УДК 539.23:620

В. І. Іващенко, О. О. Онопрієнко*, П. Л. Скринський, О. К. Синельниченко, А. М. Ковальченко, О. І. Оліфан, О. К. Марчук

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича, НАН України, м. Київ, Україна

**onopr@ipms.kiev.ua*

Структура та механічні властивості наношаруватих плівок Ti–B/C

Наношаруваті Ti–B/C плівки було отримано методом магнетронного на постійному струмі осадження за послідовного розпилення мішеней TiB_2 та графіту. Плівки осаджували на кремнієві пластини з орієнтацією (100), до яких прикладали негативний потенціал зміщення 50 В і які були попередньо нагріті до 400 °C. Робочі параметри для мішені TiB_2 були незмінними, а для графітової мішені струм розпилення змінювали в інтервалі 50–200 мА. Методами рентгенівської дифракції, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, вимірювання твердості та трибологічних тестів досліджено структуру, хімічні зв'язки, твердість за Кнупом та коефіцієнт тертя в залежності від струму I_C розпилення графітової мішені. В структурі плівок виявлено кристалічну фазу, яка відрізняється від TiB_2. Максимальну твердість було досягнуто в зразку, осадженому за I_C = 150 мА, а мінімальний коефіцієнт тертя – в зразку, осадженому за I_C = 200 мА.

***Ключові слова**: наношаруваті плівки, структура, твердість, тертя.*

ВСТУП

Сучасна промисловість потребує покриттів, які б поєднували високу твердість з низьким коефіцієнтом тертя, наприклад, для ріжучого інструменту. В [1] сформульовано підходи до створення матеріалів, які мають високу твердість (надтверді матеріали).

Одним із шляхів до створення таких матеріалів є застосування методів високотемпературного синтезу або синтезу під високим тиском, консолідації нанорозмірних порошків, а також фізичного та хімічного осадження із парової фази. Як наслідок, одержують композиційні наноструктурні матеріали, в яких кристалічні наночастинки занурені в аморфну матрицю. Зі зменшенням розміру частинок від декількох мікрометрів до 10–20 нм міцність та твердість матеріалу зростають внаслідок зниження дислокаційної активності всередині кристалітів (ефект Хола-Петча). Однак за подальшого зменшення розміру кристалітів в матеріалі починає переважати зернограничний зсув внаслідок збільшення об'ємної долі аморфної фази в границях зерен. Ще одним методом одержання наностркутурних надтвердих матеріалів є самоорганізація у разі спінодального розпаду твердих розчинів в шарах, одержаних фізичним або хімічним осадженням із парової фази [1].

В останні роки зусилля було спрямовано на створення та вивчення властивостей багатошарових покриттів, які складаються із послідовних шарів двох

© В. І. ІВАЩЕНКО, О. О. ОНОПРІЄНКО, П. Л. СКРИНСЬКИЙ, О. К. СИНЕЛЬНИЧЕНКО, А. М. КОВАЛЬЧЕНКО, О. І. ОЛІФАН, О. К. МАРЧУК, 2022

різних матеріалів. Такий підхід є одним із найбільш універсальних та перспективних шляхів створення матеріалів, придатних для використання в різних галузях техніки. Завдяки належному підбору матеріалів та архітектури покриттів, в них було досягнуто більш високі твердість та міцність, більш низький рівень напружень, більш високу термостійкість, а також поліпшення трибологічних властивостей в порівнянні з покриттями, які складаються із шару одного матеріалу [2–7]. Дослідженню різних багатошарових плівок присвячено багато робіт. Також чисельними є системи, в яких одержано та вивчено такі плівки, наприклад Me_1/Me_2 [7], Me_1N/Me_2N [2, 5, 7, 8], Me_1C/Me_2C [3, 5], Me_1C/Me_2B [5,9], Me_1N/Me_2B [10], Me_1CN/Me_2CN [5] (Me = перехідний метал).

