

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 621.793:539.538

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ БОРА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ Cr–Al–Ti–N, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМЫ CFUBMS

© 2020 г. Ф. В. Кирюханцев-Корнеев^а, *, Ж. С. Аманкелдина^а, Е. А. Левашов^а

^аНИТУ “МИСус”, Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.05.2019 г.

После доработки 26.01.2020 г.

Принята к публикации 03.02.2020 г.

Исучено влияние бора на структуру, механические и трибологические свойства защитных покрытий системы Cr–Al–Ti–N, полученных методом магнетронного распыления в замкнутом несбалансированном магнитном поле с использованием сегментных планарных керамических СВС-мишеней. Полученные покрытия исследованы с применением методов оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, наноиндентирования, а также с использованием трибологических испытаний по схеме “стержень–диск”. Показано, что введение В приводит к подавлению столбчатой структуры и снижению шероховатости покрытий. Определены твердость, модуль упругости, упругое восстановление, износостойкость, коэффициент трения покрытий системы Cr–Al–Ti–B–N. Установлено, что введение 2.3 ат. % бора способствует получению высокой твердости $H = 15$ ГПа, стабильного коэффициента трения ($f = 0.65$) и снижению приведенного износа ($V_w = 7.5 \times 10^{-6}$ мм³/(Н м)). Показано, что твердые покрытия Cr–Al–Ti–B–N оптимального состава по своим механическим и трибологическим свойствам превосходят покрытия без добавления бора.

Ключевые слова: покрытия Cr–Al–Ti–B–N, СВС мишень TiB, магнетронное распыление, CFUBMS, несбалансированные магнетроны, состав, структура, твердость, модуль упругости, упругое восстановление, износостойкость, коэффициент трения

DOI: 10.31857/S0015323020060066

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее успешных технологий для нанесения покрытий из нитридов переходных металлов является магнетронное распыление в замкнутом несбалансированном магнитном поле, или CFUBMS (Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering) технология [1, 2]. Повышенная напряженность поля увеличивает эффективность ионизации в плазме, что, в свою очередь, приводит к значительно более высоким ионным токам на подложке [3]. В этой технологии плотные структуры покрытий образуются при более низких температурах и напряжениях смещения на подложке.

Самым широко используемым в производстве покрытием является TiN. Авторы [4] отмечают, что TiN обладает высокой коррозионной стойкостью, хорошими тепловыми, электрическими и оптическими характеристиками, твердостью, которая может изменяться от 20 до 40 ГПа в зависимости от параметров осаждения. Наряду с TiN широко используются покрытия CrN, которые, как

сообщается в работе [5], характеризуются лучшей износостойкостью благодаря более низкому коэффициенту трения и большей ударной вязкости.

Тройные нитридные покрытия, такие как Ti–Cr–N (твердость 40 ГПа), Ti–Al–N (25 – 35 ГПа), Cr–Ti–N (16 ГПа), Cr–Al–N (17 ГПа) показывают улучшенные механические свойства и износостойкость [6]. В работе [7] было обнаружено, что при введении Al в TiN или CrN происходит формирование наноструктурного состояния, что приводит к увеличению твердости. Также покрытия Ti–Al–N имеют повышенную адгезионную и ударную прочность [8, 9]. Большое внимание привлекают покрытия Cr–Ti–N, которые обладают низким коэффициентом трения (0.3), по сравнению с Ti–Cr (0.7) [6]. Авторы работ [10–12] обнаружили, что многокомпонентные покрытия Cr–Al–Ti–N демонстрируют износостойкость, твердость, сжимающее напряжение значительно более высокие, чем покрытия Ti–Al–N и Ti–Cr–N. Градиентные покрытия Cr/CrN/Cr–Ti–Al–N по-

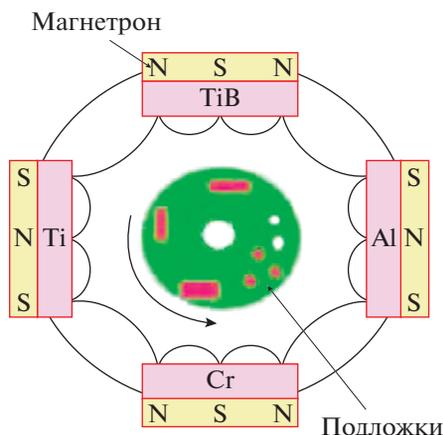


Рис. 1. Установка UDP 850/4 производства компании Teer Coatings Limited: внешний вид, схема расположения мишеней.

казали высокую твердость (35 ГПа) и адгезионную прочность [13].

