

**Структура и свойства защитных гибридных покрытий, нанесенных комбинированным способом (обзор)**

*А.Д. Погребняк\**, *д-р физ.-мат. наук, проф.*; *Ю.А. Кравченко\*\**, *асп.*

*\*Сумский институт модификации поверхности,*

*\*\*Сумский государственный педагогический университет им. А.С.Макаренка*

**ВВЕДЕНИЕ**

Исследование свойств поверхности материалов, определяющих эксплуатационную надежность и срок службы деталей устройств, работающих на сверхвысоких скоростях и при высоких давлениях, всегда вызывало значительный интерес [1,2]. Это обусловлено необходимостью экономии сырьевых ресурсов в практическом плане и дальнейшими перспективами развития проектирования и производства различного оборудования с более высоким уровнем эксплуатационных показателей в научном плане [3,4]. Значительный интерес представляет модификация поверхности дешевых материалов путем нанесения на них покрытий, обладающих необходимыми свойствами (коррозионной стойкостью при высоких температурах в агрессивных средах, износостойкостью, твердостью и т.п.). Одним из базовых направлений решения таких проблем является модификация поверхности традиционными для конца XX века методами обработки (ионная имплантация, осаждение пленок в вакууме, наплавка, плакирование, напыление и т.п.) [5], а также модификация поверхности сильноточными электронными и мощными ионными пучками [6]. В последнее время наблюдается значительный рост практического применения высокоскоростных плазменно-детонационных технологий [7,8], позволяющих получать покрытия из коррозионностойких порошковых материалов, керамики и металлокерамики [1]. Использование оксидов металлов обусловлено тем, что в сравнении с другими высокотемпературными материалами (боридами, нитридами, силикатами и карбидами) они имеют наиболее низкие теплопроводность и электропроводность, а также значительную стойкость к коррозии и прочность при высоких температурах [5]. С целью получения поверхности с комплексом нужных характеристик целесообразно использовать комбинированную модификацию с применением материалов с различными физико-химическими и механическими свойствами. Проведенные исследования коррозионной стойкости плазменных покрытий из оксидов алюминия, хрома и циркония показали, что такие материалы позволяют решать проблему антикоррозии поверхности во многих агрессивных средах (органических, неорганических, технических и пищевых) [9]. Для расширения диапазона температур используемых материалов и повышения стойкости поверхности к окислению в настоящее время применяют износостойкие карбидные покрытия с высокими механическими характеристиками (твердость, износостойкость) Ti и W. Их температуры плавления превышают 3000°C. Известно [5], что при нагреве в окислительной атмосфере часть карбидов могут разрушаться, имея при этом жаростойкость выше, чем у некоторых жаростойких материалов. Поэтому в настоящее время применяют защиту поверхности путем осаждения на неё карбидов твердых материалов толщиной от монослоев (метод конденсации материала с ионной бомбардировкой – КИБ [10, 11]) до слоёв толщиной в несколько ангстрем (вакуумно-дуговое осаждение [12]). Поскольку отдельные виды обработки не всегда могут напрямую привести к желаемому результату, то одним из путей решения проблемы долговременного использования дешевых материалов является применение комбинированных дуплексных или триплексных технологий [1,13]. С целью соответствия свойств получаемых покрытий существующему комплексу требований к поверхности (сглаживание неоднородностей, повышение её металлического блеска и оптических свойств) на практике применяют вакуумно-дуговое осаждение плёнок из коррозионно-стойких материалов [5,12,13].

Широкое применение в промышленности получили технологии модифицирования поверхности с использованием электронно-лучевого воздействия [15]. Такой метод упрочнения поверхности сопровождается высокоскоростным нагревом материала, наличием структурно-фазовых переходов с изменением агрегатного состояния поверхности, интенсификацией практически всех механизмов диффузии и т.п. [6,15].

В настоящее время значительный интерес вызывают защитные тонкие покрытия на деталях в электрохимическом и химическом оборудовании [3]. В частности, особое внимание уделяется модификации поверхности тонких стенок изделий (0,2-0,5 мм). Такие детали изготавливаются из специальных сплавов или нержавеющей стали типа X18H9T. Учитывая жесткий режим работы деталей, необходимым условием их долговечности являются высокая адгезия покрытий к поверхности детали, низкая и закрытая пористость, а также наличие пассивирующих элементов типа хрома, титана и др. Результат модификации поверхности определяется эксплуатационными характеристиками, которые в первую очередь зависят от её рельефа, а также элементного и фазового составов [16,17].

В данной работе представлен обзор результатов (полученных как самими авторами, так и другими лабораториями) по исследованию морфологии поверхности, коррозионной стойкости, элементного и фазового составов гибридных покрытий ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{TiN}$ ), полученных на подложке из нержавеющей стали типа AISI321 комбинированным способом (плазменно-детонационное напыление, вакуумно-дуговое осаждение, оплавление поверхности электронным пучком).

#### УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В качестве исходного материала подложки использовались тонкие (толщина 0,3 мм) и более толстые (толщина до 1,1 мм) образцы нержавеющей стали типа AISI 321 (состав: 18 вес.% Cr; 9 вес.% Ni; 1 вес.% Ti, 0,3 вес.% Cr; основа Fe). На её поверхность плазменно-детонационным методом в установке «Импульс-5» по методике, описанной в [18], наносились базовые порошковые покрытия из оксида алюминия (толщина 45-65 мкм). Режим работы плазмотрона был следующим:

- расход электрической энергии на каждый плазменный импульс составлял  $(2,5-3,5) \times 10^3$  Дж;
- емкость конденсаторной батареи 400 мкФ;
- частота инициирования детонации - 4 Гц;
- длина порошковой струи, ограниченной цилиндрическим стволом, равна 0,35 м;
- дистанция от среза сопла плазмотрона до подложки – 0,4 м;
- диаметр нанесенного за один импульс пятна – 0,033 м;
- расход компонентов горючей газовой смеси (в качестве горючих и плазмообразующих газов использовались пропан, кислород и воздух) –  $2 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

При напылении материала использовался порошок корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) размером 27-56 мкм. Применение частиц порошка размером от 44 до 56 мкм обусловлено необходимостью стабилизации процесса напыления во избежание полного проплавления частиц керамики в газовой атмосфере плазмотрона. Это, в свою очередь, обеспечивает наличие высокой адгезии покрытия к подложке посредством механического сцепления порошка с её макровыступами в местах разрушения оксидной пленки. Применение мелкой фракции материала (27-44 мкм) необходимо для получения качественного плотного покрытия с мелкой пористостью, низкой газопроницаемостью в поверхность составных элементов плазменного потока [2,5].

После этого по клеевой методике и методами скрайбирования проводился контроль адгезии оксидных покрытий, а методом рентгеноструктурного анализа исследовался фазовый состав керамической поверхности.