Увагу дослідників, серед розмаїття наноструктурних матеріалів, було зосереджено на покриттях системи Ti–B–C тому, що карбід титану (TiC) та діборид титану (TiB_2) мають високі твердість, точку топлення, зносостійкість та корозійну стійкість [11]. Покриття на основі TiC та TiB_2 було досліджено за їхнім складом, структурою та механічними властивостями [12–17]. Покриття в системі Ti–B–C осаджували методами плакування з використанням пасти, яка складається із суміші порошків Ti та B_4C [18], магнетронного на постійному струмі розпилення [19–23], хімічного осадження із парової фази, посиленого плазмою [24], а також за низького тиску [25], іонної імплантації із зануренням у плазму [26].

Дослідження покриттів/плівок в системі Ti–B–C були спрямовані на вивчення мікроструктурних властивостей, зокрема, на формування нанокомпозитної структури, в якій наночастинки кристалічної фази занурені в аморфну матрицю [18–26]. Плівки одержували одночасним осадженням із джерел, які містили титан, бор та вуглець. Так, наприклад, аналіз структури Ti–B–C покриттів із низьким (8–17 % (ат.)) вмістом бору, одержаних магнетронним розпиленням мішеней із B_4C, Ti та C, показав, що покриття складаються з нанокристалітів TiC:B, занурених в матрицю, яка складається з аморфних C, BC_x, TiO_x и BO_x фаз [22]. Покриття, осаджені плазмохімічними методами, були композитами, які складалися із нанокристалітів TiC, квазіаморфного TiB_2 та аморфного вуглецю за низького вмісту бору, та, навпаки, з нанокристалітів TiB_2, квазіаморфного TiC та аморфного вуглецю за відносно високого вмісту бору [24, 25]. Покриття в системі Ti–B–C, одержані методом іонної імплантації з зануренням у плазму, містили як тверду TiB_2, так і алмазоподібну вуглецеву фази. Ці покриття виявили низький коефіцієнт тертя та хорошу зносостійкість в умовах фретінгу без мастила, в порівнянні з існуючими промисловими покриттями TiB_2, одержаними методами фізичного осадження з парової фази [26]. Плівки, отримані в системі Ti–B–C зі змінним вмістом титану (10,0–22,6 % (ат.)), виявили добрі трибо-механічні властивості, які можна було регулювати зміною складу та мікроструктури [20]. В [21] досліджено плівки Ti–B–C, нанесені магнетронним розпиленням мішеней із TiB_2 та графіту, і встановлено, що введення вуглецю в плівки Ti–B призвело до зниження їхньої твердості та модуля Юнга, Автори зробили припущення, що зниження твердості пов’язане зі збільшенням вмісту вуглецю та формуванням аморфної фази, яка має низьку твердість.

Однак огляд літератури показав, що роботи, в яких досліджували б багатошарові плівки MeB/C, практично відсутні. Шаруваті плівки/покриття одержують, головним чином, методами фізичного осадження з парової фази (в англомовній літературі – PVD). Водночас використовують як декілька однотипних джерел речовин, що осаджують, так і їхню комбінацію. Підкладки розташовують або на стаціонарних утримувачах (в цьому випадку осадження

проводять по черзі з потоків від відповідних джерел за допомогою шторки), або на утримувачах, що крутяться (підкладки по черзі попадають в потоки речовин від джерел) [2, 27–30]. В нашій роботі використано підхід, за якого мішені розміщено на двох магнетронах, осі яких утворюють кут. Стаціонарний утримувач підкладок розташований в площині, де потоки від мішеней пересікаються. Осадження шарів здійснювали поперемінним включенням одного з магнетронів.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Осадження Ti–B/C плівок