Известно, что легирование нитридных покрытий бором ведет к формированию нанокompозитной структуры, состоящей из наноразмерных кристаллитов (*nc*) и аморфных областей (*a*), характеризующейся аномально высокой твердостью на уровне 50 ГПа [14], высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения [15, 16], жаростойкостью и термической стабильностью [17, 18]. Максимальная твердость (50 ГПа) покрытий *nc*-TiN/*a*-BN и *nc*-TiN/*a*-BN/*a*-TiB₂ была получена, когда в структуре покрытий между зернами TiN формировалась прослойка *a*-BN, толщиной близкой к толщине одного монослоя. Размер кристаллитов, при котором достигался максимум твердости, составлял около 25–30 и ≤10 нм соответственно [19]. Потенциальную проблему, возникающую при получении этого нанокompозита, авторы [20] связывают с образованием мягкой гексагональной фазы *h*-BN, которая приводит к сильному снижению твердости нанокompозита при увеличении содержания азота. В системе Cr–B–N при введении бора около 1–2 ат. % значительно повышается устойчивость к окислению [21]. Максимальная твердость покрытий Cr–B–N, о которых сообщается в работах [22–26], равна 17–30 ГПа, в метастабильных нанокompозитных пленках Cr–B–N твердость находится в диапазоне 36–43 ГПа [27]. Большинство таких покрытий были нанесены методом реактивного распыления в атмосфере Ar + N₂ с использованием мишеней CrB₂ или CrB.

Введение бора в покрытия на основе нитридов переходных металлов при использовании систем CFUBMS мало исследовано, имеющиеся работы ограничиваются в основном трехкомпонентными системами типа Ti–B–N и Cr–B–N [16, 28–30]. Авторы [16, 29] сообщают, что максимальная твер-

дость пленок Cr–B–N находится в диапазоне 17–30 ГПа, коэффициент трения, при увеличении концентрации бора, снижается с 0.60 до 0.35. Максимальная твердость покрытия системы Ti–B–N может быть получена путем корректировки размера зерна и напряженного состояния, в этих условиях твердость достигает максимума 50 ГПа [31]. При низком парциальном давлении N₂ и при содержании B приблизительно 16 и 9 ат. % твердость покрытий достигла 45 ГПа, в то время как твердость базового покрытия TiN составила 40 ГПа, а коэффициент трения уменьшился с 0.45 до 0.15 при увеличении содержания бора от 0 до 50 ат. % [15, 30–32].

Предполагается, что добавление бора в покрытия системы Cr–Al–Ti–N может оказать большое влияние на их микроструктуру и механические свойства. Целью данной работы является исследование влияния B на структуру и свойства покрытий системы Cr–Al–Ti–N, полученных магнетронным распылением в замкнутом несбалансированном магнитном поле CFUBMS.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Покрытия Cr–Al–Ti–B–N наносились на установке магнетронного напыления UDP 850/4 производства компании Teer Coatings Ltd. (Великобритания), которая оснащена системой CFUBMS (рис. 1). Распыление происходило при рабочем давлении около 0.2 Па, в среде Ar (99.998%) + N₂ (99.999%) с использованием четырех мишеней размером 90 мм × 690 мм: Ti (99.99%), Al (99.99%), Cr (99.99%), TiB (81.6% Ti + 18.4% B). Мишень TiB (марка СТИМ 4) [33] была изготовлена методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В качестве подложек для нанесения покрытий использовали латунь ЛС 59-1

Таблица 1. Химический состав и толщина покрытий Cr–Al–Ti–B–N (подложка – латунь)

№ режима	I_{TiB} , А	Содержание элементов, ат. %							Толщина покрытий, мкм
		Cr	Al	Ti	B	N	O	C	
1	0	38.9	8.6	4.2	0	43.5	4.3	0.5	3.5
2	0.5	38.0	14.6	5.1	0.4	38.7	2.4	0.8	3.5
3	1	41.0	11.6	6.1	2.0	38.1	1.0	0.2	3.0
4	1.5	35.0	16.1	8.5	2.3	35.2	2.4	0.5	3.0
5	3	35.5	12.7	10.2	7.3	33.0	0.3	0.1	4.0
6	5	33.5	12.0	11.7	10.0	32.0	0.5	0.2	3.5

(для определения состава и трибологических свойств) и кремний КЭФ-4.5 (100) (для исследования структуры и механических свойств). Подложки из латуни проходили шлифовку на шлифовально-полировальной станке RotoPol 21, Struers (Дания). Подложки полировались на шкурках марок P600 и P1200 в течение 5 мин при нагрузке 20 Н, скорость вращения составляла 150 об./мин. Подложки очищались в ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Т в изопропиловом спирте в течение 3-х мин, частота составляла 22 кГц.

