УДК 621.785.53; 539.25 *Оригинальная статья*

Фазово-структурное проектирование нанокомпозитного покрытия TiSiBN, синтезированного вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом

Ю.Ф. Иванов[1], А.А. Клопотов[2], Н.А. Прокопенко[1], Е.А. Петрикова[1]
[1]ФГБУН «Институт сильноточной электроники» Сибирского отделения РАН
634055, Россия, Томск, пр-т Академический, 2/3
[2]ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет»
634003, Россия, Томск, пл. Соляная, 2
yufi55@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.634

Аннотация: В работе рассмотрены фазово-структурные условия формирования наноструктурированного покрытия *TiSiBN*, синтезированного вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом на подложке из стали 12Х18Н10Т. Показано, что анализ тройных систем *Ti-Si-N*, *Ti-B-N* и *Ti-Si-B* позволяет заранее прогнозировать ограниченную растворимость компонентов и преимущественное образование отдельных нитридных фаз. На основании размерного фактора, электроотрицательности по Полингу и валентности элементов установлено, что азот и бор имеют значительное размерное несоответствие с титаном, что препятствует формированию протяженных твердых растворов замещения и усиливает тенденцию к образованию *TiN*- и *BN*-содержащих фаз. Экспериментальные данные, полученные методами электронной микроскопии, подтверждают формирование многослойного покрытия без выраженной столбчатой структуры. Основной объем покрытия представлен нанокристаллитами *TiN* и *BN* размером 2,5-3,5 нм, а между покрытием и подложкой выявлен переходный слой толщиной до 100 нм. Средняя твердость покрытия составляет 32 ГПа при разбросе 21-49 ГПа. Предложена физическая интерпретация упрочнения, основанная на модифицированной зависимости Холла-Петча, подавлении процесса зарождения дислокаций в нанокристаллитах и учете вклада межфазных и внутрифазных границ.

Ключевые слова: система «пленка/подложка», вакуумно-дуговой плазменно-ассистированный метод, фазовый состав, дефектная субструктура, диаграмма состояния.

Иванов Юрий Федорович – д.ф.-м.н., главный научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, ФГБУН «Институт сильноточной электроники» Сибирского отделения РАН
Клопотов Анатолий Анатольевич – д.ф.-м.н., профессор кафедры Прикладной механики и материаловедения ФГБОУВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет»
Прокопенко Никита Андреевич – младший научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, ФГБУН «Институт сильноточной электроники» Сибирского отделения РАН
Петрикова Елизавета Алексеевна – младший научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, ФГБУН «Институт сильноточной электроники» Сибирского отделения РАН

Original paper

Phase-structural design of TiSiBN nanocomposite coating synthesized by vacuum-arc plasma-assisted method

Yu.F. Ivanov[1], A.A. Klopotov[2], N.A. Prokopenko[1], E.A. Petrikova[1]
[1]Institute of High Current Electronics of the Siberian Branch of RAS, Tomsk, Russia
[2]Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.634

Abstract: The paper considers the phase and structural conditions of the formation of a nanostructured *TiSiBN* coating synthesized by the vacuum-arc plasma-assisted method on a 321 steel substrate. It is

© Ю.Ф. Иванов, А.А. Клопотов, Н.А. Прокопенко, Е.А. Петрикова, 2026

shown that analysis of the ternary systems *Ti-Si-N, Ti-B-N* and *Ti-Si-B* allows one to predict in advance the limited solubility of the components and the predominant formation of some individual nitride phases. Based on the size factor, Pauling electronegativity and valence of the elements, it was established that nitrogen and boron have a significant size mismatch with titanium, which prevents the formation of extended substitutional solid solutions and enhances the tendency to form *TiN*- and *BN*-containing phases. Experimental data obtained by electron microscopy confirm the formation of a multilayer coating without a pronounced columnar structure. The main volume of the coating is represented by *TiN* and *BN* nanocrystallites 2,5-3,5 nm in size, and a transition layer up to 100 nm thick is revealed between the coating and the substrate. The average coating hardness is 32 GPa, with a range of 21-49 GPa. A physical interpretation of the hardening is proposed, based on a modified Hall-Petch dependence, suppression of dislocation nucleation in nanocrystallites, and consideration of the contribution of interphase and intraphase boundaries.
Keywords: film/substrate system, vacuum-arc plasma-assisted method, phase composition, defect substructure, phase diagram.

Yuri F. Ivanov – Dr. Sc., Chief Researcher, Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the RAS, ORCID: 0000-0001-8022-7958
Anatoly A. Klopotov – Dr. Sc., Professor, Department of Applied Mechanics and Materials Science, Tomsk State University of Architecture and Building, ORCID: 0000-0002-3690-0436
Nikita A. Prokopenko – Junior Researcher, Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the RAS, ORCID: 0000-0002-9381-872X
Elizaveta A. Petrikova – Junior Researcher, Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the RAS, ORCID: 0000-0002-1959-1459

Поступила в редакцию/received: 20.07.2026; после рецензирования/revised: 22.08.2026; принята/accepted: 24.08.2026.

