

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-1-13-23>

УДК 621.793

КРАТКИЙ ОБЗОР СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ TiSiCN И МЕТОДА РЕАКТИВНО-ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Д. С. Баймолданава^{1,2*}, Б. К. Рахадиллов^{1,2}, А. Кенесбеков¹, А. Кусайнов^{1,2}, А. Маулит^{1,3}

¹ Plasma Science LLP, Усть-Каменогорск, Казахстан

² Восточно-Казахстанский университет имени Сарсена Аманжолова,
г. Усть-Каменогорск, Казахстан

³ Университет имени Шакарима города Семей, Казахстан

*E-mail для контактов: lyazbs_82@mail.ru

Современное материаловедение ставит перед собой задачу разработки новых материалов с многофункциональными покрытиями. Материалы с такими покрытиями имеют широкое применение в различных областях техники: в строительстве и энергетике, в микроэлектронике, в авиации и других. Основной причиной возникновения и развития технологии нанесения многофункциональных защитных покрытий является стремление повысить долговечность деталей и узлов различных механизмов машин. Износостойкие твердые покрытия на основе нитридов переходных металлов и карбонитридов широко используются для увеличения срока службы штампов дляковки и экструзии, а также высокоскоростных обрабатывающих инструментов. За последние два десятилетия широкое распространение этих покрытий стимулировало и поддерживало разработку новых процессов и материалов в попытке дальнейшего улучшения их свойств. Среди этих покрытий более высокая твердость, отличная стойкость к окислению и высокая термическая стабильность покрытий, таких как TiSiN и TiSiCN, делают их наиболее перспективными кандидатами для трибологических приложений с высокими требованиями. Кроме того, покрытие TiSiCN является перспективным материалом, используемым в морской среде, благодаря его превосходной противоизносной и коррозионной стойкости, а также высокой твердости и низкому коэффициенту трения. Такие сочетания свойств делают покрытия TiSiCN потенциальными кандидатами на получение защитного слоя в автомобильной и нефтяной промышленности.

В статье кратко рассмотрены возможности получения покрытий TiSiCN разными методами осаждения для управления свойствами получаемых пленок и особенности метода реактивно-плазменного напыления. В работе описываются самые распространенные способы и технологии получения карбонитридных покрытий, используемые в настоящее время. Рассматриваются последние разработки и актуальные тенденции в области технологий плазменного напыления покрытия, при этом учитываются важные новации для промышленных покрытий. На них базируются новые выводы, которые были получены в результате фундаментальных и прикладных исследований физики или химии. В статье проведен сравнительный обзор характеристик получения износостойких покрытий TiSiCN и особенности применения реактивно-плазменного напыления для получения износостойких покрытий. На основании анализа литературы можно утверждать, что дальнейшее развитие технологии реактивной плазмы связано с разработкой нового ресурсосберегающего способа формирования композиционных покрытий с повышенными коррозионными и трибологическими характеристиками, что соответствует тенденциям развития мировой науки.

Ключевые слова: плазменное напыление, TiSiCN, карбонитридные покрытия, износ, коррозия, процессы нанесения покрытий, реактивно-плазменное напыление.

ВВЕДЕНИЕ

В качестве лидирующих сегодняшних технологий нанесения износостойких покрытий для металло-режущих инструментов используются процессы химического и физического осаждения из газовой фазы. В технологиях физического осаждения из газовой фазы исходные материалы за счет испарения или напыления переводятся в газовую фазу, которая имеет тот же состав что и покрытие. Но сам процесс осуществляется исключительно в вакууме.

Из анализа результатов исследования в области осаждения покрытий известно, использование химического осаждения из газовой фазы дает наибольшую твердость и хорошую адгезию к подложке. Разные способы осаждения и получения покрытий и их свой-

ства зависят от технологических параметров, в том числе от давления и температуры (рисунок 1). Для осаждения покрытий использование реагентов для образования газовой фазы и снижение температуры нагрева изделия в химическом процессе возможно путем плазменной активации (рисунок 1) [1]. Снижение температуры процесса способствует устранению негативных явлений, связанных с тепловыми эффектами, и возможности использования широкого спектра различных базовых материалов.

PVD- и CVD-технологии являются хорошо зарекомендовавшими себя технологиями, которые широко используются для нанесения тонких пленок. Однако технологии физического осаждения из газовой фазы и химического осаждения из газовой фазы не

могут обеспечить требования к эксплуатационным характеристикам компонентов, используемых в жестких условиях эксплуатации. Это связано с тем, что при использовании методов физического осаждения из газовой фазы и химического осаждения из газовой фазы толщина покрытия очень ограничена. Кроме того, скорость роста PVD- и CVD-покрытий очень низка.

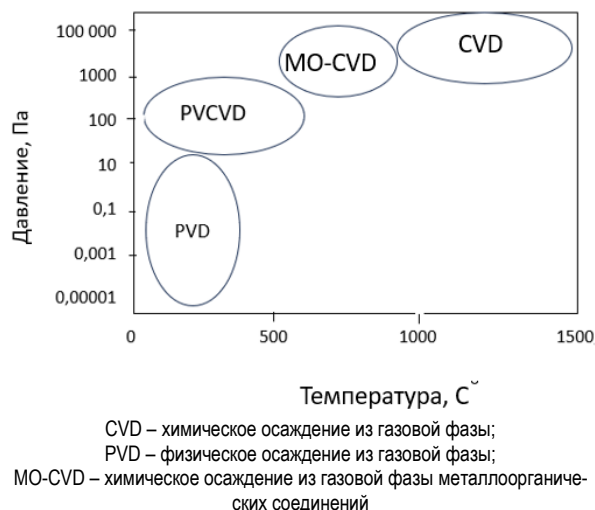


Рисунок 1. Способы осаждения и зависимость их от технологических параметров [1]

Покрывтия из нитридов и карбонитридов переходных металлов, таких как TiN, TiC и Ti(CN), широко используются благодаря высокой твердости и отличной износостойкости. Однако присущие им недостатки, такие как низкая стойкость к окислению и хрупкость, ограничивают их дальнейшее применение. Поэтому для повышения стойкости к окислению был предложен ряд методов, одним из которых является включение в покрытие второй фазы Si, являющийся потенциальным легирующим элементом, может повысить термическую стабильность и твердость. Среди таких покрытий TiSiN [2–4] и TiSiCN [5, 6] являются наиболее перспективными кандидатами для сложных трибологических применений, где поверхности контакта подвергаются экстремальным условиям трения, износа и температур. Кроме того, покрытия TiSiCN являются перспективными материалами для морских применений благодаря их высокой твердости [7] и низкому коэффициенту трения [8], а также отличной износостойкости, стойкости к окислению и коррозии [9–11]. Совокупность этих свойств делает покрытия TiSiCN потенциальными кандидатами на получение защитных покрытий в автомобильной и нефтяной промышленности.

В последнее время возрос интерес к покрытиям из нитрида титана с добавлением кремния, включая TiSiCN, из-за высокой твердости и других механических преимуществ. TiSiCN может быть получен как методом физического осаждения из газовой фазы, так и методом химического осаждения из газовой фа-

зы, покрытие обычно признается как твердый и низкофрикционный слой, с почти одинаковыми трибологическими и механическими свойствами в обоих процессах.

Целью данной статьи является анализ исследований ученых в области технологии и разработки методов получения многокомпонентных нитридных и карбонитридных покрытий и изучения основных механизмов формирования этих покрытий, также метод напыления реактивно плазменным путем.

