

УДК 620.18

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-64-72

Механические свойства и жаростойкость покрытий системы Ta–Zr–Si–B–C–N, полученных при магнетронном распылении мишени TaZrSiB в средах Ar, N₂ и C₂H₄

© 2020 г. Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Д. Сытченко, А.Е. Левашов, Т.А. Лобова

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 20.12.19 г., доработана 09.01.20 г., подписана в печать 13.01.20 г.

Методом магнетронного напыления в средах аргона, азота и этилена получены покрытия системы Ta–Zr–Si–B–C–N. Структура покрытий исследована с применением методов растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного и рентгенофазового анализа. Механические свойства покрытий определены путем наноиндентирования. Трибологические испытания проведены с помощью автоматизированной машины трения Tribometer при нагрузке 1 Н. Дорожки износа исследованы на оптическом профилометре. Исследована жаростойкость покрытий при температуре 1000 °С. Установлено, что наибольшей твердостью (30 ГПа) и упругим восстановлением (79 %) обладают покрытия, нанесенные в аргоне. Кроме того, они могут сопротивляться окислению до температуры 1000 °С включительно, что было обусловлено формированием на их поверхности защитной пленки, состоящей из оксидов кремния и тантала. Реакционные покрытия, нанесенные в азоте, уступали неактивным покрытиям по жаростойкости, полностью окисляясь уже при 1000 °С. Однако они имели низкий коэффициент трения – менее 0,15.

Ключевые слова: TaSi₂, ZrSiB, покрытия Ta–Zr–Si–B–C–N, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), горячее прессование, магнетронное напыление, структура, твердость, коэффициент трения, износостойкость, жаростойкость.

Кирюханцев-Корнеев Ф.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП), вед. науч. сотрудник Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

Сытченко А.Д. – инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН, зав. кафедрой ПМиФП НИТУ «МИСиС». E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Лобова Т.А. – докт. техн. наук, проф., вед. эксперт кафедры цветных металлов и золота НИТУ «МИСиС». E-mail: smazka39@mail.ru.

Для цитирования: Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Сытченко А.Д., Левашов А.Е., Лобова Т.А. Механические свойства и жаростойкость покрытий системы Ta–Zr–Si–B–C–N, полученных при магнетронном распылении мишени TaZrSiB в средах Ar, N₂ и C₂H₄. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 2. С. 64–72. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-64-72.

Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Levashov A.E., Lobova T.A.

Mechanical properties and oxidation resistance of coatings in the Ta–Zr–Si–B–C–N system obtained by magnetron sputtering of a TaZrSiB target in an Ar, N₂, and C₂H₄ atmosphere

The method of magnetron sputtering in an argon, nitrogen, and ethylene atmosphere was used to obtain Ta–Zr–Si–B–C–N coatings. The coating structure was studied using scanning electron microscopy, energy dispersive and X-ray phase analysis. Mechanical properties of the coatings were determined using the nanoindentation method. Tribological tests were conducted using a Tribometer automated friction machine at a load of 1 N. Wear tracks were examined on an optical profilometer. The coating oxidation resistance was studied at a temperature of 1000 °C. It was found that coatings deposited in an argon atmosphere feature the highest hardness (30 GPa) and elastic recovery (79%). In addition, they can resist to oxidation up to 1000 °C inclusive due to a protective film consisting of silicon and tantalum oxides formed on their surfaces. Reactive coatings deposited in N₂ were inferior to non-reactive coatings in terms of oxidation resistance as they completely oxidized already at 1000 °C. However, they had a low coefficient of friction that was below 0.15.

Keywords: TaSi₂, ZrSiB, Ta–Zr–Si–B–C–N coatings, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), hot pressing, magnetron sputtering, structure, hardness, coefficient of friction, wear resistance, oxidation resistance.

Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC); Leading researcher, Scientific-Educational Centre of SHS, MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: kiruhantsev-korneev@yandex.ru.

Sytchenko A.D. – Engineer, Scientific-Educational Centre of SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. of Russian Academy of Natural Science, Head of Scientific-Educational Centre of SHS, MISIS–ISMAN; Head of the Department of PM&FC, NUST «MISIS». E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Lobova T.A. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Leading expert, Department of non-ferrous metals and gold, NUST «MISIS». E-mail: smazka39@mail.ru.

Citation: Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Levashov E.A., Lobova T.A. Mechanical properties and oxidation resistance of coatings in the Ta–Zr–Si–B–C–N system obtained by magnetron sputtering of a TaZrSiB target in an Ar, N₂, and C₂H₄ atmosphere. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 2. P. 64–72 (In Russ.).

DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-64-72.

