

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОЕВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Д.Л. Алонцева, С.Н. Братушка^{*,**}, А.Д. Погребняк^{*,**},
Н.В. Прохоренкова, В.Т. Шабля^{*,**}

*Восточно-Казахстанский государственный технический университет (Усть-Каменогорск)
Казахстан*

**Институт металлофизики Г.В. Курдюмова НАН Украины (Сумы), Украина*

***Сумской институт модификации поверхности, Украина*

Поступила в редакцию 07.08.2007

В кратком обзоре представлены результаты исследований по нескольким направлениям:

- а) нанесение и исследование твердых нанокompозитных покрытий, описана их классификация по механизму твердости, структуре и размерности зерен, представлены результаты исследования некоторых физических свойств и стойкости к высокотемпературному окислению;
- б) описано нанесение покрытия TiN на поверхность изделий с углублениями (со сложной геометрией поверхности);
- в) нанесение защитных покрытий для повышения коррозионной стойкости (на примере $Al_2O_3+TiO_2$, Cr_2C_3-NiCr , $NiCrAl$; ZrO_2-NiAl и др.);
- г) показано влияние низкоэнергетической ионной имплантации на износостойкость и сопротивление коррозии аустенитной стали;
- д) предложен способ осаждения тонких наноструктурированных пленок с помощью абляционной плазмы, полученной с использованием электронного пучка;
- е) рассмотрено влияние гибридных покрытий из $TiN/Cr/Al_2O_3$ на защитные свойства аустенитной нержавеющей стали;
- ж) приведены результаты исследований структуры и свойств многофункциональных Ti-пленок (Ca, Zr)-(C, N, O, P) и их дальнейшего использования как биоматериалов.

ВВЕДЕНИЕ

В течение последних лет интенсивно исследовались и развивались технологии поверхностной обработки материалов для их последующего промышленного применения. В первую очередь это такие методы обработки как плазменное нанесение защитных покрытий и создание тонких пленок с особыми свойствами на поверхности различных материалов, а также для модификации их свойств. Эти технологии будут играть особую роль в стратегии развития производства следующего поколения, так как они относятся к нанобиотехнологиям, а также являются энергосберегающими и снижающими загрязнение окружающей среды технологиями.

Именно эти особенности структуры и свойств тонких пленок и плазменных покрытий, а также возможности промышленного использования новых технологий, являлись основными темами обсуждения процессов поверхностных обработок, плазменных ис-

точников, диагностики тонких пленок и покрытий, моделирования идущих при обработке физических процессов в веществе и анализа свойств пленок и покрытий, которые были представлены на 4-й Азиатско-Европейской Международной конференции по поверхностному плазменному проектированию и 1-й Интернациональной промышленной выставке плазменных технологий, которая проходила в 2003 году в Южной Корее.

Предполагаем, что материал, изложенный в данном обзоре, содержит объемную информацию об исследованиях в данной области и позволит обозначить направления будущего развития плазменных технологий обработки поверхностей.

НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ПОВЫШЕННОЙ ТВЕРДОСТЬЮ

Исследования, описанные в статье [1] посвящены рассмотрению достижений плазмен-

ных технологий в области нанесения твердых и сверхтвердых покрытий.

В статье кратко объяснены механизмы увеличения твердости (H) поверхности при обработке, основное внимание уделено образуемому тонкому слою наноструктуры и механическим свойствам твердых наноразмерных поверхностных пленок.

Анализируется высокотемпературное поведение твердых наноразмерных поверхностных слоев, нанесенных плазменными методами, и сообщается о новой твердой наноразмерной составляющей поверхности, способной оказывать сопротивление окислению покрытия даже при температурах, превышающих 1000 °С.

Описывается изменение прочности твердых нанослоев. В конце статьи приводятся направления дальнейших технологических разработок в данной области.

Наноразмерные покрытия представляют собой новое поколение материалов. Они сформированы по крайней мере двумя отдельными фазами с нанокристаллической или с аморфной структурами. Наноразмерные материалы состоят из очень маленьких зерен (линейные размеры не более 10 нм), которые окружает более значимая граница, то есть нанозерна представляют собой субструктуру (рис. 1).

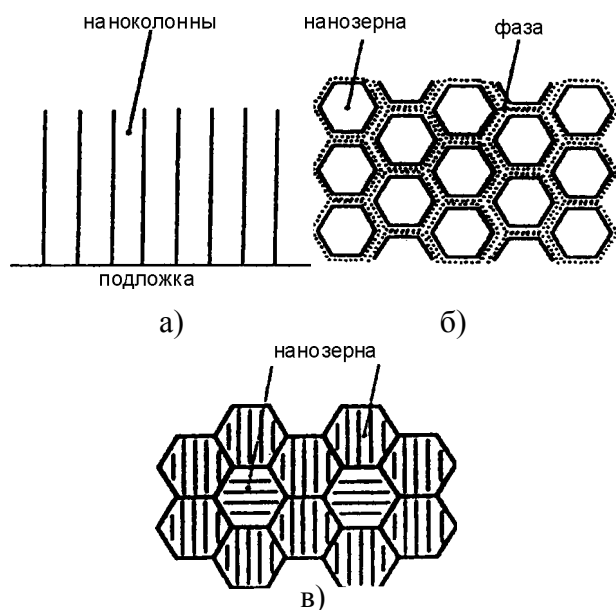


Рис. 1. Схематическое изображение различных наноструктур: а) столбчатая; б) нанозерна, окруженные некоторой фазой; в) смесь нанозерен.

Покрытия с нанозеренной субструктурой ведут себя совершенно по-другому по сравнению со стандартными материалами, микроструктура которых представляет собой зерна, размерами больше чем 100 нм и обнаруживают полностью новые физико-механические свойства. Новые уникальные физические и функциональные свойства наноматериалов являются основным стимулом интенсивной разработки данных материалов. Были рассмотрены твердые и сверхтвердые наноструктурированные пленки. В настоящее время принято, что твердыми и сверхтвердыми называют пленки с микротвердостью H порядка нескольких десятков ГПа, но менее 40 ГПа и с твердостью $H \geq 0$ ГПа, соответственно.

В основе повышенной твердости покрытий лежат следующие факторы:

- 1) доминирующий дислокационный механизм пластической деформации;
- 2) сильное межатомное взаимодействие в покрытии;
- 3) формирование наноструктуры;
- 4) генерация сжимающих макронапряжений σ в пленке в процессе ее образования.

Величина твердости зависит от процессов, действующих в данном диапазоне размеров зерен d . Есть критическая величина $d_c \approx 10$ нм, с которой может быть достигнута максимальная твердость. Область вокруг зерен с H_{\max} соответствует процессам, сопровождающим непрерывный рост зерен до размеров $d > d_c$, определяемым движением дислокаций, уравнением Холла-Петча ($H \approx d^{1/2}$) и небольшим масштабным скольжением на границе зерна. Уравнение Холла-Петча можно применить для зависимости характеристики прочности материала от размера зерна

$$H = H_0 + kd^{-1/2}, \quad (1)$$

где H – значение микротвердости, собственно характеристика прочности; k – коэффициенты, связанные с передачей деформации через границы зерен; H_0 – напряжение, связанное с диссипацией энергии при движении дислокаций в бесконечно большом зерне; d – размер зерна.

Макронапряжения нежелательны и могут быть устранены соответствующим подбором параметров плазменного напыления.

Механические свойства покрытий из наноматериалов хорошо характеризуются их твердостью H , модулем Юнга $E = E/(1 - \nu^2)$ и упругим возвратом We (работа упругой деформации); здесь E – модуль Юнга и ν – Пуассоновский коэффициент. Эти свойства количественно могут быть оценены с помощью кривых нагружения/разгрузки и микротвердости.

Измерялись величины H (твердость) и E^* (значение модуля Юнга), чтобы вычислить коэффициент H^3/E^* , который пропорционален сопротивлению материала пластической деформации. Сопротивление материала пластической деформации повышается в материалах с высокой твердостью и низким модулем Юнга. В целом низкий модуль Юнга желателен, так как он допускает использование нагрузки, превышающей предельную для данного материала. Все данные, приведенные в статье, были получены авторами экспериментально с использованием тестера микротвердости Fischerscope H 100.