С целью улучшения коррозионных свойств покрытия в вакуумно-дуговом источнике "Булат-3М" на подслое из окиси алюминия осаждался слой из нитрида титана толщиной от 1,5 до 2 мкм. При получении нитридных покрытий предварительно в рабочей камере установки проводилась дегазация поверхности образцов путем её электронной бомбардировки. Напыление длилось 20 мин в атмосфере ионизированного азота при температуре ведения процесса 700 К и рабочем давлении реактивного газа  $\sim 10^{-1}-10^{-2}$  Па.

На некоторых сериях образцов для улучшения адгезии упрочняющего коррозионностойкого слоя из нитрида титана, в таких же условиях на керамическую поверхность из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наносился подслой хрома (толщина от 0, 2 до 0,5 мкм).

В связи с необходимостью уменьшения шероховатости и заглавления неровностей поверхностной структуры гибридных покрытий проводилась модификация поверхности сильноточным электронным пучком (СЭП) на установке «У-212». Учитывая общие закономерности поведения электронов при попадании на металлическую поверхность и теплофизические свойства материала, плотность энергии СЭП подбиралась таким образом, чтобы полностью проплавить покрытие и частично оплавить поверхность подложки. Оплавление проводилось при ускоряющем напряжении пучка электронов 30 кВ.

Исследовалось 5 серий образцов.

*Серия 1:* покрытия  $Al_2O_3/Cr/TiN$  в исходном состоянии (без оплавления СЭП).

*Серия 2:* частичное оплавление поверхности покрытия  $Al_2O_3/Cr/TiN$  СЭП (ток пучка 20 мА; амплитуда пучка электронов – 0,015 м; скорость сканирования поверхности 30 м/ч).

*Серия 3:* полное оплавление такого же покрытия с частичным оплавлением подложки (ток пучка 20 мА; амплитуда пучка электронов – 0,015 м; скорость сканирования поверхности 15 м/ч).

1. Особенность обработки поверхностной структуры образцов серии 2 и серии 3 заключалась в том, что диаметр пучка электронов был 0,3 мм при шаге развертки 0,9 мм. Это обеспечивало образование на поверхности полосчатой макроструктуры, когда оплавленные продольные участки покрытия чередовались с неоплавленными.

2. Толщина подложки для серий № 1-3 равна 0,3 мм.

*Серия 4:* сильноточным электронным пучком (плотность тока пучка 20 мА; скорость сканирования поверхности 30 м/ч) проводилась модификация подслоя оксида алюминия. После этого вакуумно-дуговым методом на оплавленную поверхность осаждались слои нитрида титана.

*Серия 5:* дуплексное оплавление поверхности гибридных покрытий СЭП:

– поверхность покрытий  $Al_2O_3/TiN$  оплавлялась сильноточным электронным пучком в режиме построчного сканирования поверхности (плотность тока пучка 20 мА; скорость сканирования поверхности 20 м/ч);

– после полного неконтролируемого охлаждения покрытия до комнатной температуры в камере ускорителя «У-212» поверхность образцов разбивалась на одинаковые участки и каждый отдельно оплавлялся электронным пучком. Скорость сканирования поверхности равнялась 60 м/с при токе пучка: обр. № 1 – 10 мА; обр. № 2 – 15 мА; обр. № 3 – 20 мА; обр. № 4 – 25 мА; обр. № 5 – 35 мА. Диаметр оплавленного участка 0,01 м.

*Примечание.* В сериях № 4 и № 5 толщина подложки 1,1 мм.

Исследование рельефа поверхности проводили на сканирующих электронных микроскопах РЭМ-102Э и РЭМ-103-01. Микроанализ поверхности проводился на приборе РЭММА-102 с волновым микроанализатором WDS-2, выполненном на базе полупроводникового Si(Li) детектора.

С целью исследования влияния повторного оплавления поверхности электронным пучком на элементный состав покрытий и её перераспределение элементов по глубине был проведен ряд исследований на ускорителе УКП-2-1 с использованием метода резерфордовского обратного рассеяния в Институте ядерной физики республики Казахстан.

Параллельно многослойный состав гибридных покрытий исследовался методом оже-электронной спектроскопии на сканирующем оже-спектрометре РНИ-660 фирмы Perkin Elmer (США). Распределение элементов по глубине получали путем ионного распыления слоев исследуемых образцов с периодической регистрацией оже-электронов. Для распыления применялись ионы  $Ar^+$  с энергией 3,5 кэВ. Количественный анализ проводился по методу чистых стандартов, где интенсивность токов оже-электронов корректируется на коэффициент элементной чувствительности.

Фазовый состав поверхности анализировался методом рентгеноструктурного анализа с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 в  $Cu_{k\alpha}$  - излучении в условиях фокусировки по Бреггу-Брентано ( $\theta-2\theta$ ) ( $\theta$  - брегговский угол). Дифрактограммы снимались в режиме непрерывного сканирования поверхности рентгеновским лучом в диапазоне углов  $2\theta$  от 20 до 100 градусов. Интерпретация пиков дифрактограмм проводилась с помощью справочного пособия [19] и лицензионной базы данных PCPDFWIN (80000 соединений).

Исследования фазового состава поверхности гибридных покрытий проводились также методом малоуглового рассеяния на рентгеновском дифрактометре D8 Advance

(производство фирмы Bruker AXS, Германия, 2000) в  $\text{Cu}_{k\alpha}$  -излучении. Расшифровка и интерпретация дифрактограмм проводились с использованием лицензионной базы данных, содержащей сведения о более чем 140000 соединений, и пакета программ обработки данных Diffrac Plus.

Коррозионные испытания гибридных комбинированных покрытий проходили на электрохимическом оборудовании кафедры химии университета Аристотеля (Салоники, Греция). Исследования коррозионной стойкости покрытий проводились в 0,5 М растворе серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). На электроды установки прикладывался потенциал от 1 до 1,5 В. В процессе исследований на образцах площадью  $1 \text{ см}^2$  осуществлялось медленное и быстрое построчное сканирование поверхности, позволяющее прогнозировать общие коррозионные свойства материала и его сопротивление внешнему воздействию в жестких условиях действия агрессивной среды [22].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [20], что процесс формирования газотермических порошковых покрытий сопровождается рядом фазовых преобразований в ходе оплавления исходного материала порошка в плазменном потоке установки.

Проведенные исследования фазового состава керамического слоя окиси алюминия показали, что основу матрицы покрытия, на которое впоследствии наносились Cr и TiN, составляет  $\alpha$ -фаза  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Кроме этого, при идентификации пиков дифрактограмм было обнаружено, что в состав поверхности покрытий входят  $\gamma$ -фаза и аморфные фазы оксида алюминия. Вероятнее всего, что образование аморфной керамической фазы связано с процессом кристаллизации жидких частиц за ничтожно малый промежуток времени ( $\sim 10^{-3}$  с) при их скорости охлаждения  $10^4$ - $10^6$   $^\circ\text{C}/\text{с}$  [5].

