улучшения твердости, индекса пластичности,

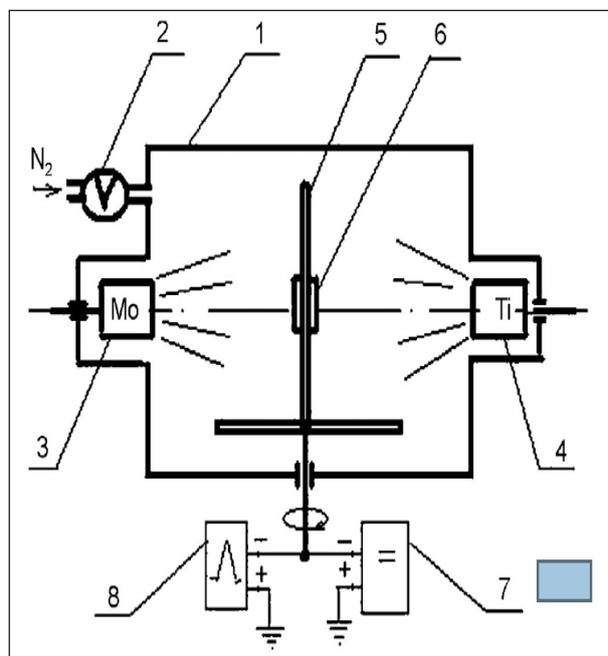
стойкости к коррозии при внедрении в покрытие ионов  $\text{Cu}^-$ ,  $\text{Au}^-$ ,  $\text{N}^+$  с облучаемой дозой от  $8 \times 10^{16}$  до  $4 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  [11-14]. Было обнаружено улучшение свойств, например твердости, в интервале  $(1-2) \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  доз имплантации [14]. Таким образом из анализа опубликованных работ по исследованию характеристик и свойств нитридных многоэлементных покрытий видно, что интервалы доз имплантации очень небольшие, особенно для улучшения физико-механических характеристик. Облучение ионами  $\text{N}^+$  дозой до  $10^{18} \text{ см}^{-2}$ , когда доза внедренных ионов может составить атомную концентрацию вещества твердого тела ( $1 \times 10^{23} - 5 \times 10^{23} \text{ см}^{-3}$ ) не изучены еще совсем. Также видно из представленного анализа работ, что данное направление работ достаточно актуально на сегодняшний день. Поэтому в этой работе мы ставили задачу: исследовать микроструктуру, физико-механические свойства наноструктурных многоэлементных покрытий, облученных очень высокими дозами ионов  $\text{N}^+$  до  $10^{18} \text{ см}^{-2}$ .

### Экспериментальная часть

Высокоэнтропийный сплав наносился на подложку из стали марки 12X18H9T в качестве подложки с размерами  $15 \times 15 \times 2.5 \text{ мм}$  и с шероховатостью в исходной поверхности  $Ra \approx 0,09 \text{ мкм}$ . Поверхность подложки обрабатывали с помощью тлеющего разряда, чтобы очистить и активировать его перед нанесением. Для нанесения покрытий было использовано вакуумно-дуговое устройство Булат-6 с шестью испарителями (Ti, Hf, Zr, Nb, V, Ta), что позволяет нанесение наноструктурированных покрытий в импульсном режиме с переменной амплитудой импульса и частотой импульса.

На рис. 1 показана схема системы осаждения. Вакуумная камера (1) (базовое давление камеры составляло  $0,001 \text{ Па}$ ) была оснащена системой автоматического регулирования давления азота (2) и шестью испарителями, состоящих из Ti, Hf, Zr, Nb, V, Ta (чистота металлической мишени было 99,8%). Держатель подложки (5) был установлен на вращающейся пластине из нержавеющей стали ( $300 \times 300 \text{ мм}$ ), на котором были размещены подложки (6). БУЛАТ-6 был также оборудован источником напряжения постоянного тока (7), значение которого может изменяться от 5 до 1000 В, а генератор импульсного напряжения (8) с возможностью регулировки амплитуды импульса напряжения от 0,5-2 кВ и частотой повторения 5-7 кГц. Процесс очистки подложки проводят с использованием

ионов молибдена в течение 3-5 мин, при применении потенциал на 1 кВ подложки. Кроме того, азот впрыскивают в камеру, и нитриды Ti, Hf, Zr, Nb, V, Ta осаждались на противоположных сторонах подложки. Когда осаждение первых слоев было закончено, процесс осаждения приостанавливался и подложки переворачивались на угол  $180^\circ$ , затем осаждение снова начиналось. Таким образом, средняя скорость осаждения составляет 1-2 нм/с. Ток дуги составлял 95-100 А во время осаждения, давление азота в камере составляло 0,5 Па, расстояние между испарителем и подложкой было 250 мм, а температура подложки была равна  $250-350^\circ \text{ C}$ .