Наношаруваті Ti–B/C плівки були осаджені в установці, обладнаній двома магнетронами, розташованими горизонтально з кутом між ними 86°. Для осадження багатошарових покриттів використано комутатор, котрий програмовано вмикає послідовно магнетрони. Таке розташування магнетронів та застосування комутатора дозволяло осаджувати послідовно шари різної товщини шляхом зміни параметрів розпилення відповідних мішеней та часу осадження з кожної мішені. Розміщення підкладок в площині, де потоки від мішеней пересікаються, забезпечувало рівномірне осадження плівок на підкладці. Детально устаткування для осадження багатошаруватих плівок описано в [31]. Мішені мали вигляд дисків діаметром 72 мм та товщиною 4 мм. Мішень Ti–B було виготовлено методом гарячого ізостатичного пресування з порошку TiB_2. Слід відмітити, що внаслідок специфіки цього методу в мішень додали ~ 10 % (ат.) вуглецю. Отже, у разі осадження з TiB_2 мішені шари Ti–B мали в своєму складі Ti, B та C. Графітову мішень механічно виточували з блоку графіту марки МПГ-6. В якості підкладок використовували кремнієві пластини з орієнтацією (100). Підкладки попередньо обробляли ультразвуком у ванні із суміші етанолу й ацетону (50:50) та висушували. Робочу камеру з мішенями та підкладками спочатку відкачували до залишкового тиску $1{,}3\cdot10^{-3}$ Па, а потім її заповнювали аргоном до наперед заданого тиску. Перед осадженням плівок підкладки та мішені піддавали травленню іонами аргону (для підкладок за негативного потенціалу зміщення 500 В) протягом 15 хв, щоб видалити поверхневе забруднення та стабілізувати параметри магнетронного розряду. Багатошарові плівки осаджували на підкладки, до яких прикладали негативний потенціал зміщення 50 В і які попередньо нагрівали до 400 °C. Магнетрони працювали в режимі постійного струму. Робочі параметри для мішені TiB_2 були незмінними, і їхні значення дозволяли попередити розтріскування мішені внаслідок її керамічної природи та водночас забезпечити прийнятну швидкість осадження плівок Ti–B. Для графітової мішені струм розпилення змінювали в інтервалі 50–200 мА. Параметри осадження представлено у табл. 1.

Таблиця 1. Параметри осадження багатошарових плівок Ti–B–C

Зразок	p_{Ar}, Па	Мішень C			Мішень TiB_2		
		U, В	*I*, мА	*t*, хв	*U*, В	*I*, мА	*t*, хв
1	0.2	400	50	1	410	400	2
2	0.2	450	100	1	410	400	2
3	0.2	430	150	1	410	400	2
4	0.2	450	200	1	400	400	2

Примітка. p_{Ar} – тиск аргону в камері; U – напруга на магнетроні; I – струм розпилення; t – час осадження одного шару.

Осадження шаруватих плівок проводили за допомогою спеціально сконструйованого програмованого пристрою, який послідовно перемикав процес на один з магнетронів із наперед заданим часом розпилення на кожному магнетроні. Так можна було осаджувати плівки необхідної загальної товщини через програмування кількості шарів в кінцевій плівці. Змінюючи параметри роботи кожного з магнетронів, можна було осаджувати плівки з шарами різної товщини.

Як вже було сказано, під час осадження плівок змінним параметром був струм розпилення графітової мішені. Оскільки відомо, що в магнетронному методі інтенсивність розпилення мішені, а отже й конденсації атомів на підкладці, збільшується зі збільшенням струму на мішені, в попередніх експериментах спочатку визначили швидкість конденсації плівок Ti–B та вуглецю. Ці швидкості, нормовані на одиницю струму на мішені, склали: $3{,}1\cdot10^{-4}$ нм/мА·с для мішені TiB_2 і $6{,}25\cdot10^{-4}$ нм/мА·с для графітової мішені. Отже, відповідно до умов осадження плівок в експериментах було одержано чотири типи шаруватих плівок, в яких товщина вуглецевих шарів змінювалась відповідно заданому струму розпилення графітової мішені, а товщина шарів Ti–B залишалась незмінною (табл. 2). В одержаних зразках першим завжди був шар із Ti–B мішені, а поверхневим – вуглецевий шар. В кожному експерименті всього було осаджено 58 шарів TiB_2 та 58 шарів вуглецю.

Таблиця 2. Структура шаруватих плівок

Зразок	Товщина шару Ti–B, нм	Товщина шару C, нм
1	14,9	1,875
2	14,9	3,75
3	14,9	5,6
4	14,9	7,5

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Кристалічну структуру осаджених шаруватих плівок досліджували методом рентгенівської дифракції (РД) на приладі ДРОН-3 в конфігурації θ-2θ з використанням Cu$K\alpha$ випромінювання (λ = 0,1541 нм). Стан хімічних зв'язків в плівках визначали методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) на приладі UHV-Analysis System ES-2401 з використанням Mg$K\alpha$ випромінювання (E = 1253,6 еВ). Базовий тиск у сублімаційній камері був понад 10^{-8} мбар. Перед вимірюванням поверхню плівок піддавали травленню іонами аргону за енергії 1,5 кеВ та щільності струму травлення 11 мкА/см^2. Спектри РФЕС реєстрували за постійної енергії проходження 20 еВ. Піки Au $4f_{7/2}$ та Cu $2p_{3/2}$ з енергією зв'язку відповідно 84,0±0,05 та 932,66±0,05 еВ були використані в якості еталонів.