Введение

Одним из направлений современного материаловедения является создание жаростойких тонкопленочных покрытий для повышения срока службы и рабочих характеристик узлов и деталей ракетно-космической техники, летательных аппаратов, высокопроизводительного металлообрабатывающего инструмента, высокотемпературных датчиков и резистивных элементов. За последние 10 лет было разработано большое количество новых составов, апробированы новые концепции их создания. В качестве примеров можно указать покрытия: Cr–Al–B–N [1], Ti–Al–Si–B–N [2] (с жаростойкостью до $t = 900$ °C), Ti–Al–Cr–Y–N [3] (до 950 °C), W–Si–N [4], W–Si–B [5], Ti–Cr–B–N [6], Cr–Ti–Al–C–N [6, 7] и Ti–Al–Si–C–N [8] (до 1000 °C), Ti–Al–Si–C–N/Al–O [9] (до 1100 °C), Me–Si–N (Me: Ta, Zr, Mo) [10], Cr–Al–Si–B [11] (до 1300 °C), Zr–Si–B [12] (до 1500 °C). В настоящее время исследователи вплотную подошли к созданию покрытий, успешно сопротивляющихся окислению на воздухе при $t > 1500$ °C. Покрытия Si–B–C–N характеризуются аморфной структурой, а также жаростойкостью до $t = 1600$ °C [13]. Покрытия Si–B–C–N, полученные в работах [14–16], обладали не только высокой жаростойкостью, но и хорошей термической стабильностью до температуры 1700 °C включительно. Интересные данные получены для покрытий на основе соединений в системе Mo–Si–B. Так, авторами [17] разработаны композиционные покрытия на основе Mo–Si–B, которые сохраняли защитные свойства в среде ионизированного воздуха при $t = 1800\div 2100$ °C в течение 100 с. В работе [18] исследованы покрытия Mo–Si–B с высоким содержанием кремния,

обладающие высокой жаростойкостью до 1700 °C при выдержке 10 мин.

Дисилицид тантала является ведущим материалом в семействе высокотемпературной керамики из-за высокой температуры плавления (2025 °C), относительно низкого коэффициента теплового расширения ($8,8 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹), значительной прочности при температурах свыше 1000 °C и относительно высокой жаростойкости (до 1700 °C). [19]. Введение добавки циркония и бора в силицид тантала позволяет повысить его стойкость к окислению [20].

Среди силицидов покрытия TaSi₂ нашли широкое применение в полупроводниковой промышленности благодаря своей сверхпроводимости. Дисилицид тантала показывает большой потенциал для использования в качестве износостойкого материала, так как обладает высокой твердостью и хорошей коррозионной стойкостью [21]. Также его используют в качестве добавок в объемные композиционные материалы для увеличения их стойкости к окислению [22] и в качестве функциональных покрытий. Покрытия TaSi₂ можно получать различными методами, такими как электронно-лучевое испарение [23], вакуумное плазменное напыление [24], магнетронное распыление [25, 26], а также химическое осаждение из паровой фазы [27]. Осаждение тонких пленок TaSi₂ путем магнетронного распыления в реакционной среде N₂ позволяет увеличить твердость и термическую стабильность покрытий [28, 29]. В свою очередь, покрытия TaSiC с содержанием углерода 32 мас.% обладают термостабильностью при $t = 750$ °C [30].

Покрытия TaSi₂ в основном рассматриваются с

точки зрения микроструктуры и фазовых превращений, термической стабильности, однако об их жаростойкости информации мало: литературные данные по тонким пленкам на основе TaSi₂ ограничиваются результатами исследований после отжига при температурах не более 800 °С. Исключением являются публикации [10, 31], в которых сообщается о покрытиях Ta—Si—N с большим содержанием кремния, которые обладают высокой стойкостью к окислению при 1300 °С.

Целью данной работы являлось установление влияния состава газовой среды (Ar, N₂, C₂H₄) при магнетронном распылении мишени TaSi₂—ZrSiB на механические свойства и жаростойкость получаемых покрытий.

Материалы и методы исследований

Покрытия были нанесены с помощью метода магнетронного напыления. Распыляемая керамическая мишень TaZrSiB состава, мас. %: 70,8 Ta, 18,6 Si, 7,4 Zr и 2,9 B, диаметром 120 мм и толщиной 6 мм была получена по технологии горячего прессования на установке DSP-515 SA («Dr. Fritsch», Германия). В качестве порошков применялись измельченные продукты взаимодействия порошков Ta, Zr, Si и B в ходе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В качестве подложек использовались пластины оксида алюминия марки ВК-100-1 (поликор). Подложки перед нанесением покрытия подвергались очистке в изопропиловом спирте на установке УЗДН-2Т с рабочей частотой 22 кГц в течение 5 мин. Перед началом осаждения покрытий также производилась очистка подложек в вакууме с помощью ионного источника шелевого типа (ионы Ag⁺, 2 кэВ) в течение 20 мин. Покрытия осаждались при следующих условиях: расстояние между подложкой и мишенью — 80 мм, остаточное давление — 10⁻³ Па, рабочее давление в вакуумной камере — 0,1±0,2 Па. В качестве рабочего газа использовались Ar (99,9995 %), N₂ (99,999 %) и C₂H₄ (99,95 %). Мощность на магнетроне с помощью источника питания Pinnacle+ («Advanced Energy», USA) поддерживалась постоянной на уровне 1 кВт, время осаждения составляло 40 мин. Принципиальная схема установки приведена в работе [32].