Зависимости $H = f(E^*)$, $H^3/E^{*2} = f(H)$ и $We = f(H)$ представляют основные отношения между механическими свойствами тонких пленок, поскольку именно они определяют поведение тонких пленок под действием механических нагрузок. Для исследованных оксидов, карбидов и нитридов эта зависимость $H = f(E^*)$ может быть аппроксимирована уравнением прямой:

$$H [\text{ГПа}] = 0,15E^* [\text{ГПа}]. \quad (2)$$

Аналогично, зависимость $H^3/E^{*2} = f(H)$, может быть аппроксимирована следующей эмпирической формулой:

$$H^3/E^{*2} = 4,3 \cdot 10^{-3} H^2. \quad (3)$$

В итоге необходимо отметить, что механические свойства наноматериалов сильно зависят от их поэлементного состава, от того, какими будут индивидуальные фазы по составу и форме и от того, каким будет относительное содержание фаз, химическое взаимодействие между фазами, микроструктура покрытия в целом.

Направления развития технологий нанесения наноструктурных пленок главным образом следующие:

1) Разработка пленок с управляемым размером зерна в диапазоне ~ 1 до 10 нм с целью: а) исследования размерно-зависимых явлений в наноструктурных пленках; б) разработки новых покрытий с уникальными функциональными медицинскими свойствами;

2) Получение нанокристаллов из аморфной фазы, образующейся при облучении;

3) Получение пленок с использованием электронного обмена энергией Ферми между нанозернами других химических композиций;

4) Разработка защитных покрытий с сопротивлением окислению при температурах, превышающих 2000 °С;

5) Разработка новых систем для производства наноструктурных покрытий при новых физических условиях.

Также представляется возможным в скором времени использование наноструктурных пленок в качестве экспериментальных моделей для разработки проекта создания объемных наноструктурных материалов с заданными свойствами.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ОКИСЛЕНИЮ НАНОПОКРЫТИЙ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MoN}_x$

Работа [2] посвящена особенностям структурно-фазового строения и высокотемпературному сопротивлению окислению напыленных пленок Mo-Si-N. Эти пленки наносились методом реактивного струйного разбрызгивания сплава MoSi_2 в смеси инертного аргона и азота. Непрерывное увеличение парциального давления азота P_{N_2} от 0 до 0,6 Па дает возможность получать в итоге в покрытии две группы соединений: 1) $\text{MoSi}_x + \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и 2) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{MoN}_x$. Соединения первой группы кристаллические и содержат низкую суммарную долю фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Соединения второй группы, напротив, аморфные и фаза $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ доминирует в этих пленках. Характеристики микроструктуры и механических свойств напыленных пленок оценивались с использованием рентгеноструктурного анализа (XRD – рентгеновская дифрактометрия), методами электронного зондового микроана-

лиза (ЕРМА), измерением микротвердости, термогравиметрических размеров (изучение распределения размеров зерен в зависимости от температуры) и РЭМ (SEM – растровая или сканирующая электронная микроскопия). Было обнаружено, что в результате термического прокаливания пленок Mo-Si-N в атмосфере горячих газов при напылении в температурном диапазоне $Ta \geq 900$ °C происходит убывание массы покрытия. Это явление – следствие структурно-фазовой перестройки в результате химической реакции типа $MoN_x > 1 \rightarrow Mo + N(g)$ – при которой образуется газообразный азот, покидающий поверхность покрытия, а так же следствие образования летучих оксидов молибдена MoO_x , которые также рассеиваются и дают уменьшение массы формируемой пленки. Этот процесс заканчивается образованием тонкого поверхностного слоя пористой окиси с несколько пониженной по сравнению с суммарной массой компонентов массой пленки. Тот же низкий уровень ($\Delta m \sim 0,01$ мгр/см²) уменьшения массы пленки получается, когда пленка Mo-Si-N содержит большую суммарную долю (более 60% объема) фазы Si_3N_4 и нитридов MoN_x стехиометрического состава ($x = 1$) или субстехиометического состава ($x < 1$). Стехиометрия определяет количественные отношения, в которых вещества вступают в химические взаимодействия друг с другом. В этих пленках убыль массы Δm не возрастает с повышением температуры Ta вплоть до 1300 °C, что фактически подтверждается высокотемпературным сопротивлением окислению смеси при содержании $a-Si_3N_4/MoN_x < 1$. Температура $Ta = 1300$ °C не физический предел высокой температуры сопротивления окислению пленок, содержащих долю соединения $a-Si_3N_4/MoN_x \leq 1$, но только предел для Si-подложки, использованной в экспериментах. Микротвердость H смеси с содержанием $a-Si_3N_4/MoN_x < 1$ также высока и достигает приблизительно 25 ГПа.

Систематическое исследование нанопокровтий Si_3N_4/MoN_x показывает, что высокотемпературное сопротивление окислению пленки Mo-Si-N с высоким содержанием (от 60 объем.% и выше) фазы Si_3N_4 значительно превышает 1000 °C и покрытие демонстри-

рует высокие механические свойства (микротвердость 25 ГПа). Установлено, что микроструктура этих пленок аморфная. Таким образом, они могут служить в качестве эффективных покрытий с хорошими защитными свойствами при высокой температуре. Если покрытие термически прокалывать (выдерживать длительное время в смеси газов при высокой температуре), то на поверхности пленки Mo-Si-N формируется пористый поверхностный слой окиси. Поры поднимаются на поверхность вследствие образования летучих оксидов молибдена MoO_x , которые диффундируют из поверхностного слоя. Это явление приводит к уменьшению массы пленки при $Ta \geq 900$ °C, соответственно к уменьшению высокотемпературного сопротивления окислению и к возрастанию суммарной доли азота в пленке Mo-Si-N при формировании сверхструктуры стехиометрического состава $MoN_x, x > 1$.

На рис. 2 можно пронаблюдать изменение параметров осаждения a_D с различными вариантами I_d и U_s .

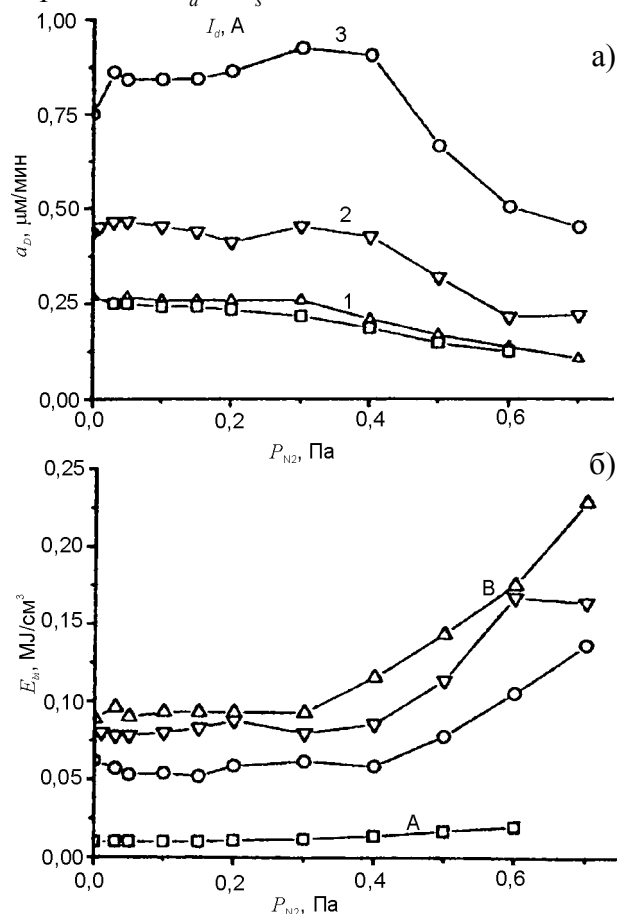


Рис. 2. Изменение параметров осаждения a_D на пленках Mo-Si-N толщиной 3 мкм.

Самое высокое значение уменьшения массы пленок при высокотемпературной выдержке в атмосфере горячих газов наблюдалось для пленок, содержащих большую суммарную объемную (более 60 объем. %) долю фазы Si_3N_4 и сформированных следующими фазами: (1) $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MoSi}_2 + \text{Mo}$ и (2) $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MoN}_x\text{Si}$. Этот вывод является верным только для пленок, нанесенных на Si подложки (100) и прокаленных только в определенном газовом составе.

Необходимо понимать, что в течение термического прокаливания за счет диффузии Si с подложки в пленку происходит новое поступление Si в пленку, сильно влияющее на фазовый состав пленки покрытия. Основной состав газовой атмосферы при высокотемпературной выдержке (прокаливании) также влияет на фазовый состав термически прокаленной пленки.

