Вплив термічної та радіаційної дій на фазовий склад, структуру й напруженодеформований стан покриттів системи Ті-W-B, осаджених з іонно-атомних потоків

О. А. Шовкопляс^{1,*}, О. В. Соболь²

1 Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007, Суми, Україна

² Національний технічний університет "ХПІ", вул. Фрунзе, 21, 61002, Харків, Україна

(Одержано 10.04.2014; у відредагованій формі – 05.06.2014 опубліковано online 20.06.2014)

Визначені закономірності формування іонно-плазмових покриттів системи Ті-W-B і вплив постконденсаційної обробки на їх фазовий склад, структуру, субструктуру й напружений стан. Показано, що при малому вмісті Ті-складової (до 2 ат.%) формується двофазний стан із β-WB- та (Ti,W)B₂-фаз. Відпал при температурі 1270 К спричиняє зростання зерен переважно β-WB-фази. При вмісті Ті більше 5 ат.% формується однофазний (Ti, W)B₂-стан покриття. Структура і субструктурні характеристики таких покриттів стійкі до відпалів і опромінення протонами з енергією 200 кеВ до дози 6,5·10¹⁷ см⁻². Вплив терморадіаційної дії позначається на зміні напружено-деформованого стану (релаксація деформації стиску). Спостережувані зміни пояснені виходячи з умов мінімізації вільної енергії системи.

Ключові слова: Іонно-плазмові покриття, Відпал, Опромінення, Рентгеноструктурні дослідження, Розділення складних профілів.

PACS numbers: 81.07.Bc, 52.77.Dq, 61.05.cp, 64.60.My, 61.82.Rx

1. ВСТУП

Бориди належать до класу неорганічних сполук, які характеризуються тугоплавкістю, високою хімічною і радіаційною стійкістю, а також металоподібністю, що виражається в їх високій електро- й теплопровідності, магнітних властивостях, специфічній електронній структурі [1].

За своєю структурою бориди займають проміжне положення між фазами проникнення та інтерметалевими сполуками [1]. Наявність сильного Ме-В-зв'язку дозволяє досягати в матеріалах на їх основі високих функціональних властивостей [1-10]. Унікальний комплекс властивостей, притаманний для диборидів перехідних металів, визначає перспективність їх застосування як високотемпературостійких і радіаційно стійких матеріалів [10]. При цьому найбільш високі фізико-механічні властивості можуть бути отримані при створенні матеріалів на основі складніших сполук бору, наприклад, матеріали, що мають склад квазібінарних концентраційних перерізів потрійних систем: Ti-Ta-B, Ta-Hf-B, Ti-W-B, Ti-Zr-B [2-17].

Високу міцність у поєднанні з високою твердістю у масивному макрокристалічному стані показала керамічна квазібінарна система TiB₂-WB₂. Для цієї квазібінарної системи в масивному стані була досягнута міцність при випробуваннях на вигин близько 1000 МПа при твердості 28 ГПа, хоча міцність і твердість окремих складових TiB₂ та WB₂ не перевищують 400 МПа і 26–27 МПа відповідно [2]. При цьому індекс пластичності, що визначається відношенням величини твердості H до величини модуля пружності E, набуває достатньо малих значень: $H / E \le 0,06$.

Із цього випливає, що зі збільшенням складності системи шляхом переходу до квазібінарного стану відбувається якісна зміна властивостей, що передбачає структурні зміни, пов'язані з їх фазовим станом. Для розуміння останнього необхідним є побудова потрійної (із трьох складових компонент квазібінарної системи — Ті, W й В) рівноважної діаграми. Особливого значення ця побудова набуває у разі формування високого рівня напружено-деформованого стану, оскільки такий стан створює додаткову до концентраційної та структурної ще й деформаційну нерівноважність [18, 19].

На рис. 1 наведений концентраційний трикутник Ti-W-B із трьома складовими бінарними системами. Бачимо, що для бінарної Ti-W-складової при низьких температурах формується область твердих розчинів на основі α -Ti або β -Ti з розшаруванням на β_1 - і β_2 -фази. Для бінарних діаграм Me-B характерне утворення боридних фаз. У системі Ti-W в рідкому стані компоненти необмежено розчинні один в одному. При кристалізації утворюється складна система з трьома проміжними фазами з боку B: TiB, Ti₃B₄, TiB₂. Взаємна розчинність компонентів у твердому стані практично відсутня [20].