1. СПОСОБЫ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Наноккомпозиты на основе TiN исследовались учеными преимущественно с включением кремния или углерода. В таблице 1 приведены некоторые исследования по получению наноккомпозитных покрытий, где применены разные методы получения покрытий TiSiCN, такие как магнетронное напыление, катодно-дуговое осаждение, электродуговое ионное осаждение, плазменное магнетронное распыление и плазменно-химическое осаждение. Магнетронное распыление и плазменное химическое осаждение из паровой фазы впервые были использованы для получения наноккомпозитных пленок из-за простоты контроля соотношения состава, поскольку для создания структуры наноккомпозита важен точный контроль дополнительных компонентов. Например, наноккомпозитные пленки Ti-Si-N показали максимальную твердость при содержании Si 9 ± 1 ат.% [12]. После этого к наноккомпозитным покрытиям применялся вакуумно-дуговой разряд, поскольку вакуумно-дуговой процесс имеет много преимуществ по сравнению с другими процессами химического осаждения из газовой фазы или физического осаждения из газовой фазы. Плазма вакуумной дуги имеет высокую степень ионизации более 90%.

По сделанному анализу и таблице 1 наноккомпозитные покрытия TiSiN и TiSiCN представляют собой материалы, состоящие из нанокристаллического TiN или TiC_xN_y с размером кристаллов менее 100 нм и окружающей аморфной фазы. Такие наноккомпозиты обладают превосходными механическими и трибологическими свойствами. В этом случае соотношение Холла-Петча справедливо, с уменьшением размера кристаллитов увеличивается твердость композита. Однако, Verpek и др. [16] показали, что наноккомпозиты TiSiN имеют высокую устойчивость к образованию трещин. Вместе с тем, покрытия TiSiN могут достигать стойкости к окислению > 800 °C в зависимости от их состава. Исследования показали, что покрытия TiSiCN имеют аналогичную твердость, но более низкий коэффициент трения, чем TiSiN [16]. Обычно такие наноккомпозиты наносят при низких температурах, и исследований с использованием термического химического осаждения из газовой фазы немного.

КРАТКИЙ ОБЗОР СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ TiSiCN И МЕТОДА РЕАКТИВНО-ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Таблица 1. Сравнительный обзор получения износостойких покрытий TiSiCN разными методами

Метод получения	Технология получения покрытия	Результаты исследований	Ссылка
Магнетронное напыление	Мощность 300 Вт. Базовое давление до $5,0 \cdot 10^{-4}$ Па. Расходы Ar и N ₂ составляли 38 и 5 см ³ /мин. Рабочее давление составляло 0,4 Па. Температура до 573 К, скорость 10 об/мин.	Толщина пленок TiSiCN около 2 мкм, высокая твердость в диапазоне от 32 ГПа до 105 ГПа.	[5]
Вакуумно-дуговое осаждение	Покрытия TiSiCN были нанесены на сплав Ti ₆ Al ₄ V методом дугового ионного осаждения (Hauzer Flexicoat 850). Подложки из сплава Ti ₆ Al ₄ V шлифовали наждачной бумагой от 1000 до 7000, а затем полировали алмазной шлифовальной пастой с размером частиц 0,5 мкм. Кроме того, кремниевая пластина (p-типа (100) с размерами 10 мм×10 мм×0,625 мм также была закреплена на подложке для синхронного нанесения покрытия TiSiCN, что обеспечило дополнительные образцы для анализа микроструктуры.	Покрытие (11,9 ат.% C) обладает максимальной твердостью 39,8 ГПа и наилучшей стойкостью к трибокоррозии, что обусловлено особой структурой нанокompозита, а также меньшим коэффициентом трения покрытия TiSiCN. TiCN и TiSiN, обладают высокой твердостью, превосходной износостойкостью.	[9]
Химическое осаждение из газовой фазы	Покрытия получали при разных температурах от 650 °С до 1450 °С. Нанокompозиты TiSiN получают со смесью прекурсоров TiCl ₄ , SiCl ₄ и NH ₃ , тогда как для покрытий TiSiCN вместо NH ₃ добавляется ацетонитрил.	По результатам твердость составила около 3700 HV[0,01]. По сравнению с TiSiN была измерена еще более высокая твердость до 4100 HV[0,01]. Покрытия TiSiN с содержанием кремния от 5,5 до 7,7 ат.% обладают стойкостью к окислению до 700 °С. Но TiSiCN с содержанием кремния 2,2–11,7 ат.% еще более стабилен до 900 °С.	[11]
Катодно-дуговое осаждение	Покрытия получали катодно-дуговым осаждением с использованием одного катода, изготовленного из Ti 88 ат.%-Si 12 ат.% (чистота 99,99%).	Наилучшая коррозионная стойкость, ГЦК структура твердого раствора с преимущественной ориентацией (111). Хорошая стойкость к коррозионному воздействию в 3,5% растворе NaCl.	[13]
Электродуговое ионное осаждение	Покрытия TiSiCN были получены с помощью электродугового ионного осаждения с мишенями TiSi (90 ат.% Ti, 10 ат.% Si; чистота 99,99 ат.%) в газовой атмосфере C ₂ H ₂ /N ₂ /аргон. Камеру откачивали до фонового давления ниже $4 \cdot 10^{-3}$ Па, после чего подложки очищали травлением с отрицательными напряжениями смещения 900 В, 1100 В и 1200 В соответственно.	Покрытие имеет сопряженную структуру нанокристалла TiCN и аморфной фазы (Si ₃ N ₄ и SiC). Покрытие TiSiCN имеет сверхвысокую твердость 51 ГПа и модуль 548 ГПа. Значения H/E и H ³ /E ² покрытий TiSiCN составляют от 0,103 до 0,465 соответственно. Покрытие TiSiCN имеет низкий коэффициент трения 0,3.	[14]
Магнетронное напыление	Пленки TiSiCN напылялись из составных мишеней TiSiC (ат.%, 99,99%) диаметром 75 мм в радиочастотном (ВЧ) режиме при мощности 300 Вт. Базовое давление откачивали до $5,0 \cdot 10^{-4}$ Па перед осаждением. Расходы Ar и N ₂ составляли 38 и 5 см ³ /мин соответственно. Рабочее давление составляло 0,4 Па, а подложка нагревалась до 573 К во время осаждения. Для улучшения однородности пленок подложку вращали со скоростью 10 об/мин.	Толщина всех пленок TiSiCN составляла около 2 мкм. Максимальная твердость и модуль упругости 46,1 ГПа и 425 ГПа соответственно. Упрочняющий эффект нанокompозитной пленки TiSiCN можно отнести к механизму усиления когерентного интерфейса, который выражается в виде модели «nc-TiN/c-Si ₃ N ₄ /c-C/c-CN _x ».	[15]

В работах [17, 18] композитные покрытия Si₃N₄–TiN получали при температуре от 1050 °С до 1450 °С [17, 18]. При 1050 °С был получен композит, состоящий из нанокристаллического TiN с содержанием 31,1 мас. % в аморфной матрице Si₃N₄. При температурах, равных или превышающих 1250 °С, матрица Si₃N₄ является кристаллической. Пленки в этом случае показали улучшенную устойчивость к окислению. Химическое осаждение из газовой фазы при атмосферном давлении TiSiN и TiSiCN в различных температурных диапазонах исследовали Куо и др. [19, 20]. Осаждение покрытий TiSiN газовой смесью TiCl₄, SiCl₄, NH₃ и Ar проводили в интервале температур от 650 до 800 °С [21]. Был сформирован композит TiN/аморфный Si₃N₄ с максимальной твердостью 21,5 ГПа при 800 °С. Однако детальный структурный анализ не проводился. В следующей публикации Куо и Хуанг [22–24] исследовали химическое осаждение из газовой фазы четырехкомпонентных покрытий Ti–Si–C–N в диапазоне 700–1100 °С с использованием TiCl₄, SiCl₄, C₂H₂, H₂, N₂ и Ar в качестве исходных газов. Полученные отложения представляют собой твердый раствор (Ti,Si)(C,N) со структурой TiC. Так-

же исследователи применили другой процесс химического осаждения из газовой фазы в диапазоне 650–800 °С с использованием TiCl₄, SiCl₄, C₂H₂, NH₃ и Ar [20]. Получили покрытия TiSiCN с низким содержанием углерода и наноразмерной микроструктурой. Низкое содержание углерода обусловлено более высокой реакционной способностью NH₃ по сравнению с C₂H₂.