**Рисунок 1** – Схематическое изображение системы осаждения «Булат-6» (1 – вакуумная камера; 2-автоматическая система контроля давления азота; 3 – молибденовый испаритель; 4 – титановый испаритель; 5 – держатель подложки; 6 – подложка; 7 – DC источник напряжения; 8 – высоковольтный генератор импульсов)

Во время нанесения покрытий на подложку, импульсный потенциал составлял  $-40 \text{ В}$  (с длительностью  $10 \text{ мкс}$  и частотой повторения  $7 \text{ кГц}$ ). Энергия пучка ионов  $\text{He}^+$  была зафиксирована на уровне  $1,5 \text{ МэВ}$ , а другие экспериментальные параметры, относящиеся к нормальному падению ионов имели угол рассеяния  $\theta = 170^\circ$ , ионы  $\text{He}$  с дозой  $5 \text{ мкс}$  и с разрешением детектора энергии  $16 \text{ кэВ}$  [12].

Катоды из высокоэнтропийного сплава системы Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta были получены путем вакуумно-дуговой плавки в атмосфере аргона с высокой чистотой, используя неплавящийся электрод в водоохлаждаемом медном сосуде. Нитридные покрытия наносились вакуумно-дуговым испарением катода в устройстве Булат-3Т-М [13]. Параметры осаждения и элементный состав катода и нитридных покрытий представлены в таблице 1, где  $U_b$  – напряже-

ние смещения, приложенного к подложке,  $P_N$  – давление азота в камере осаждения. Импульсный режим осаждения был выбран для того, чтобы увеличить энергию ионно-плазменного потока, улучшить адгезию покрытий, нанесенных на подложку, а также для получения более дисперсной структуры покрытий. Стальные диски (A 570 Grade 36) с диаметром 45 мм и толщиной 4 мм, были использованы в качестве подложки.

**Таблица 1** – Параметры осаждения и концентрации элементов в (TiHfZrVNbTa) N покрытий

Номер серий	$U_b$ , V	$P_N$ , Torr	Концентрация, at. %						
			N	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta
1	150	$3 \times 10^{-3}$	54	7.03	8.52	11.30	5.02	9.93	4.20
2	70	$4 \times 10^{-3}$	55	10.76	7.71	8.06	5.85	8.38	4.24
3	150	$3 \times 10^{-4}$	46	9.04	9.8	12.81	5.60	12.13	4.62
4	150	$3 \times 10^{-3}$	45.7	9.05	9.85	12.91	5.65	12.18	4.67
5	150	$7 \times 10^{-4}$	53	9.72	8.44	9.42	6.54	8.1	4.78
6	150	$7 \times 10^{-3}$	54	9.38	8.2	9.10	6.54	8.1	4.78
7*	150	$7 \times 10^{-4}$	44	9	11	12	7	12	5
8**	150	$7 \times 10^{-4}$	46	10	11	9	10	10	4
Катод	–	–	–	21.52	18.77	15.5	10.2	18.2	15.81

\* – концентрация была определена с использованием POP (перед имплантацией)

\*\* – концентрация после ионной имплантации

Ионная имплантация ионами  $N^+$  с энергией 60 кэВ было сделано на полупромышленном имплантере в вакууме, где плотность тока не превышала  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ .

Для исследования структуры и субструктуры образцов с покрытиями, а так же измерения фазового состава покрытий были использованы в экспериментах рентгеновские дифрактометры ДРОН – 4 в излучении  $CuK\alpha$  и RINT-2500 V с использованием позиционно-чувствительного пропорционального счетчика (PSPC/MDGT). Рабочие значения напряжений и тока рентгеновского дифрактометра равны 40 kV и 300mA соответственно. Съемку спектров XRD проводили под углами  $2^\circ$ ,  $3^\circ$ ,  $10^\circ$ , и  $30^\circ$  для образцов в исходном состоянии (после осаждения покрытия). Исследование фазово-структурного состояния проводилось на дифрактометре ДРОН-4 в излучении  $CuK\alpha$  (длина волны  $\lambda = 0.154178 \text{ nm}$ ) с использованием во вторичном пучке графитового монохроматора. Съемка дифракционного спектра для фазового анализа проводилась по схеме  $\theta$ - $2\theta$ -сканирования с фокусировкой по