У системі W-В утворюються чотири сполуки: W₂B, WB, W₂B₅ (або відповідно до рівноважного складу WB₂ [11]), WB₄ (або WB₁₂). Сполука WB має дві поліморфні форми (α , β). Розчинність В у W становить 0,15 ат.% при температурі 2920 К й 0,025 ат.% при температурі 2270 К [21].

Кристалічна структура фаз систем Ті-В й W-В [21] наведена в таблиці 1.

На рис. 16 наведена наявна на сьогодні рівноважна діаграма стану для квазібінарного перерізу TiB₂-WB₂ [11, 17, 18]. Видно, що однофазний стан (Ti, W)B₂ на основі TiB₂ решітки (структурний тип AlB₂) стійкий при високій температурі 2500 К до великого вмісту WB₂-складової (близько 60 мол.%). При зниженні температури розчинність істотно зменшується і при 1270 К досягає декількох відсотків. В області низьких температур у рівноважних умовах стійким станом є суміш двох фаз: (Ti, W)B₂ на основі TiB₂ решітки й (W, Ti)B₂ на основі W₂B₅ решітки.

2077-6772/2014/6(2)02024(6)

^{*} sana@mss.sumdu.edu.ua

Фаза	Прототип	Параметри решітки, нм			
		а	b	С	
TiB ₂	AIB ₂	0,3030	-	0,3228	
TiB	FeB	0,7103	0,3048	0,4551	
W ₂ B	CuAl ₂	0,5566	-	0,4748	
β-WB	CrB	0,3124	0,8415	0,306	
α-WB	α-MoB	0,3097	-	1,602	
W ₂ B ₅ (WB ₂)	W ₂ B ₅	0,2977	-	1,387	
WB4 (WB12)	WB ₄	0,2993	-	0,3161	

Таблиця 1 – Кристалічна структура фаз систем Ті-В й W-В



Рис. 1 – Концентраційний трикутник Ті-W-В із трьома складовими бінарними системами (а) й квазібінарний переріз ТіВ₂-WB₂ (б)

Подальші перспективи розвитку диборидних матеріалів визначальною мірою пов'язані з їх наноструктурним станом [22]. Апріорі формування такого типу стану відбувається при іонно-плазмових методах отримання покриттів на основі фаз проникнення перехідних металів [19, 23-26].

Мета роботи полягає у вивченні впливу термічної і радіаційної дій на фазовий склад, структуру, напружений стан і субструктурні характеристики для широкого інтервалу складів іонно-плазмових (магнетронне розпилення) покриттів квазібінарної системи ТіВ₂-WB₂.

2. ОБ'ЄКТИ Й МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Мішені для розпилювання діаметром 50 мм й товщиною 4 мм були виготовлені гарячим пресуванням суміші порошків TiB₂ й W₂B₅, яке забезпечувало отримання рівноважного стану двофазної системи (TiB₂ + W₂B₅) різних складів [2]. На отриманих рентгенодифракційних спектрах від мішеней у двофазному стані виявляються піки від TiB₂ кристалічної решітки (просторова група P6/mmm, гексагональна решітка із співвідношенням періодів решітки сструктурний тип W₂B₅, просторова група D⁴₆h-P6₃/mmc [11]).

Як приклад на Рис. 2 наведений рентгенодифракційний спектр, отриманий для мішеней квазібінарної системи складу 54 мол.% ТіВ₂ – 46 мол.% WB₂.



Рис. 2 – Ділянка дифрактограми від мішені квазібінарної системи складу: 54 мол.% TiB_2 – 46 мол.% WB_2 (випромінювання $Cu - K_{\alpha}$)

Покриття отримані методом магнетронного розпилення на постійному струмі (DC-magnetron sputtering) в атмосфері Аг мішеней складів W₂B₅, TiB₂, а також мішеней квазібінарної системи TiB₂-W₂B₅ зі вмістом TiB₂ від 1 мол.% до 90 мол.%.