1. Введение

Развитие высокоскоростной механической обработки, энергетического и нефтегазового оборудования, а также общего машиностроения требует создания поверхностных слоев, сочетающих высокую твердость, термическую стабильность, адгезионную прочность и сопротивление изнашиванию. Металлические и керамические покрытия традиционно рассматриваются как один из основных способов повышения ресурса деталей, работающих при повышенных температурах, контактных нагрузках и воздействии химически активных сред [1].

Вакуумное ионно-плазменное осаждение позволяет формировать такие покрытия за счет управляемого переноса ионов, атомов и кластеров на поверхность подложки. Энергия частиц, плотность плазменного потока, давление реакционного газа и потенциал смещения определяют скорость зарождения фаз, плотность пленки и остаточное напряженное состояние [2]. Использование дуговых разрядов с низкими давлениями и самостоятельных источников газовой плазмы расширяет возможности управления реакционным азотом и активацией поверхности [3].

Традиционные однофазные нитридные покрытия, например *TiN*, обладают высокой твердостью, однако их эксплуатационный ресурс может ограничиваться ростом остаточных напряжений, окислением, развитием столбчатой морфологии и хрупким распространением трещин. Альтернативой является нанокомпозитная архитектура, в которой твердые

нанокристаллы разделены тонкой межфазной или аморфной тканью. Классическим примером является система $nc-TiN/\alpha-Si_3N_4$, в которой сочетание нанокристаллической фазы и межзеренной прослойки обеспечивает исключительно высокую твердость [4]. Обзорные исследования показывают, что для эксплуатационной эффективности сверхтвердых покрытий необходимо одновременно контролировать твердость, упругую восстанавливаемость, трещиностойкость и стабильность межфазных границ [5].

Система $Ti-Si-B-N$ представляет интерес как потенциальная нанокомпозитная среда, в которой могут формироваться $TiN-$, $BN-$ и $Si-$ содержащие области. Фазовая химия $Ti-Si-N$ указывает на устойчивость нитридных соединений и ограниченную растворимость третьего компонента в отдельных фазах [6, 7]. Анализ системы $Ti-B-N$ подтверждает термодинамическую возможность сосуществования $TiN-$, $BN-$ и боридных составляющих [8]. В системе $Ti-Si-B$ существуют тройные соединения и ограниченные области гомогенности, однако введение азота должно существенно менять направление фазообразования в пользу нитридных связей [9].

Наноразмерная структура может повышать сопротивление локальной пластической деформации за счет сокращения длины свободного пробега дислокаций и увеличения доли границ. Классическая зависимость Холла–Петча связывает предел текучести с размерами кристаллитов [10, 11]. Вместе с тем при размерах кристаллитов порядка нескольких нанометров дислокационная модель перестает быть достаточной, поскольку возрастает роль границ, вращения кристаллитов и локальной перестройки межфазной ткани [12].

Экспериментальные исследования аморфно-кристаллических борсодержащих покрытий и многокомпонентных систем, полученных ионно-плазменными методами, показывают, что фазовый состав определяется не только номинальной концентрацией элементов, но и кинетикой осаждения, химическим сродством, ограниченной взаимной растворимостью и сегрегацией компонентов на границах [13-15]. Поэтому актуальным является переход от эмпирического подбора состава $TiSiBN$ к фазово-структурному проектированию, объединяющему диаграммы состояния, кристаллохимические параметры, электронное строение, данные электронной микроскопии и результаты наноиндентирования.

Целью работы является установление, на основе полученных экспериментальных данных, механизмов формирования высоких механических свойств нанокомпозитного покрытия $TiSiBN$, сформированного вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом.

2. Материал и методы исследования

Покрытие $TiSiBN$ синтезировали вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом на установке «КВИНТА» осаждением из многоэлементной газо-металлической плазмы, созданной при вакуумно-дуговом испарении катода элементного состава Ti, Si, B в режиме с плазменным ассистированием в атмосфере азота [2]. В качестве подложки использовалась сталь 12Х18Н10Т. Осаждение проводили при давлении 1 Па, токе дуги 90 А, потенциале на подложке −175 В и температуре 723 К. Толщина покрытия составляла 0,8-1,0 мкм.

Фазовый состав и структуру исследовали методами рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной дифракционной микроскопии. Механические свойства оценивали по нанотвердости при нагрузке 30 мН, что позволило характеризовать собственные свойства тонкой пленки.

3. Результаты исследований

STEM-картирование показывает, что элементы подложки Fe, Cr и Ni остаются преимущественно в стали 12Х18Н10Т и практически не проникают в покрытие (см. рис. 1). Между подложкой и основным объемом пленки выявляется переходный слой толщиной до 100 нм, обогащенный титаном и в меньшей степени кремнием и бором, но обедненный азотом. Такой слой можно рассматривать как адгезионный буфер, снижающий резкость перехода свойств между сталью и нитридным покрытием.

