

## АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ БОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ, СФОРМИРОВАННЫЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

Ю.Ф. Иванов<sup>1</sup>, А.А. Клопотов<sup>2</sup>, В.В. Шугуров<sup>1</sup>, И.И. Ажажа<sup>1</sup>, Е.А. Петрикова<sup>1</sup>,  
О.С. Толкачев<sup>1</sup>, А.В. Никоненко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН  
634055, Россия, Томск, пр-т Академический, 2/3

<sup>2</sup>ФГБОУВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет»  
634003, Россия, Томск, пл. Соляная, 2

<sup>3</sup>ФГБОУВО «Томский государственный университет систем управления и  
радиоэлектроники», 634050, Россия, Томск, пр-т Ленина, 40  
yufi55@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.725

**Аннотация:** Методом ионно-плазменного высокочастотного напыления (магнетронное ВЧ-осаждение в условиях ионно-плазменного ассистирования при использовании генератора газовой (аргон) плазмы «ПИНК») на поверхности высокоэнтропийного сплава  $CoFeCrMnNi$  неэквивалентного состава сформированы борсодержащие покрытия элементного состава  $Al-Mg-B$  и  $Al-Mg-Ti-B$  толщиной 3 мкм. Методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии установлено, что покрытия являются аморфно-кристаллическими, т.е. содержат наноразмерные 1,5-2 нм островки кристаллической фазы, расположенные в аморфной матрице. Показано, что осаждение покрытия сопровождается формированием в слое подложки (высокоэнтропийный сплав), примыкающем к покрытию, нанокристаллической структуры с размером кристаллитов 25-40 нм. На границах кристаллитов выявлены частицы бориды железа состава  $Fe_2B$  и  $Fe_3B$ , что указывает на проникновение бора в подложку. Размеры частиц бориды железа 5-8 нм.

**Ключевые слова:** ионно-плазменный метод, высокоэнтропийный сплав, системы пленка/подложка, борсодержащее покрытие, структура, механические и трибологические свойства.

### 1. Введение

Одним из вариантов химико-термической обработки поверхности металлов и сплавов, которая широко используется для существенного увеличения функциональных характеристик материала, является борирование [1]. Высокие твердость и износостойкость, низкий коэффициент трения, полученные на поверхности борирования, позволяют рекомендовать такую обработку для деталей, которые широко используются в промышленности в парах трения (пресс-формы, подшипники, валы, шестерни и др.) [2, 3]. Бориды и борсодержащие материалы в настоящее время нашли широкое применение в атомной энергетике большинства промышленно развитых стран. Это обусловлено большим сечением захвата тепловых нейтронов у атомов бора [4, 5]. Кроме этого, легированные изотопом  $^{10}B$  поверхности могут применяться для задач нейтронной физики, при создании детекторов нейтронов или для

биологической защиты и лечения злокачественных опухолей (так называемая борная нейтронозахватывающая терапия) [6].

В настоящее время в материаловедении активно разрабатываются методики, направленные на улучшение функциональных свойств высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) путем насыщения поверхностного слоя сплава атомами бора и/или формирования борсодержащих покрытий. В работе [7] авторы приготовили ВЭС-покрытия  $FeCoCrNiB_x$  методом лазерной наплавки на низкоуглеродистую сталь. Было показано, что формирование ВЭС состава  $FeCoCrNiB_x$  сопровождалось выделением частиц фазы  $M_2B$ , что эффективно улучшало износостойкость сплава. В [8] дисперсионное твердение ВЭС  $CoCrFeMnNi$  и  $CoCrFeNi$  осуществляли методами порошкового борирования. Авторы сообщили, что бор вызывает образование твердых растворов внедрения или выделение борсодержащих фаз в обработанном поверхностном слое. В совокупности это привело к значительному увеличению износостойкости сплава. В работе [9] авторы методом искрового плазменного спекания формировали защитное покрытие на ВЭС состава  $CoCrFeMnNi$ . Выявлено образование боридов типа  $M_2B$ ,  $MB$  и  $Mn_3B_4$  на поверхности ВЭС. Твердость достигала 2000-2500 HV, что связано с образованием керамического слоя. Авторы [10] исследовали влияние на процессы борирования ВЭС состава  $CoCrFeNi$  добавок гафния. Установлено, что увеличение количества  $Hf$  в сплавах привело к снижению суммарной толщины модифицированного слоя, измеренного для  $CoCrFeNi$ ,  $CoCrFeNiHf_{0,1}$ ,  $CoCrFeNiHf_{0,2}$  и  $CoCrFeNiHf_{0,42}$  – 70 мкм, 63 мкм, 20 мкм и 15 мкм соответственно. Напротив, толщина переходной диффузионной зоны увеличивается с увеличением содержания  $Hf$  в сплавах. В [11] было установлено, что формирование на ВЭС состава  $Al_{0,25}CoCrFeNi$  борированных слоев толщиной 20-50 мкм сопровождалось повышением твердости поверхности от HV 188 до HV 1265 и предела текучести материала от 195 до 265 МПа с одновременным снижением пластичности при растяжении. В [12] было установлено, что легирование бором однофазных ВЭС эквиатомного  $FeMnCrCoNi$  и неэквиатомного  $Fe_{40}Mn_{40}Cr_{10}Co_{10}$  (ат. %) состава значительно улучшает их механические свойства, повышая предел текучести более чем на 100% и предел прочности при растяжении на  $\approx 40\%$  при сравнимой или даже лучшей пластичности. Показано, что бор декорирует границы зерен и действует двояко, укрепляя поверхность раздела и уменьшая размер зерен. Таким образом, выполненный краткий обзор показывает, что бор, в зависимости от способа легирования и концентрации, может оказывать различное влияние на структуру и свойства ВЭС. Целью настоящей работы является анализ результатов, полученных при исследовании структуры,

элементного и фазового состава, прочностных и трибологических свойств борсодержащих покрытий, полученных комплексным ионно-плазменным методом.