В результате теплового и силового воздействий высокотемпературной плазменной струи на подложке из малоуглеродистой стали сформировалось покрытие, сцепляемость которого с подложкой составляла 40-60 МПа. Считаем, что такая адгезия обусловлена выбранными режимами напыления. Оксидное покрытие состоит в основном из более крупных частиц (44-56 мкм). Обладая большой кинетической энергией, они попадали в наиболее горячую зону плазменного потока, хорошо прогревались и при соударении с подложкой создавали сильное сцепление покрытия и подложки [8].

Само оксидное покрытие имеет явно выраженную рельефную морфологию. На рис. 1 представлены фотографии исходного состояния

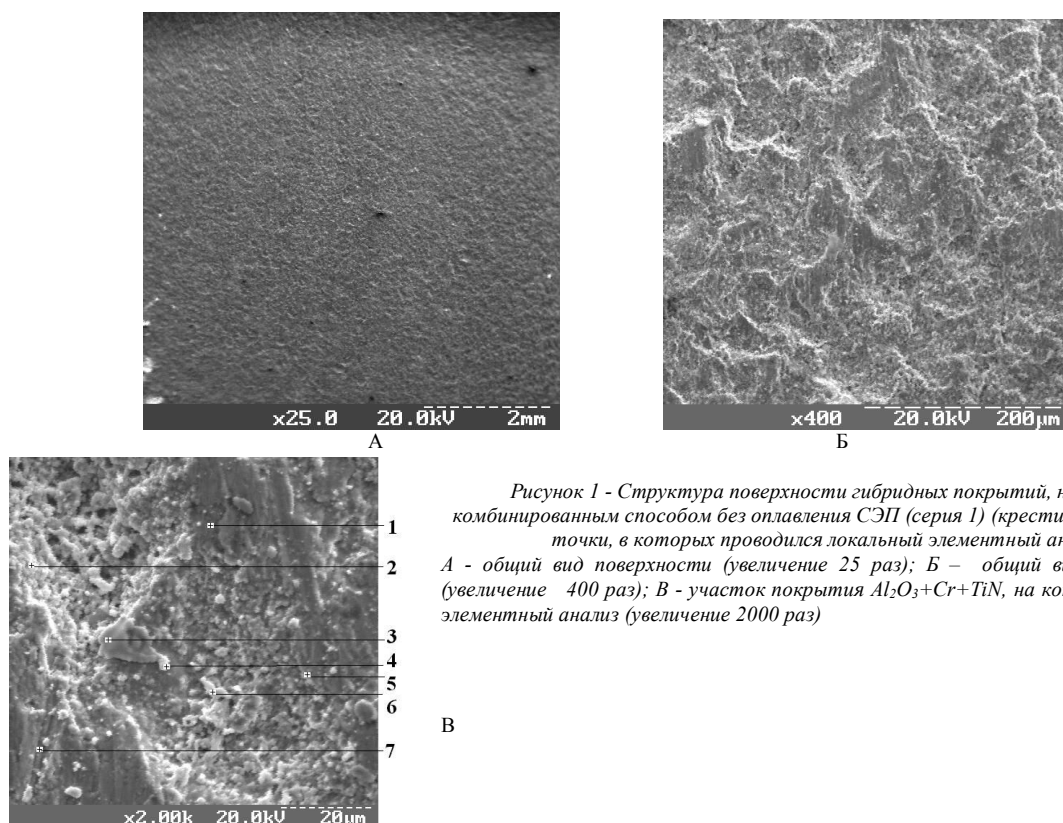
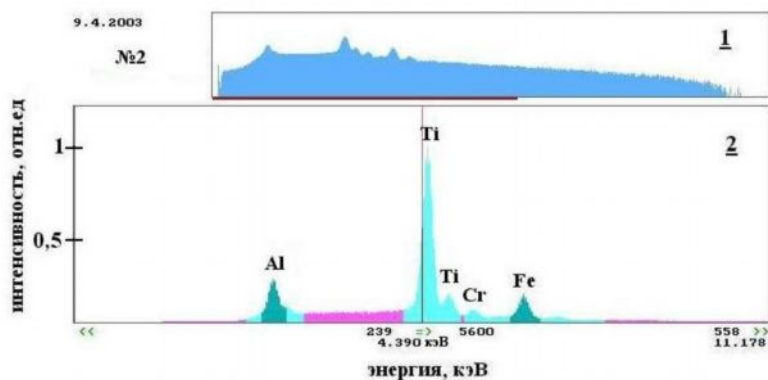


Рисунок 1 - Структура поверхности гибридных покрытий, нанесенных комбинированным способом без оплавления СЭП (серия 1) (крестиками обозначены точки, в которых проводился локальный элементный анализ):  
 А - общий вид поверхности (увеличение 25 раз); Б – общий вид поверхности (увеличение 400 раз); В - участок покрытия  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Cr}+\text{TiN}$ , на котором проводился элементный анализ (увеличение 2000 раз)

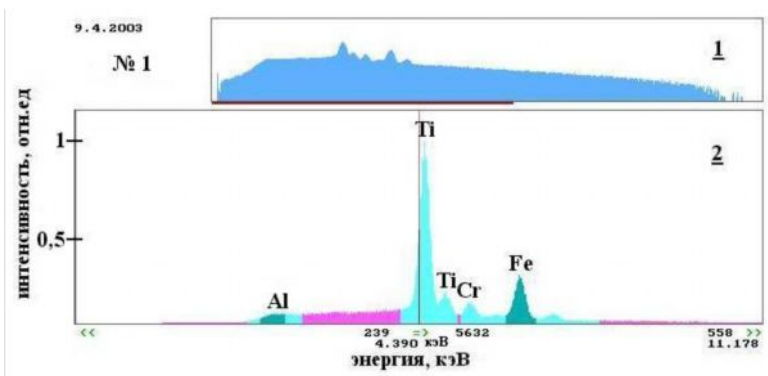
В

поверхности гибридных покрытий  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{TiN}$ . Их морфология (рис. 1А) являет собой чередование впадин, плавно переходящих у выступы. На рис. 1Б четко видно наличие большой шероховатости гибридных покрытий в исходном состоянии. Судя по всему, осаждённые в вакууме пленки хрома и нитрида титана только частично сглаживают рельеф покрытия окиси алюминия. На рис. 1В представлено фотографию одного из участков покрытий, на котором проводилось исследование элементного состава. На этой фотографии видно, что необлученная поверхность имеет очень развитый рельеф с наличием большого количества мелких округлых неупорядоченных включений.