Основной объем покрытия формируют атомы элементов Ti, Si, B и N. Покрытие структурно неоднородно, содержит тонкие прослойки, обогащенные кремнием, поверхностный слой дополнительно обогащен атомами бора и кремния. С точки зрения функциональных свойств такая архитектура важна: несущий объем обеспечивает твердость, переходный слой улучшает сцепление с подложкой, а поверхностное обогащение атомами B и N может влиять на трение и окисление.

Анализ результатов, полученных методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии (см. рис. 2), позволил установить, что покрытие состоит из нанокристаллитов TiN и BN размерами 2,5-3,5 нм – значительно меньше, чем типичные 10-20 нм, наблюдаемые в вакуумно-дуговых нитридных покрытиях. Использование светлопольных изображений (см. рис. 2 а) позволило выявить чередующиеся контрастные области, подтверждающие двухфазную структуру с различной электронной плотностью. Микродифракция (см. рис. 2 б) продемонстрировала четкие дифракционные кольца, характерные для нанокристаллических материалов со случайной

кристаллографической ориентацией. Темнопольная микроскопия (см. рис. 2 в) с использованием совпадающих рефлексов *TiN* и *BN* подтвердила мозаичную нанокомпозитную архитектуру, предсказанную термодинамическим анализом.

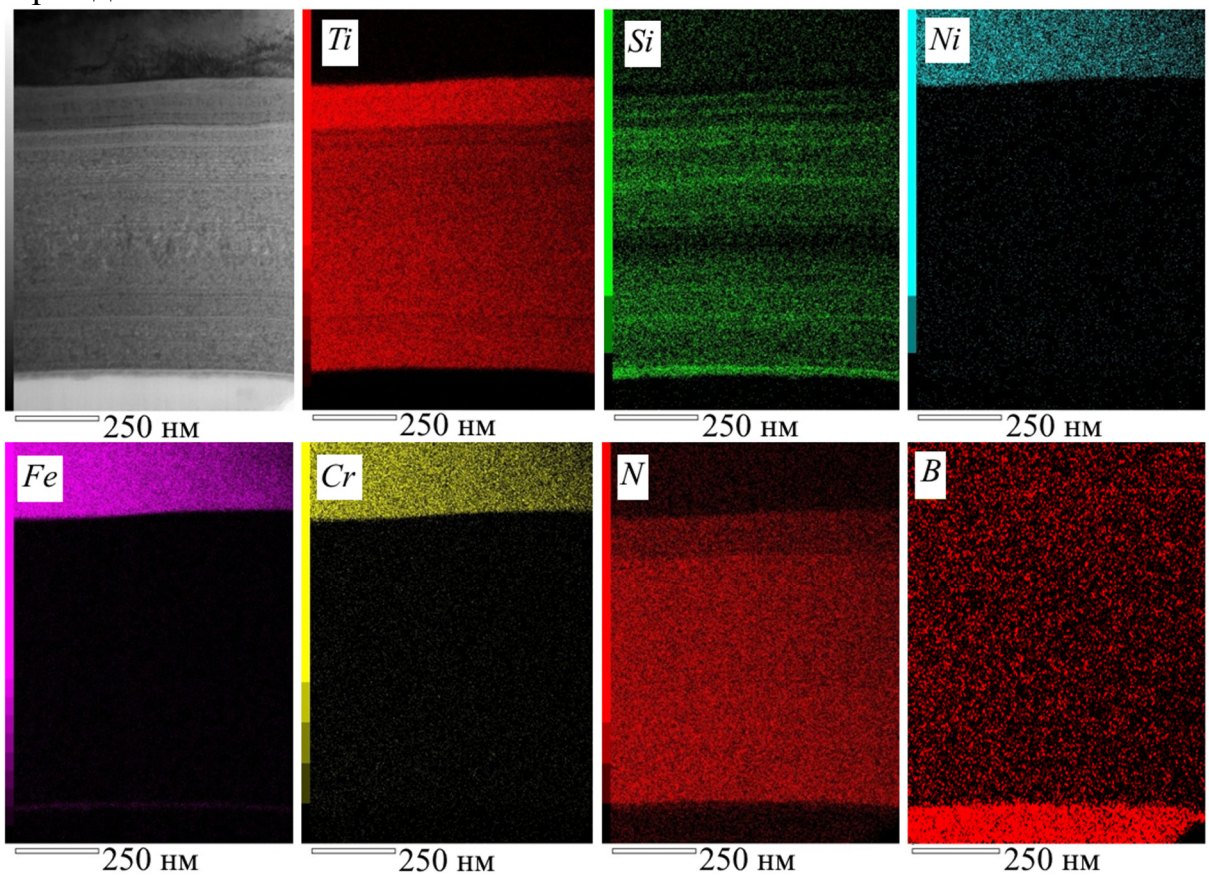
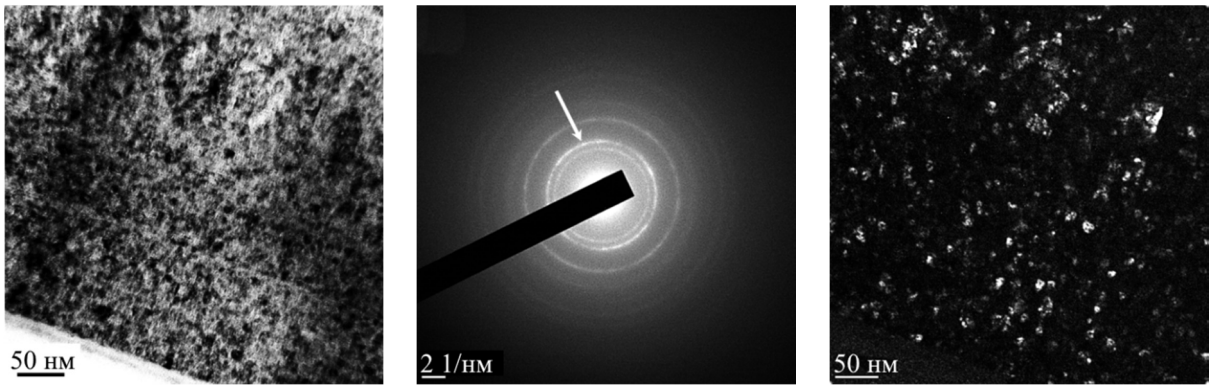