Джонсон и др. [13] исследовали TiSiCN с различным процентным содержанием Si и C на цементированной карбидной подложке; присутствие кремния развило наноструктуру с оптимальными механическими свойствами, полученными в покрытии при C/(C+N)=0,27. Было исследовано покрытие TiSiCN с целью снижения износа поршневых колец. Покрытие было получено методом напыления на подложку из нержавеющей стали; оптимальный состав покрытия составил 43,3% Ti, 2,3% Si, 29% C и 25,3% N, что не соответствует результатам других исследований.

В работе [14] были исследованы микроструктура, состав, свойства и поведение при окислении нанокompозитных покрытий. Покрытия TiSiCN, полученные ацетонитрильным способом, имели нанокompо-

зитную структуру из нанокристаллического TiC_xN_y и аморфного SiC_xN_y . По сравнению с $TiSiN$ была измерена еще более высокая твердость до 4100 HV при содержании кремния 11,7 ат.%. Покрытия $TiSiN$ с содержанием кремния от 5,5 до 7,7 ат.% обладают стойкостью к окислению до 700 °C. Но $TiSiCN$ с содержанием кремния 2,2–11,7 ат.% еще более стабилен до 900 °C. По результатам видно, что при осаждении покрытия большую роль играет температура, также увеличение скорости осаждения обнаруживает эффект, во многом сходный с наблюдаемым при повышении температуры (таблица 1).

2. ИЗУЧЕНИЯ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ TiSiCN, НАПЫЛЕННЫХ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

При сравнении покрытий $TiSiCN$ и TiN , полученные способами плазменного химического осаждения из газовой фазы и физического осаждения из газовой фазы, покрытие $TiSiCN$ показало более высокую твердость, чем покрытие TiN . Скользящее трибологическое поведение покрытий по алюминиевым и глиноземным аналогам изучалось как на воздухе, так и в хладагенте (Hangsterfer's S-500) методом штифт-диск. Охлаждающая жидкость для резки обеспечивала смазочный эффект и уменьшала адгезию и коэффициент трения между покрытием и контрагентом.

Оба покрытия показали хорошую адгезию, хотя их толщина (17–45 мкм) была намного больше, чем другие карбонитридные покрытия. Покрытия $TiCN$ имеют более высокую твердость и лучшую износостойкость по сравнению с покрытиями TiN или TiC . Более высокая механическая твердость покрытий $TiCN$ (по сравнению с TiN) объясняется твердорастворным упрочнением атомами углерода, а лучшая износостойкость – высокой микротвердостью и плотной морфологией [5–9].

Четырехкомпонентные покрытия $TiSiCN$, нанесенные химическим осаждением из паровой фазы, магнетронным распылением или гибридным методом осаждения, сочетающим методы дугового ионного покрытия и магнетронного распыления на постоянном токе в основном имеют хорошие трибологические свойства [3–10]. Например, Jun-Ha Jeon и др. установили, что покрытие $TiSiCN$ с содержанием Si 8,9 ат.% имеет мелкодисперсную композиционную микроструктуру, состоящую из наноразмерных кристаллитов $TiCN$, окруженных аморфной фазой Si_3N_4/SiC смесь. Значение микротвердости покрытий $TiSiCN$ было значительно выше, чем у покрытий $TiCN$. Кроме того, средний коэффициент трения покрытий $TiSiCN$ уменьшался с увеличением содержания Si. Однако, по сравнению с хорошо известными покрытиями, такими как TiN , покрытия $TiSiCN$ далеко не полностью исследованы, особенно их трибологические свойства с алюминиевыми аналогами или в других условиях окружающей среды, например, в охлаждающей жидкости. Также было отмечено, что большинство исследованных покрытий, полученные

методом физического осаждения из газовой фазы имеют толщину всего несколько микрон.

В работе [21] покрытие TiN толщиной до 45 мкм и четвертичное покрытие $TiSiCN$ толщиной до 17 мкм были нанесены на подложки из нержавеющей стали с использованием процесса плазменного магнетронного распыления, разновидности физического осаждения из паровой фазы. Однослойные и градиентные покрытия $TiSiCN$ были нанесены методом плазмохимического осаждения из газовой фазы на подложку из стали H13, подвергнутую плазменному азотированию. Микроскопические наблюдения показали, что процесс плазменного азотирования увеличивает шероховатость поверхности подложки, тем самым увеличивая площадь поверхности раздела покрытие/подложка. Глубина диффузии азота была определена как 150 мкм на основании профиля твердости при поверхностной твердости 1350 HV. Для образца с прослойкой изменение состава на границе покрытие/подложка происходит постепенно. Оба покрытия $TiSiCN$ имеют нанокompозитную структуру, состоящую из нанокристаллов $TiCN$ размером 10–60 нм, встроенных в матрицу аморфного карбонитрида кремния. Оба покрытия $TiSiCN$ демонстрируют одинаковую твердость и модуль упругости; тем не менее, на основании испытания на царапание нормальная сила для образования трещин и силы для отслоения увеличилась для градуированного покрытия на 117% и 40%, соответственно, по сравнению с однослойным покрытием. Повышение ударной вязкости и адгезии покрытия с прослойкой привело к уменьшению объема износа на 75%. Отсюда сделан вывод, что введение градиентной прослойки на границе раздела плазменно-азотированной подложки из стали H13 и покрытия $TiSiCN$ значительно улучшает адгезию, ударную вязкость и износостойкость покрытия.

Покрытия $TiSiCN$ были получены на подложке Ti_6Al_4V . Исследовано влияние содержания углерода на структуру и трибокоррозионные свойства. Покрытия состоят из нанокристаллитов TiN , TiC и $Ti(C,N)$, аморфного Si_3N_4 , SiC и небольшого количества аморфного углерода. Покрытие (11,9 ат.% C) обладает максимальной твердостью 39,8 ГПа и наилучшей стойкостью к трибокоррозии, что обусловлено особой структурой нанокомпозита, а также меньшим коэффициентом трения покрытия $TiSiCN$, связанным с эффектом графитизации при скольжении в атмосфере. Более того, результаты трибокоррозии показывают, что потеря объема покрытий $TiSiCN$ объясняется износом и коррозией, а синергия между износом и коррозией является ключевым фактором в разрушении покрытия $TiSiCN$.

Плазмохимическое осаждение из газовой фазы является одним из наиболее распространенных способов обработки поверхности, который может не только повысить твердость материалов, но и повысить износостойкость и, таким образом, продлить

срок службы компонентов [6, 9]. Покрытие TiCN с полной растворимостью в твердом состоянии в кубической фазе B1, имеющее очевидные преимущества, в том числе низкий коэффициент трения и отличную коррозионную стойкость, но обладающее низкой пластичностью при комнатной температуре, что ограничивает его практическое применение [12]. При внедрении элемента Si в покрытие TiN с образованием особых зерен TiN нанометрового размера в матрице аморфной структуры Si_3N_4 — покрытие TiSiN, обладающее сверхтвердостью, улучшенными свойствами износостойкости и стойкости к окислению, однако обладающее высоким коэффициентом трения [10]. Четырехкомпонентная система TiSiCN, сочетающая в себе преимущества TiCN и TiSiN, обладает высокой твердостью, превосходной износостойкостью и самосмазываемостью, что ценится в условиях тяжелых нагрузок, высокой влажности или агрессивных средах [7], [23–25]. До сих пор многие сообщения были сосредоточены на исследовании влияния условий осаждения и химического состава нанокompозитного покрытия TiSiCN. Ма и др. установили влияние содержания C на механические и трибологические свойства покрытия TiSiCN с использованием технологии плазмохимического осаждения из газовой фазы и выявили механизм упрочнения покрытия [26]. Влияние источников углерода на микроструктуру и свойства покрытия TiSiCN было исследовано Эриксоном и соавт. [12]. Вэй и др. исследовали влияние содержания кремния путем изменения расхода газа TMC на микроструктуру и коррозионные свойства с использованием метода магнетронного распыления [9]. Существует несколько исследований трибокоррозионных свойств покрытия TiSiCN в морской воде. Кроме того, ускоряется разрушение покрытия в результате синергетического действия износа и коррозии, которая определялась как трибокоррозия, соответствующая реальной среде эксплуатации и оцениваемому механизму разрушения в агрессивной среде.