Твердість плівок за Кнупом вимірювали індентуванням на приладі Micromet 2103 ("Bluehler Ltd.", Японія-Германія) за навантаження 100 мН. Таке навантаження було вибране, щоб забезпечити достатнє пластичне деформування плівки і водночас запобігти впливу матеріалу підкладки.

Трибологічне дослідження плівок проводили на приладі для тертя по схемі штифт–диск за кімнатної температури без мастила на відкритому повітрі за відносної вологості 50 %. Вертикально навантажена кулька з нітриду кремнію діаметром 3 мм, використана в якості штифта, ковзала по обертовій кремнієвій підкладці з шаруватою плівкою. Лінійна швидкість ковзання штифта була 0,02 м/с, а обертальна швидкість підкладки з плівкою – 60 об/хв.

Силу тертя реєстрували безперервно, і це дозволяло вирахувати коефіцієнт тертя.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 показані рентгенівські дифрактограми від шаруватих плівок, осаджених за різних значень струму розпилення на графітовій мішені. На всіх плівках виявлено три піки за 2θ = 26,7°, 43,6°, 55,3°, які вказують на присутність в плівках кристалічних фаз. Виміряні значення кутів 2θ відрізняються від довідкових даних для TiB_2 сполуки (2θ = 27,6°, 44,4°, 57,0°; PDF № [085-2083] [32]).

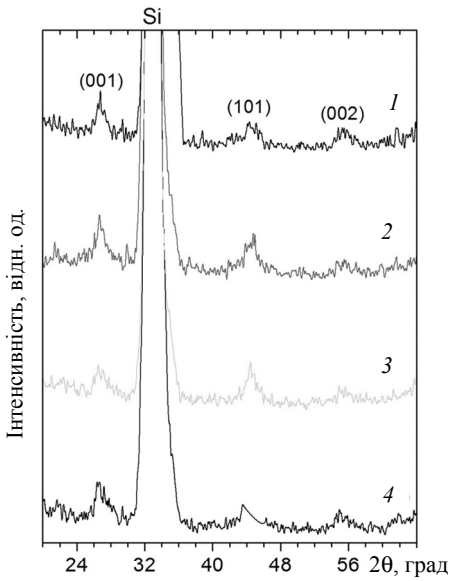

Рис. 1. Дифрактограми від наношаруватих покриттів Т–В/С; струм розпилення мішені з графіту I_C = 50 (*1*), 100 (*2*), 150 (*3*), 200 (*4*) мА.

В [19] автори досліджували нанокомпозитні Ti–B–C плівки, одержані одночасним розпиленням мішеней TiB_2 та графіту, і також виявили відмінність значень 2θ для рентгенівських дифракційних піків в цих плівках від довідкових даних для TiB_2 сполуки. Експериментальні результати та теоретичні розрахунки дозволили зробити висновок про те, що в нанокомпозитних Ti–B–C плівках певна частка атомів бору може бути заміщена атомами вуглецю в ґратці TiB_2, внаслідок чого в плівці формується твердий розчин $TiB_{2-x}C_x$ ($0 \le x \le 2$).

Вище було відзначено, що внаслідок специфіки методу синтезу в мішень TiB_2, яку використовували в даній роботі, потрапило ~ 10 % (ат.) вуглецю. Базуючись на результатах [19], можемо зазначити, що і в даній роботі кристалічною фазою в шаруватих Ti–B/C плівках є твердий розчин $Ti(B,C)_2$.