Рис. 1. STEM изображение системы «пленка/подложка» и изображения, полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов Ti, Si, Ni, Fe, Cr, N, B.

Дефектная субструктура демонстрирует заметно низкую плотность дислокаций. Это наблюдение подтверждает интерпретацию, согласно которой внутри кристаллитов размером 2,5-3,5 нм зарождение дислокаций эффективно подавлено, что исключает классическую дислокационно-опосредованную пластичность [12]. Материал реагирует на приложенное напряжение преимущественно через упругую деформацию до достижения критических уровней напряжения, что способствует аномально высокой твердости. Отсутствие выраженного столбчатого строения является важным положительным признаком, поскольку столбчатые границы часто становятся каналами распространения трещин, диффузии кислорода и локального износа.

Полученные результаты исследования структуры покрытия соответствуют последовательности проведения процесса формирования покрытия. На первом этапе в среде плазмы аргона и при распылении

катода элементного состава $TiSiB$ формируется переходный подслой толщиной до 100 нм на поверхности стальной подложки. На втором этапе при подаче в плазмогенератор азота инициирована химическая реакция: $Ti + N \to TiN$ и $B + N \to BN$. При этом кремний в аморфном состоянии располагается между кристалликами TiN и BN, формируя аморфные прослойки.



а б в

Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия $TiSiBN$; а – светлое поле; б – микроэлектронограмма; в – темное поле, полученное в совпадающих рефлексах [002] TiN и [002] BN. На (б) стрелкой указаны рефлексы, в которых получено темное поле.

Наноиндентирование дало среднюю твердость 32 ГПа с индивидуальными значениями от 21 до 49 ГПа. Разброс связан с неоднородностью тонкой пленки по глубине, локальной долей нанокристаллитов TiN и BN, влиянием переходного слоя и возможной вариацией плотности межфазных границ.

Этот значительный разброс отражает локальные вариации в распределении фаз, ориентации кристаллитов и плотности дефектов. Для нашего покрытия $TiSiBN$ параметр $H/E \approx 0{,}095$ указывает на потенциально благоприятную упругую контактную работоспособность и близость к эмпирическому ориентиру 0,1, но не доказывает сверхвязкость [16]. Здесь следует отметить, что значение $H/E > 0{,}1$ является эмпирическим ориентиром для ряда твердых покрытий, а не универсальной границей «вязкого» поведения [16-19]. В нашем случае экспериментально определенное значение H/E примерно на 5% ниже ориентира $0{,}1 \approx 0{,}095$. Поэтому мы можем констатировать, что экспериментально определенный параметр H/E близок к эмпирическому уровню, характерному для нанокомпозитных покрытий с повышенной упругой деформационной способностью.

Результат, который был получен, является необычным, поскольку полученное покрытие не трескается. Наблюдаемое сочетание высокой

твердости и благоприятной вязкости приписывается композитному эффекту нанокристаллического TiN (обеспечивающего твердость) и аморфных Bn/Si. Межфазная прослойка может отклонять и тормозить трещину, если она имеет достаточную когезионную прочность и хорошее сцепление с нанокристаллами. Слишком толстая или слабосвязанная аморфная область, напротив, способна стать путем локализованного сдвига или отслоения. Поэтому в нашем случае такое свойство полученного покрытия вызвано большим количеством межфазных границ, а также обусловлено оптимальной толщиной и химией интерфейса [18].