Тиск аргону (P_{Ar}) у вакуумній камері в процесі розпилення мішені становив 0,1–0,2 Па. При потужності магнетрона W= 42 Вт (напруга 420 В, струм 100 мА) і відстані від мішені до підкладки 60 мм швидкість осадження $V \approx 0,08$ нм/с. Перед осадженням покриття підкладки заздалегідь знегажувалися впродовж однієї години при температурі 970 К у вакуумі 2·10⁻⁶ Па. Невисока потужність розпилення забезпечувала досить малий і однорідний нагрів підкладки до 370 К атомами, що осідали. Додатковий нагрів підкладок в інтервалі температурі 570–1220 К здійснювався нагрівальним резистивним блоком. Основні дослідження в роботі проводилися на конденсатах, осаджених при температурі підкладки $T_{\rm s} = 870-970$ К.

Покриття осаджувалися на підкладки з монокристалічного кремнію завтовшки 340–420 мкм, алюмінієвої фольги завтовшки 15 мкм, берилієвої фольги завтовшки 35 мкм, а також на пластини ситалу, танталу і ніобію. При цьому детальні структурні дослідження проводилися на покриттях, осаджених на кремнієві поліровані пластини, а структурні дані, отримані на інших підкладках, використовувалися для якісного порівняння. ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ТА РАДІАЦІЙНОЇ ДІЙ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД...

Концентрацію елементів визначали методом вторинної іонної мас-спектрометрії (BIMC) на установці МС-7201, а також за вторинними (флуоресцентними) спектрами випускання (рентгенофлуоресцентний аналіз – РФА) на установці СПРУТ-2.

Інформація про структуру, субструктуру і напружений стан була отримана шляхом аналізу положення, інтенсивності й ширини дифракційних рефлексів. Рентгенодифракційні дослідження зразків здійснювалися на дифрактометрі ДРОН-3 у випромінюваннях Cu – Ka. Реєстрація розсіювання здійснювалася в дискретному режимі зйомки з кроком сканування, що змінюється в інтервалі $\Delta(2\mathcal{G}) = 0,01-0,05^{\circ}$ залежно від ширини й інтенсивності дифракційних ліній [27]. Фазовий склад зразків визначався шляхом порівняння отриманих дифрактограм із даними картотеки ASTM [28, 29].

Дослідження субструктурних характеристик (розмір кристалітів і мікродеформація) проводилося методом апроксимації декількох порядків відображень за стандартною методикою побудови графіків Холла [27].

Міра досконалості текстури ($\Delta \omega$) визначалася за шириною на половині висоти дифракційного рефлексу, знятого при *w*-скануванні. Величина $\Delta \omega$ характеризує міру розорієнтування кристалітів.

Для нанодисперсних плівок, а також для аморфноподібної структури напружено-деформований стан досліджувався за величиною прогину підкладки з покриттям. Для розрахунку величини напруження використовувалося рівняння Стоуні [30].

В окремих випадках визначений напруженодеформований стан у полікристалічних покриттях із використанням рентгенівського "d-sin 2ψ "-методу [27].

Відпал покриттів здійснювався впродовж однієї години у вакуумній камері під тиском 9.10-7 Торр при температурах 1070 та 1270 К.

Опромінення проводилося на імітаторі [31] пучком протонів і електронів, який був розгорнутий на площу 100 см² при загальному струмі протонів і електронів 5-20 мкА. Прискорювальна напруга становила 200 кВ

Робочий об'єм вакуумної камери, де здійснюються випробування, відкачувався турбомолекулярним насосом, обладнаним також азотними пастками і екранами. Час експозиції становив 14,5 годин, що відповідає дозі опромінення 6,5·10¹⁷ см⁻², температура поверхні покриття не перевищувала 370 К.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналіз отриманих рентгенодифракційних спектрів показав, що для всього інтервалу складів при температурі осадження нижче 1270 К відбувається формування наноструктурного (розмір кристалітів від 3 до 100 нм) стану.

Характерною для покриттів зі вмістом атомів титану менше 10% є двофазність. Найбільш зручною дифракційною ділянкою для виділення фаз і оцінки їх об'ємного складу є кутовий діапазон $2\mathcal{G} = 25-60^{\circ}$ у випромінюванні Cu – Ka.