Покрытие TiSiCN сочетает в себе отличную износостойкость и коррозионную стойкость, что может показать отличные характеристики трибокоррозионной стойкости. В работе [9] покрытия TiSiCN получены на $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ методом дугового ионного осаждения. Изучено влияние содержания углерода на структуру и поведение при трибокоррозии, и одновременно оценены трибокоррозионные механизмы деградации покрытия TiSiCN.

Исследовано влияние содержания углерода на структуру и трибокоррозионные свойства покрытий TiSiCN в искусственной морской воде. Результаты показали, что покрытие TiSiCN состоит из нанокристаллитов TiN, TiC и $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$, аморфного Si_3N_4 , аморфного SiC и небольшого количества аморфного углерода. Также потери из-за износа несут основную ответственность за деградацию покрытия TiSiCN, а потери от коррозии составляют лишь небольшой процент потери объема. Кроме того, синергия между

износом и коррозией играет важную роль, так как коррозия ускоряется за счет удаления пассивирующего слоя в результате износа. С другой стороны, коррозия может ускорить истирание, когда в результате электрохимического растворения образуется хрупкий поверхностный слой, который впоследствии можно удалить абразивным истиранием.

В работе [27] состав покрытий составлял 43,3% Ti, 2,3% Si, 29% C и 25,3% N. В другом исследовании [25] покрытия TiSiCN с различным содержанием кремния образовывали нанокompозитные структуры, состоящие из кристаллов TiCN, внедренных в аморфную фазу Si_3N_4 . Наибольшая твердость и адгезия к подложке были отмечены для покрытий, содержащих 3% Si; CVD-осаждение показало, что твердость и стойкость к окислению TiSiCN превосходит твердость и стойкость TiSiN-покрытий [26]; Абрахам и др. [10] использовали процесс химического осаждения из газовой фазы с плазменным усилением для получения покрытий TiSiCN с различными пропорциями кремния на подложках из нержавеющей стали; добавление Si в покрытие $\text{TiC}(\text{O},6)\text{N}(\text{O},4)$ привело к уменьшению размера кристаллитов TiCN, окруженных аморфной фазой $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, до 15–20 нм. TiSiCN имеет более низкий коэффициент трения и износа. Коэффициент трения и скорость изнашивания ниже, чем у покрытий TiN [28]. Аналогичным образом, авторы работы [29] исследовали влияние содержания углерода на структуру и фрикционно-коррозионные характеристики покрытий TiSiCN на подложках из титановых сплавов. По их данным, покрытие имело самый низкий коэффициент трения при температуре 22,2 °C, а самая высокая коррозионная стойкость наблюдалась при температуре 11,9 °C.

3. ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКТИВНО-ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

В последние годы реактивно-плазменное напыление, сочетающее процессы напыления при атмосферном давлении и высокотемпературного синтеза, вызывает значительный интерес для получения толстых покрытий TiCN для промышленного применения благодаря высокой скорости осаждения и простоте процесса [30, 31].

Реактивно-плазменное напыление основано на использовании реактивной плазмы для взаимодействия с порошками исходного сырья. Реактивно-плазменное напыление является многообещающей технологией обработки материалов и производства покрытий, особенно для керамических покрытий, которые будут способствовать полупроводниковому оборудованию и т.д. благодаря своим выдающимся свойствам [1].

Реактивно-плазменное напыление имеет потенциал для получения твердых покрытий в простых условиях. Оно обладает многими преимуществами, такими как высокая скорость осаждения, низкая стоимость и хорошая адгезия к подложке.

Реактивно-плазменное напыление – это перспективный метод получения плотных композиционных покрытий с металлической или интерметаллической матрицей и мелкодисперсной керамической фазой [32, 33].

Метод реактивно-плазменного напыления применяется для адаптации составов покрытий, которые сложно или невозможно получить другими методами производства. Этот метод обеспечивает возможность контролировать процесс нанесения покрытий и позволяет создавать уникальные композиции с желаемыми свойствами, что делает его ценным инструментом в инженерии поверхностей и материалов. В процессе реактивно-плазменного напыления используется реакционная способность плазмы для стимулирования реакций азотирования в плазме при контролируемых условиях. При этом происходит реакция между исходным материалом (элементарным металлическим или неметаллическим порошком) и окружающими его активными азотирующими агентами (атомами, ионами, радикалами и т.д.) в плазме с образованием требуемого состава. Метод реактивно-плазменного напыления был разработан недавно, и его успешность ограничивается материалами и условиями эксплуатации напылительного оборудования. В данном конкретном исследовании рассматривается получение нитридной керамики методом реактивно-плазменного напыления. В последние годы этот процесс привлекает большое внимание благодаря своей простоте, высокой скорости осаждения и низкой стоимости; реактивно-плазменное напыление показало большой потенциал в производстве ряда нитридных керамик.

Преимуществом метода реактивно-плазменного напыления является достижение высокой твердости, получение улучшенного качества покрытия при одновременном получении высокой производительности. Керамические покрытия из нитридов титана, полученные методом реактивно-плазменного напыления, обладают высокими механическими свойствами, их часто используют для защиты подложек, что

увеличивает срок их службы, а также работают в агрессивных средах. Таким образом, преимуществами метода является достижение высокой твердости, получение улучшенного качества покрытия при одновременном получении высокой производительности.

Недостаток покрытий можно преодолеть, если покрытие TiN получают плазменным напылением, эффективность которого выше, чем у других способов, а толщина полученных покрытий больше, чем у других способов. Технология реактивно-плазменного напыления внедряется в последние годы как перспективный способ создания плотных композиционных покрытий с металлической или интерметаллидной матрицей и мелкодисперсными керамическими фазами [34–36].

Износостойкость покрытий, наносимых плазменным напылением, может быть повышена с помощью методов реактивно-плазменного напыления. Покрытия из нитрида титана, полученные методом реактивно-плазменного напыления, характеризуются значительной твердостью, более 1500 HV, без характерной хрупкости покрытий TiN, полученных методами физического осаждения из газовой фазы или химического осаждения из газовой фазы [33–36].

Один из видов оборудования для напыления типа LP-50B производится в Цзюцзяне, Китай, и его стандартная мощность составляет 50 кВт. Сборка распылителя осуществляется с использованием плазменного распылителя типа ВТ-ГЗ и реактивной камеры собственной разработки и изготовления. Эскиз реактивно-плазменного напыления показан на рисунке 2 [34].

В последние десятилетия реактивному плазменному напылению в качестве поверхностной технологии уделялось больше внимания из-за его преимуществ, таких как простой рабочий процесс, низкая стоимость исходных порошков, синтез на месте и быстрое осаждение [30–36]. В таблице 2 приведены некоторые исследования свойств покрытий, полученных с помощью метода реактивно-плазменного напыления.