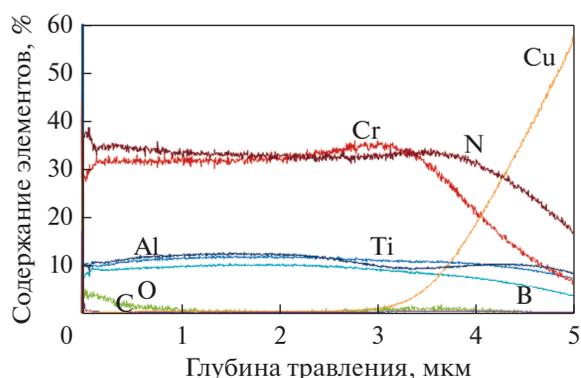
Перед нанесением покрытий мишени (Ti, Al, Cr, TiB) “тренировались” в среде Ag при токах 5 А и расходе Ag 30 см³/мин в течение 10 мин. Для улучшения адгезии и уменьшения напряжения на границе с подложкой наносился тонкий подслои в среде Ag. На мишень из Al подавали импульсное питание: частота $\nu = 50$ кГц и длительность импульса $T = 200$ мкс. При осаждении тонких пленок Cr–Al–Ti–B–N расход газов Ag/N₂ поддерживался на уровне 30/30 см³/мин. На мишень TiB подавались разные токи ($I_{TiB} = 0; 0.5; 1; 1.5; 3; 5$ А) при прочих равных условиях (на все остальные мишени подавали ток 5 А). Время осаждения составляло 90 мин. Осаждение происходило при вращении подложек со скоростью 5 об./мин. Остаточное давление в камере было 2.6×10^{-4} Па.

Химический состав и профили распределения элементов по толщине покрытий были получены на приборе Profiler 2 (“Nogiba Jobin Yvon”, Франция) с применением оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР). Анализ поперечных изломов покрытий проводился на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) S-3400N фирмы Hitachi, оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN 7. Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 с монохроматизированным CuK α -излучением. Твердость (H), модуль упругости (E) и упругое восстановление (W) определяли на прецизионном нанотвердомере Nano Hardness Tester (CSM Inst., Швейцария) с использованием индентора Берковича при нагрузке 4 мН методом

наноиндентирования. Трибологические испытания по схеме “стержень–диск” проводились на машине трения (CSM Inst., Швейцария) при следующих условиях: прикладываемая нагрузка – 1 Н, контртело – шарик из Al₂O₃ диаметром 6 мм, пробег – 200 м, среда – воздух, линейная скорость – 10 см/с, материал подложки – ЛС 59-1. Профилометрию бороздок износа с целью определения площади сечения и последующего расчета приведенного износа образцов проводили на оптическом профилометре Veeco WYKO NT1100, США.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав и толщины покрытий, полученных на подложке из латуни ЛС 59-1, определяли методом ОЭСТР, результаты приведены в табл. 1. Были получены шесть групп покрытий системы Cr–Al–Ti–B–N, в которых с увеличением содержания бора уменьшалась концентрация N₂. Все элементы, по данным ОЭСТР, были распределены равномерно по толщине покрытий (рис. 2). Помимо основных элементов было обнаружено небольшое количество кислорода и углерода (не более 4 и 0.5 ат. % соответственно), что обуславливается наличием остаточного газа в ва-

**Рис. 2.** ОЭСТР данные покрытия № 6 (подложка – латунь).

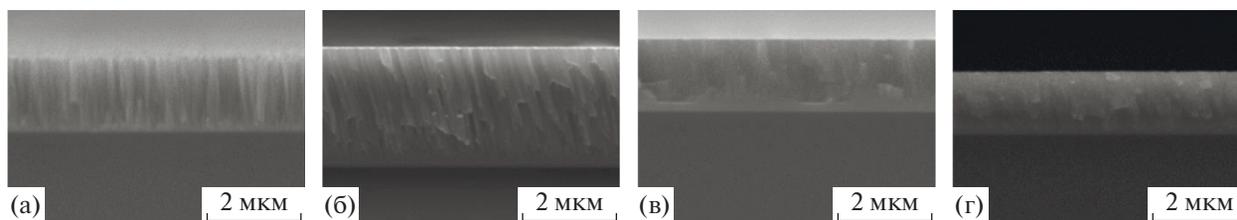


Рис. 3. Микроструктура покрытий системы Cr–Al–Ti–B–N, полученных при разном токе, подаваемом на мишень TiB (а – 0, б – 1, в – 3, г – 5 А) (подложка – кремний).

куумной камере, а также проникновением примесей из рабочего газа и распыляемых СВС-мишеней. Толщина покрытий составляла 3–4 мкм. Скорость роста, рассчитанная из толщин покрытий, составила 30 нм/мин.

На рис. 3 представлены характерные СЭМ-изображения поперечных изломов покрытий системы Cr–Al–Ti–B–N, нанесенных на подложку из Si (100). В покрытиях без бора наблюдается столбчатый рост зерен ГЦК-фазы и высокая шероховатость поверхности, которая снижается при добавлении бора в состав покрытий. Отметим, что столбчатая структура и повышенная шероховатость являются неблагоприятными факторами с точки зрения механических характеристик покрытий [34]. При добавлении 2 ат. % бора (покрытие 3) в состав покрытий Cr–Al–Ti–N было отмечено подавление столбчатой структуры, уменьшение шероховатости покрытий и диаметров столбчатых элементов с 90–100 до 40–50 нм. При максимальном содержании бора 10 ат. % наблюдается плотная однородная структура и отсутствие столбчатых элементов.