Локальный и интегральный элементный анализы поверхности свидетельствуют о том, что её основной составляющей является титан. На рис. 2А приведен спектр, на котором видно его доминирующий пик. Кроме этого, на затемненных участках зафиксировано наличие небольших концентраций алюминия (до 10% ). В некоторых местах на поверхности имеется в наличии железо. В поверхностном слое толщиной до 1 мкм обнаружен хром. На рис. 1В видны темные ровные участки со сравнительно низкой шероховатостью и небольшой концентрацией светлых включений. На рис. 2Б приведен один из локальных спектров, полученный на этих участках. Его основным составляющим элементом остается титан. На спектрах явно выделяются пики хрома.



А



Б

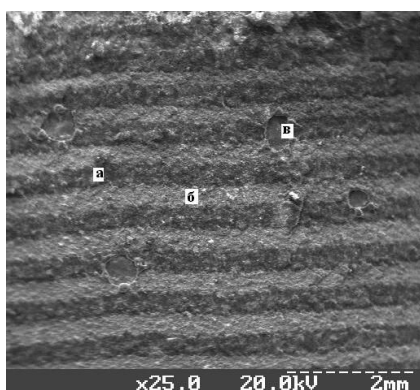
Рисунок 2 - Спектры элементного анализа состава гибридных покрытий (серия №1)

(1 – общий вид спектра; 2 – участок спектра с большим разрешением):

А - локальный элементный состав светлого участка поверхности (т. №2, рисунок 1В);

Б - локальный элементный состав темного участка поверхности (т. №1, рисунок 1В)

Судя по всему, нам удалось в этих областях произвести более равномерное осаждение слоев хрома, так как алюминий на спектрах присутствует в очень малых концентрациях.



а - участок поверхности, оплавленный сильноточным электронным пучком;  
 б - поверхность гибридного покрытия без оплавления СЭП;  
 в - область капельной фракции нитрида титана

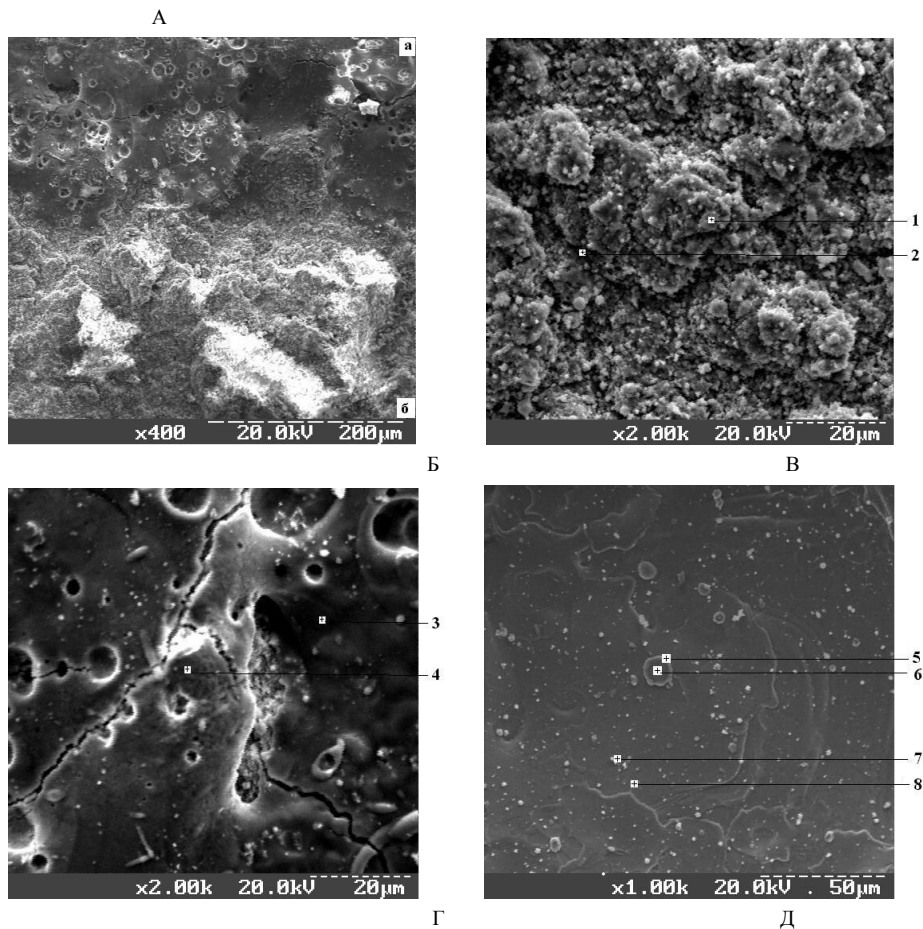


Рисунок 3 - Морфология поверхности гибридных покрытий, частично оплавленных СЭП (серия № 2) (крестиками обозначены точки, в которых проводился локальный элементный анализ):

А - общий вид поверхности; Б – фотография поверхности переходной зоны оплавленного (а) и неоплавленного (б) участков; В - морфология неоплавленного участка на поверхности покрытия; Г - рельеф области покрытия, попавшего в зону воздействия СЭП; Д - морфология дна кратера капельной фракции нитрида титана

Анализ морфологии поверхности (рис. 3А) свидетельствует о том, что облучение поверхности СЭП в построчном режиме сканирования приводит к формированию покрытия с полосчатой макроструктурой (чередование светлых (исходное состояние покрытия) и темных полос (поверхность, оплавленная электронным пучком)). На рис. 3Б изображена морфология поверхности переходной зоны между оплавленной (а) и неоплавленной (б) областями. Рисунки 3В и 3Г иллюстрируют эти области. Сравнивая фотографии рис. 1В и 3В, можно отметить, что оплавление поверхности пучком СЭП влечет за собой не только локальную, но и интегральную модификацию покрытий. Периферийная поверхность покрытия, попавшая в зону только теплового влияния электронного пучка, является более рельефной, чем оплавленная. Это обусловлено тем, что поверхностная структура покрытия в неоплавленной области формировалась также под влиянием абляции материала с участков поверхности при её непосредственной модификации в режиме сканирования СЭП. Оплавление поверхности СЭП привело к явному уменьшению шероховатости покрытия (см. рис 1В. и 3Г.). Судя по характеру рельефа оплавленной СЭП поверхности (рис. 3Г), можно сказать, что такая модификация сопровождается её явным спеканием. Это, в свою очередь, приводит как к упрочнению поверхности, так и к образованию на покрытии кратеров размером от 2 до 16 мкм. Участки поверхности, попавшие в зону воздействия электронного пучка, стали более однородными и ровными. С помощью элементного микроанализа поверхности установлено, что большую часть площади покрытия занимает титан. Судя по всему, слой титана в некоторых областях меньше 1 мкм, так как на спектре (рис. 4А) явно видны пики алюминия.