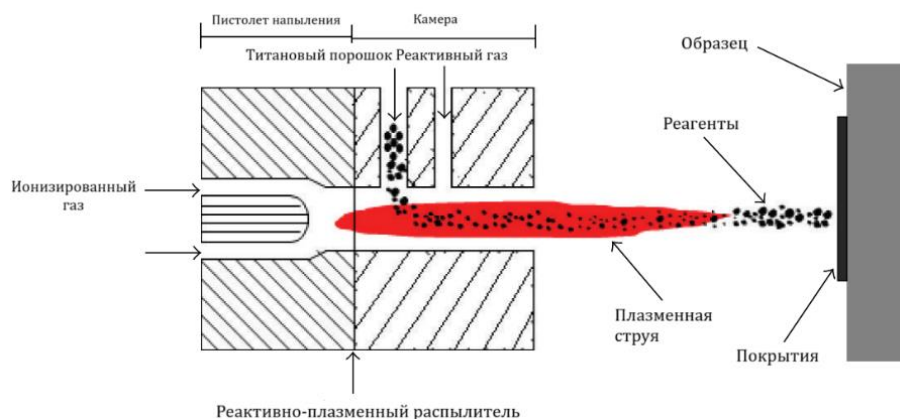


Рисунок 2. Эскиз реактивно-плазменного напыления [34]

КРАТКИЙ ОБЗОР СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ TiSiCN И МЕТОДА РЕАКТИВНО-ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Таблица 2. Корреляционная таблица данных по получению карбидных покрытий с применением реактивно-плазменного напыления

Покрытие и параметры напыления	Изученные свойства	Основные результаты	Ссылка
Покрытия TiCN-Al ₂ O ₃ . Приготовлены методом распылительной грануляции со средним размером около 40 мкм (агломерированный порошок Ti-графита и порошок Al ₂ O ₃).	- фазовый состав и состав - микротвердость - окислительные и трибологические свойства - стойкость к окислению и износостойкость	Частицы Al ₂ O ₃ преимущественно распределяются по межпластинчатым зазорам для улучшения микроструктурной компактности, тогда как по мере увеличения частиц. Покрытие с 10 мас.% Al ₂ O ₃ обладает лучшей стойкостью к окислению и износостойкостью за счет плотной микроструктуры.	[37]
Покрытия Ti-6Al-4V. Распыление с помощью плазмы Ar/H ₂ . Расстояние распыления 75 мм, при 250 кПа в атмосфере азота.	- микроструктура - фазовый состав	Мелкое и крупное образования TiN в матрице Ti. Высокое давление усиливало азотирование порошка Ti-6Al-4V с содержанием азота, которое было тем выше, чем больше размер частиц. РЭМ показала мартенситную структуру сплава Ti-6Al-4V.	[38]
Покрытие TiN, подложка сталь 45. Перед нанесением покрытия TiN на поверхность образцов напыляли связующий слой самоплавкого сплава Ni-10 мас.% Al толщиной около 100 мкм для повышения прочности.	- микроструктура - фазовый состав - размер зерна - микротвердость - износостойкость	TiN обладает лучшей износостойкостью, чем быстрорежущая сталь M ₂ и покрытие из Al ₂ O ₃ в условиях отсутствия смазки. Твердость покрытия TiN – 1735,43 HV. Износостойкость покрытия лучше, чем у покрытия Al ₂ O ₃ и быстрорежущей стали M ₂ .	[39]
Покрытие TiCN, подложка сталь Q235. На подложку сначала напылялся сплав Ni-10 мас.%, Al в качестве связующего слоя для улучшения сцепления между покрытием и подложкой.	- состав - микроструктура - механические свойства - износостойкость	Получено покрытие TiC _{0,7} N _{0,3} толщиной > 300 мкм, состоящее из смеси наноструктуры и аморфных фаз TiC _{0,7} N _{0,3} , Ti ₃ O, CN _x и C. Фазы в основном образовывали столбчатые и дендритоподобные зерна. Покрытие TiC _{0,7} N _{0,3} обладает превосходной прочностью, ударной вязкостью и износостойкостью. Микротвердость составляет 1674±197 HV _{0,1} , вязкость разрушения – 3,76±0,31 МПа·м ^{1/2} .	[40]
Покрытия TiN состоят из наноразмерных зерен (диапазон от 70 до 90 нм). Подложка – сталь Q235 (Fe-0,14–0,22 мас.% C), размер 15×10×10 мм.	- микроструктура	Толщина покрытия TiN составляет более 300 мкм. Влияние на средний размер зерна также изучалось путем изменения мощности напыления и расстояния напыления. Снимки ПЭМ показывают, что покрытия TiN состоят из наноразмерных зерен (диапазон от 70 до 90 нм), и анализ уравнения Шеррера по среднему размеру зерен соответствует этому результату. Влияние на средний размер зерна также изучалось путем изменения мощности напыления и расстояния напыления.	[41]
Покрытия TiC–Ti ₅ Si ₃ –Ti ₃ SiC ₂ /Al напылялись реактивной плазмой из порошков 3Ti–Si–2C-xAl (x=0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5).	- микроструктура - микротвердость - вязкость разрушения - трибологические характеристики	Твердость покрытий после добавления металла Al сначала увеличилась, а затем несколько снизилась, однако их вязкость разрушения улучшилась на ~23–51%, а потеря массы максимально снизилась с 0,6·10 ⁻³ г до 0,1·10 ⁻³ г.	[42]
TiCN с различным содержанием Cr были получены из смешанного порошка (Ti-графит + Cr) в атмосфере азота. Состав смеси: 40 мас.% сырого порошка, 40 мас.% деионизированной воды и 20 мас.% карбоксиметилцеллюлозы натрия.	- микроструктура - механические свойства	Композиционные покрытия TiCN-Cr показали меньшую пористость, чем покрытия TiCN, но пористость увеличивалась при избыточном добавлении Cr (30 мас.%). Покрытие TiCN–20 мас.% Cr показало наибольшую твердость (1309 HV _{0,2}) среди композиционных покрытий, несколько уступив матричному покрытию TiCN (1526 HV). Покрытие TiCN-Cr показали более высокие коэффициенты трения (0,4–0,6), чем матричные покрытия TiCN (0,35). Износостойкость композиционных покрытий TiCN-Cr была улучшена с меньшей потерей массы по сравнению с покрытием TiCN при испытательной нагрузке 400 Н.	[43]
Покрытие из нитрида титана (TiN) большой толщины (более 500 мкм) было напылено реактивной плазмой в азотсодержащей среде.	- микротвердость - вязкость - разрушения - твердость	Покрытие обладает высокой твердостью и ударной вязкостью. Средняя твердость покрытия 1200 HV на 100 г, а вязкость разрушения (KIC) составляет 4,51 МПа·м ^{1/2} .	[44]
TiN толщиной 300 мкм.	- коррозионное поведение	TiN-покрытия обладают хорошей коррозионной стойкостью в моделируемой морской воде. Твердость и вязкость разрушения покрытий составили 1674±197 HV _{0,1} и 3,76 ± 0,31 МПа·м ^{1/2} соответственно.	[45]

В настоящее время реактивно-плазменное напыление используется для осаждения нитрида титана, в работе [44] получили покрытия из нитрида титана (TiN) толщиной более 500 мкм с помощью реактивно-плазменного напыления. Они исследовали микротвердость и вязкость разрушения и обнаружили, что покрытия обладают высокой твердостью (1200 HV₁₀₀ г) и вязкостью разрушения (KIC=4,51 МПа·м^{1/2}) Liu Zhe и др. [45] исследовали коррозионное поведение покрытий TiN, полученных плазмен-

ным напылением. Было установлено, что TiN-покрытия обладают хорошей коррозионной стойкостью в моделируемой морской воде, а их эксплуатационные характеристики значительно повышаются при уменьшении пористости. Было установлено, что покрытие толщиной 300 мкм можно получить в течение пяти минут. Твердость и вязкость разрушения покрытий составили 1674±197 HV_{0,1} и 3,76±0,31 МПа·м^{1/2} соответственно. Однако из-за предельной прочности связи между частицами осажденного расплава в ке-

раммических покрытиях, полученных методом реактивно-плазменного напыления, не удастся избежать некоторых дефектов (таких как поры, пустоты и микротрещины), которые ослабляют эксплуатационные характеристики покрытия [46].