На дифрактограммах всех покрытий (рис. 4), наблюдается пик в положении $2\theta = 70^\circ$, что соот-

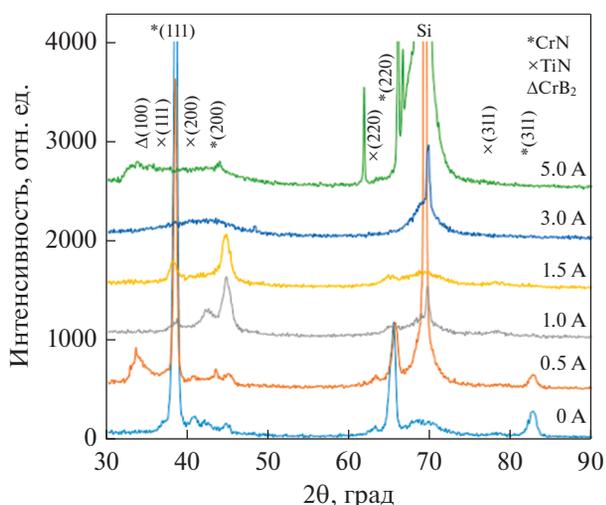


Рис. 4. Дифрактограммы покрытий Cr–Al–Ti–B–N на подложках из кремния.

ветствует отражению от подложки из кремния. По концентрационным соотношениям основной фазой должна быть хромсодержащая фаза. Пики, соответствующие ГЦК-фазе CrN: (111), (200), (220), (311), обнаружены в положениях $2\theta = 38.6^\circ; 44.8^\circ; 65.6^\circ; 82.8^\circ$. Также обнаружены пики от линий (111), (200), (220), (311) TiN в положениях $2\theta = 37^\circ; 41^\circ; 63.3^\circ; 78.1^\circ$. Смещение линий фазы CrN объясняется искажениями решетки вследствие растворения в ней атомов Al [35]. Фаза AlN не обнаружена.

Отсутствие борсодержащих фаз в покрытиях № 1–4 связано с тем, что концентрации бора недостаточно, чтобы образовывать отдельную фазу. Покрытие № 5 является рентгеноаморфным, выделить отдельно линии нитридных и боридных фаз невозможно. Дальнейшее повышение концентрации бора приводит, по-видимому, к формированию фазы на основе CrB₂, пик которой наблюдается в положении $2\theta = 33.9^\circ$.

Размер кристаллитов был рассчитан из уширения линий. Размер зерна фазы CrN, определенный по линиям (111), (200), (220), (311), в покрытиях без бора составлял 17–19 нм и упал до величины 9–16 нм при введении 2.0–2.3 ат. % бора в состав покрытий. Размер зерна фазы TiN, оцененный по линиям (111), (200), (220), в базовых покрытиях и покрытиях с содержанием бора 0.4 ат. % составлял $d = 30–50$ нм, что на 40% выше значений ($d = 13–28$ нм), полученных для покрытий с содержанием B 2.0 и 2.3 ат. %. Покрытие 5 с концентрацией бора 7.3 ат. % является рентгеноаморфным, а покрытие с 10 ат. % бора обладает мелкозернистой структурой, размер зерна которой определить сложно из-за вероятного наложения пиков. Таким образом, подтверждается факт измельчения структуры покрытий, связанный с прерыванием роста зерен CrN борсодержащей фазой. Предполагаем, что этой фазой является BN.

Периоды решетки ГЦК-фазы CrN составляют $a = 0.405–0.410$ нм. Табличное значение периода решетки CrN составляет 0.444 нм. Подтверждается предположение, что атомы Al растворяются в решетке CrN (атомные радиусы Al и Cr составляют 125 и 140 пм соответственно). Периоды решетки