## **2. Материал и методики исследования**

В качестве материала подложки использовали высокоэнтропийный сплав (ВЭС) *CoFeCrMnNi* нестехиометрического состава (25,2 *Co* – 15,1 *Cr*, 37,8 *Fe*, 3,4 *Mn*, 16,3 *Ni* ат. %) [13]. Образцы имели форму пластинок размерами 10x10x5 мм. Перед формированием покрытия поверхность образцов (подложки) механически шлифовали и полировали; после помещения в рабочую камеру установки и последующего вакуумирования – дополнительно кратковременно (15 мин.) очищали плазмой аргона. Процесс формирования покрытия осуществляли на установке «КОМПЛЕКС» [14].

Были изготовлены мишени диаметром 200 мм из порошков состава *AlMgB<sub>14</sub>* (мишень №1) и смеси порошков *AlMgB<sub>14</sub> + TiB<sub>2</sub>* (50 вес. %) (мишень №2) [15, 16]. Для интенсификации процесса распыления мишени был использован генератор газовой плазмы «ПИНК». С его помощью в рабочей вакуумной камере создавалась объёмная аргоновая плазма. При подаче ВЧ потенциала на мишень ионы аргона извлекались из плазмы и бомбардировали мишень, производя ее интенсивное распыление. Таким образом, на образцах ВЭС были сформированы покрытия толщиной 3 мкм. Исследования структуры покрытий и прилегающего слоя подложки осуществляли методами электронной дифракционной микроскопии (прибор JEOL JEM-2100F, Japan).

## **3. Результаты исследования и их обсуждение**

Методами энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа установлено, что сформированные на поверхности образцов ВЭС покрытия имеют следующий химический состав (ат. %): 94 *B* – 2,2 *Mg* – 2,2 *Al* (покрытие получено при распылении мишени состава *AlMgB<sub>14</sub>*) и 91,9 *B* – 3,7 *Mg* – 0,7 *Al* – 1,6 *Ti* (покрытие получено при распылении мишени состава *AlMgB<sub>14</sub> + TiB<sub>2</sub>*). Покрытия, не зависимо от элементного состава, являются аморфными, о чем свидетельствует микроэлектроннограмма, имеющая два размытых гало (см. рис. 1).

Методами прямого разрешения кристаллической решетки установлено, что покрытия следует относить к аморфно-кристаллическим материалам, т.к. они содержат области размерами 1,5-2,5 нм, в которых выявляются атомные ряды, т.е. области, имеющие кристаллическую структуру (см. рис. 2).

Предпринята попытка определения фазового состава областей кристаллической структуры. Анализ микроэлектроннограмм, полученных с покрытия  $AlMgB_{14}$ , позволил выявить присутствие рефлексов алюминия и борида магния состава  $B_4Mg$ . При исследовании микроэлектроннограмм, полученных с кристаллических областей покрытия  $AlMgB_{14} + TiB_2$ , выявлены рефлексы алюминия, борида титана состава  $TiB$  и металла состава  $Ti_2Mg_3Al_{18}$ .

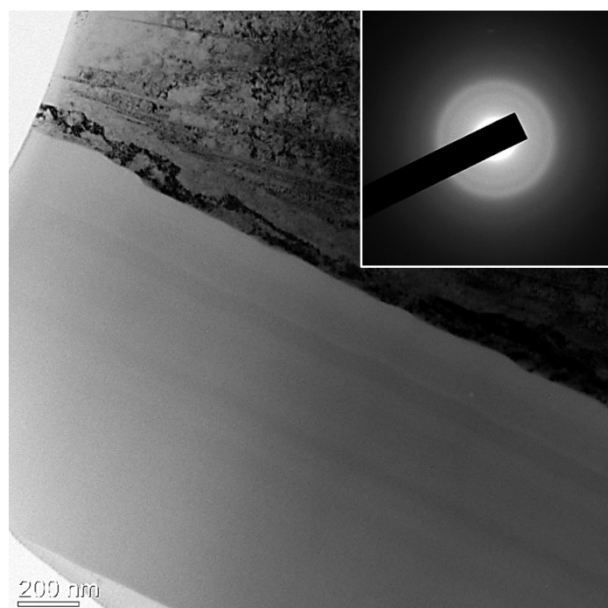


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия, сформированного на ВЭС при распылении мишени состава  $AlMgB_{14} + TiB_2$ .