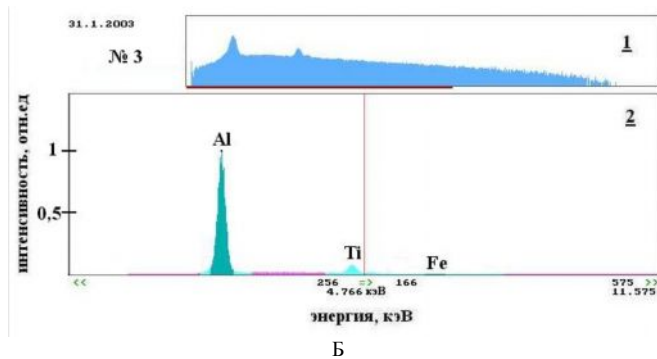
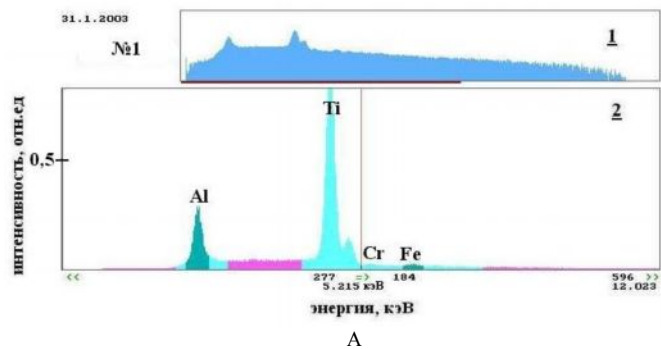


Рисунок 4 - Спектры элементного анализа состава гибридных покрытий (серия № 2)

(1 – общий вид спектра; 2 – участок спектра с большим разрешением):

А - элементный состав не оплавленного (светлого) участка поверхности (т. № 1, рис. 3В) ; Б - локальный элементный состав оплавленной (темной) области поверхности (т. № 3, рис. 3Г); В - спектр, снятый на дне кратера капельной фракции нитрида титана (т. № 6, рис. 3Д)

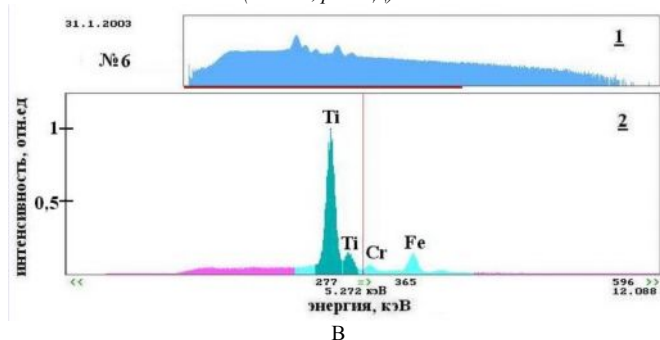
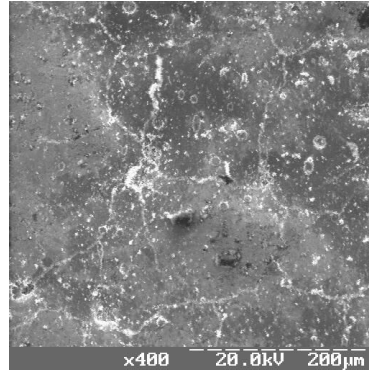
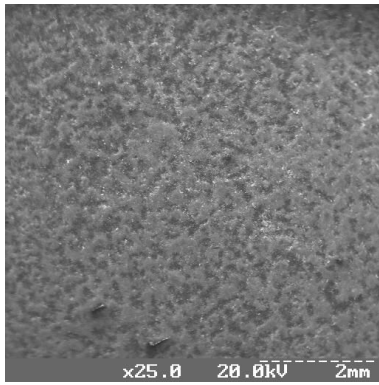


Рисунок 4. Лист 2

Результаты, полученные в этой области покрытия, были следующими: 14 мас.% Al, 48 мас.%Ti, Cr и Fe. Микроанализ оплавленной области (рис. 4Б) показал, что в её составе находится 55 мас.% Al, Ti, Cr и Fe. Основным структурным элементом матрицы оплавленного слоя гибридного покрытия является алюминий. На фотографии оплавленной поверхности также имеются в наличии очень светящиеся участки. Предполагаем, что это остатки неразбрызганного в процессе оплавления нитрида титана. Отметим также, что наличие "капельной" фракции, которая видна на поверхности покрытия (см. рис. 3А), обусловлено беспарационным осаждением TiN и Cr. Дно кратера "капельной" фракции, попавшее в зону действия СЭП (рис. 3Д), имеет рельеф, похожий на показанный на рис. 3Г. Спектры, полученные на округлых включениях дна кратера, имеют в наличии такие элементы, как Ti, Cr и Fe (рис. 4В). Основным элементом поверхности покрытия является титан. Установлено также, что концентрация этих элементов в разных точках дна кратера не постоянна. На чистых участках поверхности кратера обнаружено наличие небольших концентраций алюминия.



А

Б

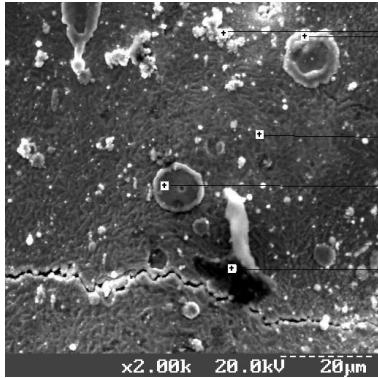
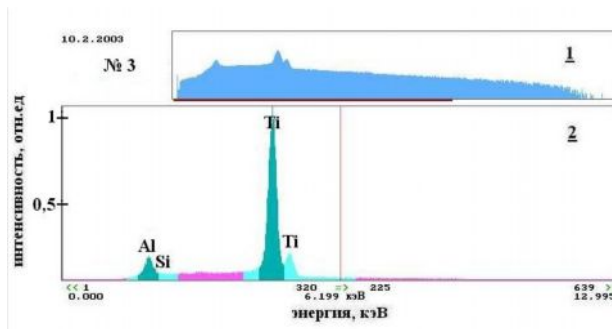