Элементный состав и структуру покрытий изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа S-3400 («Hitachi», Япония), оснащенного пристав-

кой Noran-7 Thermo для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре «Phaser D2 Bruker» с использованием CuK_α-излучения. Твердость (*H*), модуль упругости (*E*) и упругое восстановление (*W*) определяли с помощью прецизионного нановердомера Nano-hardness tester («CSM Instruments», Швейцария), оснащенного индентором Берковича, при нагрузке 2 мН.

Трибологические испытания покрытий осуществляли на автоматизированной машине трения Tribometer («CSM Instruments»), работающей по схеме «стержень—диск», с использованием контртела в виде шарика Al₂O₃ диаметром 6 мм при нормальной нагрузке 1Н. Канавки износа исследовали с помощью оптического профилометра Wyko-1100NT («Veeco», США).

Для оценки жаростойкости покрытий их отжигали на воздухе в муфельной печи SNOL 7.2/1200 при *t* = 1000 °С с выдержкой в течение 1 ч. Также проводили эксперименты по термоциклированию. Образцы покрытий помещали в печь, предварительно разогретую до 1000 °С. Спустя 5 мин их вынимали и охлаждали на воздухе в течение 5 мин до комнатной температуры, после чего цикл повторяли. После каждой серии испытаний оценивали внешний вид образца. Прозрачность образцов в видимом диапазоне вследствие образования системы MeO_x/Al₂O₃ свидетельствовала об их полном окислении [33]. Отожженные образцы покрытий исследовали с применением перечисленных выше методов.

Результаты и их обсуждение

Состав покрытий

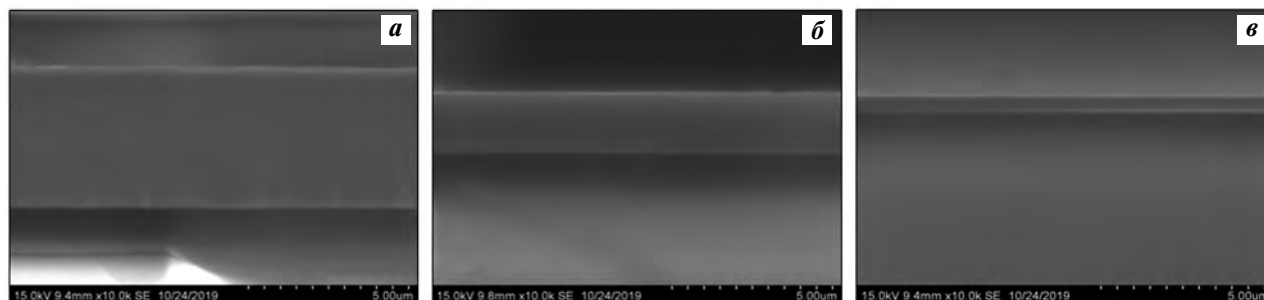
Химический состав покрытий был определен с помощью метода ЭДС (табл. 1). Согласно его данным все элементы были распределены равномерно по толщине покрытий. Помимо Ta, Zr, Si и B в обр. 1 присутствовали углерод и кислород в количестве менее 3 ат.%. При исследовании покрытий наблюдалось некоторое искажение результатов по бору, что может быть связано с проблемами анализа легких элементов с помощью ЭДС.

Структура покрытий

Изображения поперечных изломов изучаемых покрытий представлены на рис. 1. Нереакционное покрытие 1 состава Ta—Zr—Si—B обладает плотной малодефектной структурой без столбчатых

Таблица 1. Химический состав покрытий

№ обр. покрытия	Среда	Состав, ат. %						Скорость роста, нм/мин
		Ta	Zr	Si	B	C	N	
1	Ar	48	6	32	14	—	—	113
2	N ₂	20	3	29	0	—	48	53
3	C ₂ H ₄	16	2	34	0	48	—	15

Рис. 1. СЭМ-микрофотографии поперечных изломов покрытий, полученных в средах Ar (а), N₂ (б) и C₂H₄ (в)

зерен, типичных для промышленно выпускаемых ионно-плазменных покрытий. Отметим, что полученные ранее базовые покрытия TaSi₂ имеют выраженную колонную структуру [34], неблагоприятную с точки зрения механических свойств и жаростойкости [35]. Покрытия на основе силицида тантала, описанные в работах [26, 36], также характеризуются высоким уровнем шероховатости, пористости и дефектности.

Покрытия, осажденные в реакционных газах, по морфологическим особенностям принципиально не отличаются от образца 1, однако имеют существенно более низкие скорости роста (см. табл. 1). Толщина покрытий, нанесенных в аргоне, азоте и этилене, определенная на основе данных СЭМ, составила 4,5, 2,1 и 0,6 мкм соответственно. Различия в скорости роста покрытий может быть объяснено двумя факторами:

- сложностью ионизации многоатомных молекул газа по сравнению с аргонном;
- повышенным рассеиванием выбитых атомов мишени на молекулах N₂ и C₂H₄.