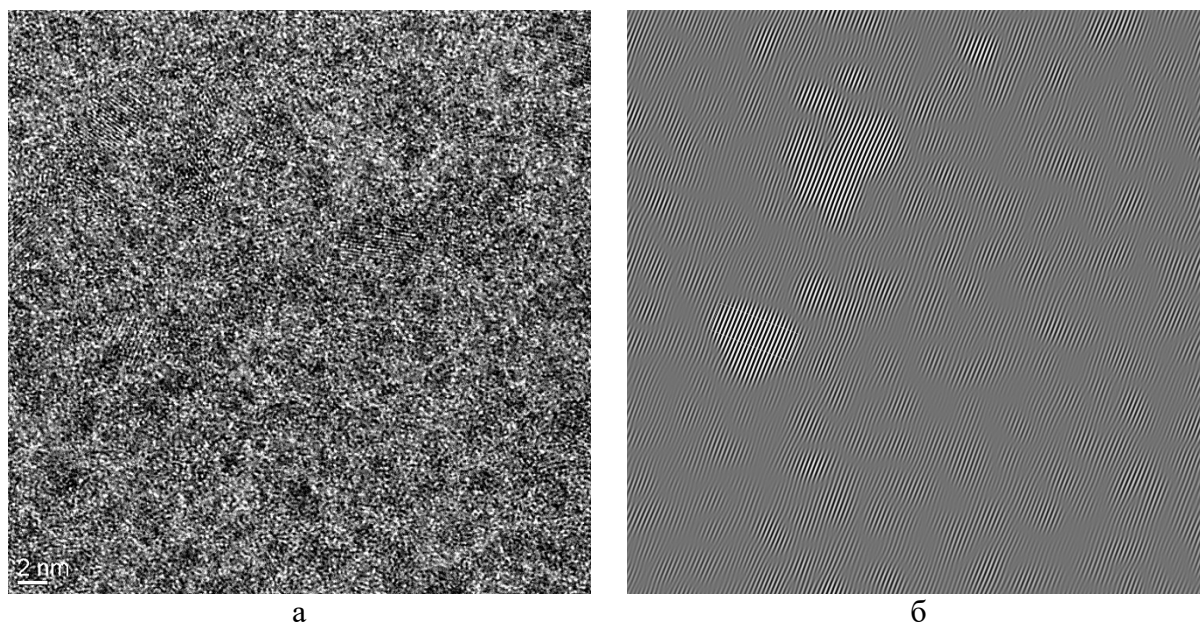


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения (а) участка покрытия, сформированного на ВЭС при распылении мишени состава  $AlMgB_{14} + TiB_2$  и Фурье-преобразование данного снимка (б).

Формирование покрытия сопровождается проникновением атомов бора в поверхностный слой подложки. Методами темнопольного анализа с последующим индицированием микроэлектроннограмм выявлено образование наноразмерных 5-8 нм частиц боридов железа состава  $FeB$  и  $Fe_3B$  (см. рис. 3). Одновременно с формированием боридов железа наблюдается наноструктурирование поверхностного слоя подложки толщиной до 100 нм с образованием кристаллитов размерами 25-40 нм.

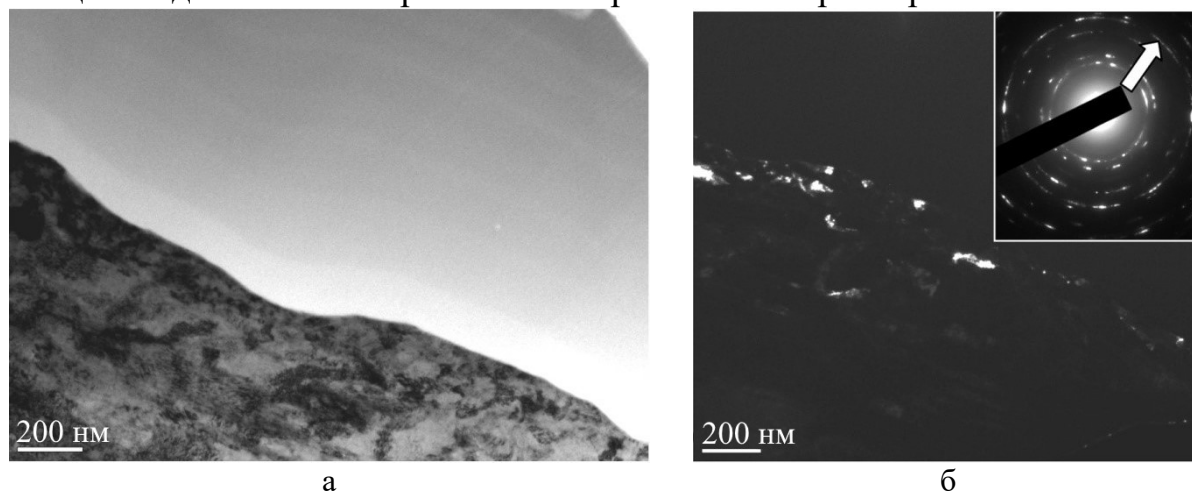


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение системы «покрытие/подложка»: а – светлое поле; б – темное поле, полученное в близко расположенных рефлексах  $[222] FeB + [311] B_2O_3$ ; на вставке – микроэлектроннограмма, стрелкой указаны рефлексы, в которых получено темное поле.

Анализ тройных диаграмм состояния при термодинамически равновесных условиях из элементов, которые входят в состав напыляемых порошков показал, что внутри изотермического треугольника в тройной диаграмме состояния системы  $Al-B-Ti$  трехкомпонентные соединения отсутствуют [17]. В этой системе образуются соединения с узкими областями гомогенности на сторонах изотермического треугольника  $Al-Ti$ ,  $Al-B$  и  $B-Ti$  на основе соответствующих бинарных соединений (см. рис. 4 а). В системе  $Al-B-Mg$  внутри изотермического треугольника существуют два трехкомпонентных соединения с протяженной и узкой областью гомогенности  $(Al_{1-x}Mg_x)B_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) в температурном интервале ниже  $975^\circ C$  (символ Пирсона  $hP3$ , пространственная группа  $R\bar{6}/mmm$ , прототип  $AlB_2$ ) [18] (см. рис. 4 б) и  $Mg_{0,78}Al_{0,75}B_{14}$  ( $oI68$ ,  $Imma$ ,  $MgAlB_{14}$ ) [19].