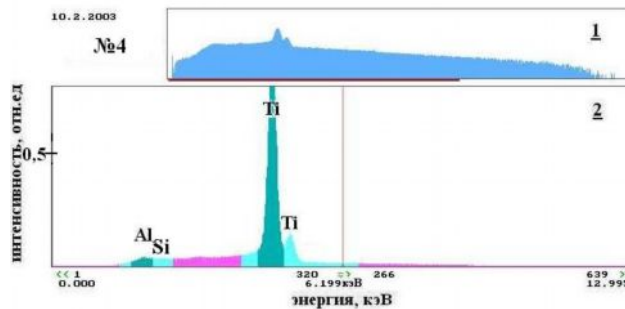
Рисунок 5 - Морфология поверхности гибридных покрытий  $Al_2O_3/TiN$  с оплавленным подслоем оксида алюминия (серия № 4) (крестиками обозначены точки, в которых проводился элементный анализ поверхности): А - общий вид поверхности (увеличение 25 раз); Б - общий вид поверхности (увеличение 400 раз); В - морфология поверхности участка гибридного покрытия, на котором исследовался его элементный состав (увеличение в 2000 раз)

В

Сравнивая фотографии поверхностей гибридных покрытий в исходном состоянии (рис. 1А) и после электронного оплавления подслоя оксида алюминия (рис. 5А), можно отметить явное заглавление неоднородностей порошкового слоя  $Al_2O_3$  и образование менее рельефной структуры поверхности. Более явное отличие в морфологии поверхности покрытий заметно при сравнении фотографий, представленных на рис. 1Б и 5Б. Но при такой последовательности модификации покрытий на поверхности сохраняется также присутствие включений округлой и овальной форм (но в значительно меньшем количестве, и их площадь заметно больше, чем в случае неоплавленных поверхностей) (рис. 5В). Полученное покрытие имеет более однородный элементный состав. На рис. 6 представлены два спектра, дающие информацию о распределении элементов в поверхностной структуре покрытия. Установлено, что матрицу поверхности составляет титан (от 60 до 75 вес.%) с небольшой концентрацией алюминия (до 11 вес.%).



А



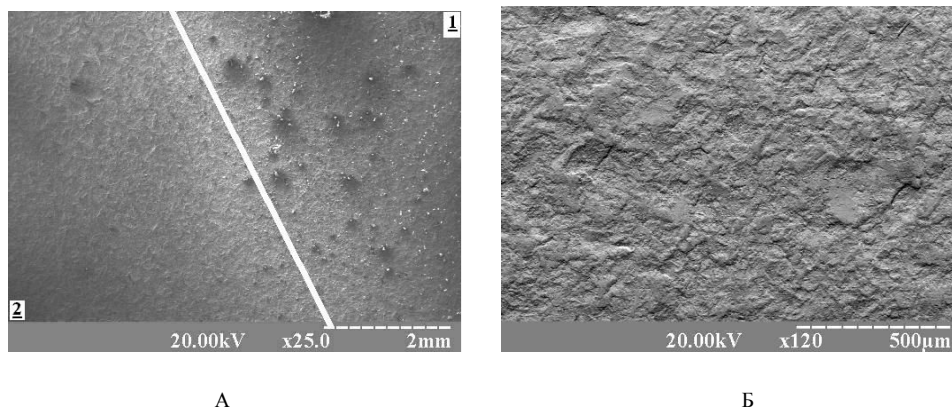
Б

Рисунок 6 - Элементный состав поверхности гибридных покрытий (серия № 4) (1 - общий вид спектра; 2 - участок спектра с большим разрешением):



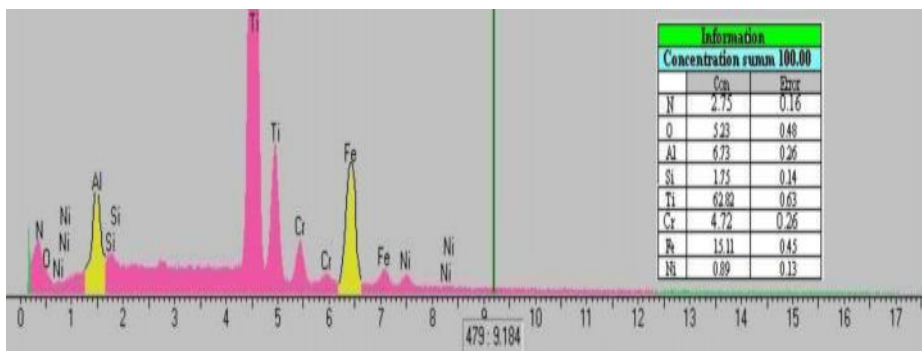
*А – локальный элементный анализ однородной серой поверхности покрытия (т. № 3, рис. 5В); Б - элементный состав темных участков покрытия (т. № 4, рис. 5В)*

На рис. 7 представлены фотографии поверхности гибридных покрытий после её дуплексного оплавления электронным пучком (серия № 5, обр. № 5). Двукратное оплавление покрытия влечет за собой изменение морфологии поверхности материала. На рис. 7А показан участок покрытия после однократного (1) и двукратного (2) электронного оплавления. Видно, что первичная модификация поверхности электронным пучком сопровождается её насыщением светлыми включениями. Вторичное оплавление поверхности приводит к заплыванию неоднородностей и пор в поверхностной структуре. Морфологическая особенность полученных покрытий заключается в уменьшении их шероховатости в сравнении с однократным оплавлением и модификациями в предыдущих 4 сериях (рис. 1Б, 3В, 5Б и 7Б). На рис. 7Б показано общий вид участка такого покрытия после повторного оплавления поверхности электронным пучком (увеличение 120 раз).



*Рисунок 7 - Морфология поверхности покрытия после дуплексного электронного оплавления (серия № 5, образец № 5): А - общий вид поверхности покрытия (1,2 – однократное и двукратное электронное оплавление СЭП соответственно); Б – рельеф поверхности покрытия после повторной модификации электронным пучком*

Интегральный элементный состав поверхности представлен на рис. 8. Судя по всему, дуплексное оплавление поверхности (1 раз ток пучка составлял 20 мА, 2 раз – 35 мА) ускоряет процессы диффузии материала в жидкой фазе, в результате чего на спектрах появляются пики Al и Fe заметной интенсивности. При этом на железо приходится около 15 ат.%, а на алюминий около 7 ат.% от общего состава элементов в покрытии.



*Рисунок 8 - Интегральный элементный состав участка поверхности гибридных покрытий Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN, изображенного на рис. 7Б*

В ходе проведенных исследований методом POP было установлено, что составными элементами поверхности покрытия являются Ti, N, C, Al и O. Согласно полученным результатам электронно-лучевой отжиг покрытия сопровождается перераспределением составных элементов покрытия по глубине. Для наглядного представления о полученных результатах на рис. 9 приведено профили распределения составных элементов в покрытия. Из графиков видно, что однократное оплавление поверхности приводит к тому, что на глубине 0,5 мкм наблюдается появление атомов алюминия и кислорода. Повторное электронное оплавление обуславливает появление в приповерхностном слое глубиной 0,3 мкм 5 ат.% Al и 7 ат.% O. Из рисунка 9Б видно, что на глубине 2,6 мкм концентрация атомов алюминия достигает 51 ат.% при концентрации кислорода 37 ат.%. Глубже 4 мкм матрица покрытия состоит из оксида алюминия с внедренными атомами азота и титана. При этом дуплексное оплавление поверхности влечет за собой уменьшение концентрации титана в приповерхностной области даже по сравнению с однократным

оплавлением. Этот результат объясняется диффузией атомов титана вглубь материала покрытия под воздействием внешних нагрузок.