На рис. За, б, в подані ділянки дифракційних спектрів покриттів із різним вмістом складової атомів титану.



Рис. 3 – Ділянки дифракційних спектрів покриттів системи Ti-W-B із різним атомним вмістом:

(a) 0,57 at.% Ti, 35,94 at.% W, 63,41 at.% B; (б) 1,89 at.% Ti, 33,1 at.% W, 65,01 at.% B;

(в) 21,12 ат.% Ті, 12,36 ат.% W, 67,43 ат.% В.

Крива 1 - спектр покриття після осадження, крива 2 - після відпалу при 1070 К, крива 3 – після відпалу при 1270 К

Об'ємний вміст фаз у покритті, як і визначення розмірів кристалітів й динаміки їх зміни під час відпалу, здійснювався програмними методами розділення складних профілів із дифракційних рефлексів, що накладаються [32].

Отримані результати узагальнені у таблиці 2.

Таблиця 2 – Об'ємний вміст фаз і розмір кристалітів покриттів різного складу у вихідному стані і після годинного відпалу при температурах 1070 та 1270 К

Номер серії			1	2	3
Склад, ат.%		Ti	0,57	1,89	20,21
		W	36,02	33,1	12,36
		В	63,41	65,01	67,43
<i>β</i> -WB	Об'емний вміст, %	Вихідний стан	95	58	-
		Відпал, 1070 К	95	50	-
		Відпал, 1270 К	89	35	_
	Розмір кристалітів, нм	Вихідний стан	5,4	4,5	-
		Відпал, 1070 К	5,4	5,0	-
		Відпал, 1270 К	5,9	48,5	-
(Ti, W)B ₂ ·	Об'емний вміст, %	Вихідний стан	5	42	100
		Відпал, 1070 К	5	50	-
		Відпал, 1270 К	11	65	100
	Розмір	Вихідний стан	11,1	11,5	31,0
	кристалітів,	Відпал, 1070 К	11,4	11,5	_
	HM	Відпал, 1270 К	11,7	12,0	31,3

Аналіз отриманих результатів показує, що зі збільшенням вмісту титану в покритті відбувається перехід від двофазного стану (β -WB й (Ti, W)B₂) до однофазного (Ti, W)B₂.

Відпал покриттів із малим вмістом Ті-складової приводить до зростання зерен-кристалітів β -WB-фази, практично не змінюючи розміри кристалітів (Ti, W)B₂-складової. Необхідно зазначити, що в покритті, яке містить 1,89 ат.% Ті, при вихідному співвідношенні фаз 58 об.% β -WB – 42 об.% (Ti, W)B₂, відпал при 1270 К приводить до появи розшарування з істотною зміною співвідношення фаз і сильним зростанням середнього розміру зерен-кристалітів під час відпалу β -WB-фази (рис. Зб, таблиця 2).

У покритті з великим вмістом титану (3-тя серія) відпал не приводить до зміни однофазного стану й площини переважної орієнтації росту кристалітів (001), а супроводжується зміщенням дифракційних максимумів в область великих кутів. Останнє є характерним для іонно-плазмових покриттів із вихідним напружено-деформованим станом стиснення. При цьому зміщення максимумів в область великих кутів свідчить про релаксацію початкового напруженодеформованого стану, що відбувається при відпалі.

Загалом необхідно зазначити, що в нанокристалічних матеріалах із нерівноважним фазовим станом макронапружено-деформований стан набуває особливого значення при прогнозуванні структурнофазової стійкості й працездатності [33, 34].

Високий рівень макронапружень в іонноплазмових покриттях, осаджених при $T_s = 970-1220$ К, приводить до вигину системи "покриття – підкладка". У конденсатах, отриманих на підкладках із ситалу, такий вигин спостерігається при нижчій температурі $T_s = 970$ К, ніж у системі "покриття – підкладка" з монокристалічного кремнію $T_s = 1020-1120$ К. Куполоподібний вид (із куполом з боку плівки) прогину системи "покриття – підкладка" при розпиленні мішеней системи Ті-W-B свідчить про розвиток у покриттях макронапружень стиснення. Під час розпилення мішені дибориду вольфраму спостерігається прогин системи у зворотний бік, що властиво розвитку в покриттях напружень розтягнення. Оцінка макронапружень стиснення ($\sigma_{\rm com}$) за величиною прогину покриття складу 50 мол.% TiB₂ – 50 мол.% WB₂ ($T_{\rm s} = 1220$ К, підкладка з монокристалічного кремнію завтовшки 385 мкм) за формулою Стоуні [30] становить $\sigma_{\rm com} \approx -6,5$ ГПа.