На рис. 2 приведено типові спектри РФЕС для наношаруватих плівок Ti–B/C. Автори провели ідентифікацію піків в спектрах та виявили, що, як і у випадку нанокомпозитних Ti–B–C покриттів, основними зв'язками у наношаруватих плівках є Ti–B, Ti–C, B–C, B–B та C–C. Присутність цих зв'язків в структурі шаруватих плівок також є непрямим свідченням можливого утворення твердого розчину. Отже, об'єднуючи результати експериментальних та теоретичних структурних досліджень, можна зробити висновок про те, що наношаруваті Ti–B/C плівки, одержані в даній роботі, є послідовністю нанокристалічних шарів TiB_2–$Ti(B,C)_2$ та аморфних вуглецевих шарів.

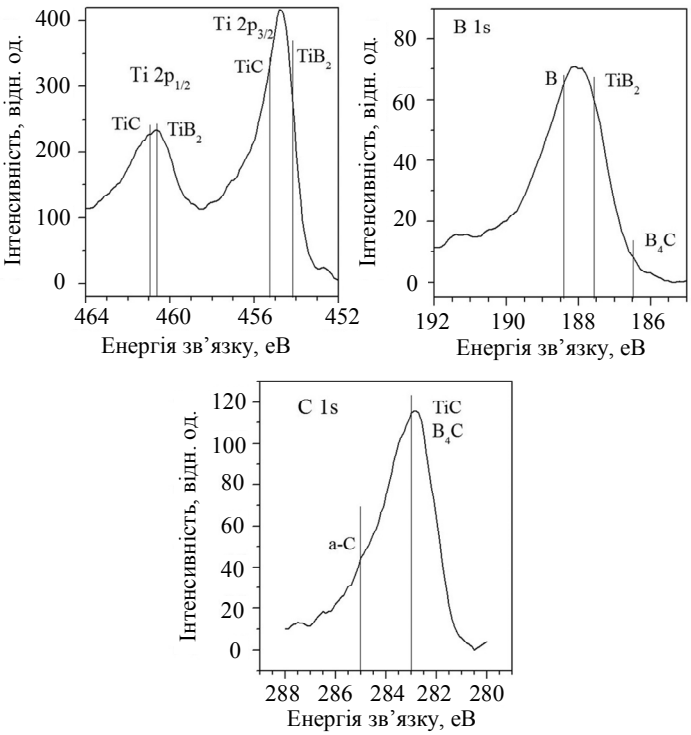

Рис. 2. Типові XPS-спектри остівних рівнів шаруватих плівок Ti–B/C.

Твердість та коефіцієнт тертя шаруватих Ti–B/C плівок приведено на рис. 3. Зі збільшенням струму I_C розпилення графітової мішені твердість плівок зростає і досягає максимуму (37,5 ГПа) за I_C = 150 мА. За подальшого збільшення струму на графітовій мішені твердість плівок знижується. Таку залежність твердості від струму на графітовій мішені можна пояснити наступними чинниками. В магнетронному методі енергія розпилених атомів (а отже й тих, що конденсуються в плівку) залежить від потужності магнетронного розряду, яка визначається як добуток електричної напруги на магнетроні та струму розпилення. Отже, зі збільшенням струму на графітовій мішені зростають кількість та енергія розпилених атомів вуглецю. Як відомо, твердість будь-якого матеріалу визначається можливістю зародження та руху дислокацій в ньому. В шаруватих структурах, в яких одним із шарів є аморфний матеріал, присутність останнього ефективно перешкоджатиме рухові дислокацій, і це сприятиме зміцненню покриттів. Отже, в нашому випадку збільшення товщини шарів вуглецю зі збільшенням струму розпилення графітової мішені є одним з чинників, завдяки якому твердість плівок збільшується до певної межі. З іншого боку, у разі осадження вуглецевих шарів частина атомів вуглецю може проникати в приповерхневі міжвузлові позиції в шарах Ti–B і утворювати додаткові міцні B–C зв'язки в приповерхневій області Ti–B шару, що призведе до виникнення напружень в ґратці і підвищення твердості Ti–B шару. Цей ефект буде підсилюватись зі збільшенням енергії розпилених атомів вуглецю, тобто струму розпилення графітової мішені. Але збільшення товщини аморфних вуглецевих шарів буде негативно впливати на загальну твердість композиту внаслідок збільшення частки м'якого матеріалу. Отже, існує оптимальне співвідношення товщини шарів Ti–B та C, за якого твердість є максимальною.