При взаимодействии элементов, формирующих покрытия, с элементами подложки возможно образование следующих фаз. Система  $Al-B-Co$  содержит два тройных соединения  $Al_3B_6Co_{20}$  (символ Пирсона  $cF116$ , прототип  $C_5Cr_{23}$ ),  $Al_2B_5Co_3$  [20]. В системе  $Al-B-Fe$  обнаружено существование двух тройных соединений  $AlB_2Fe_2$  ( $oC10$ ,  $Cmmm$ ,  $Al_2BMn_2$ )

[21] и  $Al_7BFe_8$  [22]. Система  $Al-B-Cr$  содержит два тройных соединения  $Cr_2B_2Al$  ( $oC10, Mn_2B_2Al$ ) [23],  $Cr_3B_4Al$  ( $oP8, Cr_3B_4Al$ ) [24]. В системе  $Al-B-Mn$  обнаружено три тройных соединения  $AlB_2Mn_2$  ( $oC10, AlB_2Fe_2$ ) [25],  $AlB_{11}Mn_5$  ( $mP34, AlB_{11}Mn_5$ ) [26],  $AlB_5Mn_4$  ( $oP8, FeB$ ) [27]. В системе  $Al-B-Ni$  выявлено существование одного трехкомпонентного соединения с не строго стехиометрическим составом  $Ni_{20}Al_3B_{6+x}$  и двух соединений со строго стехиометрическим составом  $Ni_5AlB_4$  и  $Ni_8AlB_{11}$  ( $cF116, Fm-3m, Cr_{23}C_6$ ) [28].

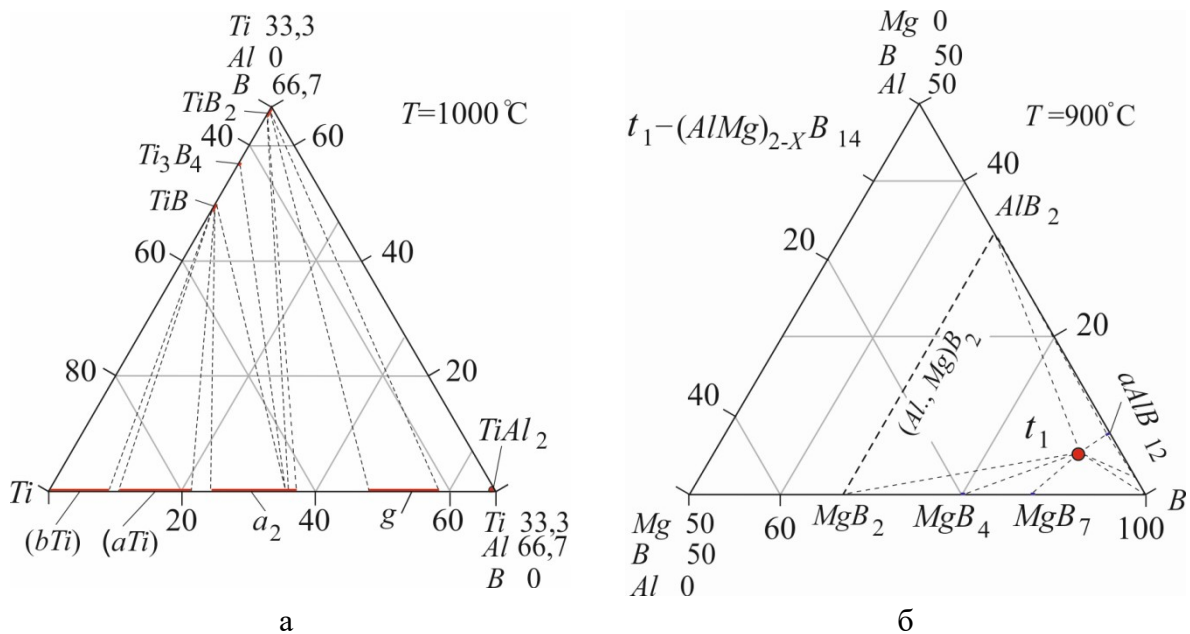


Рис. 4. Фрагменты диаграмм состояний изотермических сечений тройных систем  $Al-B-Ti$  при температуре  $650^\circ C$  (а) [17] и  $Al-B-Mg$  при температуре  $900^\circ C$  (б) [18].

Другая ситуация наблюдается в тройных диаграммах состояния в системах  $Ti-B-Me$  ( $Me=Fe, Co, Cr, Ni, Mn$ ). В системе  $Ti-B-Cr$  внутри изотермического треугольника обнаружены два соединения с протяженными и узкими областями гомогенности:  $(Cr_{1-x}, Ti_x)B$  и  $(Ti_{1-x}, Cr_x)_3B_4$ , которые образуются на основе двойных соединений на сторонах изотермического треугольника  $B-Cr$  и  $B-Ti$ . Кроме того, на политермическом сечении  $TiB_2-Cr$  установлено три трехкомпонентных стехиометрических соединения  $Ti_9CrB_{18}$ ,  $Ti_2CrB_4$  и  $Ti_2CrB_2$  [29]. При этом соединение  $Ti_2CrB_4$  на изотермическом сечении  $Ti-B-Cr$  попадает в область гомогенности соединения  $(Ti_{1-x}, Cr_x)_3B_4$ .

В системе  $B-Ti-Fe$  [30] трехкомпонентных соединений в области изотермического треугольника не образуется. В основном в этой системе

наблюдается образование соединений с узкими областями гомогенности на основе двойных соединений на сторонах изотермического треугольника  $B-Ti$ ,  $Ti-Fe$  и  $B-Fe$ .

Таким образом, проведенный анализ строения тройных диаграмм состояний из элементов, входящих в состав подложки и элементов из порошка мишени свидетельствует о возможности образования широкого спектра, по крайней мере, трех компонентных соединений, как строго стехиометрического состава, так и не стехиометрического составов. Выявлены также тройные системы, в которых не наблюдается образования трехкомпонентных соединений во внутренней области изотермического треугольника.