ПРОЧНОСТЬ НАНОСТРУКТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Работа [3] посвящена исследованию разрушения путем возникновения и роста трещин в Zr-Cu-O, Zr-Cu-C, Ti-Cu-C и Si-Me-N (Me = Ta, Zr, Mo, W) покрытиях толщиной 3 – 5 мкм, нанесенных методом магнетронного разбрызгивания, приводящего к образованию наноструктурных пленок на поверхности. Основная цель этого исследования состоит в том, чтобы определить зависимость между структурой и механическими свойствами пленки и склонности к образованию трещины, образующейся в пленке под действием нагрузки. Таким образом, можно оценивать прочность тонкой пленки при механическом воздействии на поверхность. Микроструктуру исследовали, используя рентгеноструктурный анализ. Механические свойства покрытия оценивали при низкой нагрузке ($L < 50 \text{ мН}$). Использовали управляемый компьютером тестер микротвердости и микротвердомер Fischerscope H 100 с алмазным индентором. Трещины, напротив, формировали под высокой нагрузкой $L = 0,5 \text{ Н}$ и 1 Н на индентор. Корреляцию между образованием трещин и свойствами пленки, такими как твердость пленки H_f , модуль Юнга пленки E_f

работа упругой деформации W_e , работа пластической деформации W_p , устанавливали при помощи следующих соотношений: устойчивость пленки к пластической деформации характеризовали коэффициентом H_f^3/E_f^2 , а работу пластической деформации коэффициентом $W_p = 1 - W_e$. Отметим, что замерялись также твердость подложки H_s и модуль Юнга подложки E_s . Структура пленки и макронапряжения σ , сгенерированные в пленке в течение роста нагрузки, исследовались более подробно. Было обнаружено, что сопротивление пленки образованию трещины возрастает с возрастанием коэффициента H_f^3/E_f^2 . Кроме того, на основе этого анализа показано, что:

1) для правильной оценки прочности тонкой пленки требуется системное исследование тонких слоев пленка/подложка как одного целого, поскольку механические свойства подложки играют решающую роль в образовании трещин;

2) основными параметрами, определяющими прочность пленки и влияющими на образование трещин являются структура пленки и макронапряжения σ ;

3) пленки с рентгеноаморфной наноструктурой (о наличии такой структуры свидетельствует рентгеновское Гало на дифрактограммах, т.е. размеры структурных составляющих сравнимы с длиной рентгеновского излучения) и сжимающими макронапряжениями σ весьма устойчивы к возникновению трещин и характеризуются высокими величинами твердости пленки H_f , превышающей 20 ГПа.

Прочность определена как сопротивление материала развитию трещины под действием внешней нагрузки L . Есть простая формула, которая допускает вычисление прочности нанесенных на поверхность материалов по значению длины радиальных трещин и нагрузки L , вызвавшей их появление. Этот метод не может быть использован для определения прочности тонких пленок поскольку, во-первых, формула используется в предположении, что толщина материала на поверхности $h > 0,25 \text{ мм}$ и трещины только радиальные, во-вторых, механизм образования трещины в тонком материале пленки сильно за-

висит от подложки, и, в-третьих, геометрия трещин может быть различной (радиальной или круговой), что сильно зависит от твердости подложки. Следовательно, система тонкий слой/подложка должна считаться одним целым для случая, когда необходимо установить условия, при которых можно не допустить образование трещин защитного слоя. Для достижения этой цели определения прочности тонкого слоя напыления не достаточно. Механические свойства нанокристаллических пленок Zr-Cu-O содержащих большую суммарную долю (более 30% объема) фазы Cu при формировании трещины с нагрузкой на индентор $L = 1$ Н. можно увидеть из следующей табл. 1.

Эксперименты показывают, что прочность тонких пленок должна быть описана в зависимости от сопротивления тонкого слоя возникновению и развитию трещины. Установлено, что сопротивление пленки разрушению зависит от (1) структуры напыления (кристаллической или аморфной), (2) механических свойства как пленки (H_f^3, E_f^*), так и подложки (H_s, E_s) и (3) наличия макронапряжений в пленке (растягивающих или сжимающих). А именно:

1. Кристаллические пленки более хрупкие, чем аморфные пленки, не имеющие зеренных границ. Границы являются местами предпочтительного зарождения новых фаз, скопления дислокаций и т.п., т.е. обладают повышенной энергией и подвижностью. Их роль в деформации неоднозначна, но в целом, чем меньше размеры зерен, тем более пластичен материал. Естественно, что аморфные пленки, в которых вообще нет отдельных кристаллитов – зерен и, соответственно, нет зеренных границ, обладают повышенной пластичностью.

2. Трещины вообще не образуются в пленках, которые демонстрируют наличие сжимающих макронапряжения σ ; даже небольших сжимающих напряжений ($\sigma \leq 0,1$ ГПа) достаточно, чтобы предотвратить образование трещин.

3. Трещины образуются в а) – кристаллических пленках, когда нагрузка L достаточно высокая и в б) – тонких пленках с коэффициентом $d/h > 0$.

4. Геометрическая форма трещин зависит от твердости подложки H_s . Образование радиальных трещин характерно для жестких подложек ($H_s > 0,5H_f$). Напротив, круговые трещины образуются в мягких подложках ($H_s < 0,5H_f$), например, в стали марки 15330 с твердостью подложки $H_s = 2,9$ ГПа.

5. Сопротивление пленки трещине возрастает с ростом коэффициента, характеризующего пластическую деформацию H_f^3/E_f^{*2} аналогично увеличению H_f при возрастании коэффициента H_f^3/E_f^{*2} . Это означает, что жесткие аморфные пленки при сжатии могут быть устойчивы к образованию трещин при высоких нагрузках индентора ($L > 1$ Н). Максимальная твердость H_{fmax} тем не менее, зависит и от основного фазового состава пленки. Это основная причина, по которой значения H_{fmax} сильно отличаются у пленок различных составов. Было обнаружено, что смеси $a\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{MeN}_x$ с высоким содержанием фазы Si_3N_4 и твердость H_f сравнительно высока (от 15 до 35 ГПа), при этом трещины вообще не образуются. Этот факт указывает на то, что пластичность, характеризуемая параметром (W_p) должна сопровождаться определенной эластичностью пленки (W_e), которая препятствует образованию трещин. Поскольку $W_p + W_e = 1$ и W_p уменьшается с увеличением H_f , аморфные жесткие пленки устойчивы к трещино-

Таблица 1

Механические свойства пленок Zr-Cu-O

P_{O_2} , Па	H_f , ГПа	E_f^* , ГПа	H_f^3/E_f^{*2} , ГПа	W_p , %	σ , ГПа	d/h	трещины	
							сталь	Si (100)
0,15	10,7	109	0,10	42	-0,1	0,45	нет	х
0,2	10,5	117	0,09	46	0,3	0,48	нет	мелье
0,3	8,9	127	0,04	56	0,4	0,57	х	х
0,4	8,0	125	0,03	60	0,3	0,61	х	х
Si (100)	12,6	132	0,115					
сталь	2,9	212	0,0005					

образованию должны также демонстрировать пластичность W_p , уменьшающуюся с увеличением твердости H_f .

6. Существуют общие зависимости между H_f , E_f^* , H_f^3/E_f^2 и W_e , которые могут быть описаны простыми эмпирическими формулами, позволяющими предсказывать механическое поведение тонких пленок под действием нагрузок.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ TiN НА ПОДЛОЖКИ СО СЛОЖНОЙ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМОЙ

В эксперименте, описанном в [4] нитрид-титановые пленки (TiN) наносились методами плазменной ионной имплантации и осаждения. Было изучено распределение толщины пленки и внедренной дозы ионов, учитывая их распределение по поверхности в углублении.

Для того, чтобы нанести покрытие в углубление, в него погружали и перемещали титановый катод, генерирующий поток ионов при постоянном токе 80 А и давлении 10 Па в атмосфере азота. Открытая часть углубления находилась на расстоянии 400 мм от катода. К подложке прикладывали пульсирующее напряжение, чтобы обеспечить нанесение покрытия вокруг углубления и непосредственно в него за короткое время. На внутренней стенке подложки (в углублении) величина внедренной дозы сильно влияет на распределение ионов, так как источник ионов уходит из углубления в течение короткого времени, менее чем за 1 мсек. Схематическое распределение ионного потока с целью использования плазменной ионной имплантации для нанесения покрытий можно посмотреть на следующем рис. 3.