Таким образом, можно констатировать, что высокая твердость определяется не одной фазой, а всей нанокомпозитной архитектурой покрытия.

4. Обсуждение результатов

4.1. Соотношение Холла-Петча

Классическая зависимость Холла–Петча для предела текучести имеет вид [11]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k \cdot d^{-1/2}, \quad (1)$$

где σ_y – предел текучести, d – размер зерна, k – константа материала. При переходе в нанодиапазон ($d < 10$ нм) эта зависимость не выполняется, так как включается механизм эмиссии дислокаций из границ зерен.

Для твердости часто используют аналогичную форму [12]:

$$H = H_0 + k_H \cdot d^{-1/2}. \quad (2)$$

Простое уменьшение размера зерна d в нанокомпозитном покрытии $TiSiBN$, которое к тому же не является однородным поликристаллом, не описывает химическую прочность связей, передачу нагрузки через границы, подавление роста кристаллитов и влияние ионной бомбардировки, поэтому целесообразно использовать расширенную форму уравнения (2):

$$H = H_0 + \Delta H_{size}(d) + \Delta H_{comp} + \Delta H_{chem} + \Delta H_{res} - \Delta H_{def}. \quad (3)$$

Здесь H_0 – базовая твердость составляющих фаз при условно крупном размере кристаллитов, которая зависит от сопротивления локальному сдвигу, определяемого типом межатомной связи и кристаллической решеткой; $\Delta H_{size}(d)$ – размерный вклад, который может отклоняться от $d^{(-1/2)}$ в области сверхмалых зерен; ΔH_{comp} – вклад межфазной нанокомпозитной архитектуры: передача нагрузки между твердыми нанокристаллами, ограничение их взаимного проскальзывания, высокая плотность интерфейсов, отклонение локальных сдвиговых полос и блокирование роста зерна, наличие аморфных прослоек; ΔH_{def} – снижение

твердости вследствие пористости, капельной фракции, слабосвязанных областей и других дефектов; ΔH_{chem} – вклад, обусловленный химической прочностью связей $Ti-N$ и $B-N$, а также возможных $Si-N$ связей; сегрегацией элементов; электронной перестройкой на границах и устойчивостью нитридных фаз, ΔH_{res} – вклад остаточных напряжений и ионного уплотнения пленки. В этом вкладе возможно проявление умеренных сжимающих напряжений, которые могут повышать сопротивление вдавливанию и закрывать микротрещины и, наоборот, растягивающие напряжения увеличивают риск отслаивания.

Приведенное уравнение (3) свидетельствует, что измеряемая микротвердость обусловлена балансом упрочняющих и разупрочняющих факторов.

4.2. Свободная энергия Гиббса

Термодинамический критерий образования фаз можно записать через свободную энергию Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S . \quad (4)$$

Если выигрыш по энтальпии ΔH образования соединений TiN и BN превышает энтропийный выигрыш от энергии смешения $T\Delta S$, то системе энергетически выгоднее разделяться на нитридные нанофазы, а не на образование однородного твердого раствора.

Критерий размерного несоответствия: $\delta R_i = (|R_i - R_{Ti}|/R_{Ti})\times 100\%$. При δR_i выше 15% вероятность образования твердого раствора замещения с широкой областью гомогенности резко снижается. Для атомов B и N это условие выполняется с большим запасом, поэтому они должны формировать отдельные фазы или межзеренные области.

Установлено, что в сплавах с размерами зерен d = 2,5-3,5 нм дислокационный источник внутри отдельного кристаллита практически не развивается, а пластическая деформация переносится к границам раздела [20]. При размере кристаллита в несколько нанометров полноценный источник Франка-Рида геометрически не помещается в объеме зерна, а доля атомов, принадлежащих границам, становится очень высокой. Тогда возможны другие механизмы: эмиссия частичных дислокаций из границы, межзеренное скольжение, вращение кристаллитов, локальный сдвиг аморфной ткани и диффузионно-активированные перестройки. В [12] показано, что переход от дислокационной пластичности к зернограничным контролируемым механизмам часто наблюдается при размерах ниже нескольких десятков нанометров, причем точное критическое значение зависит от материала и условий испытания. Поэтому максимальная твердость определяется не только уменьшением размера кристаллитов d,

но и устойчивостью межфазных границ, химическим составом прослоек и отсутствием протяженных дефектов.

Таким образом, покрытие *TiSiBN* следует рассматривать как градиентную нанокомпозитную систему, а не как однородный четырехкомпонентный твердый раствор. Анализ тройных диаграмм состояний $Ti-Si-N$, $Ti-B-N$ и $Ti-Si-B$ показывает ограниченную взаимную растворимость и термодинамическую предпочтительность отдельных нитридных и межфазных состояний [6–9]. Это соответствует экспериментальной картине: основной слой покрытия сформирован $Ti-$, $Si-$, $B-$ и $N-$ содержащими областями, а между покрытием и подложкой выявлена переходная зона толщиной до 100 нм.