Брэггу–Брентано в интервале углов  $25 - 90^\circ$ . Исследования проводились в поточечном режиме с шагом сканирования  $\Delta(2\theta) = 0.02 - 0.2^\circ$  и длительностью накопления импульсов в каждой точке  $10 - 100 \text{ s}$  в зависимости от ширины и интенсивности дифракционных максимумов. Для анализа элементного состава использовались два метода: микроанализ с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) на растровом электронном микроскопе JEOL-7000F (Japan), а также SIMS-анализ (SIMS – масс-спектрометрия вторичных ионов) с помощью времяпролетного спектрометра (ULVAC-PHI TRIFTV nanoTOF, Physical Electronics, Inc., Japan). Для исследования распределения элементов вблизи поверхностного слоя применялся метод PIXE (PIXE – метод индуцируемого частицами характеристического рентгеновского излучения) с использованием микропучка протонов  $1.5 \text{ MeV}$  с диаметром пучка около  $0.5 \mu\text{m}$ . Дополнительно использовался растровый электронный микроскоп с энергодисперсионным спектрометром JSM-6010 LA (JEOL, Japan).

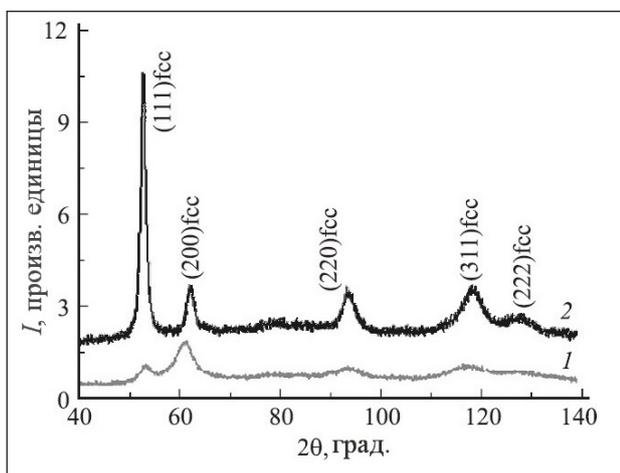
Измерения проводились при низком вакууме и рабочем ускоряющем напряжении 20 kV.

Анализ структуры и фазового состава проводился на электронном микроскопе JEOL JEM-2100F с энергией электронов до 200 keV, для чего были подготовлены фольги или ламельки с помощью ионного пучка.

Измерения микротвердости и модуля упругости проводилось методом динамического вдавливания пирамидки Берковича (Triboindenter TI-950 (HYSITRON, Inc.)), при этом получалось трехмерное изображение отпечатка, исходя из которого можно оценить глубину вдавливания и определить значение приведенного модуля упругости. Измерения проводились при изменении нагрузки индентора от 500 до 10 000  $\mu\text{N}$  [15-18].

### Результаты и обсуждение

Из таблицы 1 видно, что повышение давления от  $3 \times 10^{-4}$  до  $3 \times 10^{-3}$  Торг приводит к повышению концентрации азота в составе покрытия. При этом, содержание металлических элементов, таких как Ti, Nb, V, уменьшается. Изменение давления в камере, в процессе осаждения, приводит также к изменению концентрации элементов в покрытии, которые отличны от характерных для состава литого катода [табл.1].



**Рисунок 2** – Участки дифракционных спектров покрытий системы (TiZrHfVNbTa)N, полученных при разных  $P_N = 3 \cdot 10^{-4}$  (1) и  $3 \cdot 10^{-3}$  (2) Торг

На рисунке 2 представлены XRD-спектры (XRD – рентгенодифракционный анализ) нитридных покрытий, полученных из высокоэнт-

тропийных сплавов при различных давлениях азота в процессе осаждения. Из результатов XRD-анализа видно, что в качестве основной кристаллической фазы формируется фаза с ГЦК-решеткой, что характерно для структуры нитрида многоэлементного сплава. Средний размер кристаллитов ГЦК-фазы в покрытиях при низком давлении  $3 \times 10^{-4}$  Торг, определенный по формуле Шеррера, составляет около 8 nm. При этом формируется преимущественная ориентация роста кристаллитов с плоскостью (200), параллельной поверхности (при этом ось текстуры [100] перпендикулярна плоскости поверхности). Согласно исследованиям твердости покрытий по Виккерсу, в этом случае наблюдается высокая твердость  $51 \pm 0.7 \text{ GPa}$ . Спектр 2 на рис. 37, отвечающий покрытию, полученному при сравнительно высоком давлении  $3 \times 10^{-3}$  Торг, имеет принципиальное отличие: появляется преимущественная ориентация плоскости (111), параллельной поверхности роста, что проявляется в виде существенного увеличения относительной интенсивности пиков от соответствующей плоскости. Средний размер кристаллитов ГЦК-фазы покрытия, осажденного при более высоком давлении, значительно увеличивается и составляет уже (17–20) nm.

РДА анализ напряжений проводили на (TiHfZrVNbTa)N покрытия, осажденного при  $U = -150 \text{ В}$  и  $3 \times 10^{-3}$  давления, используя метод  $\sin^2\psi$ .