При нижчій T_s , коли під дією макронапружень помітного вигину підкладки не відбувається, напружено-деформований стан вивчався з використанням рентгенівського "d-sin² ψ "-методу.

Проведений таким чином аналіз показав, що в покриттях, осаджених при $T_s = 870$ К (відношення Ті / W \approx 1), спостерігається велика деформація стиснення (ε), що досягає значення –2,8 %. Цю деформацію спричиняє напруження стиснення $\sigma_{\rm com} \approx -8,9$ ГПа.

У покриттях із меншим співвідношенням Ті / W (тобто з більшим питомим вмістом WB₂-складової) зменшується величина максимально досяжного пружнодеформованого стану. Так, при співвідношенні Ті / W = 0,33 деформація стиснення знижується і становить -0,6%, а при Ті / W $\approx 0,2$ деформація стиснення становить -0,4% (усі дослідження стосуються покриттів, осаджених при $T_s = 870$ K).

Вивчення впливу факторів відкритого космічного простору на досліджувані матеріали імітацією радіаційної дії [35] проводилося шляхом опромінення пучком протонів і електронів з енергією 200 кеВ зразків покриттів TiB₂-WB₂ еквіатомного складу за металевими атомами.

Опромінювання покриттів не привело до помітної зміни фазового складу (рис. 4). Зразки як до, так і після опромінювання були однофазними (Ті, W)В₂ – твердий розчин з кристалітами, що мають гексагональну кристалічну решітку. Розмір кристалітів також не зазнав значних змін. Проте, невелике збільшення ширини дифракційних рефлексів в перерахунку за формулою Селякова-Шеррера свідчить про зменшення середнього розміру кристалітів від 22 нм до опромінювання до 19–20 нм після опромінювання. Іонне бомбардування зразків привело до невеликого погіршення ступеня досконалості початкової текстури покриття з паралельною поверхні росту площиною (001) (рис. 4, спектри 1, 2).



Рис. 4 – Ділянки дифракційних спектрів покриттів складу 50 мол.% Ті $B_2 - 50$ мол.% WB₂, отриманих при $T_s = 970$ К: 1 – вихідний спектр, 2 – після опромінення

ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ТА РАДІАЦІЙНОЇ ДІЙ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД...

Ж. нано- електрон. ФІЗ. 6, 02024 (2014)

Таке зменшення виявляється в зміні відношення інтегральної інтенсивності від площини текстури кристалітів (001) і, наприклад (101). Так, відношення текстурного максимуму (001) до (101) до опромінення становило 9, а після опромінення зменшилося до 7,2.

Найбільш істотно опромінення до дози 6,5·10¹⁷ см⁻² позначилося на зміні (релаксації) вихідного напружено-деформованого стану стиснення кристалічної решітки, сформованого під дією "atomic peening"-ефекту при осадженні. У вихідному стані (після осадження) в покриттях розвивалася деформація стиснення $\varepsilon = -1,0\%$. У результаті опромінення величина деформації зменшилася до -0,76%. Таким чином, у результаті опромінення термодинамічний стан покриття перейшов у більш рівноважний, оскільки відомо, що деформація приводить до збільшененергії системи величину $1/2 E\varepsilon^2$, ня на де Е – модуль Юнга.

4. ВИСНОВКИ

1. Для іонно-плазмових покриттів системи Ті-W-В визначено умови появи двофазного стану з *β*-WB- і (Ti, W)B₂-фаз.

2. Використовуючи програмні методи розділення складних дифракційних профілів, установлено, що високотемпературний вакуумний відпал приводить до зростання кристалітів переважно у β-WB-фазі.