Как сообщалось, многие металлические добавки (например, Co, Ni, Al) рассматриваются как эффективный способ улучшения механических и трибологических свойств керамических покрытий за счет повышения прочности связи [30–45]. В работе [36] порошки 3Ti-Si-2C-xAl ($x = 0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5$) $\text{TiC-Ti}_5\text{Si}_3\text{-Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Al}$ композиционные покрытия были получены методом реактивно-плазменного напыления. Микроструктура, микротвердость, вязкость разрушения и трибологические свойства исследовались в зависимости от количества добавленного металла – Al. Результаты показали, что все покрытия, полученные методом реактивно-плазменного напыления, имеют пластинчатую структуру и состоят из трех доминирующих фаз (TiC , Ti_5Si_3 и Ti_3SiC_2) и небольшого количества остаточного Si.

Недавно Zhang и др. [43–46] получили покрытия TiCN-Cr и TiCN-Mo методом реактивно-плазменного напыления. Они обнаружили, что добавка Cr (или Mo) улучшает механические свойства покрытий и повышает их износостойкость. Аналогичным образом Cu – металлическая добавка с хорошей смачиваемостью, способная хорошо распределяться и покрывать поверхность других материалов, и низкой прочностью на сдвиг, была успешно добавлена в керамику на основе нитрида/карбида для улучшения ее механических и трибологических свойств [47, 48].

В связи с этим добавление Si к покрытиям TiCN , полученным методом реактивно-плазменного напыления, также может улучшить интегральные характеристики, такие как прочность, твердость, износостойкость и т. д. Однако исследований, посвященных получению покрытий TiSiCN методом реактивно-плазменного напыления мало. Кроме того, покрытия TiCN с металлическими добавками (например, Cr, Co, Ni, Al), полученные методом реактивно-плазменного напыления, которые по своим характеристикам отличаются от таких методов, как физическое осаждение из газовой фазы и химическое осаждение из газовой фазы, не оценивались с точки зрения трибокоррозионного поведения. До сих пор не до конца понятны закономерности формирования карбидных покрытий.

Выводы

В целом, на наш взгляд, износостойкие карбонитридные покрытия TiSiCN , полученные разными методами, могут увеличить фактический срок службы материалов для морских применений благодаря высокой твердости [6] и низкому коэффициенту трения [7], а также отличной износостойкости, стойкости к окислению и коррозии [8–11]. Сочетание этих свойств делает покрытия TiSiCN потенциальными кандидатами на получение защитных покрытий,

но все же требуются тщательные исследования. Кроме того, скрытые резервы сравнительно новой технологии, мощности напыления, скорости потока и расстояния напыления все еще не раскрыты.

По сравнению с физическим осаждением из газовой фазы и химическим осаждением из газовой фазы, реактивно-плазменное напыление обеспечивает простую обработку для быстрого получения более толстых покрытий (от десятков микрометров до сотен микрометров и даже до одного миллиметра) с хорошей адгезией покрытия к подложке. Поэтому реактивно-плазменное напыление чаще всего используется для получения высокоэффективных керамических покрытий [4, 5].

Как правило, процесс реактивно-плазменного напыления предполагает чрезвычайно быструю реакцию между различными впрыскиваемыми порошками (реакция твердое тело - твердое тело), а также между порошками и газами (реакция твердое тело - газ) при очень высокой температуре в плазменной струе [10].

Однако все предыдущие исследования по плазменному напылению TiN проводились в азотсодержащей камере напыления или с использованием плазменной струи газового туннельного типа; распыление, осуществляемое на воздухе, в прежних источниках не встречалось. Кроме того, лишь немногие исследования интересовались микроструктурой покрытия TiN , напыленного реактивной плазмой с помощью ПЭМ, а размер зерна ранее не анализировался.

Поэтому, авторы данной статьи считают, что путем разработки метода реактивно-плазменного напыления можно получить покрытия TiSiCN с улучшенными свойствами, фрикционно-коррозионным поведением в условиях высоких температур и жестких условий окружающей среды и это экономично выгодно. Также подбором оптимальных режимов и состава порошков можно улучшить трибологические и коррозионные характеристики покрытий TiSiCN и применить их для повышения срока службы деталей в автомобильной и нефтяной промышленности. Для осуществления этих работ будет использоваться установка для реактивно-плазменного напыления покрытий, расположенная в научно-производственной компании ТОО «PlasmaScience» (г. Усть-Каменогорск, Казахстан).

На основании анализа литературы можно утверждать, что дальнейшее развитие технологии реактивной плазмы связано с разработкой методов получения многокомпонентных нитридных и карбонитридных покрытий и изучением основных механизмов формирования этих покрытий.