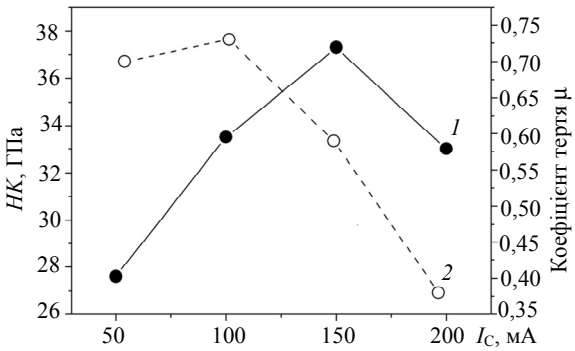

Рис. 3. Залежність твердості *HK* за Кнупом (*1*) і коефіцієнта тертя μ (*2*) від струму розпилення графітової мішені.

Збільшення кількості м'якої вуглецевої фази, яка діє як мастило, призвело до зниження коефіцієнта тертя з 0,73 до 0,38 у разі підвищення струму розпилення графітової мішені (рис. 3). На рис. 4 показано результати трибологічних випробовувань (обертання кульки діаметром 3 мм з нітриду кремнію по поверхні покриття за навантаження 50 г) осаджених наношаруватих покриттів. Варто зазначити, що осциляції коефіцієнта тертя мінімальні для найміцнішого покриття (див. рис. 4).

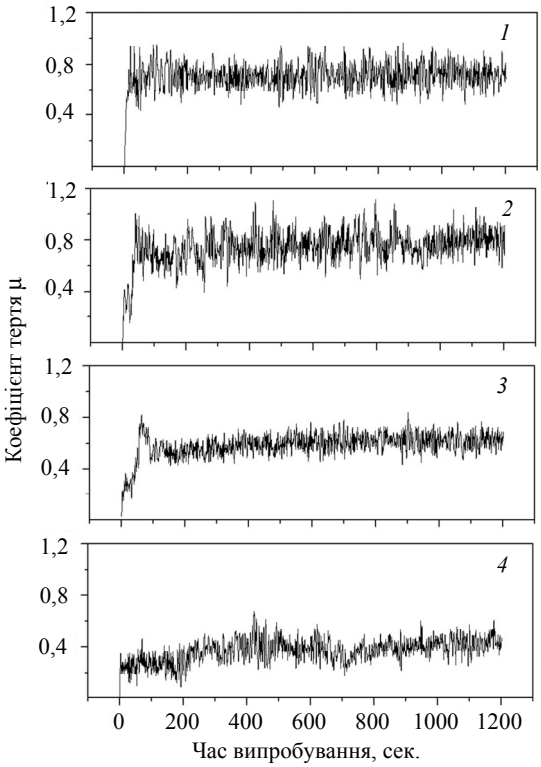

Рис. 4. Залежність коефіцієнта тертя від струму на мішені з графіту: I_C = 50 (*1*), 100 (*2*), 150 (*3*), 200 (*4*) мА.

ВИСНОВКИ

Наношаруваті Ti–B/C плівки було осаджено магнетронним на постійному струмі методом послідовного розпилення мішеней з дибориду титану та гра-

фіту. В структурі плівок виявлено нанокристалічну фазу, відмінну від сполуки TiB_2. РФЕС показала, що основними зв'язками у наношаруватих плівках є Ti–B, Ti–C, B–C, B–B та C–C. Встановлено, що наношаруваті Ti–B/C плівки складаються з почергових нанокристалічних шарів TiB_2–$Ti(B,C)_2$ та аморфних вуглецевих шарів. Існує оптимальне співвідношення товщини шарів Ti–B та C, за якого твердість наношаруватих TiB_2/C покриттів є максимальною (~ 38 ГПа). Трибологічні властивості покриттів поліпшуються зі збільшенням струму розпилення графітової мішені завдяки зростанню товщини аморфного вуглецевого шару.

V. I. Ivashchenko, A. A. Onoprienko, P. L. Skrynskyy,
A. K. Sinelnichenko, A. M. Kovalchenko, E. I. Olifan, O. K. Marchuk
Frantsevich Institute for Problems of Materials Science,
National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine.