Столь быстрое изменение ионного потока приводит к недостатку ионов в более глубоком сечении углубления. В результате потоков ионов поступает к внутренним стенкам, существенно уменьшаясь в более глубоком сечении. Исследования различных подложек с углублениями позволили заключить, что структура покрытия углублений изменяется в зависимости от времени воздействия ионного потока.

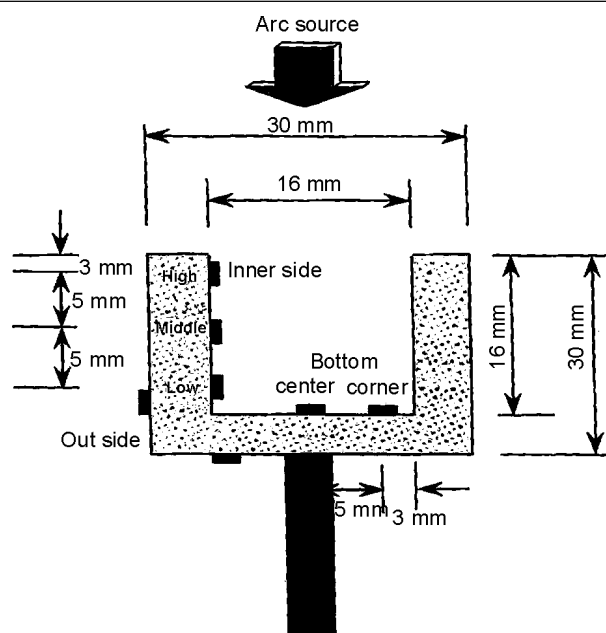


Рис. 3. Схематическая диаграмма углубления.

Ионное покрытие по краям погружается во внутреннее углубление подложки. Это может изменять характеристики имплантации. На внутренней стенке имплантированная доза явно самая большая, уменьшение числа осажденных ионов идет к низу углубления.

Осажденная пленка является азотированным титаном с титанового катода с переменным током 80 А. На обратной стене углубления показатель осаждения большой, а наверху углубления происходит уменьшение показателя депонирования по глубине. Выявленное убывание имплантированной дозы показывает отношение во времени распространения ионного покрытия. То есть, край ионного покрытия из углубления открывается в течение короткого времени 1 мс после напряжения импульса. Только тогда ионная имплантация считается достигнутой. Распределение потока заверено экспериментально, наблюдается ионное распределение на боковой стенке в углублении. В наблюдаемом ионном потоке видно, что на начальном этапе появляется его острый пик рядом с вершиной углубления.

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЛАЗМЕННО-НАПЫЛЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

Как известно [5], Al_2O_3 , $Al_2O_3 + TiO_2$, $Si_2C_3 + NiCr$, $NiAl$, $NiCrAl$, ZrI_2 и $MgZr_3$ – покрытия с особым коррозионным сопротив-

лением, нашли широкое применение в промышленности. При коррозии в определенной среде, подбором составных компонент поверхности можно добиться оптимальной защиты изделия от коррозии. С этой целью поведение керамических, керамо-металлических и металлических покрытий, нанесенных на подложку из нержавеющей стали AISI304L было исследовано в растворе H_2SO_4 . Покрытия из керамических, металло- керамических и металлических порошков, как, например, Al_2O_3 , $Al_2O_3 + TiO_2$, $Cr_2C_3 + NiCr$, $NiCrAl$, $ZrO_2 + NiAl$ и $MgZrO_3 + NiAl$ наносились плазменными струями. Пористость покрытий была измерена в воде. Также учитывали поляризацию потенциометра, чтобы определить коррозионное поведение плазменных напыленных покрытий. Микроструктура материалов покрытий и нанесенных покрытий была исследована при помощи коррозионного теста, с использованием оптической микроскопии, РЭМ и рентгеновского дифракционного структурного анализа.

Al_2O_3 , $Al_2O_3 + TiO_2$, $Cr_2C_3 + NiCr$, $NiCrAl$, $ZrO_2 + NiAl$ и порошки $MgZrO_3 + NiAl$ были нанесены на поверхность стальных подложек, при этом использовали плазменное напыление. Результаты оптической микроскопии можно увидеть на следующих фотографиях (рис. 4).

В структуре покрытия определяли пористость, оксиды, интерметаллидные частицы и включения. Покрытия на базе керамики показали более пористую структуру по сравнению с керамо-металлическими и металлическими покрытиями. Было обнаружено, что в покрытиях после процесса распыления происходят изменения фазового состава по сравнению с исходным составом порошка напыления благодаря высоким температурам плазменной струи. Пористость покрытий лежит в диапазоне 0,5 – 16% и зависит от типа покрытия. Покрытие содержит в себе небольшие структурные дефекты, такие как поры и микротрещины.

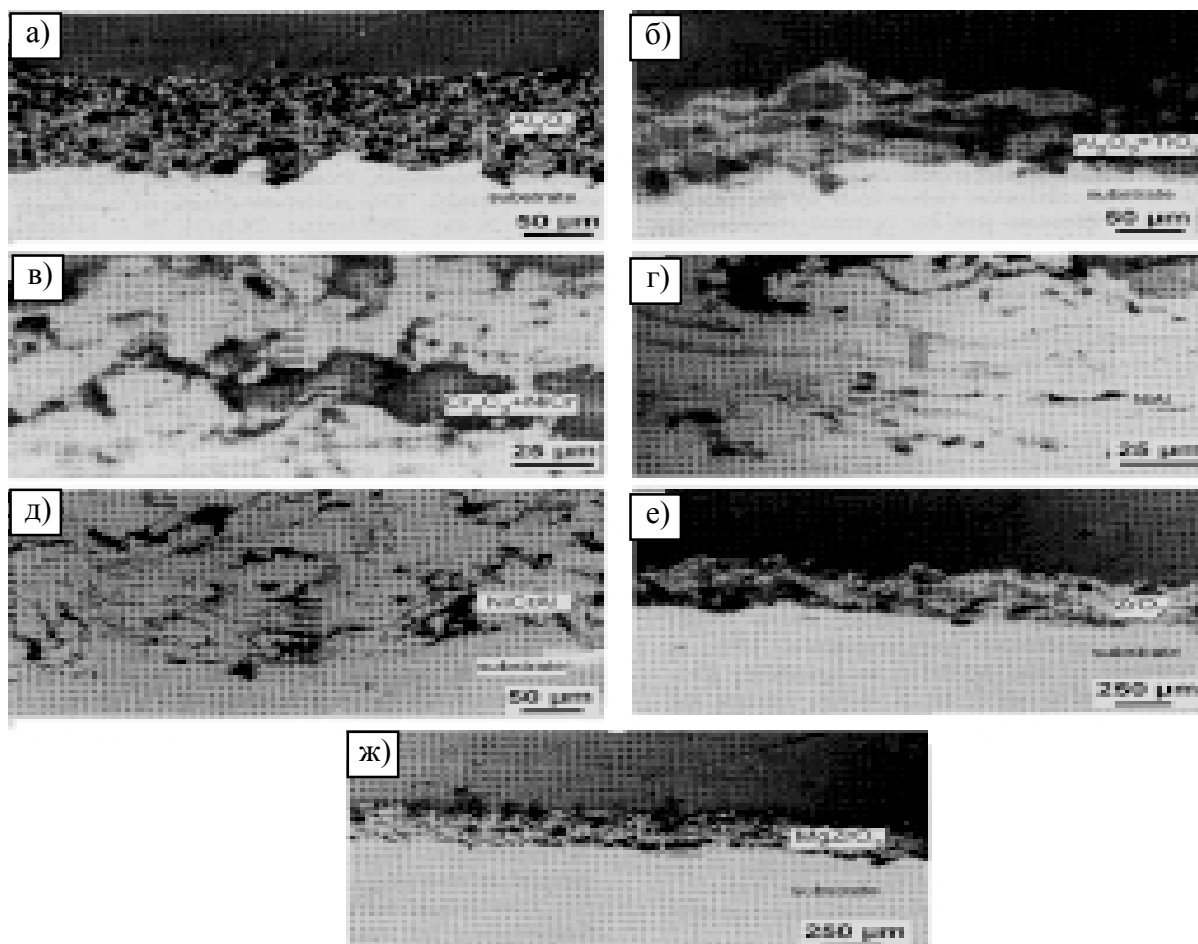


Рис. 4. Результаты оптической микроскопии следующих поверхностей: а) Al_2O_3 ; б) $Al_2O_3 + TiO_2$; в) $Cr_2C_3 + NiCr$; г) $NiAl$; д) $NiCrAl$; е) ZrO_2 ; ж) $MgZrO_3$.