3. Проаналізовано вплив умов осадження на формування напружено-деформованого стану покриттів. Установлено, що покриття системи Ті-W-В після осадження знаходяться в напруженому стані стиснення.

4. Дослідження впливу опромінення протонами з енергією 200 кеВ до дози $6,5\cdot10^{17}$ см⁻² на структурно-напружений стан покриттів показало значну релаксацію початкової макродеформації стиснення при практично незмінній структурі й субструктурних характеристиках.

Influence of Thermal and Radiation Effects on the Phase Composition, Structure and Stress-Strain State of Ti-W-B System Coatings Deposited from Ion-atomic Fluxes

O.A. Shovkoplyas¹, O.V. Sobol'²

¹ Sumy State University, 2, Rimsky Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine ² National Technical University "KhPI", 21, Frunze Str., 61002 Kharkiv, Ukraine

The regularities of the formation of ion-plasma coatings of Ti-W-B system and the impact of postcondensation treatment on their phase composition, structure, substructure and stress state. It is shown that at a low content of Ti-component (up to 2 at.%) two-phase state from β -WB- and (Ti, W)B₂- phases is formed. Annealing at 1270 K leads to the grain growth of the β -WB-phase mainly. When the content of Ti is more than 5 at.%, a single-phase (Ti, W)B₂ state of the coating is formed. Structure and substructural characteristics of these coatings are stable at annealing and proton irradiation with the energy of 200 keV up to the dose of 6,5·10¹⁷ cm⁻². Influence of thermal-radiation exposure affects the change of the stressstrain state (relaxation of compressive strain). The observed changes are explained on the basis of minimizing the free energy of the system.

Keywords: Ion-plasma coatings, Irradiation, X-ray diffraction studies, Annealing, Separation of complex profiles.

Влияние термического и радиационного воздействий на фазовый состав, структуру и напряженно-деформированное состояние покрытий системы Ti-W-B, осажденных из ионно-атомных потоков

О.А. Шовкопляс¹, О.В. Соболь²

¹ Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина ² Национальный технический университет "ХПИ", ул. Фрунзе, 21, 61002 Харьков, Украина

Определены закономерности формирования ионно-плазменных покрытий системы Ti-W-B и влияние постконденсационной обработки на их фазовый состав, структуру, субструктуру и напряженное состояние. Показано, что при малом содержании Ti-составляющей (до 2 ат.%) формируется двухфазное состояние из β -WB- и (Ti, W)B₂-фаз. Отжиг при температуре 1270 К приводит к росту зерен преимущественно β -WB- фазы. При содержании Ti более 5 ат.% формируется однофазное (Ti, W)B₂-состояние покрытия. Структура и субструктурные характеристики таких покрытий стабильны при отжигах и облучении протонами с энергией 200 кэB до дозы 6,5·10¹⁷ см⁻². Влияние терморадиационного воздействия сказывается на изменении напряженно-деформированного состояния (релаксация деформации сжатия). Наблюдаемые изменения объяснены исходя из условий минимизации свободной энергии системы.