Также необходимо отметить, что в работе [31] показано, каким образом при помощи электровзрывного легирования титановой фольги и порошка бора и последующем облучением высокоинтенсивным электронным пучком на поверхности силумина формируется многофазная структура состава:  $Al$ ;  $Ti$ ;  $TiAl$ ;  $Al_2Ti$ ;  $AlTi_3$ ;  $Al_3Ti$ ;  $TiB$ ;  $Ti_5Si_4$ ;  $Ti_7Al_5Si_{12}$ .

#### **4. Заключение**

Борсодержащие покрытия элементного состава  $Al-Mg-B$  и  $Al-Mg-Ti-B$ , сформированные на поверхности высокоэнтропийного сплава  $CoFeCrMnNi$  методом ионно-плазменного высокочастотного напыления (магнетронное ВЧ-осаждение в условиях ионно-плазменного ассистирования при использовании генератора газовой (аргон) плазмы «ПИНК»), являются аморфно-кристаллическими материалами; размеры кристаллической фазы, расположенной в аморфной матрице, изменяются в пределах 1,5-2 нм. Методами микродифракционного анализа в покрытии состава  $AlMgB_{14}$  выявлены рефлексы твердого раствора на основе алюминия и фазы  $B_4Mg$ . В покрытии состава  $AlMgB_{14}+TiB_2$  – рефлексы твердого раствора на основе алюминия, борида титана состава  $TiB$  и металида состава  $Ti_2Mg_3Al_{18}$ . Осаждение покрытия сопровождается формированием в поверхностном слое подложки толщиной до 100 нм нанокристаллической 25-40 нм структуры с расположенными на границах наноразмерными 5-8 нм частицами борида железа  $FeB$  и  $Fe_3B$ . При термодинамически равновесных условиях в исследуемой системе «покрытие/подложка» выявлены возможности образования широкого спектра двух и трех компонентных соединений стехиометрического и не стехиометрического составов.

*Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00183, <https://rscf.ru/project/19-19-00183/>). В работе применялось оборудование ЦКП НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.*

**Библиографический список:**

1. **Balusamy, T.** Pack boronizing of AISI H11 tool steel: role of surface mechanical attrition treatment / T. Balusamy, T.S.N. Sankara Narayanan, K. Ravichandran et al. // *Vacuum*. – 2013. – V. 97. – P. 36-43. DOI: 10.1016/j.vacuum.2013.04.006.
2. **Erdogan, A.** Boriding temperature effect on micro-abrasion wear resistance of borided tool steel / A. Erdogan // *Journal of Tribology*. – 2019. – V. 141. – I. 12. – Art. № 121702. – 7 p. DOI: 10.1115/1.4044859.
3. **Gok, M.S.** Dry sliding wear behavior of borided hot-work tool steel at elevated temperatures / M.S. Gok, A. Erdogan, M. Oge et al. // *Surface Coatings Technology* – 2017. – V. 328. – P. 54-62. DOI: j.surfcoat.2017.08.008.
4. **Subramanian, C.** Development of boron based neutron absorber materials / C. Subramanian, A. K. Suri // *Metals and Materials Processing*. – 2004 – V. 16. – I. 1. – P. 39-52.
5. **Fu, X.** The Advancement of neutron shielding materials for the storage of spent nuclear fuel / X. Fu, Z. Ji, W. Lin et. al. // *Science and Technology of Nuclear Installations*. – 2021. – V. 2021. – Art. № 5541047. – 13 p. DOI: 10.1155/2021/5541047.
6. **Иванов, А.А.** Ускорительный источник нейтронов для бор-нейтронозахватной терапии / А.А. Иванов, А.Н. Смирнов, С.Ю. Таскаев и др. // *Успехи физических наук*. – 2022. – Т. 192. – Вып. 8. – С. 891-912. DOI: 10.3367/UFNr.2021.02.038940.
7. **Liu, D.** Effects of boron content on microstructure and wear properties of FeCoCrNiB<sub>x</sub> high-entropy alloy coating by laser cladding / D. Liu, J. Zhao, Y. Li et al. // *Applied Sciences*. – 2020. – V. 10. – I. 1. – Art. № 49. – 11 p. DOI: 10.3390/app10010049.
8. **Lindner, T.** Surface hardening of FCC phase high-entropy alloy system by powder-pack boriding / T. Lindner, M. Löbel, B. Sattler et al. // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. – V. 371. – P. 389-394. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.10.017.
9. **Nakajo, H.** Boronizing of CoCrFeMnNi high-entropy alloys using spark plasma sintering / H. Nakajo, A. Nishimoto // *Journal of Manufacturing and Materials Processing*. – 2022. – V. 6. – I. 2. – Art. № 29. – 9 p. DOI: 10.3390/jmmp6020029.
10. **Cengiz, S.** The effect of Hf addition on the boronizing and siliciding behavior of CoCrFeNi high entropy alloys / S. Cengiz, M. Thuvander // *Materials*. – 2022. – V. 15. – I. 6. – Art. № 2282. – 17 p. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15062282>.
11. **Hou, J.** Deformation behavior and plastic instability of boronized Al<sub>0.25</sub>CoCrFeNi high-entropy alloys / J. Hou, J. Fan, H. Yang et al. // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. – 2020. – V. 27. – I. 10. – P. 1363-1370. DOI: 10.1007/s12613-020-1967-6.
12. **Seol, J.** Boron doped ultrastrong and ductile high-entropy alloys / J.B. Seol, B.J. Wung, Z.M. Li et al. // *Acta Materialia*. – 2018. – V. 151. – P. 366-376. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.04.004.
13. **Gromov, V.E.** High-entropy alloys: structure and properties / V.E. Gromov, Yu.F. Ivanov, K.A. Osintsev et al. – Moscow: RuScience, 2022. – 204 p.
14. **Devyatkov, V.N.** Equipment and processes of vacuum electron-ion plasma surface engineering / V.N. Devyatkov, Yu.F. Ivanov, O.V. Krysina et al. // *Vacuum*. – 2017. – V. 143. – P. 464-472. DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.04.016.
15. **Nikitin, P.Yu.** Energy-effective AlMgB<sub>14</sub> production by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) using the chemical furnace as a source of heat energy / P.Yu. Nikitin, A.E. Matveev, I.A. Zhukov // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – I. 15. – P. 21698-21704. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.04.183.
16. **Nikitin, P.** Experimental and theoretical study of ultra-Hard AlMgB<sub>14</sub>-TiB<sub>2</sub> composites: structure, hardness and self-lubricity / P. Nikitin, I. Zhukov, D. Tkachev et. al. // *Materials*. – 2022. – V. 15. – I. 23. – Art. № 8450. – 12 p. DOI: 10.3390/ma15238450.
17. **Witusiewicz, V.T.** The Al–B–Nb–Ti system V. Thermodynamic description of the ternary system Al–B–Ti / V.T. Witusiewicz, A.A. Boundary, U. Hecht et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 474. – I. 1-2. P. 86-104. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.06.128.
18. **Raghavan, V.** Al-B-Mg (aluminum-boron-magnesium) / V. Raghavan // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2010. – V. 31. – I. 3. – P.272-273. DOI: 10.1007/s11669-010-9675-y.
19. **Higashi, I.** Boron-rich crystals in Al–M–B (M=Li, Be, Mg) systems grown from high-temperature aluminium solutions / I. Higashi, M. Kobayashi, S. Okada et al. // *Journal of Crystal Growth*. – 1993. – V. 128. – I. 1-4. – Part 2. – P. 1113-1119. DOI: 10.1016/S0022-0248(07)80108-4.
20. **Kubaschewski, O.** The Al-B-Co System (aluminum-boron-cobalt) / O. Kubaschewski // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1989. – V. 10. – I. 5. – P. 533-536. DOI: 10.1007/BF02882410.
21. **Jeitschko, W.** The crystal structure of Fe<sub>2</sub>AlB<sub>2</sub> / W. Jeitschko // *Acta Crystallography* – 1969. – V. 25. – I. 1. – P. 163-165. DOI: 10.1107/S0567740869001944.