Благодарности

Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP19175967).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Dong Yanchun, Yan Dianran, He Jining, Zhang Jianxin, Xiao Lisong, and Li Xiangzhi. Studies on Nanocrystalline TiN Coatings Prepared by Reactive Plasma Spraying. Nanomechanics and Nanostructured Multifunctional Materials: Experiments, Theories, and Simulations. – Vol. 2008, – Article ID 690951. <https://doi.org/10.1155/2008/690951>
2. Y. Cheng, T. Browne, B. Heckerman, E. Meletis, Mechanical and tribological properties of nanocomposite TiSiN coatings, Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 2123–2129.
3. D. Ma, S. Ma, K. Xu, Influence of Si content on Nano-structured Ti–Si–N films coated by pulsed-dc plasma enhanced CVD, Surf. Coat. Technol. 184 (2004) 182–187.
4. F. Movassagh-Alanagh, A. Abdollah-zadeh, M. Aliofkhaezai, M. Abedi, Improving the wear and corrosion resistance of Ti–6Al–4V alloy by deposition of TiSiN nanocomposite coating with pulsed-DC PACVD, Wear 390 (2017) 93–103.
5. S. Abraham, E.Y. Choi, N. Kang, K.H. Kim, Microstructure and mechanical properties of Ti-Si-CN films synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition, Surf. Coat. Technol. 202 (2007) 915–919.
6. I. Endler, M. Höhn, J. Schmidt, S. Scholz, M. Herrmann, M. Knaut, Ternary and quaternary TiSiN and TiSiCN nanocomposite coatings obtained by chemical vapor deposition, Surf. Coat. Technol. 215 (2013) 133–140.
7. Y. Guo, S. Ma, K. Xu, T. Bell, X. Li, H. Dong, Transmission electron microscopy microstructural characterization of Ti–Si–C–N coatings, J. Mater. Res. 23 (2011) 198–203. <https://doi.org/10.1557/jmr.2008.0019>
8. S.L. Ma, D.Y. Ma, Y. Guo, B. Xu, G.Z. Wu, K.W. Xu, P.K. Chu, Synthesis and characterization of super hard, self-lubricating Ti–Si–C–N nanocomposite coatings, Acta Mater. 55 (2007) 6350–6355. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.07.046>
9. Y. Wang, J. Li, C. Dang, Y. Wang, Y. Zhu, Influence of carbon contents on the structure and tribocorrosion properties of TiSiCN coatings on Ti6Al4V, Tribol. Int. 109 (2017) 285–296. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.01.002>
10. Y. Wang, J. Li, C. Dang, Y. Wang, Y. Zhu, Influence of bias voltage on structure and tribocorrosion properties of TiSiCN coating in artificial seawater, Mater. Char. 127 (2017) 198–208. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.03.012>
11. J. Li, Y. Wang, Y. Yao, Y. Wang, L. Wang, Structure and tribological properties of TiSiCN coating on Ti6Al4V by arc ion plating, Thin Solid Films 644 (2017) 115–119. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.09.053>
12. Yang, Sheng-Ming, Chang, Yin-Yu, Wang, Da-Yung, Lin, Dong-Yi and Wu, WeiTe. (2007). Journal of Alloys and Compounds, 440, 375–379
13. L. Johnson, L. Rogström, M. Johansson, M. Odén, L. Hultman, Microstructure evolution and age hardening in (Ti, Si)(C, N) thin films deposited by cathodic arc evaporation, Thin Solid Films 519 (2010) 1397–1403. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.08.150>
14. Matlab N Mirzayev, Anca C Parau, Lyubomir Slavov, Mihaela Dinu, Dimitar Neov, Zdravka Slavkova, Evgeni P. Popov, Maria Belova, Kanan Hasanov, Fuad A. Aliyev, Alina Vladescu Dragomir. TiSiCN as Coatings Resistant to Corrosion and Neutron Activation. Materials (Basel). 2023 Feb 23;16(5):1835. <https://doi.org/10.3390/ma16051835>
15. Mohammad Abedi, Amir Abdollah-zadeh, Antonello Vicenzo, Massimiliano Bestetti, Farid Movassagh-Alanagh, Elyad Damerchi, Wei Li. A comparative study of the mechanical and tribological properties of PECVD single layer and compositionally graded TiSiCN coatings. Ceramics International Volume 45, Issue 17, Part A, 1 December 2019, P. 21200–21207.
16. Li, W., Liu, P., Xue, Z. et al. Microstructures, mechanical behavior and strengthening mechanism of TiSiCN nanocomposite films. Sci. Rep. 7, 2140 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02186-1>
17. I. Endler, M. Höhn, J. Schmidt, S. Scholz, M. Herrmann, M. Knaut, Ternary and quaternary TiSiN and TiSiCN nanocomposite coatings obtained by chemical vapor deposition, Surf. Coat. Technol. 215 (2013) 133–140. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.067>
18. S. Abraham, E.Y. Choi, N. Kang, K.H. Kim, Microstructure and mechanical properties of Ti-Si-CN films synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition, Surf. Coat. Technol. 202 (2007) 915–919. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.05.073>
19. H. Xu, X. Nie, R. Wei, Tribological behavior of a TiSiCN coating tested in air and coolant, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 4236–4241. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.066>
20. D. Yanchun, Y. Dianran, H. Jining, Z. Jianxin, X. Lisong, L. Xiangzhi, Studies on nanocrystalline TiN coatings prepared by Reactive Plasma Spraying, J. Nanomater. (2008) Article ID 690951. <https://doi.org/10.1155/2008/690951>
21. Feng W, Yan D, He J et al. Microhardness and toughness of the TiN coating prepared by reactive plasma spraying. Appl Surf Sci, 2005, 243(1–4):204–213.
22. H. Xu, X. Nie, R. Wei, Tribological behavior of a TiSiCN coating tested in air and coolant. Surface and Coatings Technology Volume 201, Issue 7, 20 December 2006, P. 4236–4241.
23. S.L. Ma, D.Y. Ma, Y. Guo, B. Xu, G.Z. Wu, K.W. Xu, P.K. Chu, Synthesis and characterization of super hard, self-lubricating Ti–Si–C–N nanocomposite coatings, Acta Mater. 55 (2007) 6350–6355. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.07.046>
24. L. Johnson, L. Rogström, M. Johansson, M. Odén, L. Hultman, Microstructure evolution and age hardening in (Ti, Si)(C, N) thin films deposited by cathodic arc evaporation, Thin Solid Films 519 (2010) 1397–1403. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.08.150>
25. E. Thangavel, S. Lee, K.-S. Nam, J.-K. Kim, D.-G. Kim, Synthesis and characterization of Ti–Si–C–N nanocomposite coatings prepared by a filtered vacuum arc method, Appl. Surf. Sci. 265 (2013) 60–65. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.107>
26. I. Endler, M. Höhn, J. Schmidt, S. Scholz, M. Herrmann, M. Knaut, Ternary and quaternary TiSiN and TiSiCN nanocomposite coatings obtained by chemical vapor deposition, Surf. Coat. Technol. 215 (2013) 133–140, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.067>
27. Y. Tanno, A. Azushima, Effect of counter materials on coefficients of friction of TiN coatings with preferred grain orientations, Wear 266 (2009) 1178–1184.
28. R.A. Rosu, V.A. Serban, A.I. Bucur, et al., Deposition of titanium nitride and hydroxyapatite-based biocompatible

- composite by reactive plasma spraying, Appl. Surf. Sci. 258 (8) (2012) 3871–3876.
29. Y.F. Qin, L.Y. Zhu, J.N. He, et al., Microstructure and tribological properties of TiCN-Al₂O₃ composite coatings fabricated by reactive plasma spraying, Vacuum 147 (2018) 149–157.
30. P.V. Ananthapadmanabhan, P.R. Taylor, Titanium carbide–iron composite coatings by reactive plasma spraying of ilmenite, J. Alloy Compd. 287 (1999) 121–125.
31. D. Yanchun, Y. Dianran, H. Jining, Z. Jianxin, X. Lisong, L. Xiangzhi, Studies on nanocrystalline TiN coatings prepared by Reactive Plasma Spraying, J. Nanomater. (2008) Article ID 690951. <https://doi.org/10.1155/2008/690951>
32. Feng W, Yan D, He J et al. Microhardness and toughness of the TiN coating prepared by reactive plasma spraying. Appl Surf Sci, 2005, 243(1–4):204–213.
33. Liu Z, Yan D, Dong Y et al. The effect of modified epoxy sealing on the electrochemical corrosion behavior of reactive plasma-sprayed TiN coatings. Corros Sci, 2013, 75(7):220–227.
34. C. Li, F. Zhang, J. He and F. Yin, Preparation and Properties of Reactive Plasma Sprayed TiC-Ti₅Si₃-Ti₃SiC₂/Al Coatings from Ti-Si-C-Al Mixed Powders, Mater. Chem. Phys., 2021, 269, P. 124772.
35. F. Zhang, J. He, K. Chen, et al., Microstructure evolution and mechanical properties of TiCN-Cr nano/micro composite coatings prepared by reactive plasma spraying, Appl. Surf. Sci. 427 (2018) 905–914.
36. F. Zhang, C. Li, S. Yan, et al., Microstructure and tribological properties of plasma sprayed TiCN-Mo based composite coatings, Appl. Surf. Sci. 464 (2019) 88–98.
37. Y.F. Qin, L.Y. Zhu, J.N. He, et al., Microstructure and tribological properties of TiCN-Al₂O₃ composite coatings fabricated by reactive plasma spraying, Vacuum 147 (2018) 149–157.
38. Plasma-sprayed Ti-6Al-4V coatings in a reactive nitrogen atmosphere up to 250 kPa V. Guipont, R. Molins, M. Jeandin, F. Evry, G. Barbezat, Ch. Wholen.
39. Dong Yanchun, Yan Dianran, He Jining, Zhang Jianxin, Xiao Lisong, and Li Xiangzhi. Studies on Nanocrystalline TiN Coatings Prepared by Reactive Plasma Spraying. January 2008 Journal of Nanomaterials 2008(1). <https://doi.org/10.1155/2008/690951>
40. P. Mi, J. He, Yu. Qin, et al., Nanostructured Reactive Plasma Spraying of TiCN Coatings, Surf. Coat. Technol. 309 (2017) 1–5.
41. L. Xiao, D. Yang, J. He et al., Nanostructured TiN Coating Produced by Atmospheric Reactive Plasma Spraying, Appl. Surf. scientific 253 (18) (2007) 7535–7539.
42. C. Li, F. Zhang, J. He, F. Yin, Preparation and properties of reactive plasma spraying of TiC-Ti₅Si₃-Ti₃SiC₂/Al coatings from mixed Ti-Si-C-Al powders, Material. chem. Phys., 2021, 269, P. 124772.
43. Zhang F, He J, Chen K, et al., Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Reactive Plasma Sprayed TiCN-Cr Nano/Microcomposite Coatings, Appl. Surf. scientific 427 (2018) 905–914.
44. L. Xiao, D. Yan, J. He, et al., Nanostructured TiN coating prepared by reactive plasma spraying in atmosphere, Appl. Surf. Sci. 253 (18) (2007) 7535–7539.
45. J. Liu, C. Liang, The improvement of toughness and tribological properties of nio- bium nitride film by addition of copper, Vacuum 143 (2017) 59–62.
46. K. Ma, X. Cao, X. Xue, Mechanical properties, microstructure and grain orientation of hot pressed WB2 ceramics with Co as a sintering additive, Ceram. Int. 45 (12) (2019) 14718–14727.
47. Rakhadilov B.K., Buitkenov D.B., Sagdoldina Zh., Seitov B., Kurbanbekov Sh., Adilkhanova M. Structural features and tribological properties of detonation gun sprayed Ti-Si-C coating. Coatings, 2021, 11(2), 1–13, 141.
48. Rakhadilov B.K., Buitkenov D.B., Adilkhanova M., Sagdoldina Zh.B., Kurbanbekov Sh. K. Influence of pulse plasma treatment on the phase composition and microhardness of detonation coatings based on Ti-Si-C // Bulletin of Karaganda University. – 2021. – No. 2 (102).