Шероховатость образцов 1 и 3, определенная на основе профилей поверхности, существенно не отличается от шероховатости подложки ($R_a = 10$ нм) и составляет для всех исследованных покрытий $R_a = 10,3 \div 11,1$ нм, $R_z = 277 \div 290$ нм. Можно отметить, что в случае подавления столбчатого роста зерен, покрытия, получаемые методом магнетронного распыления СВС-мишеней, как правило, наследу-

ют рельеф подложки [37]. Для образца 2 значения $R_a = 53,5$ нм и $R_z = 1,8$ мкм

Результаты РФА покрытий, полученных в Ar, N₂ и C₂H₄, показаны на рис. 2. Для всех образцов зафиксирован сигнал от подложки Al₂O₃ (карточка JCPDS 88-0107). На дифрактограмме покрытия Ta—Zr—Si—B, полученного в аргоне, наблюдались широкие пики, связанные с отражениями от плоскостей (110), (111) и (212) гексагональной фазы *h*-TaSi₂, что хорошо согласуется с полученными ранее результатами РФА для покрытий Ta—Si—C, нанесенных в Ar [38]. Размер кристаллитов *h*-TaSi₂, определенный по формуле Шеррера, не отличается для разных рефлексов и составляет порядка 2 нм.

Таким образом, в покрытии 1 атомы тантала и кремния образуют кристаллическую фазу на основе *h*-TaSi₂, атомы остальных элементов, по-видимому, формируют аморфную фазу, не обнаруживаемую методом РФА. При распылении в реакционных средах (N₂ и C₂H₄) формируются рентгеноаморфные покрытия (см. рис. 2).

Важно отметить, что в случае Ta—Zr—Si—B—N положение максимума пика, расположенного в диапазоне $2\theta = 25 \div 40^\circ$, было близко к положению наиболее интенсивных пиков ГЦК-фазы TaN (JCPDS 89-5198). Покрытия, осажденные в этилене, демонстрируют аморфное гало между $2\theta = 32^\circ$ и 46° , положение которого можно объяснить связями как Ta—Si, так и Ta—C (fcc-TaC, JCPDS 89-3831)

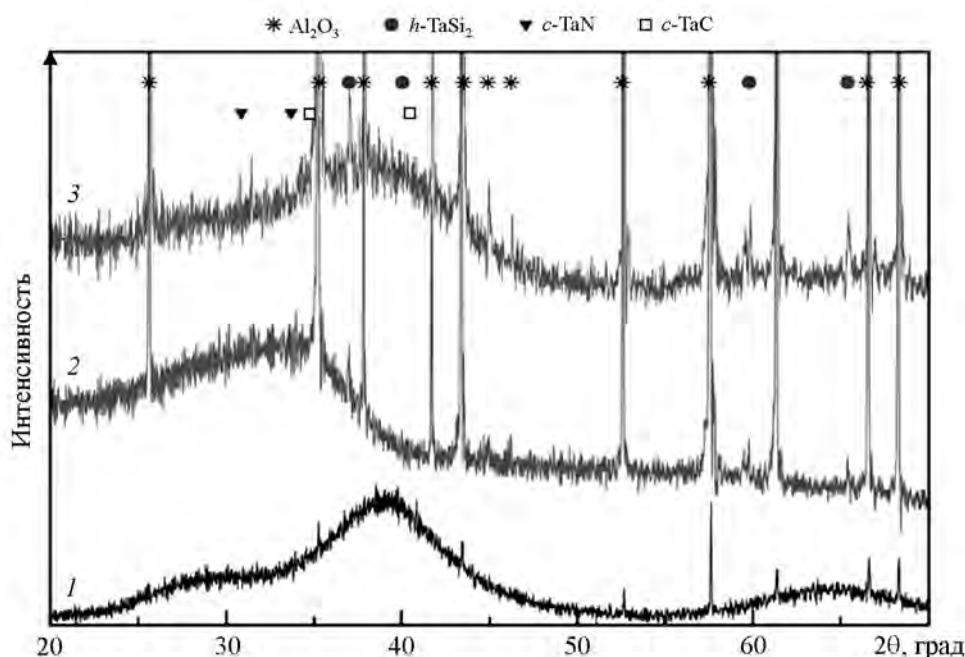


Рис. 2. Рентгенограммы покрытий, полученных в средах Ag (1), N₂ (2) и C₂H₄ (3)

Таблица 2. Физико-механические, трибологические и химические свойства покрытий

№ обр. покрытия	Среда	H , ГПа	E , ГПа	W , %	H/E	H^3/E^2 , ГПа	f	Кол-во термоциклов до окисления, шт.
1	Ar	30	291	79	0,103	0,319	0,48	> 20
2	N ₂	15	161	70	0,093	0,130	0,13	14
3	C ₂ H ₄	22	317	73	0,069	0,106	—	3

Полученный аморфизирующий эффект при переходе к реакционным средам связан с прерыванием роста кристаллитов из-за конкурирующего роста фаз, таких как TaSi_x, TaN, TaC, ZrB₂, ZrSi_x и др.