22. **Chisholm, M.F.** Fe<sub>16</sub>Al<sub>14</sub>B<sub>2</sub> phase in Fe–Al alloys / M.F. Chisholm, G. Duscher, L.X. Pang, Kumar K.S. Kumar // *Philosophical Magazine A*. – 2000. – V. 80 – I. 11. – P. 2737-2745. DOI: 10.1080/01418610008216502
23. **Чабан, Н.Ф.** Тройные системы Cr–Al–B и Mn–Al–B / Н.Ф. Чабан, Ю.Б. Кузьма // *Известия Академии наук СССР. Серия Неорганические материалы*. – 1973. – Т. 9. – С. 1908-1911.
24. **Кузьма, Ю.Б.** Кристаллическая структура Cr<sub>3</sub>AlB<sub>4</sub> / Ю.Б. Кузьма, П.И. Крипякевич, Н.Ф. Чабан // *Материалы Академии наук Украины. Серия А*. – 1972. – № 12. – С. 1118-1121. ()
25. **Becher, H.J.** Über das ternäre Borid Mn<sub>2</sub>AlB<sub>4</sub> / H.J. Becher, K. Krogmann, E. Peisker // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. – 1966. – V. 344. – I. 3-4. – P. 140-147. DOI: 10.1002/zaac.19663440304 (In German).
26. **Чабан, Н.Ф.** Изотермические сечения систем (Co, Ni) – (Al, Si) / Н.Ф. Чабан, Ю.Б. Кузьма // *Неорганические материалы*. – 1973. – Т. 9. – С. 1886-1889.
27. **Higashi, I.** Crystal growth of borides and carbides of transition metals from molten aluminium solutions / I. Higashi, Y. Takahashi, T. Atoda // *Journal of Crystal Growth*. – 1976. – V. 33. – I. 2. – P. 207-211. DOI: 10.1016/0022-0248(76)90044-0.
28. **Чабан, Н.Ф.** Изотермические сечения в системах (Co, Ni) – (Al, Si) – B / Н.Ф. Чабан, Ю.Б. Кузьма // *Известия Академии наук СССР. Серия Неорганические материалы*. – 1973. – Т. 9. – С. 2136-2140.
29. **Post, B.** Transition Metal Diborides / B. Post, F.W. Glaser, D. Moskowitz // *Acta Metallurgica*. – 1954. – V. 2. – I. 1. – P. 20-25. DOI: 10.1016/0001-6160(54)90090-5.
30. **Ottavi, L.** Phase equilibria and solidification of Fe–Ti–B alloys in the region close to Fe–TiB<sub>2</sub> / L. Ottavi, C. Saint-Yours, N. Valignant et al. // *Zeitschrift für Metallkunde*. – 1992. – V. 83. – I. 2. – P. 80-83. DOI: 10.1515/ijmr-1992-830203.
31. **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.