Классические зависимости Холла–Петча должны быть записаны с участием $d^{-1/2}$ [10-12]. Они объясняют общую тенденцию повышения сопротивления пластической деформации при измельчении структуры, но не дают полного количественного описания кристаллитов размером 2,5-3,5 нм. В этом диапазоне необходимо учитывать подавление внутризеренных источников, межфазные сдвиги, вращение кристаллитов и химическую прочность границ [12].

Расширенная формула твердости имеет смысл как феноменологический баланс базовой твердости, размерного, межфазного, химического и остаточно-напряженного вкладов. Ее члены не являются строго независимыми, поэтому модель должна калиброваться по серии покрытий с разным составом, размером кристаллитов и уровнем напряжений. Термин «квантово-размерный вклад» нельзя считать доказанным без спектроскопических данных.

Параметр $H/E \approx 0{,}095$ свидетельствует о благоприятном сочетании высокой твердости и упругой деформационной способности. Значение близко к инженерному ориентиру $H/E > 0{,}1$, который используется для твердых нанокомпозитных покрытий с повышенной трещиностойкостью [16, 17]. Однако H/E не заменяет параметр K_{IC}, а критерий 0,1 не является универсальным [19].

Главный практический вывод состоит в том, что повышение ресурса покрытия *TiSiBN* должно достигаться не максимизацией одного параметра, а оптимизацией архитектуры: размера кристаллитов, толщины и химии межфазной ткани, градиента переходного слоя, остаточных напряжений и поверхностного обогащения.

5. Выводы

1. Анализ тройных диаграмм $Ti-Si-N$, $Ti-B-N$ и $Ti-Si-B$ показывает, что в четырехкомпонентной системе $Ti-Si-B-N$ наиболее вероятно образование отдельных нитридных фаз, а не широкого твердого

раствора.

2. Установлено, что наноструктура покрытия $TiSiBN$ формируется за счет фазового разделения компонентов с образованием нанокристаллитов TiN и BN размером 2,5-3,5 нм. При этом кремний выполняет функцию элемента, ограничивающего рост кристаллитов и способствующего формированию межфазных прослоек, повышающих стабильность нанокомпозитной структуры.

3. Показано, что переходный слой толщиной до 100 нм между стальной подложкой и покрытием является адгезионным буфером, который уменьшает различие между механическим и термическим несоответствиями между покрытием и подложкой.

4. Установлено, что высокая твердость покрытия, среднее значение которой составляет около 32 ГПа, обусловлена не только измельчением зерна, но и вкладом межфазных границ, химической прочности нитридных связей и подавлением зарождения дислокаций.

5. Структура покрытия является результатом тонкого баланса между термодинамическими движущими силами (химическое фазовое разделение, обусловленное преимущественным связыванием $Ti-N$ и $B-N$) и кинетическими ограничениями в процессе осаждения (ограниченная поверхностная диффузия, высокая скорость нуклеации под действием ионной бомбардировки). Эта самоорганизация обеспечивает оптимальный размер кристаллитов, при котором механические свойства максимизированы.

6. Покрытие $TiSiBN$ является примером нанокомпозитной системы, в которой уникальные физико-механические свойства возникают вследствие управляемого фазового разделения на нанометровом уровне. Поэтому дальнейшее повышение ресурса таких покрытий должно быть связано не только с подбором состава, но и с целенаправленным управлением размером кристаллитов, химией межфазных границ, толщиной переходного слоя и поверхностным обогащением атомами B и Si.

Экспериментальная часть работы выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ проект № 25-49-10018. Теоретическая часть работы выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № FEMN-2026-0003).

Библиографический список:

1. **Hocking, M.G.** Metallic and ceramic coatings: production, high temperature properties and applications / M. G.Hocking, V. Vasantasree, P. S.Sidky. – London: Longman Scientific & Technical, 1989. – 516 p.
2. **Барвинок, В.А.** Физические основы и математическое моделирование процессов вакуумного ионно-плазменного напыления / В. А. Барвинок, В. И. Богданович. – Москва: Машиностроение, 1999. – 309 с.
3. **Винтизенко, Л.Г.** Дуговые разряды низкого давления с полым катодом и их применение в генераторах плазмы и источниках заряженных частиц / Л. Г. Винтизенко, С. В. Григорьев, Н. Н. Коваль, и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2001. – Т. 44. – № 9. – С. 28-35.