Установлено, что сопротивление коррозии сильно зависит от типа пористости покрытия. Кроме того, было обнаружено, что сопротивление коррозии Al_2O_3 , $Al_2O_3 + TiO_2$, $ZrO_2 + NiAl$ и покрытия $MgZrO_3 + NiAl$ – выше, чем $Cr_2C_3 + NiCr$, $NiAl$ и покрытия $NiCrAl$. Использование плазменного напыления увеличивает коррозионное сопротивление покрытий, уменьшая их пористость.

НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ПЛАЗМЕННАЯ ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ЕЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ И СОПРОТИВЛЕНИЯ КОРРОЗИИ

Хорошо известным является высокое коррозионное сопротивление коррозионно-стойких аустенитных сталей, но их свойства трения и сильный износ могут представлять настоящие проблемы при использовании в различных промышленных отраслях. Как отмечается авторами экспериментальной работы [6], проводились неоднократные попытки модифицировать поверхности коррозионно-стойких сталей с тем, чтобы увеличить их твердость и улучшить трибологические свойства. Но в большинстве случаев увеличение твердости на поверхности сопровождалось уменьшением коррозионного сопротивления. Существование склонного к образованию нитридов элемента, такого как хром в нержавеющей стали, облегчает увеличение твердости поверхностного слоя через формирование нитрид-хромовых соединений, но поскольку их формирование на поверхности одновременно ведет к уменьшению хрома в аустенитной матрице (γ), то приводит, в итоге, к ухудшению коррозионного сопротивления коррозионно-стойких сталей. Первоначально наблюдалось, что обработка низкотемпературной азотной плазмой коррозионно-стойкой стали AISI316 в процессе понижения температуры до 400 °С приводит к образованию твердого слоя покрытия ($HV_{0,5N} = 700$), целиком свободного от нитрид-хромовых фаз, с коррозионным сопротивлением в среде 1%NaCl эквивалентном сопротивлению не модифицированной коррозионно-стойкой

стали. С тех пор множество исследований внесло более строгие корректировки к определению требуемых температур при обработке коррозионно-стойких сталей, их диапазон – от 350 °С до 450 °С. Поверхностные слои, обладающие удовлетворительным сопротивлением износу на нержавеющей стали AISI304 были получены высокодозной имплантацией азота при 400 °С, и сопоставлены с данными об их коррозионном сопротивлении в кислотной среде.

В этой работе рассматривается влияние нанесенного методом ВИИ азота на сопротивление износу и коррозии. Была исследована азотированная аустенитная сталь 1Cr18Ni9Ti. В результате ВИИ азота на поверхности стали образовалась ГЦК – фаза ($\gamma-N$) с повышенным содержанием азота. Формирование новой фазы было установлено методами электронной спектроскопии, электронно-зондового микроанализа, а также методами РСФА и просвечивающей электронной микроскопии. Результаты просвечивающей электронной микроскопии можно увидеть на рис. 5.

Испытания на износ были выполнены на трибометре, в котором образцы со сформированной на их поверхности фазой $\gamma-N$ истирались стальным диском сплава $Cr_{12}MoV$ (HRC 62-63) под расчетной нагрузкой от 2,2 до 39 Ньютон. Как абразивный носитель использовались порошки Cr_2O_3 в машинном масле. Коррозионное сопротивление было проанализировано в растворе 1%NaCl и 0,5 молекулярной массы H_2SO_4 . В качестве материала для исследования была выбрана промышленная аустенитная нержавеющая сталь 1Cr18Ni9Ti, состав которой: 0,1C, 1,5Mn, 0,8Si, 18Cr, 9Ni, 0,8Ti, $P \leq 0,035$; $S \leq 0,030$ и Fe как основа (вес.%). Образцы (25 мм в диаметре и 6 мм в толщину), были вырезаны из брусков нержавеющей стали в условиях горячего кручения. Все образцы подверглись утонению на кремниевых карбидных бумагах 180, 400 и 800 твердости; некоторые из них были отобраны для микроструктурного анализа и коррозионных анализов, отшлифованы с использованием алмазных паст, и, наконец, почищены в ацетоне и подвергнуты воздушной сушке.

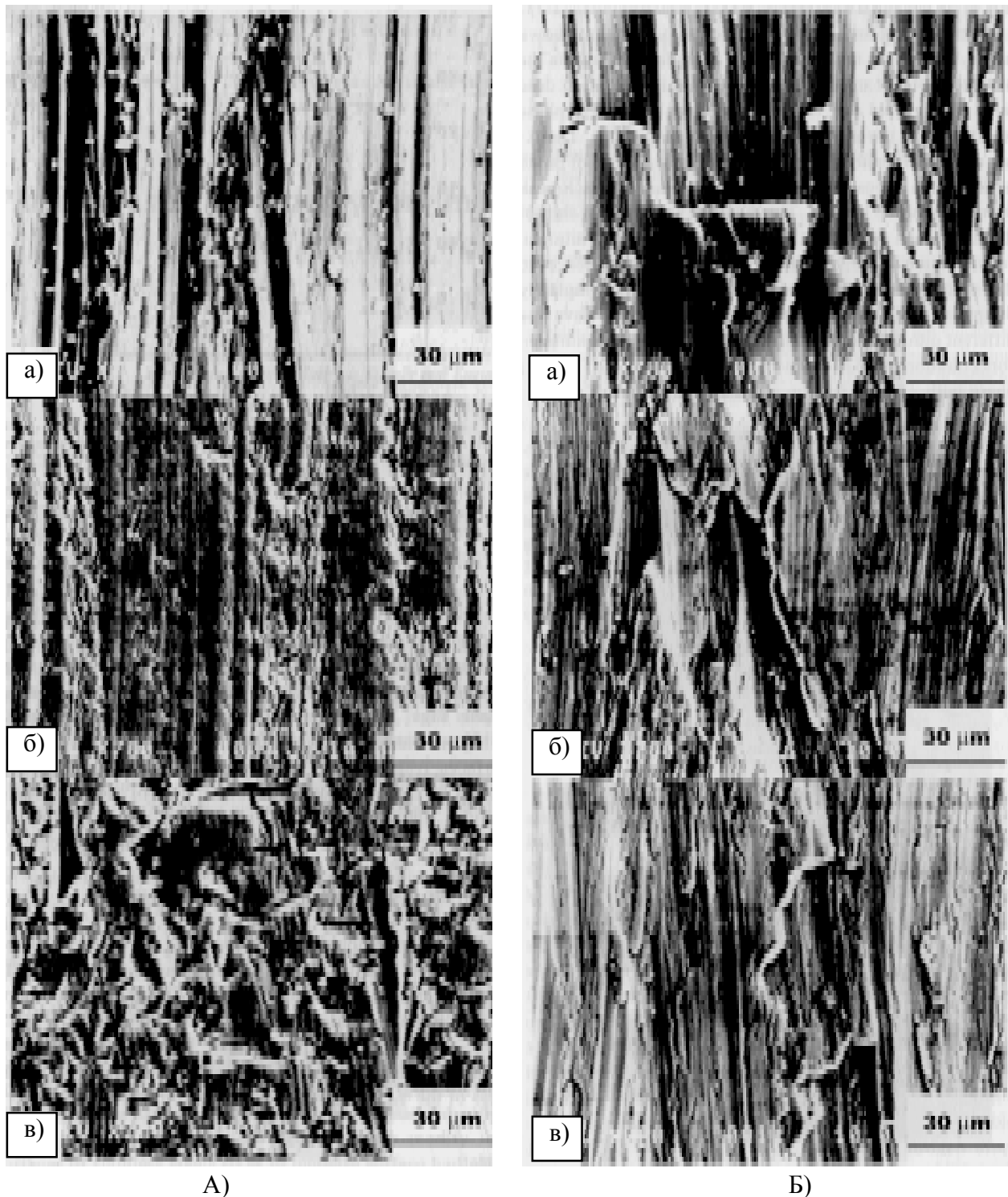


Рис. 5. Результаты просвечивающей электронной микроскопии, где: А) Морфология поверхности образцов закаленной стали $1Cr18Ni9Ti$ при нормальной нагрузке 11,0 Н, время выдержки 9000 мин: а) не азотированный; б) γN низкое; в) γN высокое. Б) Морфология поверхности образцов закаленной стали $1Cr18Ni9Ti$ при нормальной нагрузке 18,0 Н, время выдержки 9000 мин: а) не азотированный, тест 3 мин; б) γN низкое, тест 3000 мин; в) γN высокое, тест 3000 мин.