#### References:

1. Balusamy T., Sankara Narayanan T.S.N., Ravichandran K. et al. Pack boronizing of AISI H11 tool steel: role of surface mechanical attrition treatment, *Vacuum*, 2013, vol. 97, pp. 36-43. DOI: 10.1016/j.vacuum.2013.04.006.
2. Erdogan A. Boriding temperature effect on micro-abrasion wear resistance of borided tool steel, *Journal of Tribology*, 2019, vol. 141, issue 12, art. № 121702, 7 p. DOI: 10.1115/1.4044859.
3. Gok M.S., Erdogan A., Oge M. et al. Dry sliding wear behavior of borided hot-work tool steel at elevated temperatures, *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol 328, pp. 54-62. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.08.008>.
4. Subramanian C., Suri A.K. Development of boron based neutron absorber materials, *Metals and Materials Processing*, 2004, vol. 16, issue 1, pp. 39-52.
5. Fu X., Ji Z., Lin W. et al. The advancement of neutron shielding materials for the storage of spent nuclear fuel, *Science and Technology of Nuclear Installations*, 2021, vol. 2021, art. № 5541047, 13 p. DOI: DOI: 10.1155/2021/5541047.
6. Ivanov A.A., Smirnov A.N., Taskaev S.Yu. et al. Accelerator-based neutron source for boron neutron capture therapy, *Physics-Uspekhi*, 2022, vol. 65, issue 8, pp. 834-851. DOI: 10.3367/UFNe.2021.02.038940.
7. Liu D., Zhao J., Li Y. et al. Effects of boron content on microstructure and wear properties of FeCoCrNiB<sub>x</sub> high-entropy alloy coating by laser cladding, *Applied Sciences*, 2020, vol. 10, art. no. 49, 11 p. DOI: 10.3390/app10010049.
8. Lindner T., Löbel M., Sattler B., Lampke T. Surface hardening of FCC phase high-entropy alloy system by powder-pack boriding, *Surface and Coatings Technology*, 2019, vol. 371, pp. 389-394. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.10.017.
9. Nakajo H., Nishimoto A. Boronizing of CoCrFeMnNi high-entropy alloys using spark plasma sintering, *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 2022, vol. 6, issue 2, art. № 29, 9 p. DOI: 10.3390/jmmp6020029.
10. Cengiz S., Thuvander M. The effect of Hf addition on the boronizing and siliciding behavior of CoCrFeNi high entropy alloys, *Materials*, 2022, vol. 15, issue 6, art. no 2282, 17 p. DOI: 10.3390/ma15062282.
11. Hou J., Fan J., Yang H. et al. Deformation behavior and plastic instability of boronized Al<sub>0.25</sub>CoCrFeNi high-entropy alloys, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2020, vol. 27, issue 10, pp. 1363-1670. DOI: 10.1007/s12613-020-1967-6.
12. Seol J.B., Wung B.J., Li Z.M. et al. Boron doped ultrastrong and ductile high-entropy alloys, *Acta*

- Materialia*, 2018, vol. 151, pp. 366-376. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.04.004.
13. Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Osintsev K.A. et al. *High-entropy alloys: structure and properties*. Moscow, RuScience, 2022, 204 p.
14. Devyatkov V.N., Ivanov Yu.F., Krysina O.V. et al. Equipment and processes of vacuum electron-ion plasma surface engineering, *Vacuum*, 2017, vol. 143, pp. 464-472. DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.04.016.
15. Nikitin P.Yu., Matveev A.E., Zhukov I.A. Energy-effective AlMgB<sub>14</sub> production by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) using the chemical furnace as a source of heat energy, *Ceramics International*, 2021, vol. 47, issue 15, pp. 21698-21704. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.04.183.
16. Nikitin, P. Experimental and theoretical study of ultra-hard AlMgB<sub>14</sub>-TiB<sub>2</sub> composites: structure, hardness and self-Lubricity, *Materials*, 2022, vol. 15, issue 23, art. no. 8450, 12 p. DOI: 10.3390/ma15238450.
17. Witusiewicz V.T., Boundary A.A., Hecht U. et al. The Al-B-Nb-Ti system V. Thermodynamic description of the ternary system Al-B-Ti, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 474, issue 1-2, pp. 86-104. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.06.128.
18. Raghavan V. Al-B-Mg (aluminum-boron-magnesium), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2010, vol. 31, issue 3, pp. 272-273. DOI: 10.1007/s11669-010-9675-y.
19. Higashi I., Kobayashi M., Okada S. et al. Boron-rich crystals in Al-M-B (M=Li, Be, Mg) systems grown from high-temperature aluminium solutions, *Journal of Crystal Growth*, 1993, vol. 128, issue 1-4, part 2, pp. 1113-1119. DOI: 10.1016/S0022-0248(07)80108-4.
20. Kubaschewski, O. The Al-B-Co System (aluminum-boron-cobalt), *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1989, vol. 10, issue 5, pp. 533-536. DOI: 10.1007/BF02882410.
21. Jeitschko, W. The crystal structure of Fe<sub>2</sub>AlB<sub>2</sub>, *Acta Crystallographica*, 1969, vol. 25, issue 1, pp. 163-165. DOI: 10.1107/S0567740869001944.
22. Chisholm M.F., Duscher G., Pang L.X. Kumar K.S. Fe<sub>16</sub>Al<sub>14</sub>B<sub>2</sub> phase in Fe-Al alloys, *Philosophical Magazine A*, 2000, vol. 80, issue 11, pp. 2737-2745. DOI: 10.1080/01418610008216502.
23. Chaban N.F., Kuzma Yu.B. Troynnye sistemy Cr-Al-B i Mn-Al-B [The Ternary Systems Cr-Al-B and Mn-Al-B ], *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Neorganicheskie Materialy, [Proceedings of the USSR Academy of Sciences, Inorganic Materials]*, 1973, vol. 9, pp. 1908-1911. (In Russian).
24. Kuz'ma Yu.B., Kripyakevich P.I., Chaban N.F. Kristallicheskaya struktura Cr<sub>3</sub>AlB<sub>4</sub> [Crystal structure Cr<sub>3</sub>AlB<sub>4</sub>], *Materialy Akademii nauk Ukrainy, Seriya A [Materials of the Academy of Sciences of Ukraine. Series A]*, 1972, no. 12, pp. 1118-1121. (In Russian).
25. Becher H.J., Krogmann K., Peisker E. Über das ternäre Borid Mn<sub>2</sub>AlB<sub>4</sub>, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1966, vol. 344, issue 3-4 pp. 140-147. DOI: 10.1002/zaac.19663440304 (In German).
26. Chaban N.F., Kuzma, Yu.B. Izotermicheskie secheniia (Co, Ni) – (Al, Si) [Isothermal cross sections in the systems (Co, Ni) – (Al,Si) ], *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Neorganicheskie Materialy [Proceedings of the USSR Academy of Sciences. Inorganic Materials]* 1973, vol. 9, pp. 2136-2140. (In Russian).
27. Higashi I., Takahashi Y., Atoda T. Crystal growth of borides and carbides of transition metals from molten aluminium solutions, *Journal of Crystal Growth*, 1976, vol. 33, issue 2, pp. 207-211. DOI: 10.1016/0022-0248(76)90044-0.
28. Chaban N.F., Kuzma Yu.B. Izotermicheskiye poperechnyye secheniya v sistemakh (Co, Ni) – (Al, Si) – B [Isothermal cross sections in the systems (Co, Ni) – (Al, Si) – B ], *Izvestiya akademii nauk SSSR neorganicheskie materialy [Proceedings of the USSR Academy of Sciences, Seriya Inorganic Materials]*, 1973, vol. 9, pp. 2136-2140. (In Russian).
29. Post B., Glaser F.W., Moskowitz D. Transition metal diborides, *Acta Metallurgica*, 1954, vol. 2, issue 1, pp. 20-25. DOI: 10.1016/0001-6160(54)90090-5.
30. Ottavi L., Saint-Yours C., Valignat N. et al. phase equilibria and solidification of Fe-Ti-B alloys in the region close to Fe-TiB<sub>2</sub>, *Zeitschrift für Metallkunde*, 1992, vol. 83, issue 2, pp. 80-83. DOI: 10.1515/ijmr-1992-830203.
31. Klopotov A.A. Ivanov Y.F., Petrikova E.A. et al. Strukturno-fazovyye sostoyaniya poverkhnostnogo sloya splava Al-Si posle elektronno-ionno-plazmennoj obrabotki [Structural-phase states of surface layer of Al-Si alloy after electron-ion-plasma treatment], *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. (In Russian).