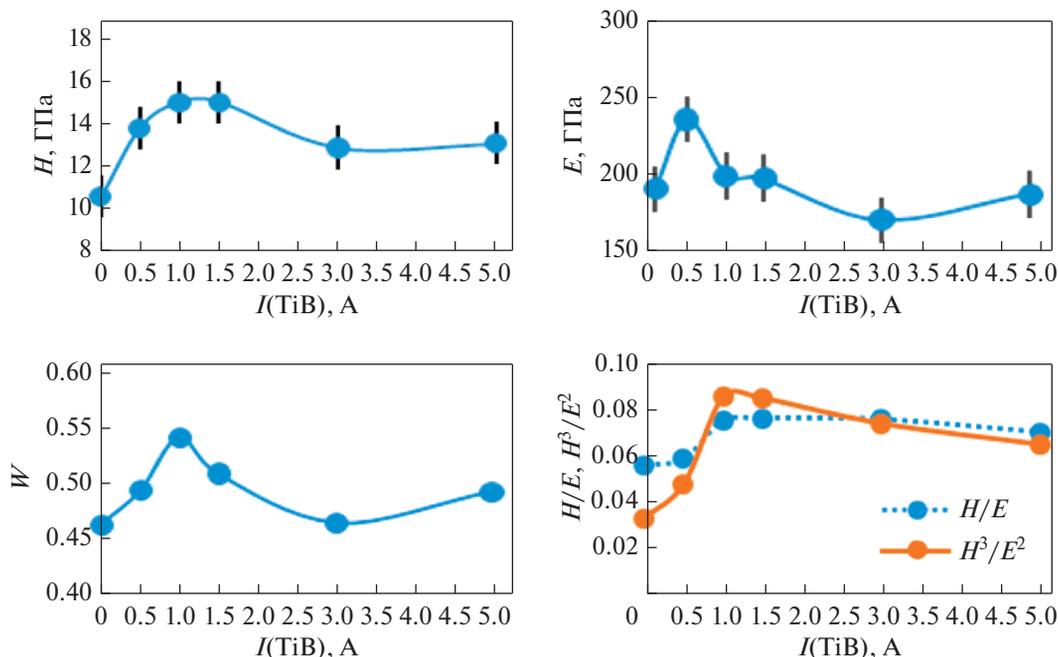


Рис. 5. Зависимости механических свойств от подаваемых токов на мишень TiB (подложка – кремний).

ток фазы TiN составляют $a = 0.423 \pm 0.001$ что близко к табличным значениям (0.424 нм).

По данным наноиндентирования покрытий, нанесенных на подложки из кремния, были построены графики зависимости твердости (H), модуля упругости (E), упругого восстановления (W), показателей H/E и H^3/E^2 от подаваемого тока на мишень TiB (рис. 5). Значение твердости обычно определяет износостойкость материала, однако величина H/E зачастую позволяет более полно характеризовать износостойкость покрытий [36]. Параметр H^3/E^2 помогает прогнозировать тип локализованной деформации [37]. Полученные результаты механических испытаний показали, что образцы № 3 и 4, содержащие 2.0 и 2.3 ат. % В, имели наиболее высокое значение твердости $H = 15$ ГПа, которое понижалось с повышением концентрации бора. Покрытие без В показало низкую твердость $H = 10.4$ ГПа и упругое восстановление $W = 0.47$, однако обладало высоким модулем упругости $E = 190$ ГПа. Параметры H/E , H^3/E^2 исследуемых образцов также имели максимальные значения при концентрации бора 2.3 ат. %, а при дальнейшем его увеличении эти параметры понижались. Таким образом, покрытия, полученные при подаче на мишень TiB тока 1 и 1.5 А, с содержанием бора 2.0 и 2.3 ат. % обладают высокой твердостью и упруго-пластическими характеристиками.

Зависимости коэффициента трения от расстояния, пройденного шариком, для покрытий Cr–Al–Ti–B–N представлены на рис. 6. Результаты

трибологических испытаний показали, что минимальное значение коэффициента трения ($f = 0.48$) было получено для образца № 3 с 2.0 ат. % бора. Однако при испытаниях этого покрытия коэффициент трения был нестабилен, а после пробега 90 м наблюдался его рост до 0.7, что было связано с локальным износом. Покрытие без бора (№ 1) полностью изнашивалось на 135 м пробега, при этом средний коэффициент трения был равен 0.8.

В покрытиях с максимальным содержанием бора на первых 20–30 м наблюдался резкий рост коэффициента трения до уровня 0.8–0.9, что свидетельствовало о полном износе. Начальные значения коэффициента трения покрытий с высоким содержанием бора не отличаются, однако с увеличением дистанции они возрастают из-за постепенного разрушения покрытия и прямого контакта между контртелом и материалом подложки. Стабильный коэффициент трения ($f = 0.65$) был зафиксирован для покрытия № 4, обладающего максимальной твердостью, нанесенного при подаче тока 1.5 А на мишень TiB. Данное покрытие имело самую высокую износостойкость и не изнашивалось до 200 м включительно. Вероятно, это связано с его более высокими механическими и упруго-пластическими свойствами.

После измерения коэффициента трения были получены трехмерные изображения зон разрушения для дальнейших вычислений скорости износа. На рис. 6 показаны скорости износа защитных покрытий Cr–Al–Ti–B–N. В ходе изучения 3D-профилей дорожек было выяснено, что дорожки