Появление в поверхности углерода обусловлено его попаданием в покрытие в процессе плазменно-детонационного напыления оксида алюминия. Однократный термический отжиг поверхности  $Al_2O_3/TiN$  сопровождается диффузией углерода из подслоя окиси алюминия в сторону поверхности покрытия. Электронное оплавление приводит к увеличению концентрации углерода на поверхности от 15 ат.% для однократной до 40 ат.% для двукратной дуплексной модификации поверхности.

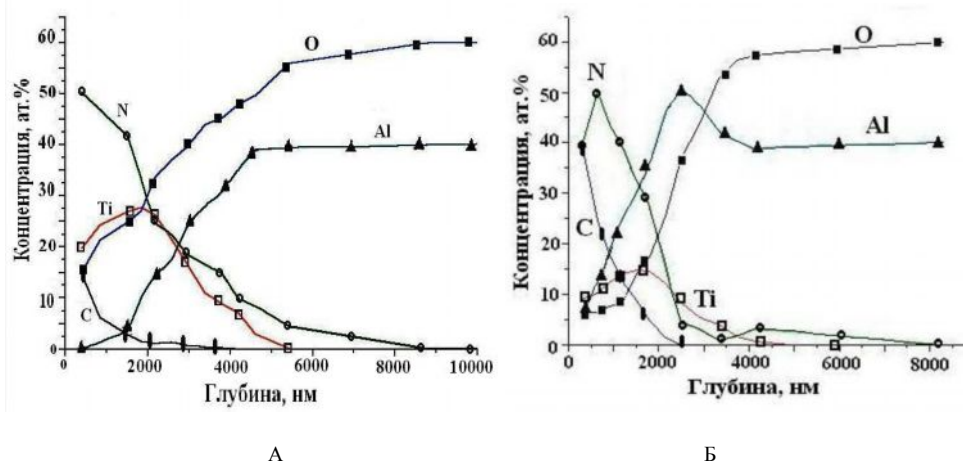


Рисунок 9 - Профили распределения составных элементов покрытия  $Al_2O_3/TiN$  по глубине (образец № 5, серия № 5):  
 А – однократное оплавление поверхности; Б – дуплексный электронный отжиг покрытия

С целью набора статистики результатов об элементном составе гибридных покрытий были проведены дополнительные исследования методом оже-электронной спектроскопии. Следует отметить, что исследование элементного состава поверхности проводилось после её ионного травления аргоном в камере оже-спектрометра. Удалялось примерно 0,1 мкм верхнего слоя. Примерная оценка глубины кратера показывает, что после распыления ионами  $Ar^+$  в течении 30 минут глубина кратера равнялась 2,5-3 мкм. Серия исследований, проведенных на гибридных покрытиях в исходном состоянии, подтверждает ранее полученные результаты: основными составляющим элементами поверхностного слоя являются Ti и N. С продвижением вглубь поверхности покрытия ( $h - 2-3$  мкм) на спектрах появляются пики Cr и Fe. При дальнейшем распылении поверхности появляются пики алюминия. На рис. 10А представлен спектр, который наглядно иллюстрирует элементный состав гибридного покрытия без электронного оплавления на глубине 4 мкм. На рис. 10Б приведены полученные профили концентрации элементов по глубине. Следует отметить, что в покрытии обнаружен широкий спектр элементов и их

композиций (соединений или кластеров). Вблизи поверхности концентрация  $Ti_2$  и N составляет 37 и 50 ат.% соответственно. С увеличением времени травления на оже-спектрах появляются пики Cr и Al, а также кластеры  $Cr_2$ ,  $Cr_2Fe_3$ .

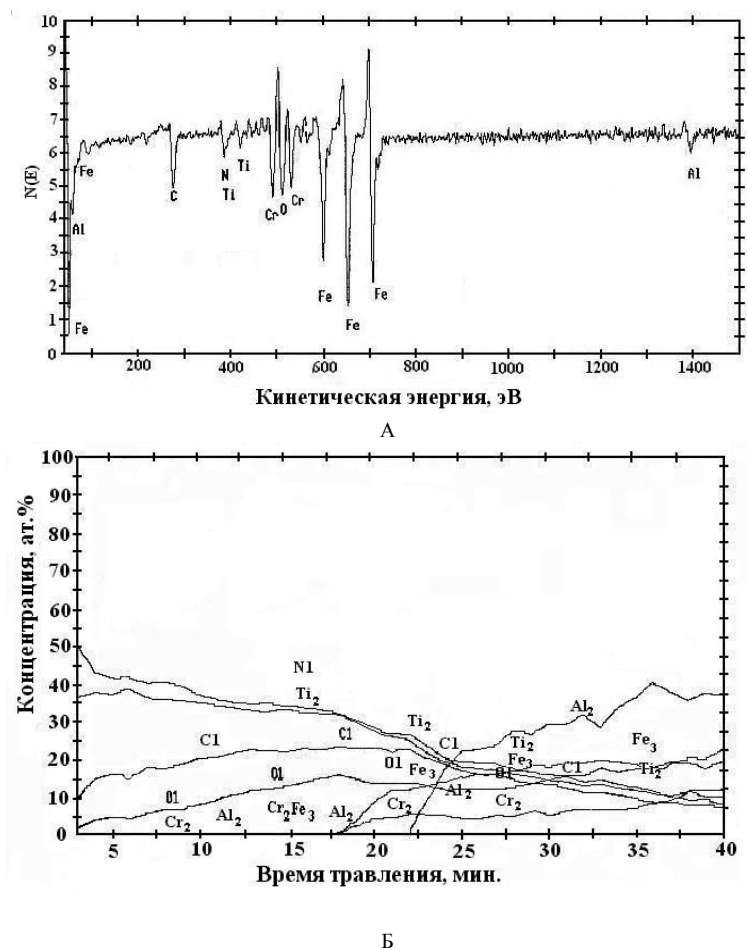


Рисунок 10 - Результаты исследований покрытий методом оже-электронной спектроскопии (серия № 1):  
 А - элементный состав поверхности гибридного покрытия на глубине 4 мкм;  
 Б - концентрационные профили распределения составных элементов покрытия по глубине

Исследование элементного состава гибридных покрытий серии № 2 показало, что на поверхности образцов очень много углерода. На глубине приблизительно 0,3 мкм появляются пики  $Al_2O_3$  (рис. 11). Процентное содержание Ti и N в поверхностной структуре покрытия небольшое, но наблюдается их равномерное распределение по всей глубине. Пики хрома на спектрах отсутствуют. Вероятнее всего, что специфическая методика модификации поверхности электронным пучком привела к тому, что подслои хрома в неоплавленной области оказался на значительной глубине, а за счет абляции материала с оплавленных участков равномерно распределился по поверхности покрытия толщиной 1 мкм, и его процентное содержание меньше 1 %.