**AMORPHOUS-CRYSTALLINE BORON-CONTAINING COATINGS FORMED BY THE  
ION-PLASMA**

Yu.F. Ivanov<sup>1</sup>, A.A. Klopotov<sup>2</sup>, V.V. Shugurov<sup>1</sup>, I.I. Azhazha<sup>1</sup>, E.A. Petrikova<sup>1</sup>, O.S. Tolkachev<sup>1</sup>,  
A.V. Nikonenko<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Institute of High Current Electronics, Siberian Branch of RAS, Tomsk, Russia*

<sup>2</sup>*Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia*

<sup>3</sup>*Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.725

**Abstract:** Using the method of high-frequency ion-plasma sputtering (magnetron high-frequency deposition under conditions of ion-plasma assisted using a gas (argon) plasma generator «PINK») on the surface of a high-entropy *CoFeCrMnNi* alloy of non-equiatom composition. Boron-containing coatings of the elemental composition *Al – Mg – B* and *Mg – Ti – B* with a thickness of 3  $\mu\text{m}$  are formed. Using transmission electron diffraction microscopy, it was found that the coatings are amorphous-crystalline, i.e. contain nanosized 1.5-2 nm islands of the crystalline phase located in an amorphous matrix. It is shown that the coating deposition is accompanied by the formation in the substrate layer (high-entropy alloy) adjacent to the coating of a nanocrystalline structure with a crystallite size of 25-40 nm. At the boundaries of the crystallites, particles of iron boride of the *FeB* and *Fe<sub>3</sub>B* compositions are revealed, which indicate the penetration of boron into the substrate. The particle size of iron boride is 5-8 nm.

**Keywords:** *ion-plasma method, high-entropy alloy, film/substrate systems, boron-containing coating, structure, mechanical and tribological properties.*

*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»*

*Шугуров Владимир Викторович – научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, ФГБУН Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН*

*Ажажа Иван Иванович – 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*

*Толкачев Олег Сергеевич – младший научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, ФГБУН Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН*

*Никоненко Алиса Владимировна – к.т.н., доцент кафедры физики, ФГБОУВО «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники»*

*Yury F. Ivanov – Dr. Sc., Chief Researcher, Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High Current Electronics SB RAS*

*Anatoly A. Klopotov – Dr. Sc., Professor, Department of Applied Mechanics and Materials Science, Tomsk State University of Architecture and Building*

*Vladimir V. Shugurov – Researcher, Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High Current Electronics SB RAS*

*Ivan I. Azhazha – Junior Researcher, Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High Current Electronics SB RAS*

*Elizaveta A. Petrikova – Junior Researcher, Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High Current Electronics SB RAS*

*Oleg S. Tolkachev – Junior Researcher, Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High Current Electronics SB RAS*

*Alisa V. Nikonenko – Ph. D., Associate Professor of the Department of Physics, Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics*

Поступила в редакцию/received: 05.08.2023; после рецензирования/revised: 04.09.2023; принята/accepted: 11.09.2023.