Рисунок 3 показывает эволюцию параметра решетки (TiHfZrVNbTa)N кристаллитов, измеренных от (220) межплоскостного расстояния в зависимости от  $\sin^2\psi$ . Линейное изменение наблюдается в угловом  $\psi$  диапазоне 20–72°, с отрицательным наклоном указывающее на наличие сжимающего напряжения. Отклонение от линейности при низких значениях  $\sin^2\psi$  может отражать наличие напряжения градиентов по глубине пленки или в более сложном напряженном состоянии из-за наличия взаимодействующих кристаллитов соседних с гексагональной структурой (Рис. 3). Анализ напряжений был проведен в предположении макроскопически (упругого) изотропного образца, который подвергается осесимметричному двухосному напряженному состоянию в плоскости.

Концентрации элементов составляющих покрытия однородны по толщине. Имплантация ионов  $N^+$  приводит к частичному распылению поверхностного слоя, однако при этом увеличивается концентрация  $N^+$  до 90 at% (рис. 4).

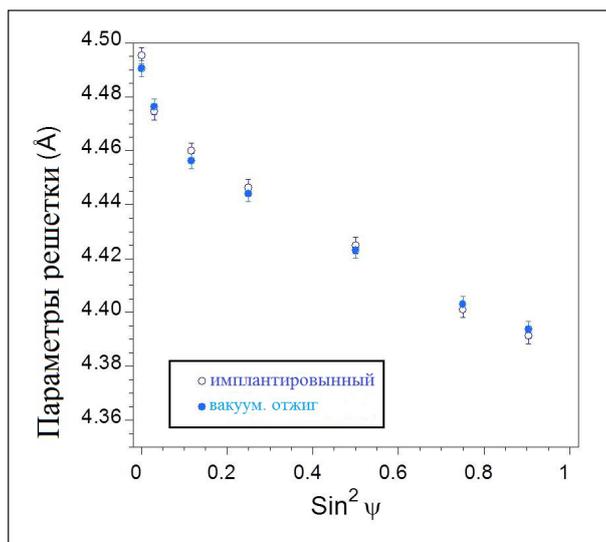


Рисунок 3 – Зависимость параметров решетки от  $\sin^2 \psi$  после имплантации и отжига для серии 2

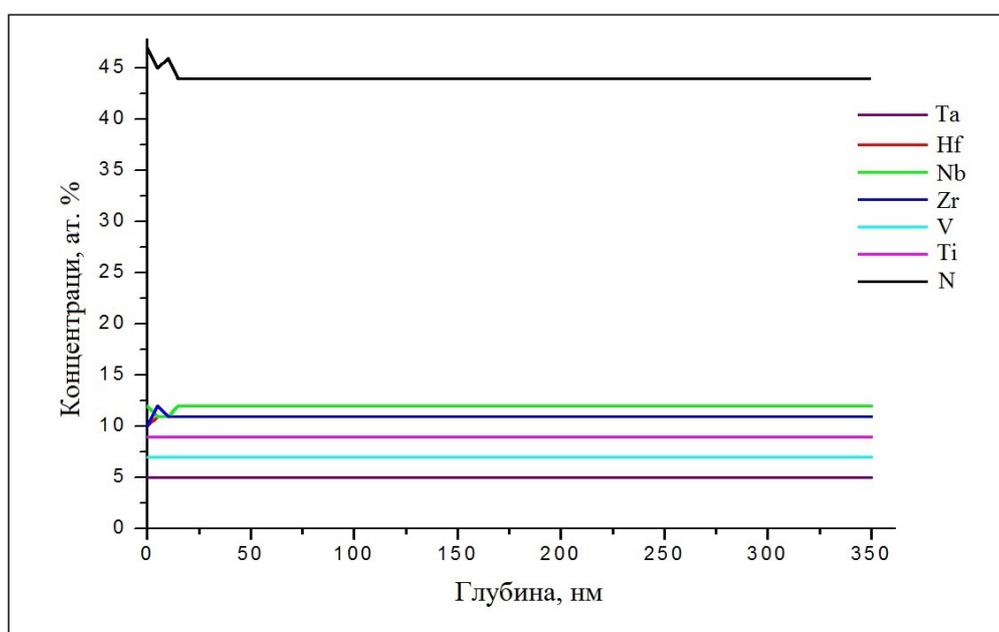
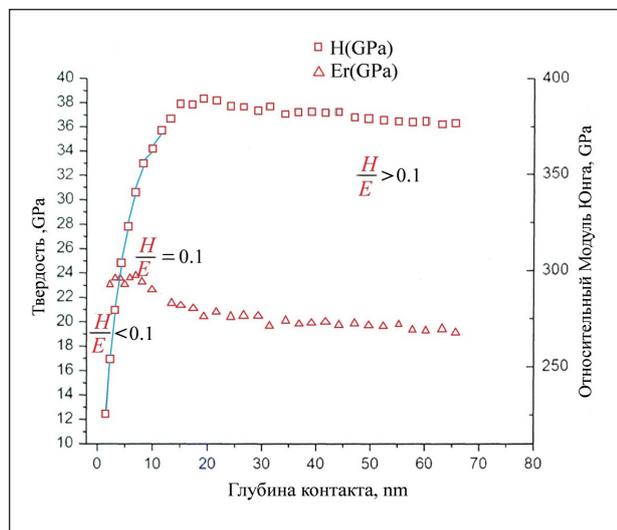