Образцы со сформированной на поверхности фазой γN обладали высокой микротвердостью (около 22 ГПа) и хорошей устойчивостью к весовой нагрузке при истирании. Таким образом, наблюдалось значительное улучшение сопротивлению износа, особенно

под высокой расчетной нагрузкой. Высокое содержание азота в фазе γN приводит к повышению сопротивления износу за счет формирования толстого закаленного слоя. Образцы с γN фазой имеют высокое коррозионное сопротивление, вполне сравнимое с коррозион-

ным сопротивлением оригинальной нержавеющей стали. Содержание азота в фазе γ N главным образом влияет на сопротивление износу и лишь незначительно на коррозионное сопротивление.

ПОДГОТОВКА НАНОМЕТРИЧЕСКИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК С ПОМОЩЬЮ ИНТЕНСИВНОЙ ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЛУЧЕВОЙ АБЛЯЦИИ

В работе [7] представлены физические процессы, идущие между лучом и подложкой и в материале покрытия при псевдоискровом электроннолучевом осаждении пленок. Метод подготовки пленок псевдоискровым электроннолучевым осаждением (PED) имеет широкое применение. Новый метод позволяет получить быстрый эффект абляции с помощью импульсного электронного луча с высокой плотностью и получать ряд многослойных пленок с оксидами многочисленных элементов и жаропрочных металлов на подложки. Схематически это можно увидеть из следующего рис. 6.

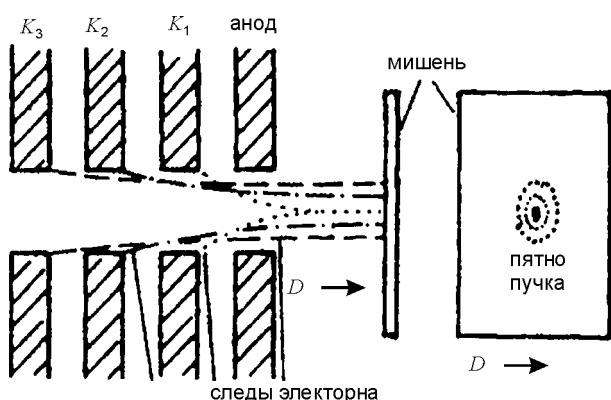


Рис. 6 Схематическая модель подготовки пленок.

Взаимодействие интенсивного импульсного электронного пучка с мишенью позволяет получить на ее поверхности нанометрические тонкие пленки с требуемыми компонентами из составляющих подложки (мишени) за счет быстрого плавления, испарения и абляции материала подложки при облучении, а затем его кристаллизации на поверхности подложки при низкой температуре.

Интенсивное взаимодействие между лучом и подложкой влияет на показатели коэффициентов диффузии и пространственное

распределение компонент подложки. Немаловажно и каково влияние компонентов, структуры и режимов получения пленок на их физические и механические свойства. Морфологию поверхности, компонентов и микроструктуры нанометрических тонких пленок, полученных абляцией при помощи PED высокоскоростным электронным лучом, исследовали при помощи дифракции рентгеновских лучей (XRD), растровой электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ). Высокая плотность мощности электронных лучей (109 Вт/см^2), позволила получить быструю абляцию на всей поверхности твердой подложки.

Метод абляции PED имеет ряд преимуществ, как, например, использование тонких электронных пучков, простота оборудования, легкость в обслуживании, широкий диапазон энергий и силовой плотности электронного луча.

ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ОБУСЛОВЛЕННЫХ КОМБИНИРОВАННОЙ ОБРАБОТКОЙ

Исследование [8] посвящено изучению структуры и свойств гибридных покрытий. В [8] отмечается, что традиционные методы модификации поверхности, (то есть физический, химический, электрохимический и технический), а также современные методы, как, например, ионная имплантация, ионное осаждение тонких пленок, плазменные технологии и электроннолучевая обработка поверхности не всегда позволяют получить желаемый результат непосредственно после обработки. Для решения возникающих производственных проблем в таких областях, как, например, судостроение надо объединять такие методы модификации поверхности, которые допускают производство гибридных покрытий, обладающих требуемыми свойствами. В частности, покрытия, в состав которых включен керамический оксид алюминия и другие покрытия, с основой из карбидов титана и вольфрамовых карбидов, а так же азотированные покрытия обладают требуемыми

свойствами, такими, как коррозионная стойкость, высокая твердость, низкий износ, и хорошие электроизоляционные свойства. Дополнительная обработка этих покрытий высокоскоростным электронным пучком в режиме частичного плавления приводит к удалению примесей с поверхности (например, углерода, кислорода и компонент азота) и активации поверхности покрытия. Плавление поверхности в процессе такой обработки сопровождается формированием нанодисперсных фаз, а также аморфных слоев. Нанесение TiN-покрытий, также сопровождается высокотемпературным плавлением, в результате чего возрастает твердость и коррозионное сопротивление покрытия, к тому же за счет плавления происходит уменьшение пористости поверхности покрытий и формирование твердых оксидов, что повышает защитные свойства покрытия.

Покрытия в виде порошковой смеси наносилились на поверхность нержавеющей стали AISI321 с использованием комплексной технологии: плазменной детонации, вакуумной дуги и последующего высокоскоростного электроннолучевого облучения (НСЕВ). Возрастание энергетической плотности потоков облучения приводит к усилению процессов массопереноса, что вызывает фазовый переход оксида алюминия ($\gamma \rightarrow \alpha$ и $\beta \rightarrow \alpha$). Также наблюдалось формирование в покрытиях Al_2O_3 наноструктур. Электроннолучевая обработка поверхности покрытий приводит к лучшему прилипанию покрытия к поверхности, что уменьшает интенсивность износа поверхности и увеличивает сопротивление окислению в сернистом кислотном растворе. Коррозионное сопротивление поверхности было изучено в нескольких электролитических растворах (0,5М H_2SO_4 , 1 М HCl, 0,75 М NaCl), использовались электрохимические технологии испытаний. В большинстве случаев коррозионное сопротивление в растворе NaCl после обработки повышалось. Нанотвердость покрытия составляла 9 ГПа перед оплавлением электронным лучом и 13 ГПа после (результат образования TiN и Al_2O_3 в слое покрытия).

Методы плазменной детонации можно успешно применять для нанесения порошковых и гибридных покрытий на металлические поверхности. Исследование свойств покрытий TiN/Cr/ Al_2O_3 и TiN/ Al_2O_3 показывает, что коррозионное сопротивление и обработанных высокоскоростным электронным пучком материалов увеличивается, а механические характеристики улучшаются. Использование НСЕВ было особенно успешным в случае образцов с хорошей адгезией покрытия к подложке, где слой TiN был дополнительно осажден на подслое из Cr, который в свою очередь наносили на керамику из Al_2O_3 .

УЛУЧШЕНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ ЭЛЕКТРОГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ПРИВОДА ПРИМЕНЕНИЕМ ДУПЛЕКСНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ TiN

В работе [9] изучалось влияние дуплексной обработки, заключающейся в азотировании плазмой покрытий поверхности частей электрогидростатического привода (ЕНА), на трибологические свойства. На поверхность стали AISI4340 наносилось различными способами покрытие: однослойное покрытие TiN, и дуплексное покрытие TiN, с использованием метода реактивного неравновесного напыления магнетроном.

Части ЕНА, сделанные из стали AISI4340, были подвергнуты плазменному азотированию. Покрытия из TiN, наносились с различной частотой тока лазерной струи, и оценивался износ покрытий. По проведенным испытаниям можно сказать следующее:

Во-первых, дуплексное покрытие TiN имеет самый низкий статический фрикционный коэффициент 0,04, тогда как другие – почти идентичный между 0,08 и 0,09. Это единственное многослойное покрытие TiN, которое демонстрирует такое поведение даже при очень высоких скоростях вращения истирающих дисков (1200 об/мин.).