Механические свойства

Твердость нереакционного покрытия Ta—Zr—Si—B составляла 30 ГПа (табл. 2), что превышает имеющиеся в литературных источниках значения 25 и 23 ГПа [21] для покрытий основе TaSi_x. Высокая твердость полученных образцов может быть связана с их оптимальным составом, близким к стехиометрическому, низкой концентрацией дефектов, а также высоким уровнем сжимающих напряжений. Покрытие 1 характеризуется также высокими модулем упругости $E \approx 291$ ГПа, упругим восстановлением $W = 79$ %, индексом пластичности $H/E = 0,103$ и сопротивлением пластической деформации разрушения $H^3/E^2 = 0,319$. Введение азота в состав покрытий

привело к 2-кратному снижению значений H , E и H^3/E^2 (см. табл. 2). При легировании углеродом ухудшаются все механические характеристики, кроме модуля упругости, по сравнению с нереакционным покрытием. Причинами снижения механических свойств при легировании азотом и углеродом может служить переход от наноконпозиционной структуры покрытий, состоящей из 2-нанометровых кристаллитов h -TaSi₂, расположенных в многокомпонентной аморфной матрице, к полностью аморфной структуре.

Трибологические свойства

Покрытие, полученное в аргоне, имеет высокий начальный коэффициент трения $f = 0,67$ (рис. 3). Скачок, наблюдаемый в промежутке 8—15 м, связан с наработкой продуктов износа покрытия. На дистанции от 15 до 50 м значение f возрастает от 0,28 до 0,47. Максимальный коэффициент трения на всем протяжении не превышал 0,5. Из 3D-про-

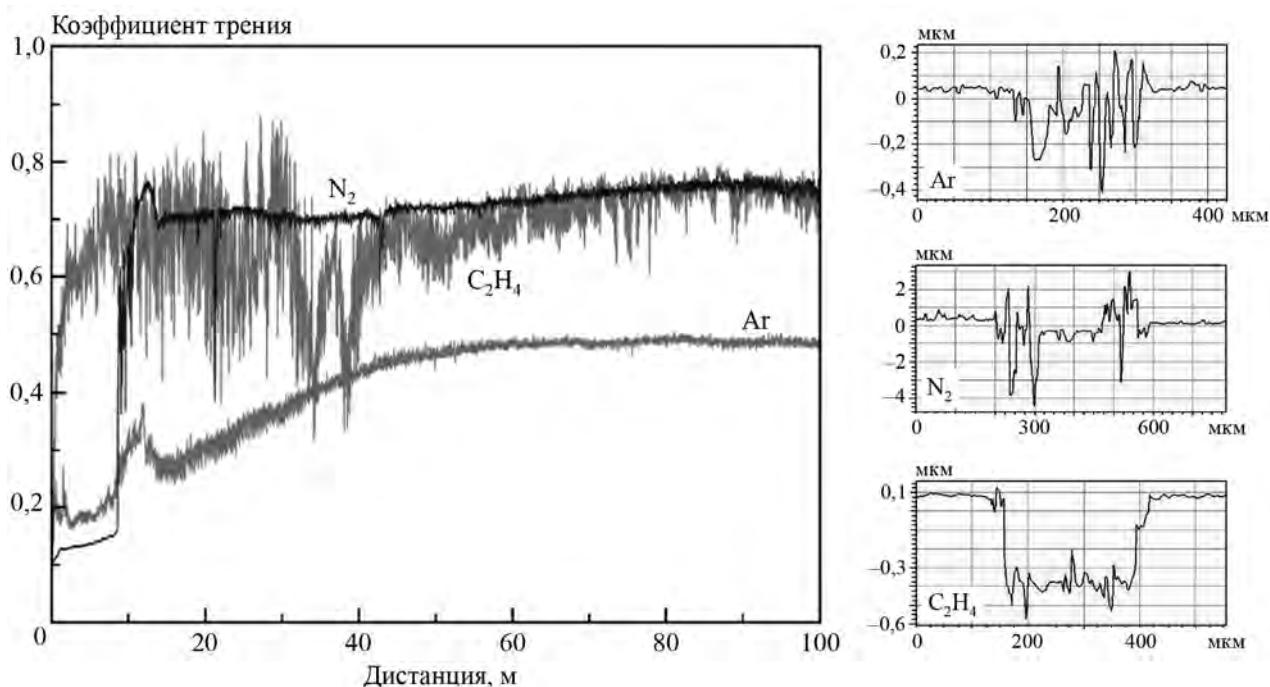


Рис. 3. Коэффициент трения и 3D-профили дорожек износа покрытий системы Ta–Zr–Si–B–C–N, полученных в средах Ar, C₂H₄ и N₂