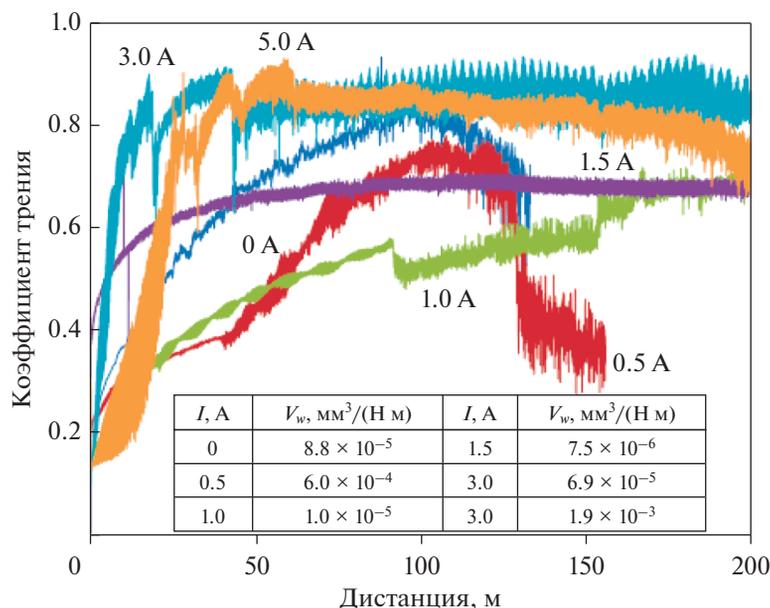


Рис. 6. Графическая зависимость коэффициента трения от пройденной дистанции и скорости износа (подложка — латунь).

износа являются неоднородными. Поэтому расчет V_w проводился с учетом процентного соотношения зон покрытий, которые изнашивались за всю толщину покрытий и которые не протерлись до подложки. Исключение составило покрытие № 4, дорожка износа в котором имела постоянную глубину, не превышающую толщину покрытия. Было установлено, что для покрытий без добавления бора скорость износа составила $8.8 \times 10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н м})$, тогда как образцы №№ 5 и 6 с содержанием бора 7.3 и 10 ат. % продемонстрировали значения на уровне $6.9 \times 10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н м})$ и $1.9 \times 10^{-3} \text{ мм}^3/(\text{Н м})$, соответственно. Покрытие № 4, содержащее 2.3 ат. % бора, имело минимальную из всех исследованных образцов скорость износа равную $7.5 \times 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н м})$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые с использованием СВС-мишени TiB (СТИМ-4) на установке магнетронного распыления с замкнутым несбалансированным магнитным полем были получены покрытия системы Cr–Al–Ti–B–N.

Показано, что при увеличении тока, подаваемого на мишень TiB, от 0 до 5 А происходит повышение концентрации бора от 0 до 10 ат. %. Увеличение концентрации В сопровождалось подавлением столбчатого роста зерен, уплотнением структуры и понижением шероховатости. Наилучшее сочетание механических (твердость 15 ГПа; модуль упругости 197 ГПа; упругое восстановление 0.5; упругая деформация разрушения $H/E = 0.076$; сопротивление пластической деформации

$H^3/E^2 = 0.085$ ГПа) и трибологических свойств (коэффициент трения 0.65 и скорость сухого износа $7.5 \times 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н м})$) показали покрытия с концентрацией бора 2.3 ат. %.

Показана возможность использования сегментных планарных керамических СВС мишеней в промышленном производстве при нанесении борсодержащих покрытий различного назначения, таких как: жаростойкие [38, 39], износостойкие [40, 41], коррозионностойкие [42], резистивные [43], антифрикционные [44], оптически-прозрачные [27].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00187.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Teer D. UK Patent № 2258343; USA Patent № 5554519; European Patent № 0521045.
2. Teer D.G. Technical note: A magnetron sputter ion-plating system // Surface and Coatings Technology. 1989. V. 39–40. Part 2. P. 565–572.
3. Kelly P.J., Arnell R.D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications // Vacuum. 2000. V. 56. P. 159–172.
4. Arslan E., Efeoglu I. Effect of heat treatment on TiN films deposited by CFUBMS // Mater. Characterization. 2004. V. 53. P. 29–34.
5. Yao S.H., Su Y.L., Kao W.H. Effect of Ag/W addition on the Vwar performance of CrN coatings prepared by RF unbalanced magnetron sputtering // Mater. Sci. Eng. 2005. V. 398. P. 88–92.
6. Fanyong Zhang, Shu Yan, Fuxing Yin, Jining He. Microstructures and mechanical properties of Ti–Cr–N/Al–