TiSiCN ЖАБЫНДАРЫН АЛУ ӘДІСТЕРІ ЖӘНЕ РЕАКТИВТІ ПЛАЗМАЛЫҚ БҮРКУ ӘДІСТЕРІНЕ ҚЫСҚАША ШОЛУ

Д. С. Баймолданава^{1,2*}, Б. К. Рахадиллов^{1,2}, А. Кенесбеков¹, А. Кусайнов^{1,2}, А. Маулит^{1,3}

¹ *Plasma Science LLP, Өскемен қаласы, Қазақстан*

² *Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті, Өскемен қаласы, Қазақстан*

³ *Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті, Қазақстан*

*Байланыс үшін E-mail: lyazbs_82@mail.ru

Қазіргі заманауи материалтану алдында көп функционалды жабындары бар жаңа материалдарды әзірлеу міндеті тұр. Мұндай жабындары бар материалдар технологияның әртүрлі салаларында кеңінен қолданылады: құрылыс және энергетика, микроэлектроника, авиация және т.б. Көп функциялы қорғаныс жабындарын қолдану технологиясының пайда болуы мен дамуының негізгі себебі әртүрлі машина механизмдерінің бөлшектері мен тораптарының беріктігін арттыруға ұмтылу болып табылады. Өтпелі металдардың нитридтері мен карбонитридтеріне негізделген тозуға төзімді қатты жабындар соғу және экструзиялық қалыптардың және жоғары жылдамдықты өңдеу құралдарының қызмет ету мерзімін ұзарту үшін кеңінен қолданылады. Соңғы екі онжылдықта бұл жабындарды кеңінен қолдану олардың қасиеттерін одан әрі жақсарту мақсатында жаңа процестер мен материалдардың дамуын ынталандырды және қолдады. Осы жабындардың ішінде TiSiN және TiSiCN сияқты жабындардың жоғары қаттылығы, жоғары тотығуға төзімділігі және жоғары термиялық тұрақтылығы жағынан қойылған талаптарға сай трибологиялық қолдану үшін болашағы зор материал болып

табылады. Сонымен қатар, TiSiCN жабыны тозуға және коррозияға жоғары төзімділігіне, сондай-ақ жоғары қаттылыққа және төмен үйкеліс коэффициентіне байланысты теңіз кеңістігінде қолданылатын болашағы бар материал болып табылады. Бұл қасиеттер комбинациясы TiSiCN болатын жабындарды автомобиль және мұнай өнеркәсібіндегі қорғаныс қабаттары үшін әлеуетті үміткерлер ете алады.

Мақалада алынған жабындардың қасиеттерін бақылау үшін әртүрлі тұндыру әдістерін қолдана отырып, TiSiCN жабындарын алу мүмкіндіктері және реактивті плазмалық бұрку әдісінің ерекшеліктері қысқаша шолу қарастырылды. Жұмыста қазіргі уақытта қолданылатын карбонитридті жабындарды алудың ең кең таралған әдістері мен технологиялары сипатталған. Өнеркәсіптік жабындарға арналған маңызды инновацияларды ескере отырып, плазмалық бүріккішпен жабу технологиялары саласындағы соңғы әзірлемелер мен ағымдағы үрдістер қарастырылады. Физика немесе химия бойынша іргелі және қолданбалы зерттеулер нәтижесінде алынған жаңа тұжырымдар негізделген. Мақалада тозуға төзімді TiSiCN жабындарын алу сипаттамаларына және тозуға төзімді жабындарды алу үшін реактивті плазмалық бұркуді қолдану ерекшеліктеріне салыстырмалы шолу жасалған. Әдебиеттерді талдау негізінде, реактивті плазмалық технологияның одан әрі дамуы әлемдік ғылымның тенденцияларына сәйкес келетін коррозиялық және трибологиялық жоғары сипаттамалары бар композиттік жабындардың түзілуінің жаңа ресурс үнемдейтін әдісін әзірлеумен байланысты болады деп тұжырым жасауға болады.

Түйін сөздер: *плазмалық бұрку, TiSiCN, карбонитридті жабындар, тозу, коррозия, жағу үрдістері, реактивті плазмалық бұрку.*

BRIEF OVERVIEW OF METHODS FOR PRODUCING TiSiCN COATINGS AND THE METHOD OF REACTIVE PLASMA SPRAYING

L. S. Baimoldanova^{1,2*}, B. K. Rakhadilov^{1,2}, A. Kenesbekov¹, A. Kussainov^{1,2}, A. Maulit^{1,3}

¹ *Plasma Science LLP, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan*

² *Sarsen Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan*

³ *Shakarim University of Semey, Kazakhstan*

**E-mail for contacts: lyazbs_82@mail.ru*

Modern materials science sets itself the task of developing new materials with multifunctional coatings. Materials with such coatings are widely used in various fields of technology: construction and energy, microelectronics, aviation and others. The main reason for the emergence and development of technology for applying multifunctional protective coatings is the desire to increase the durability of parts and assemblies of various machine mechanisms. Wear-resistant hard coatings based on transition metal nitrides and carbonitrides are widely used to extend the life of forging and extrusion dies and high-speed machining tools. Over the past two decades, the widespread use of these coatings has stimulated and supported the development of new processes and materials in an attempt to further improve their properties. Among these coatings, the higher hardness, excellent oxidation resistance and high thermal stability of coatings such as TiSiN and TiSiCN make them the most promising candidates for demanding tribological applications. In addition, TiSiCN coating is a promising material used in marine environments due to its excellent anti-wear and corrosion resistance, as well as high hardness and low friction coefficient. These combinations of properties make TiSiCN coatings potential candidates for protective layers in the automotive and petroleum industries.

The article briefly examines the possibilities of producing TiSiCN coatings using different deposition methods to control the properties of the resulting films and the features of the reactive plasma spraying method. The work describes the most common methods and technologies for producing carbonitride coatings currently used. The latest developments and current trends in the field of plasma spray coating technologies are reviewed, taking into account important innovations for industrial coatings. New conclusions that were obtained as a result of fundamental and applied research in physics or chemistry are based on them. The article provides a comparative review of the characteristics of obtaining wear-resistant TiSiCN coatings and the features of using reactive plasma spraying to obtain wear-resistant coatings. Based on an analysis of the literature, it can be argued that the further development of reactive plasma technology is associated with the development of a new resource-saving method for the formation of composite coatings with increased corrosion and tribological characteristics, which corresponds to the development trends of world science.

Keywords: *plasma spraying, TiSiCN, carbonitride coatings, wear, corrosion, coating processes, reactive plasma spraying.*