Во-вторых, дуплексная обработка, состоящая из плазменного азотирования и нанесения покрытия TiN эффективна в повышении сопротивления износа для многослойного покрытия TiN.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ Ti-(Ca,Zr)-(C, N, O, P) ПЛЕНКИ

В работе [10] Ti-Ca-P-C-O-(N), Ti-Ca-C-O-(N) и Ti-Zr-C-O-(N) пленки были получены путем магнетронного распыления и ионной имплантации составных покрытий $TiC_{0,5}+10\% Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $TiC_{0,5}+20\% (CaO+TiO_2)$ и $TiC_{0,5}+10\% ZrO_2$ в атмосфере Ar и реактивно-напыления в газообразной смеси Ar + 14% N_2 . Микроструктура и фазовый состав пленок были изучены посредством РСФА, ПЭМ, РЭМ и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 7).

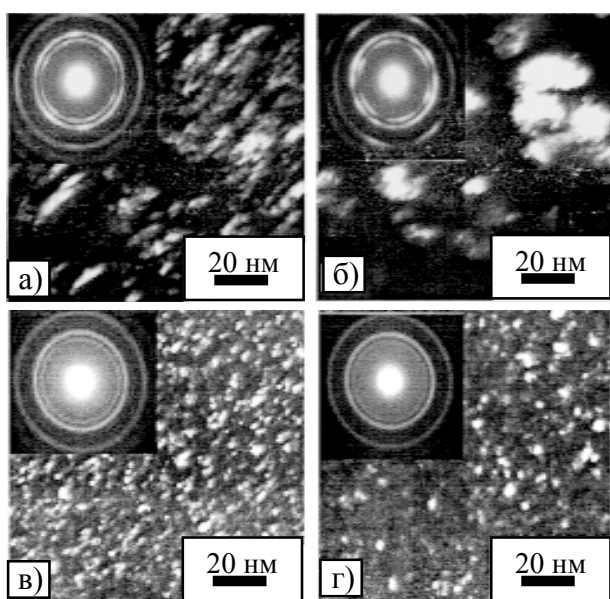


Рис. 7. Фотографии ПЭМ в темном поле:
а) – в) Ti-Ca-P-C-O-(N); б) – г) Ti-Ca-C-O-(N).

Пленки были охарактеризованы с точки зрения их твердости, модуля Юнга, пластичности, адгезии, трения и износа в воздухе под нагрузками. Особое внимание было обращено на анализ деформации и изломов различных систем “пленка/подложка” в течение временного испытания.

Установлено, что нестандартные наноструктурированные Ti пленки обладают расширенными многофункциональными свойствами: высокой твердостью, хорошей адгезией к подложке, пластичностью, неплохим сопротивлением пластическим деформациям, несколько уменьшенным модулем Юнга.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА CaO И ПОКРЫТИЯ ZrO TiCN₂ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В БИОМАТЕРИАЛАХ

В работе [11] оценены механические свойства многослойных тонких пленок Ti-Ca-C-O-N и Ti-Zr-C-O-N на подложках $TiC_{0,5}q10\%CaO$ и $TiC_{0,5}q10\%ZrO_2$ нанесенных с помощью синтеза – методом высоких температур SHS. Напыление велось при помощи магнетрона, в атмосфере аргона или в смеси аргона и азота. Пленки были охарактеризованы с точки зрения их структурной, поверхностной топографии, механических свойств и трибологического поведения. Результаты ПЭМ представлены на рис. 8.

Осажденные пленки на подложке Si при оптимальных условиях показывали высокую твердость в диапазоне 36 – 40 ГПа, снижение модуля Юнга до 260 – 300 ГПа и относительный показатель пластичности достигал 70 – 75%, что существенно выше по сравнению со стандартным покрытием TiC, напыленным с помощью магнетронного распыления.

Обычно магнетрон снабжен напыляющим дополнительным ионизирующим устройством, чаще всего – высокочастотной катушкой (стандартное техническое решение), чтобы улучшать качества распыляемого слоя. Цель работы заключалась в том, чтобы охарактеризовать напыленные в плазме тонкие пленки титана. При мощности источника 500 Вт и при давлении плазмы 5 Па, был измерен коэффициент ионизации, он составил 20%. При этих условиях плотность пленки более высокая, и кислородное заражение – ниже, чем с обычной осажденной пленкой.

Были представлены различные результаты для осажденного титана и для титана, составляющего основу тонких пленок сплава. Анализ плазменно нанесенного титана показал, что коэффициент ионизации повышается с использованием дополнительного ионизирующего источника, что приводит к хорошей плотности пленки. Действительно, измерения в напыленных слоях титана показывают положительную эволюцию плотности и спад кислородного заражения осажденного слоя.

Кроме того, эти наблюдения были подтверждены на основе – титановом сплаве. Основ-

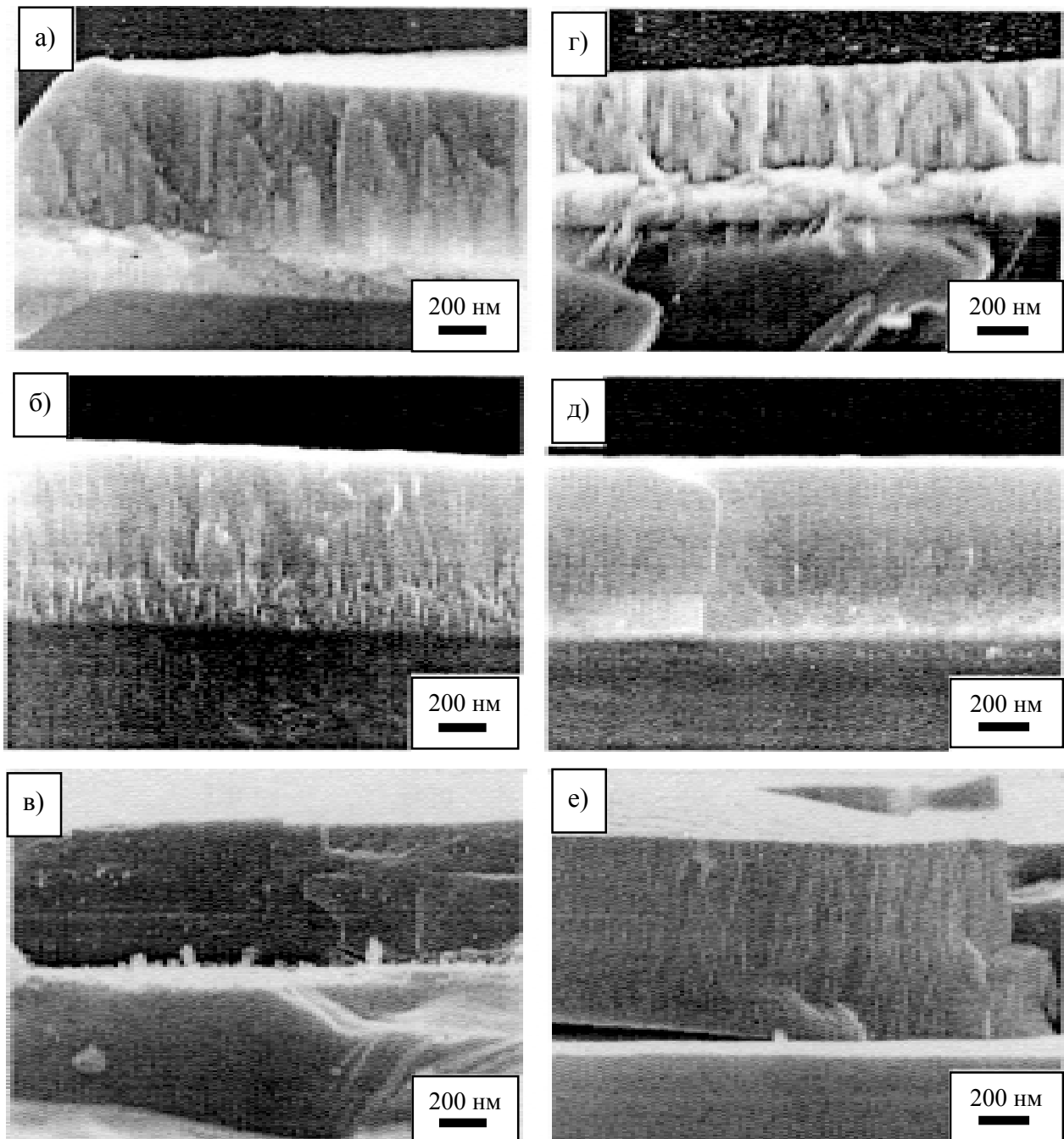


Рис. 8. Поперечный излом: а) – в) Ti-Ca-C-O-N и г) – е) Ti-Zr-C-O-N пленки.