Рисунок 4 – Распределение концентрации элементов по толщине покрытия после осаждения (а), в результате имплантации  $N^+$  (б) для серии 8

Таблица 2 – Распределение концентрации элементов по толщине покрытия

Концентрации, ат. %	Ta	Hf	Nb	Zr	V	Ti	N
578 исходный	5	12	12	11	7	9	44
Распределение концентрации элементов по толщине покрытия после имплантации.							
Концентрации, ат. %	Ta	Hf	Nb	Zr	V	Ti	N
578 после имплантации $N^+$	4	9	10	11	10	10	46

Следует отметить, что увеличение концентрации  $N^+$  до 64 at.% – это интеграл концентрации по глубине анализа покрытия. В реальности на глубине проективного пробега концентрация  $N$  достигает 90 at.%.



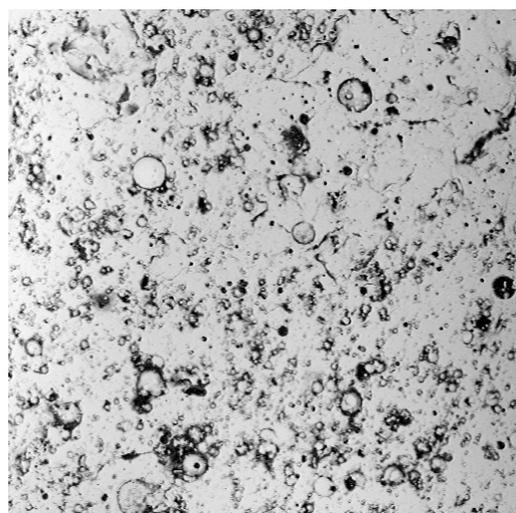
**Рисунок 5** – Результаты измерения твердости и модуля упругости в динамическом режиме для покрытия (TiZrHfVNbTa)N до имплантации  $N^+$ , серия 2 ( $\frac{H}{E}$  – индекс пластичности)

На рис. 5 представлены зависимости нанотвердости и приведенного модуля упругости  $E_r$  от глубины вдавливания. Нанотвердость имеет

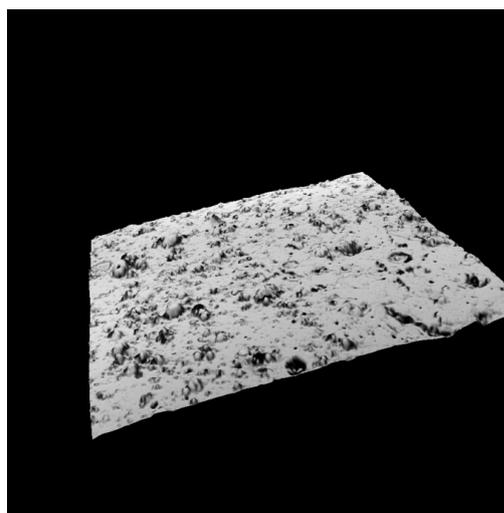
максимальное значение 28 GPa, а модуль упругости составляет 230 – 240 GPa при  $P=3 \times 10^{-4}$  Торг. Следует отметить, что увеличение индекса пластичности  $H/E \geq 0.1$  свидетельствует о превосходной стойкости к износу. Для образцов с покрытиями осажденными при  $3 \times 10^{-3}$  Торг, имеющими более высокую концентрацию  $N$  в покрытии, твердость покрытия возрастает до 34.6 GPa.

Имплантация ионов  $N^+$  дозой  $10^{18}$  см<sup>-2</sup> приводит к уменьшению твердости на поверхности до 12 GPa, которая начинает возрастать с глубиной и на больших глубинах  $\geq 200$  nm, твердость выходит на максимум (23 GPa), что близко к значению в исходном состоянии (после осаждения).