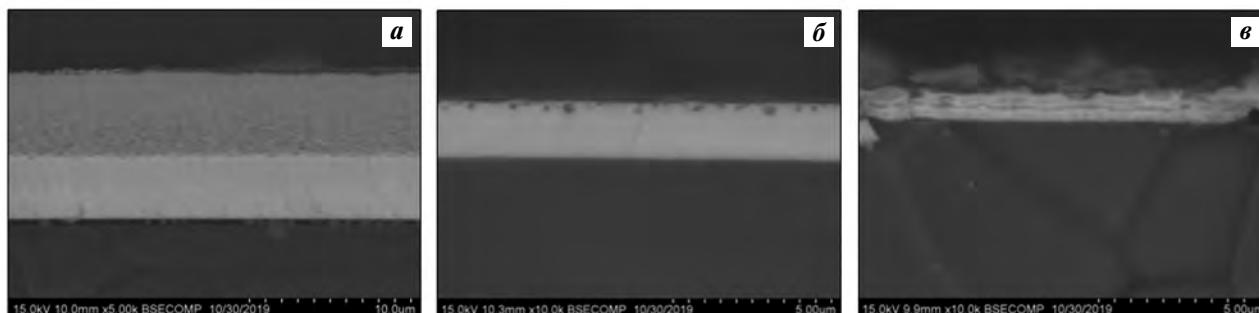


Рис. 4. Данные СЭМ для покрытий, полученных в средах Ar (а), N₂ (б), C₂H₄ (в), после отжига при $t = 1000^\circ\text{C}$ в течение 1 ч

фия дорожки видно, что глубина износа не более 0,5 мкм при толщине покрытия 4,1 мкм. Приведенный износ образца I составил $2,58 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$. Покрытие, полученное в азоте, показало низкий и стабильный коэффициент трения на дистанции от 0 до 8 м, равный 0,10–0,15.

Резкий скачок f до значения 0,76, соответствующего материалу подложки, говорит о полном износе покрытия, что подтверждается данными профилометрии. Для покрытия, осажденного в этилене, величина f постепенно возрастала с ~0,12 до 0,77 вследствие непрерывного его разрушения. Выход на подложку наблюдался на дистанции около 10 м.

Жаростойкость

Для оценки жаростойкости были проведены высокотемпературные отжики покрытий на воздухе и последующие исследования с помощью методов СЭМ и ЭДС. Результаты экспериментов показали, что на поверхности покрытий Ta–Zr–Si–B после выдержки в течение 1 ч при температуре 1000°C формируется выраженный слой с высокими плотностью и сплошностью на основе оксидов кремния и тантала (состав, ат. %: 73,5 O, 12,1 Si, 12,5 Ta и 1,9 Zr) толщиной 5 мкм (рис. 4). Согласно данным СЭМ и ЭДС под оксидным слоем находится неокисленный слой толщиной 4 мкм, в котором

концентрация кислорода незначительно отличается от уровня в неотожженном образце. Важно отметить отсутствие ярко выраженных процессов рекристаллизации зерен фазы h -TaSi₂. Покрытие Ta—Zr—Si—B—N полностью окислялось при этих условиях. Процесс окисления сопровождался выгоранием азота, в поверхностном слое присутствовали оксиды Ta, Zr и Si.

Вероятно, вследствие малой толщины образец Ta—Zr—Si—B—C также полностью окислился при $t = 1000$ °C. Покрытие 1 было протестировано при 1100 °C и было установлено, что при времени экспозиции 1 ч происходит его окисление на всю глубину, однако при выдержке 30 мин полного окисления не происходит.

Стойкость к термоциклированию

Результаты исследований покрытий 1—3 после термоциклирования показали, что все образцы обладают высокой адгезионной прочностью. После испытаний отслоений и растрескиваний на поверхности образцов не наблюдалось. При увеличении количества циклов отмечено закономерное увеличение толщины оксидной пленки на поверхности вплоть до полного окисления покрытий (образцы 2 и 3).

Структура покрытий после термоциклирования принципиально не отличалась от таковой для образцов после одностадийных изотермических отжигов при тех же температурах. Количество циклов до полного окисления покрытий (см. табл. 2) убывало в ряду покрытий Ta—Zr—Si—B → Ta—Zr—Si—B—N → Ta—Zr—Si—B—C.

Заключение

С помощью магнетронного распыления керамических катодов TaZrSiB в средах Ar, N₂ и C₂H₄ получены покрытия системы Ta—Zr—Si—B—N. Согласно данным РФА, основу нереакционных покрытий составляла фаза TaSi₂ с гексагональной структурой, тогда как образцы, осажденные в азоте и этилене, были рентгеноаморфными. Переход к реакционному распылению сопровождался значительным снижением скорости роста покрытий. Наиболее высокие значения твердости (на уровне 30 ГПа) и упругого восстановления (порядка 79 %) были достигнуты для образцов, полученных в аргоне. Покрытия Ta—Zr—Si—B—N и Ta—Zr—Si—B—C уступали образцам Ta—Zr—Si—B по таким параметрам, как твердость, упругое восстановле-

ние, стойкость материала к упругой деформации разрушения и сопротивление пластической деформации.