4. **Vepřek, S**. Superhard nanocrystalline composite materials: the TiN/Si_3N_4 system / S. Vepřek, S. Reiprich, L. Shizhi // Applied Physics Letters. – 1995. – V. 66. – I. 20. – P. 2640-2642. DOI: 10.1063/1.113110.
5. **Zhang, S.** Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review / S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du // Surface and Coatings Technology. – 2003. – V. 167. – I. 2-3. – P. 113–119. DOI: 10.1016/S0257-8972(02)00903-9.
6. **Sambasivan, S.** Phase chemistry in the Ti–Si–N system: thermochemical review with phase stability diagrams / S. Sambasivan, W. T Petuskey // Journal of Materials Research. – 1994. – V. 9. – I. 9. – P. 2362-2369. DOI: 10.1557/JMR.1994.2362.
7. **Ma, X**. The thermodynamic assessment of the Ti–Si–N system and the interfacial reaction analysis / X. Ma, C. Li, W. Zhang // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – V. 394. – P. 138-147. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.09.027.
8. **Ma, X**. Study on the phase diagram of the Ti–B–N system and the interfacial reaction of the Ti/BN joints / X. Ma, C. Li, W. Zhang // Materials Science and Engineering A. – 2005. – V. 392. – I. 1-2. – P. 394-402. DOI: 10.1016/j.msea.2004.10.018.
9. **Yang, Y.** Thermodynamic modeling and experimental investigation of the Ti-rich corner of the B–Si–Ti system / Y. Yang, Y. A. Chang, L. Tan // Intermetallics. – 2005. – V. 13. – I. 10. – P. 1110-1115. DOI: 10.1016/j.intermet.2005.02.001.
10. **Hall, E.O.** The deformation and ageing of mild steel: III. Discussion of results / E. O. Hall // Proceedings of the Physical Society. Section B. – 1951. – V. 64. – № 9. – P. 747-753. DOI: 10.1088/0370-1301/64/9/303.
11. **Petch, N.J.** The cleavage strength of polycrystals / N.J. Petch // Journal of the Iron and Steel Institute. – 1953. – V. 174. – P. 25-28.
12. **Naik, S.N.** The Hall–Petch and inverse Hall–Petch relations and the hardness of nanocrystalline metals / S. N. Naik, S. M. Walley // Journal of Materials Science. – 2020. – V. 55. – I. 7. – P. 2661-2681. DOI: 10.1007/s10853-019-04160-w.
13. **Иванов, Ю.Ф.** Аморфно-кристаллические борсодержащие покрытия, сформированные ионно-плазменным методом / Ю.Ф Иванов., А.А. Клопотов, В.В. Шугуров и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 725-735. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.725.
14. **Прокопенко, Н.А.** Фазообразование в системе Nb–Cu–Ti, сформированной на подложке вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом / Н.А. Прокопенко, Е.А. Петрикова, О.С. Толкачев и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2025. – Вып. 17. – С. 135-147. DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.135.
15. **Клопотов, А.А.** Структурно-фазовые состояния поверхностного слоя сплава Al–Si после электронно-ионно-плазменной обработки / А.А. Клопотов, Ю.Ф. Иванов, Е.А Петрикова и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2014. – Вып. 6. – С. 162-170. DOI: 10.26456/pcascnn/2014.6.162.
16. **Leyland, A.** On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour / A. Leyland, A. Matthews // Wear. – 2000. – V. 246. – I. 1-2. – P. 1-11. DOI: 10.1016/S0043-1648(00)00488-9.
17. **Musil, J.** Hard nanocomposite coatings: thermal stability, oxidation resistance and toughness / J. Musil // Surface and Coatings Technology. – 2012. – V. 207. – P. 50-65. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.05.073.
18. **Musil, J.** Toughness of hard nanostructured ceramic thin films / J. Musil, M. Jirout // Surface and Coatings Technology. – 2007. – V. 201. – I. 9-11. – P. 5148-5152. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.07.020.
19. **Pshyk, O.** Current view of nanoindentation: recent developments and application in material characterization / O. Pshyk, O. Nakonechna, E. Coy // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2025. – V. 17. – I. 25. – P. 36275-36300. doi: 10.1021/acsami.5c05434.
20. **Zhu, Y. T.** Influence of grain size on deformation mechanisms: An extension to nanocrystalline materials. / Y. T. Zhu, T. G. Langdon // Materials Science and Engineering: A. – 2005. – V. 409. – I. 1-2. – P. 234-242. DOI: 10.1016/j.msea.2005.05.111.