На рис. 6 представлено изображение поверхности покрытия (Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta)N после осаждения и ионной имплантации  $N^+$  ( $10^{18}$  см<sup>-2</sup>). Произошло уменьшение шероховатости поверхности покрытия за счет распыления тонкого слоя с поверхности покрытия (рис.6б). Видна типичная каплевидная фракция, которая часто формируется (из-за отсутствия имплантации) при вакуумно-дуговом испарении катода. На рис. 7 представлены результаты микроанализа образцов по толщине покрытия и подложки (из стали), как видно из этого, толщина покрытия не превышает 6 мкм. Распределение элементов по глубине (толщине) покрытия указывает на его однородность (в пределах погрешности определения EDS).



а



б

**Рисунок 6** – РЭМ-изображение покрытий (Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta)N: серии 2: а) поверхность покрытия, б) вид шероховатости

### Заклучение

При имплантации наноструктурных (TiHfZrNbVTa) N покрытий очень высокими  $10^{18}$  см<sup>-2</sup> дозами ионов N<sup>+</sup> формируется многослойная структура, при этом происходит уменьшение твердости до 12 GPa в приповерхностной области и последующие увеличение с глубиной, где на больших глубинах  $\geq 200$

нм, твердость выходит на максимум (23 GPa). Снижение микротвердости имплантированных образцов обусловлено распылением тонкого слоя поверхности покрытия, что влечет за собой уменьшение шероховатости поверхности покрытия, посредством исключения капельной фракции, которая формируется вследствие эрозии катода при вакуумно-дуговом осаждении.

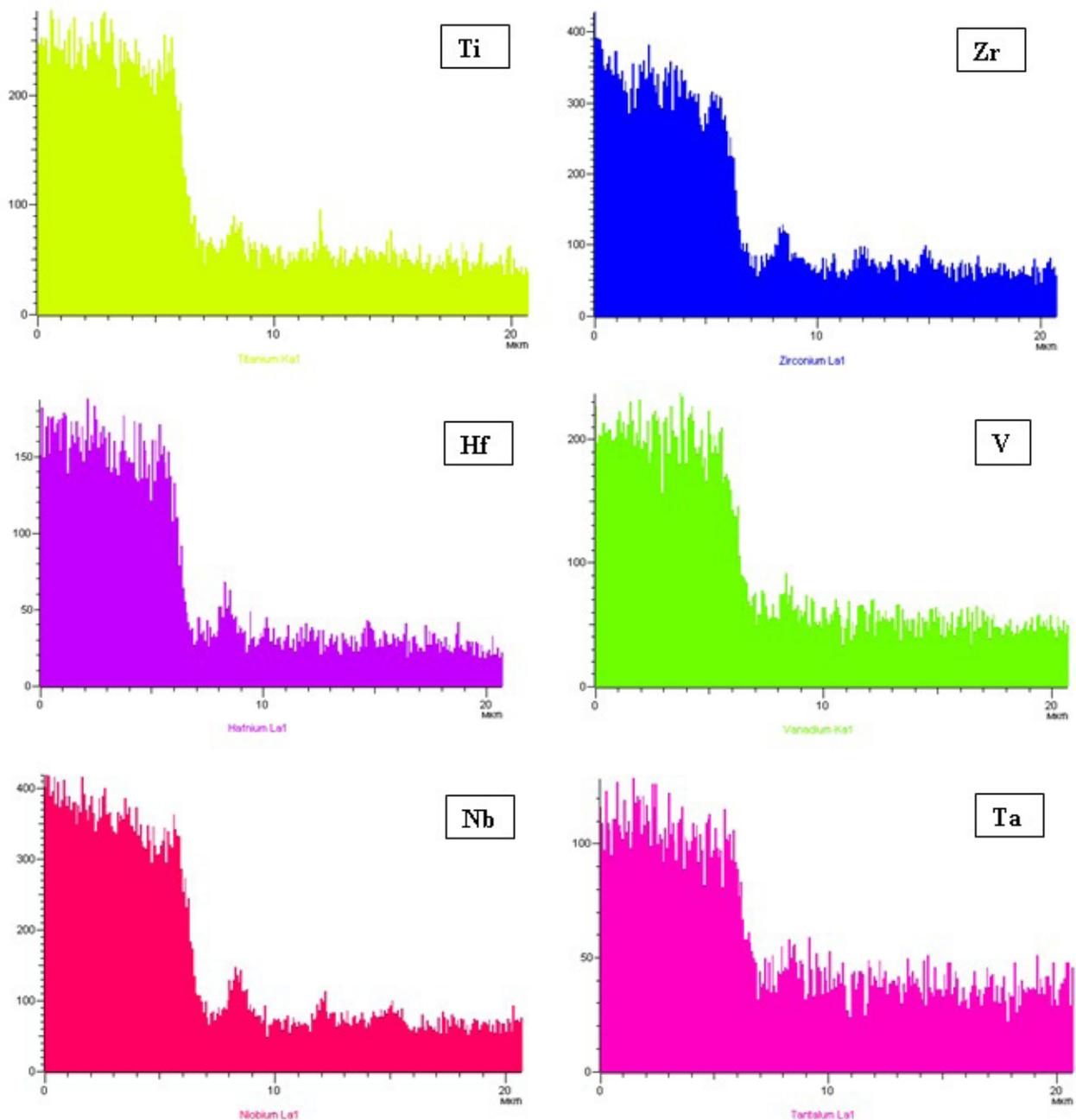


Рисунок 7 – Микроанализ элементов (Ti,Zr,Hf,V,Nb,Ta) на поперечном сечении покрытий серии 2