Ключевые слова: Ионно-плазменные покрытия, Облучение, Рентгеноструктурные исследования, Отжиг, Разделение сложных профилей.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- 1. H.J. Goldschmidt, *Interstiteal alloys* (London: BUTTER-WORTHS: 1967).
- L.I. Gladkikh, O.N. Grigoreev, O.V. Sobol', A.T. Pugachov, E.A. Sobol', S.A. Martynyuk, Problems of atomic science and engineering. Series: Physics of radiation damages and radiation material science 82 No 6, 139 (2002).
- K.A. Khor, L.G. Yu, G. Sundararajan, *Thin Solid Films* 478, 232 (2005).
- P.H. Mayrhofer, C Mitterer, L. Hultman, H. Clemens, *Prog. Mater. Sci.* 51, 1032 (2006).
- 5. S. Lin, C. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **150** No 10, G607 (2003).
- 6. N. Panich, Y. Sun, Thin Solid Films 500, 190 (2006).
- S-T. Lin, Y.-L. Kuo, C. Lee, *Appl. Surf. Sci.* 220, 349 (2003).
- A. Shutou, T. Matsui, H. Tsuda, H. Mabuchi, K. Morii, *Mater. Lett.* 45, 143 (2000).
- M. Mikula, B. Grančič, V. Buršíková, A. Csuba, M. Držík, S. Kavecký, A. Plecenik, P. Kúš, *Vacuum* 82, 278 (2007).
- G.V. Samsonov, T.I. Serebryakova, V.A. Neronov, *Borides* (Moscow: Atomizdat: 1975).
- C. Schmalzried, R. Telle, B. Freitag, Z. Metallkd. 92 No 11, 1197 (2001).
- O.V. Sobol', O.N. Grigorjev, Yu.A. Kunitsky, S.N. Dub, A.A. Podtelezhnikov, A.N. Stetsenko, *Sci. Sintering* 38, 63 (2006).
- P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, J.G. Wen, J.E. Greene, I. Petrov, *Appl. Phys. Lett.* 86, 131909 (2005).
- M. Berger, L. Karlsson, M. Larsson, S. Hogmark, *Thin Solid Films* 401, 179 (2001).
- J. Ye, S. Ulrich, K. Sell, H. Leiste, M. Stuber, H. Holleck, Surf. Coat. Tech. 174-175, 959 (2003).
- P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, J.G. Wen, I. Petrov, J.E. Greene, J. Appl. Phys. 100, 044301 (2006).
- R. Telle, E. Fendler, G. Petzov, *Powder Metallurgy* No 3, 58 (1993).
- E. Ariel, J. Barta, S. Niedzwiedz, J. Less-Common Metal. 20, 199 (1970).
- N.A. Azarenkov, O.V. Sobol', A.D. Pogrebnjak, S.V. Litovchenko, O.N. Ivanov, Materialovedenie neravnovesnogo sostojanija modificirovannoj poverhnosti

(Sumy: Sumskoj gosudarstvennyj universitet: 2012).

- J.L. Murray, P.K. Liao, K.E. Spear: *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys* (Ohio: ASM, Metals Park: 1987).
- Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: Т.1 (Ред. Н.П. Лякишев) (Москва: Машиностроение: 1996).
- A.D. Pogrebnjak, A.P. Shpak, N.A. Azarenkov,
 V.M. Beresnev, *Phys. Usp.* **52** No 1, 29 (2009).
- 23. O.V. Sobol`, *Phys. Solid State* **53** No 7, 1464 (2011).
- O.V. Sobol', A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev, *The Physics of Metals and Metallography* 112 No 2, 188 (2011).
- O.V. Sobol', A.A. Andreev, V.A. Stolbovoi, V.E. Fil'chikov, *Tech. Phys. Lett.* 38 No 2, 168 (2012).
- A.D. Pogrebnjak, O.V. Sobol, V.M. Beresnev, P.V. Turbin, G.V. Kirik, N.A. Makhmudov, M.V. Il'yashenko, A.P. Shypylenko, M.V. Kaverin, M.Yu. Tashmetov, A.V. Pshyk, Nanocomposite Coatings, in Nanostructured Materials and Nanotechnology IV: Ceramic Engineering and Science Proceedings 31 No 7, 127 (2010).
- А.А. Русаков, Рентгенография металлов (Москва: Атомиздат: 1977).
- JCPDS Powder Diffraction Cards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1996, Card 06-0541.
- JCPDS Powder Diffraction Cards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1996, Card 25-0990, Card 35-0738.
- T.J. Vink, W. Walrave, J.L.C. Daams, A.G. Dirks, J. Appl. Phys. 74, 988 (1993).
- В.В. Абраимов, А.А. Негода, Л.В. Колыбаев, Космічна наука і технологія 1 No 2, 76 (1995).
- O.A. Shovkoplyas, O.V. Sobol', Proc. NAP 2, 02FNC16 (2013).
- 33. A.J. Detor, A.M. Hodge, E. Chason, Y. Wanga, H. Xu, M. Conyers, A. Nikroo, A. Hamz, *Acta Mater.* **57**, 2055 (2009).
- 34. Наноструктурные покрытия (Ред. А. Kavalejro и D. de Hosson) (Москва: Техносфера: 2011).
- Радиационное материаловедение (Ред. А.М. Паршина и А.Н. Тихонова) (Санкт-Петербург: Издательство СПбГПУ: 2003).