Structure and mechanical properties of nano-layered Ti–B/C films

Nano-layered Ti–B/C films were deposited by sequential dc magnetron sputtering of TiB_2 and graphite targets. As substrates were Si (100) platelets pre-heated to 400°C to which negative bias voltage of 50 V was applied. The work parameters for TiB_2 target were unchanged, whereas for the graphite target the sputtering current was varied within 50-200 mA. The structure, chemical bonding, Knoop hardness and friction coefficient were studied by XRD, XPS, indentation and tribological testing as a function of sputtering current (I_C) at the graphite target. The crystalline phase was detected in the films structure, which differs from that for TiB_2. The maximum hardness exhibited the specimen deposited at I_C = 150 мА, and the friction coefficient was at a minimum in the specimen deposited at I_C = 200 мА.

***Keywords**: nano-layered films; structure; hardness; friction.*

1. Veprek S. Recent attempts to design new super- and ultrahard solids lead to nano-sized and nano-structured materials and coatings. *J. Nanosci. Nanotechnol*. 2011. Vol. 11. P. 1–22.
2. Yashar P.C., Sproul W.D. Nanometer scale multilayered hard coatings. *Vacuum*. 1999. Vol. 55. P. 179–190.
3. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings. *Surf. Coat. Technol*. 2000. Vol. 125. P. 322–330.
4. Holleck H., Schier V. Multilayer PVD coatings for wear protection. *Surf. Coat Technol*. 1995. Vol. 76–77. P. 328–336.
5. Stueber M., Holleck H., Leiste H., Seemann K., Ulrich S., Ziebert C. Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films. *J. Alloys Compd*. 2009. Vol. 483. P. 321–333.
6. Hovsepian P.E., Lewis D.B., Münz W.-D. Recent progress in large scale manufacturing of multilayer/superlattice hard coatings. *Surf. Coat. Technol*. 2000. Vol. 133–134. P. 166–175.
7. Abadias G., Michel A., Tromas C., Jaouen C., Dub S.N. Stress, interfacial effects and mechanical properties of nanoscale multilayered coatings. *Surf. Coat. Technol*. 2007. Vol. 202. P. 844–853.
8. Barnett S.A., Madan A. Hardness and stability of metal–nitride nanoscale multilayers. *Scr. Mater*. 2004. Vol. 50. P. 739–744.
9. Lee K.W., Chen Y.-H., Chung Y.-W., Keer L.M. Hardness, internal stress and thermal stability of TiB_2/TiC multilayer coatings synthesized by magnetron sputtering with and without substrate rotation, *Surf. Coat. Technol*. 2004. Vol. 177–178. P. 591–596.
10. Li D.J., Wang M.X., Zhang J.J. Structural and mechanical responses of (Zr,Al)N/ZrB_2 superlattice coatings to elevated-temperature annealing. *Mater. Sci. Eng.: A*. 2006. Vol. 423. P. 116–120.
11. Lengauer W. Transition metal carbides, nitrides and carbonitrides. Handbook of Ceramic Hard Materials / ed. R. Riedel. WILEY–VCH Verlag GmbH, 2000. P. 202–252.
12. Kusano E., Sato A., Kikuchi N., Nanto H., Kinbara A. Preparation of TiC films by alternate deposition of Ti and C layers using a dual magnetron sputtering source. *Surf. Coat. Technol*. 1999. Vol. 120–121. P. 378–382.