Повышение давления в камере для осаждения до  $3 \times 10^{-3}$  Торр приводит к значительному повышению концентрации азота в составе покрытия и снижению содержания металлических элементов, таких как Ti, Nb, V.

Полученные покрытия демонстрируют увеличение индекса пластичности  $H/E \geq 0.1$ , что свидетельствует о превосходной стойкости к износу и подтверждено предварительными испытаниями на скретч-тестере.

### Литература

- 1 Pogrebnjak A.D., Tolopa A.M. A revive of high-dose implantation and production of ion mixed structures // *Nuclear Instruments and Methods*. – 1990. – Vol. B52. – P. 24-43.
- 2 Komarov F.F. *Ion Beam Modification of Metals*, Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia. – 1992.
- 3 Lavrentiev V.I., Pogrebnjak A.D. High-dose ion implantation into metals // *Surface and Coatings Technology*. – 1998. – Vol. 99. – P. 24-32.
- 4 Ivasishin O.M., Pogrebnjak A.D., Bratushka S.N. *Nanostructured Layers and Coatings Formed by Ion-Plasma Fluxes in Titanium Alloys and steels*. – Kiev: Academperiodika, 2011. – P. 270.
- 5 Pogrebnjak A.D., Bratushka S.N., Beresnev V.M., Levintant-Zayonts N. Shape memory effect and superelasticity of titanium nickelide alloys implanted with high ion doses // *Russian Chemical Reviews*. – 2013. – Vol. 82, №12. – P. 1135–1159.
- 6 Senkov O.N., Senkova S.V., Dimiduk D.M., Woodward C., Miracle D.B. Oxidation behavior of a refractory NbCrMo<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>TiZr alloy // *Journal of Materials Science* – 2012. – Vol. 47. – P. 6522–6534.
- 7 Salishchev G., Tikhonovsky M.A., Shaysultanov D.G., Stepanov N.D., Kuznetsov A.V., Kolodiy I.V., Tortika A.S., Senkov O.N. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 591. – P. 11-24.
- 8 Braic V., Alina Vladescu, Balaceanu M., Luculescu C.R., Braic M. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 211. – P. 117–121.
- 9 Tsai D.C., Huang Y.L., Lin S.R., Liang S.C., Shieu F.S. Effect of nitrogen flow ratios on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrY)N coatings prepared by reactive magnetron sputtering // *Applied Surface Science*. – 2010. – Vol. 257. – P. 1361–1367.
- 10 Pogrebnjak A.D., Bagdasaryan A.A., Yakushchenko I.V., Beresnev V. M. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them // *Russian Chemical Reviews*. – 2014. Vol.83, № 11. – P. 1027-1061.
- 11 Pogrebnjak A.D., Yakushchenko I.V., Bagdasaryan A.A., Bondar O.V., Krause-Rehberg R., Abadias G., Chartier P., Oyoshi K., Takeda Y., Beresnev V.M., Sobol O.V. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N coatings under different deposition conditions // *Materials Chemistry and Physic*. – 2014. – Vol. 147, № 3. – P. 1079-1091.
- 12 Pogrebnjak A.D., Yakushchenko I.V., Bondar O.V., Sobol O.V., Beresnev V.M., Oyoshi K., Amekura H., Takeda Y. The microstructure of a multielement nanostructured (TiZrHfVNbTa)N coating and its resistance to irradiation with Au<sup>-</sup> ions // *Technical Physics Letters*. – 2015. – Vol. 41, № 11. – P. 1054-1057.
- 13 Pogrebnjak A.D., Yakushchenko I. V., Bondar O.V., Sobol O.V., Beresnev V.M., Oyoshi K., Amekura H., Takeda Y. Influence of Implantation of Au<sup>-</sup> Ions on the Microstructure and Mechanical Properties of the Nanostructured Multielement (TiZrHfVNbTa) N Coating // *Physics of the Solid State*. – 2015. – Vol. 57, № 8. – P. 1559-1564.
- 14 Feng X., Tang G., Ma X., Sun M., Wang L. Characteristics of multi-element (ZrTaNbTiW)N films prepared by magnetron sputtering and plasma based on ion implantation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 2013. – Vol. 301. – P. 29.
- 15 Uglov V.V., Abadias G., Rovbut A.Y., Zlotski S.V., Saladukhin I.A., Skuratov V.A., Petrovic S. Thermal stability of nanocrystalline (Ti,Zr)<sub>0.54</sub>Al<sub>0.46</sub>N films implanted by He<sup>+</sup> ions // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 2015. – Vol. 354. – P. 269- 273.
- 16 Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д., Константинов С.В. Радиационная стойкость высокоэнтропийных наноструктурированных покрытий (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N // *Письма в ЖТФ*. – 2015. – Т. 85, № 10. – С. 105-110.
- 17 Plotnikov S.V., Pogrebnjak A.D., Tleukenov Y.O., Erdybaeva N.K. Functional properties of multilayer vacuum-arc TiN/ZrN coatings // *Materials Science and Engineering*. – 2016. – V. 110.
- 18 Tleukenov Y.O., Plotnikov S.V., Erdybaeva N.K., Pogrebnjak A.D. Studying of nanocomposite films' structure and properties obtained by magnetron sputtering // *Materials Science and Engineering*. – 2016. – Vol. 110.