Нереакционные покрытия обладали высокой жаростойкостью при $t = 1000$ °C, что может быть связано с положительным влиянием образующейся на их поверхности защитной пленки из стеклофазы и оксида тантала. Введение в состав Ta—Zr—Si—B азота или углерода приводило к значительному снижению жаростойкости, однако добавка азота положительно сказывалась на трибологических свойствах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 19-19-00117.

Авторы выражают благодарность сотрудникам МИСиС П. Логинову, Н.В. Швындиной и М.И. Петржику за помощь в проведении исследований методами РФА, РЭМ и измерений методом наноиндентирования.

Литература/References

1. Nose M., Kawabata T., Watanuki T., Ueda S., Fujii K., Matsuda K., Ikeno S. Mechanical properties and oxidation resistance of CrAlN/BN nanocomposite coatings prepared by reactive dc and rf cosputtering. *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 205. P. S33—S37.
2. Paternoster C., Fabrizi A., Cecchini R., Spigarelli S., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A. Thermal evolution and mechanical properties of hard Ti—Cr—B—N and Ti—Al—Si—B—N coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 203. P. 736—740.
3. Hultman L. Thermal stability of nitride thin films. *Vacuum*. 200. Vol. 57. P. 1—30.
4. Musil J., Daniel R., Soldán J., Zeman P. Properties of reactively sputtered W—Si—N films. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. P. 3886—3895.
5. Lu-Steffes O.J., Sakidja R., Bero J., Perepezko J.H. Multicomponent coating for enhanced oxidation resistance of tungsten. *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 207. P. 614—619.
6. Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н., Комаров В.А., Блантер М.С., Скрылёва Е.А., Ширманов Н.А., Левашов Е.А., Штанский Д.В. Наноструктурные покрытия Ti—Cr—B—N и Ti—Cr—Si—C—N для твердосплавного режущего инструмента. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2010. No. 2. С. 39—47.
Kiryukhantsev-Korneev F.V., Sheveiko A.N., Komarov V.A., Blanter M.S., Skryleva E.A., Shirmanov N.A., Levashov E.A., Shtansky D.V. Nanostructured Ti—Cr—B—N and Ti—