ные проблемы, возникающие при проведении данного эксперимента – это высокие значения плавающего потенциала в источнике, приводящие к неравномерной толщине напыленного слоя пленки, а так же ограничения по толщине наносимого слоя из-за его высокой плотности. В будущем эксперимент планируется дополнить введением блокирующего конденсатора для того, чтобы иметь плавающую антенну, и таким образом более низкий плавающий потенциал.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной обзорной статье показано, что сплавы на основе Ni-Cr (Mo; Fe; Cu и др.) имеют хорошие свойства для защиты от коррозии (даже в смеси кислот HCl; H₂SO₄; HNO₃; HF и др.) при повышенных температурах. Никель обладает способностью растворять в большом количестве легирующие элементы, такие как Cr, Mo, а также Fe, Cu. В ряде работ было показано, что Cr в никелевых сплавах, молибден в никелево-молибденовых

сплавах тормозят активное растворение их никелевой основы, хотя хром обеспечивает ее пассивность, а Мо затрудняет. Благодаря этим свойствам, Ni-Cr сплавы устойчивы в окислительных средах. То же можно сказать и про Ti покрытия, которым посвящен также ряд статей в данном обзоре. С другой стороны, использование новых современных технологий расширяет возможности использования защитных покрытий и может улучшать свойства этих сплавов. Наиболее перспективными и современными методами получения материалов являются комбинированные, ду-плексные, гибридные методы обработки материалов. В работе показано, что использование высокоскоростных плазменных струй для нанесения покрытий из тугоплавких материалов, металлокерамики (твердых сплавов на основе WC-Co; CrC-Ni и др.), керамики (AlO; CrO + AlO), дает возможность получения покрытий достаточно хорошего качества, имеющих при этом достаточно высокие служебные характеристики.

Также актуальной в наше время является разработка новых биосовместимых покрытий для медицины. Многофункциональные тонкопленочные материалы на поверхности ортопедических и зубных имплантатов, работающих под нагрузкой, должны обладать высокой адгезионной и усталостной прочностью, низким коэффициентом трения, высокой износ- и коррозионной стойкостью. Многокомпонентные наноструктурные покрытия вызывают большой интерес благодаря уникальным свойствам, присущим наномасштабу. Перспективными материалами в качестве имплантатов, работающих под нагрузкой, являются многокомпонентные наноструктурные покрытия в системе Ti(Ca,Zr)(C,O,N), которые сочетают высокие механические и трибологические свойства с биосовместимостью и отсутствием токсичности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Musil J. Nanocomposite coatings with enhanced hardness//Proceeding of the Euro powder metallurgy Congress and Exhibition (Prague).– 2005. – P. 476-488.
2. Musil J., Dohnal P., and Zeman P. Physical properties and high-temperature oxidation resistance of sputtered $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_x$ nanocomposite coatings//J. Vac. Sci. Technol.–2005. – В 23 (4). – P. 1568-1575.
3. Musil J., Jirout M. Toughness of hard nanostnuctured ceramic thin films//Proceeding of the 5th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (Qingdao City). – 2005.
4. Yukimura K., Ma X., Ikehata T. TiN deposition and ion current distribution for trench target by plasma-based ion implantation and composition//Proceeding of the 4th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (Jeju City). – 2003. – P. 17-21
5. Celik E., Ozdemir I., Avci E. and Tsunekawa Y. Corrosion behavior of plasma sprayed coatings //Proceeding of the 4th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (Jeju City). – 2003. – P. 297-302
6. Lei M.K., Zhu X.M. Plasma-based TiN low-energy ion implantation of austenitic stainless steel for improvement in wear and corrosion resistance//Proceeding of the 4th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (Jeju City). – 2003. – P. 22-28.
7. Zhijian L., Xiaoyun L., Xingliu J., Lijun H. Preparation of nanometer thin films with intense pulsed electron beam ablation//Proceeding of the 4th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (Jeju City). – 2003. – P. 17-21.
8. Noli F., Misaelides P., Hatzidimitriou A., Pavlidou E., Pogrebnyak A.D. Investigation of the characteristics and corrosion resistance of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ coatings//Applied Surface Science. – 2005. – P. 7-14
9. Lee S.Y., Kim S.D. and Hong Y.S. Application of the duplex TiN coatings to improve the tribological properties of Electro Hydrostatic Actuator pump parts//Proceeding of the 4th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (Jeju City). – 2003. – P. 266-271.
10. Shtunsky D.V., Gloushankova V.A. and et. all. Multifunctional Ti-(Ca,Zr)-(C, N, O, P) films for load-bearing implants//Biomaterials. – 2006. – № 27. – P. 3519-3531.
11. Shtunsky D.V., Gloushankova V.A. and et. all. Design, characterization and testing of Ti-based multicomponent coatings for load-bearing medical application//Biomaterials.– 2005.– № 26. – P. 2909-2924.

12. Береснев В.М., Погребняк А.Д., Азаренков Н.А. и др. Нанокристаллические и нанокompозитные покрытия: структура и свойства//ФИП. – 2007. – Т. 5, № 1-2. – С. 4-27.
13. Береснев В.М., Погребняк А.Д., Азаренков Н.А. и др. Структура, свойства и получение нанокристаллических покрытий, осаждаемых несколькими способами//Успехи физики металлов – 2007. – Т. 3. – С. 3-74.
14. Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев материалов//Харьков: ХНУ, 2007. – 565 с.

**СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ
ПОКРИТТІВ І МОДИФІКОВАНИХ ШАРІВ,
ОТРИМАНИХ ЗА ДОПОМОГОЮ
ПЛАЗМОВИХ ПОТОКІВ**

**Д.Л. Алонцева, С.Н. Братушка,
А.Д. Погребняк, Н.В. Прохоренкова,
В.Т. Шабля**

У короткому огляді представлені результати досліджень по декількох напрямках:

- а) нанесення і дослідження твердих нанокompозитних покриттів, приведено опис їх класифікації за механізмом твердості, структурі і розмірності зерен, представлені результати дослідження деяких фізичних властивостей і стійкості до високо-температурного окислення;
- б) описано нанесення покриття TiN на поверхню виробів з поглибленнями (з складною геометрією поверхні);
- в) розглянуто нанесення захисних покриттів для підвищення корозійної стійкості (на прикладі $Al_2O_3+TiO_2$, Cr_2C_3-NiCr , $NiCrAl$; ZrO_2-NiAl та ін.);
- г) показано вплив низькоенергетичної іонної імплантації на зносостійкість і опір корозії аустенітної сталі;
- д) запропонований спосіб нанесення тонких наноструктурованих плівок за допомогою абляційної плазми, одержаної з використанням електронного пучка;
- е) розглянутий вплив гібридних покриттів з $TiN/Cr/Al_2O_3$ на захисні властивості аустенітної неіржавіючої сталі;
- ж) приведено результати досліджень структури і властивостей багатофункціональних Ti-плівок (Ca, Zr)-(C, N, O, P) та їх подальшого використання як біоматеріалів.

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF
COATINGS AND MODIFIED LAYERS,
OBTAINED WITH USAGE OF
PLASMA STREAMS**

**D.L. Alontseva, S.N. Bratushka,
A.D. Pogrebnyak, N.V. Prokhorenkova,
V.T. Shablya**

In the brief review the results of researches on the following items are presented:

- a) Hard nanocomposite coatings as well as process of their deposition have been investigated. The classification of these coatings as respect to the hardness mechanism, structure and grain dimensions is described. In addition the results of investigations of some their physical properties and resistance to high temperature oxidation are given.
- b) Deposition of TiN coating on complicated surfaces is described.
- c) Deposition of protective coatings for increasing corrosive resistance (with usage $Al_2O_3+TiO_2$, Cr_2C_3-NiCr , $NiCrAl$; ZrO_2-NiAl etc.)
- d) The effect of low energy ion implantation on wear and corrosive resistance of austenitic steel is shown.
- e) The method of deposition of thin nanostructured films by means of ablative plasma, obtained with usage of electron beam is described.
- f) The effect of hybrid $TiN/Cr/Al_2O_3$ coatings on protective properties of austenitic stainless steel is considered.
- g) The results of investigation of structure and properties of multifunctional Ti-based films (Ca, Zr)-(C, N, O, P) and their future utilization as biomaterials are given.