### References

- 1 A.D. Pogrebnjak, A.M. Tolopa, *Nuclear Instruments and Methods*, B52, 24-43, (1990).
- 2 F.F. Komarov, *Gordon and Breach Science Publishers*, Philadelphia, 1992
- 3 V.I. Lavrentiev, A.D. Pogrebnjak, *Surface and Coatings Technology*, 99, 24-32, (1998).
- 4 O.M. Ivasishin, A.D. Pogrebnjak, S.N. Bratushka, *Nanostructured Layers and Coatings Formed by Ion-Plasma Fluxes in Titanium Alloys and steels*. Kiev, 2011
- 5 A.D. Pogrebnjak, S.N. Bratushka, V.M. Beresnev, N. Levintant-Zayonts. *Russian Chemical Reviews* 82, 1135–1159, (2013).
- 6 O.N. Senkov, S.V. Senkova, Dimiduk D.M., Woodward C., Miracle D.B., *Journal of Materials Science* 47, 6522–6534, (2012).

- 7 G. Salishchev, M.A. Tikhonovsky, D.G. Shaysultanov, N.D. Stepanov, A.V. Kuznetsov, I.V. Kolodiy, A.S. Tortika, O.N. Senkov, *Journal of Alloys and Compounds*, 591, 11-24, (2014).
- 8 V. Braic, A. Vladescu, M. Balaceanu, C.R. Luculescu, M. Braic, *Surface and Coatings Technology*, 211, 117–121, (2012).
- 9 D.C.Tsai, Y.L. Huang, S.R. Lin, S.Сю Liang, F.S. Shieu, *Applied Surface Science* 257, 1361–1367, (2010).
- 10 A.D. Pogrebnyak, A.A. Bagdasaryan, I.V. Yakushchenko, V.M. Beresnev, *Russian Chemical Reviews*, 83, 1027-1061, (2014).
- 11 A.D. Pogrebnyak, I.V. Yakushchenko, A.A. Bagdasaryan, O.V. Bondar, R. Krause-Rehberg, G. Abadias, P. Chartier, K. Oyoshi, Y. Takeda, V.M. Beresnev, O.V. Sobol, *Materials Chemistry and Physics* 147, 1079-1091, (2014).
- 12 A.D. Pogrebnyak, I.V. Yakushchenko, O.V. Bondar, O.V. Sobol, V.M. Beresnev, K. Oyoshi, H. Amekura, Y. Takeda, *Technical Physics Letters*, 41, 1054-1057, (2015).
- 13 A.D. Pogrebnyak, I.V. Yakushchenko, O.V. Bondar, O.V. Sobol, V.M. Beresnev, K. Oyoshi, H. Amekura, Y. Takeda, *Physics of the Solid State*, 57, 1559-1564. (2015).
- 14 X. Feng, G. Tang, X. Ma, M. Sun, L. Wang, *Research Section B*, 301, 29, (2013)
- 15 V.V. Uglov, G. Abadias, A.Y. Rovbut, S.V. Zlotski, I.A. Saladukhin, V.A. Skuratov, S. Petrovic, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 354, 269- 273, (2015).
- 16 F.F. Komarov, A.D. Pogrebnyak, S.V. Konstantinov, *Pisma v ZhETF*, 85:105-110, (2015). (in russ).
- 17 S.V. Plotnikov, A.D. Pogrebnyak, Y.O. Tleukenov, N.K. Erdybaeva, *Materials Science and Engineering*, 110, (2016).
- 18 Y.O. Tleukenov, S.V. Plotnikov, N.K. Erdybaeva, A.D. Pogrebnyak, *Materials Science and Engineering*, 110, (2016).