- Cr—Si—C—N coatings for hard-alloy cutting tools. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2011. Vol. 52. P. 311—318.
7. Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Mavrin B.N., Rojas C., Fernandez A., Levashov E.A. Comparative investigation of TiAlC(N), TiCrAlC(N), and CrAlC(N) coatings deposited by sputtering of MAX-phase $Ti_{2-x}Cr_xAlC$ targets. *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 203. P. 3595—3609.
8. Shtansky D.V., Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveiko A.N., Fernandez A., Petrzhik M.I. Comparative investigation of Al- and Cr-doped TiSiCN coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 205. P. 4640—4648.
9. Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Shtansky D.V. Surface modification of TiAlSiCN coatings to improve oxidation protection. *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 347. P. 713—718.
10. Musil J., Zeman P. Hard $a-Si_3N_4/MeN_x$ nanocomposite coatings with high thermal stability and high oxidation resistance. *Solid State Phenomena*. 2007. Vol. 127. P. 31—36.
11. 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. Surf. Sci.* 2014. Vol. 314. P. 104—111.
12. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Lemesheva M.V., Shvyndina N.V., Levashov E.A., Potanin A.Yu. Structure, mechanical properties, and oxidation resistance of ZrB₂, ZrSiB, and ZrSiB/SiBC coatings. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2018. Vol. 54. P. 1147—1156.
13. Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Швейко А.Н., Левашов Е.А., Штанский Д.В. Исследование тонких покрытий в системе Si—B—C—N, полученных с помощью магнетронного распыления мишеней SiBC. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2015. No. 4. С. 55—62.
Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Levashov E.A., Shtansky D.V. Investigation of the Si—B—C—N coatings deposited by magnetron sputtering of SiBC targets. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. P. 540—547.
14. Vlcek J., Hreben S., Kalas J., Capek J., Zeman P., Cerstvy R. Magnetron sputtered Si—B—C—N films with high oxidation resistance and thermal stability in air at temperatures above 1500 °C. *J. Vacuum Sci. Technol. A*. 2008. Vol. 26. P. 1101—1108.
15. Zeman P., Capek J., Cerstvy R., Vlcek J. Thermal stability of magnetron sputtered Si—B—C—N materials at temperatures up to 1700 °C. *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 519. P. 306—311.
16. He J., Zhang M., Jiang J., Vlcek J., Zeman P., Steidl P., Meletis E.L. Microstructure characterization of high-temperature, oxidation-resistant Si—B—C—N films. *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 542. P. 167—173.
17. Zhestkov B.E., Terent'eva V.S. Multifunctional coating MAI D5 intended for the protection of refractory materials. *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2010. Vol. 1. P. 33—40.
18. 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. *Corr. Sci.* 2017. Vol. 123. P. 319—327.
19. Shon I.-J., Ko I.-Y., Chae S.-M., Na K. Rapid consolidation of nanostructured TaSi₂ from mechanochemically synthesized powder by high frequency induction heated sintering. *Ceram. Int.* 2011. Vol. 37. P. 679—682.
20. Li X., Feng J., Jiang Y., Lin H., Feng J. Preparation and properties of TaSi₂—MoSi₂—ZrO₂-borosilicate glass coating on porous SiCO ceramic composites for thermal protection. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. P. 19143—19150.
21. Xu J., Zhang S.K., Lu X.L., Jiang S., Munroe P., Xie Z.-H. Effect of Al alloying on cavitation erosion behavior of TaSi₂ nanocrystalline coatings. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2019. Vol. 59. No. 104742.
22. Peng F., Speyer R.F. Oxidation resistance of fully dense ZrB₂ with SiC, TaB₂, and TaSi₂ additives. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. P. 1489—1494.
23. Mansour A.N. Effect of temperature on microstructure and electrical properties of TaSi₂ thin films grown on Si substrates. *Vacuum*. 2011. Vol. 85. P. 667—671.
24. Niu Y., Huang L., Zhai C., Zeng Y., Zheng X., Ding C. Microstructure and thermal stability of TaSi₂ coating fabricated by vacuum plasma spray. *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 279. P. 1—8.
25. Schultes G., Schmitt M., Goettel D., Freitag-Weber O. Strain sensitivity of TiB₂, TiSi₂, TaSi₂ and WSi₂ thin films as possible candidates for high temperature strain gauges. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2006. Vol. 126. P. 287—291.
26. Inui H., Fujii A., Hashimoto T., Tanaka K., Yamaguchi M., Ishizuk K. Defect structures in TaSi₂ thin films produced by co-sputtering. *Acta Mater.* 2003. Vol. 51. P. 2285—2296.
27. Liu F., Li H., Gu S., Yao X., Fu Q. Ablation behavior and thermal protection performance of TaSi₂ coating for SiC coated carbon/carbon composites. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 3256—3262.
28. Chung C.K., Chen T.S. Effect of Si/Ta and nitrogen ratios on the thermal stability of Ta—Si—N thin films. *Microelectronic Eng.* 2010. Vol. 87. P. 129—134.
29. Chung C.K., Chen T.S., Peng C.C., Wu B.H. Thermal stability of Ta—Si—N nanocomposite thin films at different

- nitrogen flow ratios. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 201. P. 3947—3952.
30. Fang J.-S., Su W.-J., Huang M.-S., Chiu C.-F., Chin T.-S. Characteristics of plasma-treated amorphous Ta—Si—C film as a diffusion barrier for copper metallization. *J. Electronic Mater.* 2014. Vol. 43. P. 212—218.
 31. Zeman P., Musil J., Daniel R. High-temperature oxidation resistance of Ta—Si—N films with a high Si content. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. P. 4091—4096.
 32. 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. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 5953—5961.
 33. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Lemesheva M., Rupasov S.I., Levashov E.A. Investigation of Si—B—C—N coatings produced by ion sputtering of SiBC target. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2017. Vol. 53. P. 873—878.
 34. Yoon J.-K., Kim G.-H., Kim H.-S., Shon I.-J., Kim J.-S., Doh J.-M. Microstructure and oxidation behavior of in situ formed TaSi₂—Si₃N₄ nanocomposite coating grown on Ta substrate. *Intermetallics.* 2008. Vol. 16. P. 1263—1272.
 35. Musil J., Zeman P., Baroch P. Hard nanocomposite coatings. *Comprehensive Mater. Process.* 2014. Vol. 4. P. 325—353.
 36. Ren Y., Qian Y., Xu J., Zuo J., Lia M. Ultra-high temperature oxidation resistance of ZrB₂—20SiC coating with TaSi₂ addition on siliconized graphite. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 15366—15374.
 37. Shtansky D.V., Lyasotsky I.V., D'yakonova N.B., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Kulinich S.A., Levashov E.A., Moore J.J. Comparative investigation of Ti—Si—N films magnetron sputtered using Ti₅Si₃ + Ti and Ti₅Si₃ + TiN targets. *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 182. P. 204—214.
 38. Bondarev A.V., Vorotilo S., Shchetinin I.V., Levashov E.A., Shtansky D.V. Fabrication of Ta—Si—C targets and their utilization for deposition of low friction wear resistant nanocomposite Si—Ta—C—(N) coatings intended for wide temperature range tribological applications. *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 359. P. 342—353.