References:

1. Hocking M.G., Vasantasree V., Sidky P.S. Metallic and ceramic coatings: production, high temperature properties and applications.London, Longman Scientific & Technical, 1989, 516 p.
2. Barvinok V.A., Bogdanovich V.I. Fizicheskiye osnovy i matematicheskoye modelirovaniye protsessov vakuumnogo ionno-plazmennogo napyleniya [Physical principles and mathematical modeling of vacuum ion-plasma spraying processes]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 1999, 309 p. (In Russian).
3. Vintizenko L.G., Grigoriev S.V., Koval N.N. et al. Dugovyye razryady nizkogo davleniya s polym katodom i

ikh primeneniye v generatorakh plazmy i istochnikakh zaryazhennykh chastits [Low-pressure hollow-cathode arc discharges and their application in plasma generators and charged particle sources], *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika* [*Russian Physics Journal*], 2001. vol. 44, issue 9, pp. 28-35. (In Russian).
4. Vepřek S., Reiprich S., Shizhi L. Superhard nanocrystalline composite materials: the TiN/Si_3N_4 system, *Applied Physics Letters*, 1995, vol. 66, issue 20, pp. 2640-2642. DOI: 10.1063/1.113110.
5. Zhang S., Sun D., Fu Y., Du H. Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review, *Surface and Coatings Technology*, 2003, vol. 167, issue 2-3, pp. 113–119. DOI: 10.1016/S0257-8972(02)00903-9.
6. Sambasivan S., Petuskey W.T. Phase chemistry in the Ti–Si–N system: thermochemical review with phase stability diagrams, *Journal of Materials Research*, 1994, vol. 9, issue 9, pp. 2362-2369. DOI: 10.1557/JMR.1994.2362.
7. Ma X., Li C., Zhang W. The thermodynamic assessment of the Ti–Si–N system and the interfacial reaction analysis, *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, vol. 394, pp. 138-147. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.09.027.
8. Ma X., Li C., Zhang W. Study on the phase diagram of the Ti–B–N system and the interfacial reaction of the Ti/BN joints, *Materials Science and Engineering A,* 2005, vol. 392, issue 1-2, pp. 394-402. DOI: 10.1016/j.msea.2004.10.018.
9. Yang Y., Chang Y.A., Tan L. Thermodynamic modeling and experimental investigation of the Ti-rich corner of the B–Si–Ti system, *Intermetallics,* 2005, vol. 13, issue 10, pp. 1110-1115. DOI: 10.1016/j.intermet.2005.02.001.
10. Hall E.O. The deformation and ageing of mild steel: III. Discussion of results, *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 1951, vol. 64, no. 9, pp. 747-753. DOI: 10.1088/0370-1301/64/9/303.
11. Petch N.J. The cleavage strength of polycrystals, *Journal of the Iron and Steel Institute,* 1953, vol. 174, pp. 25-28.
12. Naik S.N., Walley S.M. The Hall–Petch and inverse Hall–Petch relations and the hardness of nanocrystalline metals, *Journal of Materials Science,* 2020, vol. 55, issue 7, pp. 2661-2681. DOI: 10.1007/s10853-019-04160-w.
13. Ivanov Yu.F., Klopotov A.A., Shugurov V.V. at al. Amorfno-kristallicheskiye borsoderzhashchiye pokrytiya, sformirovannyye ionno-plazmennym metodom [Amorphous-crystalline boron-containing coatings formed by the ion-plasma method] // *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [*Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 725-735. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.725. (In Russian).
14. Prokopenko N.A., Petrikova Ye.A., Tolkachev O.S. et al. Fazoobrazovaniye v sisteme Nb–Cu–Ti, sformirovannoy na podlozhke vakuumno-dugovym plazmenno-assistirovannym metodom [Phase formation in the Nb–Cu–Ti system formed on a substrate by the vacuum-arc plasma-assisted method] *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [*Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2025, issue 17, pp. 135-147. DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.135. (In Russian).
15. Klopotov A.A., Ivanov Yu.F., Petrikova E.A. et al. Strukturno-fazovyye sostoyaniya poverkhnostnogo sloya splava Al–Si posle elektronno-ionno-plazmennoy obrabotki [Structural and phase states of the surface layer of Al–Si alloy after electron-ion-plasma processing], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [*Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2014, issue 6, pp. 162-170. DOI: 10.26456/pcascnn/2014.6.162. (In Russian).
16. Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior, *Wear,* 2000, vol. 246, issue 1-2, pp. 1-11. DOI: 10.1016/S0043-1648(00)00488-9.
17. Musil J. Hard nanocomposite coatings: thermal stability, oxidation resistance and toughness, *Surface and Coatings Technology*, 2012, vol. 207, pp. 50–65. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.05.073.
18. Musil J., Jirout M. Toughness of hard nanostructured ceramic thin films // *Surface and Coatings Technology,* 2007, vol. 201, issue 9–11, pp. 5148-5152. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.07.020.
19. Pshyk O., Nakonechna O., Coy E. Current view of nanoindentation: recent developments and application in material characterization, *ACS Applied Materials & Interfaces,* 2025, vol. 17, issue 25, pp. 36275-36300. DOI: 10.1021/acsami.5c05434.
20. Zhu Y. T., Langdon T. G. Influence of grain size on deformation mechanisms: An extension to nanocrystalline materials, *Materials Science and Engineering: A,* 2005, vol. 409, issue 1-2, pp. 234-242. doi:10.1016/j.msea.2005.05.111.