13. Samuelsson M., Sarakinos K., Högberg H., Lewin E., Jansson U., Wälivaara B., Ljungcrantz H., Helmersson U. Growth of Ti–C nanocomposite films by reactive high power impulse magnetron sputtering under industrial conditions. *Surf. Coat. Technol*. 2012. Vol. 206. P. 2396–2402.
14. Inoue S., Wada Y., Koterazawa K. Deposition of TiC films by dual source dc magnetron sputtering. *Vacuum*. 2000. Vol. 59. P. 735–741.
15. Blom H.-O., Larsson T., Berg S., Östling M. Reactively sputtered titanium boride thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1989. Vol. 7. P. 162–165.
16. Wiedemann R., Oettel H., Jerenz M. Structure of deposited and annealed TiB_2 layers. *Surf. Coat. Technol*. 1997. Vol. 97. P. 313–321.
17. Berger M., Karlsson L., Larsson M., Hogmark S. Low stress TiB_2 coatings with improved tribological properties. *Thin Solid Films*. 2001. Vol. 401. P. 179–186.
18. Tijo D., Masanta M. Effect of Ti/B_4C ratio on the microstructure and mechanical characteristics of TIG cladded TiC–TiB_2 coating on Ti–6Al–4V alloy. *J. Mater. Proc. Technol.* 2019. Vol. 266. P. 184–197.
19. Onoprienko A.A., Ivashchenko V.I., Scrynskyy P.L., Kovalchenko A.M., Kozak A.O., Sinelnichenko A.K., Olifan E.I., Tapajna M., Orovčík L. Structural and mechanical properties of Ti–B–C coatings prepared by dual magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2021. Vol. 730. P. 138723.
20. Qian J.C., Zhou Z.F., Zhang W.J., Li K.Y., Bello I., Martinu L., Klemberg-Sapieha J.E. Microstructure and tribo-mechanical properties of Ti–B–C nanocomposite films prepared by magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol*. 2015. Vol. 270. P. 290–298.
21. Contreras E., Galindez Y., Gómez M.A. Microstructure, mechanical and tribological properties of TiBC coatings by DC magnetron sputtering onto AISI M2 steel using independent TiB_2 and graphite targets. *Surf. Coat. Technol*. 2018. Vol. 350. P. 298–306.
22. Lauridsen J., Nedfors N., Jansson U., Jensen U., Eklund P., Hultman L. Ti–B–C nanocomposite coatings deposited by magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci*. 2012. Vol. 258. P. 9907–9912.
23. Münz W.D. Large-scale manufacturing of nanoscale multilayered hard coatings deposited by cathodic arc/unbalanced magnetron sputtering, *MRS Bulletin*. 2003. Vol. 28. P. 173–179.
24. Ok J.-T., Park I.-W., Moore J.J., Kang M.C., Kim K.H. Syntheses and mechanical properties of Ti–B–C coatings by a plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Surf. Coat. Technol*. 2005. Vol. 200. P. 1418–1423.
25. Guiban M.A., Malé G. Experimental study of the Ti–B–C system using LPCVD. *J. Europ. Ceram. Soc*. 1995. Vol. 15. P. 537–549.
26. Prakash B., Richter E., Pattyn H., Celis J.P. Ti–B and Ti–B–C coatings deposited by plasma immersion ion implantation and their fretting behavior. *Surf. Coat. Technol*. 2003. Vol. 173. P. 150–160.
27. Baker M.A., Gilmore R., Lenardi C., Gibson P.N., Gissler W. Microstructure and mechanical properties of multilayer TiB_2/C and co-sputtered TiB_2–C coatings for cutting tools. *Vacuum*. 1999. Vol. 53. P. 113–116.
28. Nordin M., Larsson M., Hogmark S. Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN coatings on cemented carbide. *Surf. Coat. Technol*. 1998. Vol. 106. P. 234–241.
29. Setoyama M., Nakayama A., Tanaka M., Kitagawa N., Nomura T. Formation of cubic-A1N in TiN/A1N superlattice. *Surf. Coat. Technol*. 1996. Vol. 86–87. P. 225–230.
30. Helmersson U., Todorova S., Barnett S.A., Sundgren J.-E., Markert L.C., Greene J.E. Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness. *J. Appl. Phys*. 1987. Vol. 62. 481–484.
31. Ivashchenko V.I., Onoprienko A.A., Skrynskyy P.L., Kozak A.O., Sinelnichenko A.K., Olifan E.I., Lytvyn P.M., Marchuk O.K. Structure and mechanical properties of Ti–Al–C and Ti–Al–Si–C films: Experimental and first-principles investigations. *J. Superhard Mater*. 2021. Vol. 43. P. 100–110.
32. X-Ray Powder Diffraction Files.

Надійшла до редакції 01.02.22
Після доопрацювання 01.02.22
Прийнята до опублікування 17.02.22