- Ti–Cr based coatings prepared by plasma nitriding 5083 Al alloys co-deposited with Ti–Cr films // *Vacuum*. 2018. V. 157. P. 115–123.
7. *Mahbubur Rahman M., Alex Duan, Zhong-Tao Jiang, Zonghan Xie, Alex Wub, Amun Amri, Bruce Cowie, Chun-Yang Yin.* Near-edge X-ray absorption fine structure studies of $\text{Cr}_{1-x}\text{M}_x\text{N}$ coatings // *Alloys Compounds*. 2013. V. 578. P. 362–368.
 8. *Oliveira J.C., Manaia A., Cavaleiro A., Vieira M.T.* Structure, hardness and thermal stability of Ti(Al,N) coatings // *Surface & Coatings Techn.* 2006. V. 201. P. 4073–4077.
 9. *Oliveira J.C., Manaia A., Cavaleiro A.* Hard amorphous Ti–Al–N coatings deposited by sputtering // *Thin Solid Films*. 2008. V. 516. P. 5032–5038.
 10. *Yang Q., Zhao L.R., Cai F., Yang S., Teer D.G.* Wear, erosion and corrosion resistance of CrTiAlN coating deposited by magnetron sputtering // *Surface & Coatings Techn.* 2008. V. 202. P. 3886–3892.
 11. *Wang Q., Fei Zhou, Jiwang Yan.* Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests // *Surface & Coatings Technology*. 2016. V. 285. P. 203–213.
 12. *Tam P.L., Zhou Z.F., Shum P.W., Li K.Y.* Structural, mechanical, and tribological studies of Cr–Ti–Al–N coating with different chemical compositions // *Thin Solid Films*. 2008. V. 516. P. 5725–5731.
 13. *Mohammad Sharear Kabir, Paul Munroe, Zhifeng Zhou, Zonghan Xie.* Scratch adhesion and tribological behavior of graded Cr/CrN/CrTiN coatings synthesized by closed-field unbalanced magnetron sputtering // *Wear*. 2017. V. 380–381. P. 163–175.
 14. *Jiang Xu, ZhengYang Li, Zong-Han Xie, Paul Munroe.* Uniting superhardness and damage-tolerance in a nanosandwich-structured Ti–B–N coating // *Scripta Materialia*. 2014. V. 74. P. 88–91.
 15. *Lu Y.H., Shen Y.G., Zhou Z.F., Li K.Y.* Effects of B content and wear parameters on dry sliding wear behaviors of nanocomposite Ti–B–N thin films // *Wear*. V. 2007. V. 262. P. 1372–1379.
 16. *Qiang Ma, Fei Zhou, Song Gao, Zhiwei Wu, Qianzhi Wang, Kangmin Chen, Zhifeng Zhou, Lawrence Kwok-Yan Li.* Influence of boron content on the microstructure and tribological properties of Cr–B–N coatings in water lubrication // *Appl. Surface Sci.* 2016. V. 377. P. 394–405.
 17. *Kiryukhantsev-Korneev F.V., Petrzhik M.I., Sheveiko A.N., Levashov E.A., Shtanskii D.V.* Effect of Al, Si, and Cr on the thermal stability and high-temperature oxidation resistance of coatings based on titanium boronitride // *Phys. Met. Metall.* 2007. V. 104. P. 167–174.
 18. *Kiryukhantsev-Korneev F.V., Novikov A.V., Sagalova T.B., Petrzhik M.I., Levashov E.A., Shtansky D.V.* A comparative study of microstructure, oxidation resistance, mechanical, and tribological properties of coatings in Mo–B–(N), Cr–B–(N) and Ti–B–(N) systems // *Phys. Met. Metall.* 2017. V. 118. P. 1136–1146.
 19. *Karvankova P., Veprek-Heijman M.G.J., Azinovic D., Veprek S.* Properties of superhard nc-TiN/a-BN and nc-TiN/a-BN/a-TiB₂ nanocomposite coatings prepared by plasma induced chemical vapor deposition // *Surface & Coatings Techn.* 2006. V. 200. P. 2978–2989.
 20. *Karvankova P., Veprek-Heijman M.G.J., Zawrah M.F., Veprek S.* Thermal stability of nc-TiN/a-BN/a-TiB₂ nanocomposite coatings deposited by plasma chemical vapor deposition // *Thin Solid Films*. 2004. V. 467. P. 133–139.
 21. *Rother B., Kappl H.* Effects of low boron concentrations on the thermal stability of hard coatings // *Surface and Coatings Techn.* 1997. V. 96. P. 163–168.
 22. *Budna K.P., Mayrhofer P.H., Neidhardt J., Hegedüs É., Kovács I., Tóth L., Pécz B., Mitterer C.* Effect of nitrogen-incorporation on structure, properties and performance of magnetron sputtered CrB₂ // *Surface and Coatings Techn.* 2008. V. 202. P. 3088–3093.
 23. *Budna K., Neidhardt J., Mayrhofer P., Mitterer C.* Synthesis–structure–property relations for Cr–B–N coatings sputter deposited reactively from a Cr–B target with 20 at % B // *Vacuum*. 2008. V. 82. P. 771–776.
 24. *Chih-Hong Cheng, Jyh-Wei Lee, Li-Wei Ho, Hsien-Wei Chen, Yu-Chen Chan, Jenq-Gong Duh.* Microstructure and mechanical property evaluation of pulsed DC magnetron sputtered Cr–B and Cr–B–N films // *Surface and Coatings Techn.* 2011. V. 206. P. 1711–1719.
 25. *Sakamoto Y., Nose M., Mae T., Honbo E., Zhou M., Nogi K.* Structure and properties of Cr–B, Cr–B–N and multilayer Cr–B/Cr–B–N thin films prepared by r.f.-sputtering // *Surface and Coatings Techn.* 2003. V. 174–175. P. 444–449.
 26. *Min Zhou, Nose M., Nogi K.* Influence of nitrogen on the structure and mechanical properties of r.f.-sputtered Cr–B–N thin films // *Surface and Coatings Techn.* 2004. V. 183. P. 45–50.
 27. *Kiryukhantsev-Korneev F.V., Pierson J.F., Petrzhik M.I., Alnot M., Levashov E.A., Shtansky D.V.* Effect of nitrogen partial pressure on the structure, physical and mechanical properties of CrB₂ and Cr–B–N films // *Thin Solid Films*. 2009. V. 517. P. 2675–2680.
 28. *Jahodov V., Xing-zhao Ding, Debbie H.L. Seng, Gulbinski W., Louda P.* Mechanical, tribological and corrosion properties of CrBN films deposited by combined direct current and radio frequency magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. 2013. V. 544. P. 335–340.
 29. *Qianzhi Wang, Fei Zhou, Mauro Callisti, Tomas Polcar, Jizhou Kong, Jiwang Yan.* Study on the crack resistance of CrBN composite coatings via nano-indentation and scratch tests // *Alloys and Compounds*. 2017. V. 708. P. 1103–1109.
 30. *Lua Y.H., Zhou Z.F., Sit P., Shen Y.G., Li K.Y., Haydn Chen.* X-Ray photoelectron spectroscopy characterization of reactively sputtered Ti–B–N thin films // *Surface & Coatings Technology*. 2004. V. 187. P. 98–105.
 31. *Mitterer C., Mayrhofer P.H., Musil J.* Thermal stability of PVD hard coatings // *Vacuum*. 2003. V. 71. P. 279–284.
 32. *Lu Y.H., Shen Y.G., Wang J.P., Zhou Z.F., Li K.Y.* Structure and hardness of unbalanced magnetron sputtered TiB_xN_y thin films deposited at 500°C // *Surface & Coatings Techn.* 2007. V. 201. P. 7368–7374.
 33. *Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И.* Перспективные матери-

- лы и технологии СВС. М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. 377 с.
34. Wu Z.T., Qi Z.B., Zhang D.F., Wei B.B., Wang Z.C. Evaluating the influence of adding Nb on microstructure, hardness and oxidation resistance of CrN coating // *Surface and Coatings Techn.* 2016. V. 289. P. 45–51.
 35. Lin J., Mishra B., Moore J.J., Sproul W.D. Microstructure, mechanical and tribological properties of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ films deposited by pulsed-closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS) // *Surface and Coatings Techn.* 2006. V. 201. P. 4329–4334.
 36. Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in Vwar control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour // *Wear.* 2000. V. 246. P. 1–11.
 37. Levashov E.A., Petzhik M.I., Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Smolin A.Yu. Nanostructured titanium alloys and multicomponent bioactive films: Mechanical behavior at indentation // *Mater. Sci. Eng.* 2013. V. 570. P. 51–62.
 38. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Iatsyuk I.V., Shvindina N.V., Levashov E.A., Shtansky D.V. Comparative investigation of structure, mechanical properties, and oxidation resistance of Mo–Si–B and Mo–Al–Si–B coatings // *Corrosion Science.* 2017. V. 123. P. 319–327.
 39. Kiryukhantsev-Korneev F.V., Lemesheva M.V., Shvyndina N.V., Levashov E.A., Potanin A.Yu. Structure, Mechanical Properties, and Oxidation Resistance of ZrB_2 , ZrSiB , and ZrSiB/SiBC Coatings // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2018. V. 54. P. 1147–1156.
 40. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Kuptsov K.A., Shtansky D.V. Hard Cr–Al–Si–B–(N) coatings deposited by reactive and non-reactive magnetron sputtering of CrAlSiB target // *Appl. Surface Sci.* 2014. V. 314. P. 104–111.
 41. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Levashov E.A., Shtansky D.V. Comparative Study of Sliding, Scratching, and Impact-Loading Behavior of Hard CrB₂ and Cr–B–N Films // *Tribology Letters.* 2016. V. 63. №3. P. 44.
 42. Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Kutyrev A.E., Levashov E.A. Hard tribological Ti–Cr–B–N coatings with enhanced thermal stability, corrosion- and oxidation resistance // *Surface and Coatings Techn.* 2007. V. 202. P. 861–865.
 43. Evgeny A. Levashov, John J. Moore, David L. Olson. Structure and properties of Ti–C–B composite thin films produced by sputtering of composite TiC–TiB₂ targets // *Surface and Coatings Techn.* 1997. V. 92. P. 34–41.
 44. Shtansky D.V., Sheveyko A.N., Sorokin D.I., Lev L.C., Mavrin B.N., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. Structure and properties of multi-component and multilayer TiCrBN/WSe_x coatings deposited by sputtering of TiCrB and WSe₂ targets // *Surface and Coatings Techn.* 2008. V. 202. P. 5953–5961.