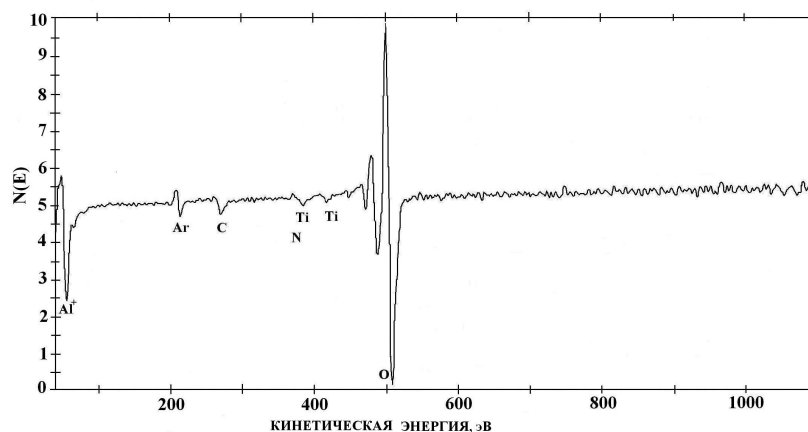


Рисунок 11- Элементный состав поверхности гибридного покрытия, оплавленного сильнофокусным электронным пучком (серия №2)

Исследование элементного состава покрытий с оплавленным слоем окиси алюминия (серия №4) показало, что вблизи поверхности наблюдается равномерное распределение нитрида титана. Ближе к границе с  $Al_2O_3$  ( $h \sim 2$  мкм) происходит заметное обогащение структуры покрытия титаном, возможно даже наличие слоя чистого титана. На рис. 12 приведен оже-спектр, полученный на границе с  $Al_2O_3$ . На нем четко видно, что базовыми элементами матрицы покрытия на этой глубине являются Al, O, Ti и N.

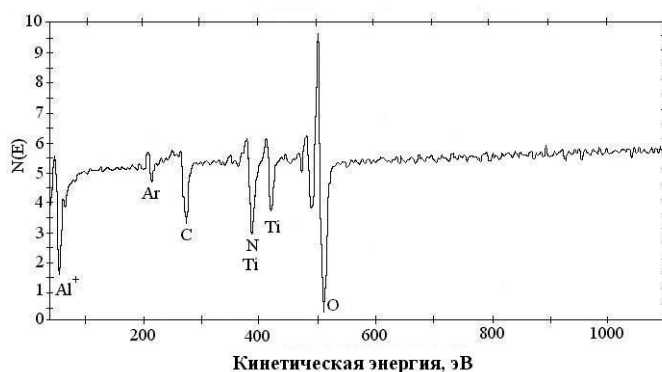


Рисунок 12 - Оже-спектр поверхности гибридного покрытия  $Al_2O_3/TiN$  (серия №4)

На рентгеновском дифрактометре ДРОН-2,0 в  $Su_{\text{кв}}$  - излучении было проведено исследование фазового состава исследуемых образцов.

Дифрактограммы, полученные с отполированной поверхности заготовок из нержавеющей стали, показали, что основной фазой матрицы подложки является  $\gamma$ -Fe (ГЦК) с параметром решетки 3,592 Å.

Проведенные исследования фазового состава поверхности покрытий дали следующие результаты. Поверхность гибридных покрытий ( $Al_2O_3/Cr/TiN$  и  $Al_2O_3/TiN$ ), нанесенных комбинированным способом, является многофазным соединением. В их состав входят оксид алюминия, нитрид титана и хром (для первых трёх серий покрытий). Но в процессе плазменно-детонационного напыления наблюдается появление оксида алюминия в виде трёх модификаций. Кроме основной фазы порошка корунда ( $\alpha$  -  $Al_2O_3$ ), на дифрактограммах наблюдается наличие четких пиков  $\gamma$ -фазы оксида алюминия. Кроме этого, в районе углов  $2\theta=29-30$  и  $38-40$  градусов заметно явное поднятие фона (без четко выраженных пиков), которое соответствует проявлению  $\beta$ - фазы  $Al_2O_3$ . На рис. 13 схематически представлены некоторые дифрактограммы, полученные с поверхности исследуемых гибридных покрытий. Известно [1, 20, 21], что изменение фазового состава в исходном порошке корунда обусловлено выбранным способом нанесения покрытий, температурой подложки, на которую наносился материал, размером напыляемых частиц и рядом других факторов. Ряд имеющихся полиморфных превращений и  $\alpha \rightarrow \beta$  обусловлен высокими скоростями нагрева материала в плазменно-детонационном потоке и его последующим высокоскоростным затвердеванием при ударном взаимодействии порошка с подложкой. Появление  $\gamma$ - фазы окиси алюминия обусловлено большой скоростью кристаллизации материала при температуре ниже 950 °С. Считаем, что  $\alpha$  - фаза – это первичный нерасплавленный материал.

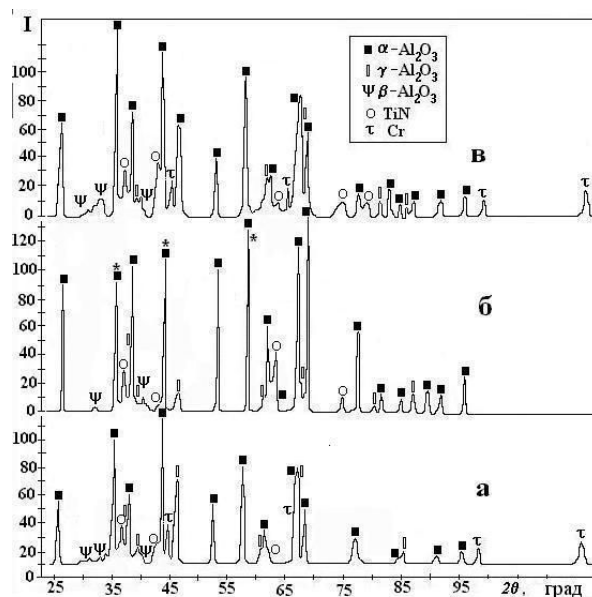


Рисунок 13 - Схематическое изображение рентгенограмм, полученных с поверхности гибридных покрытий: а - исходное состояние покрытия (серия № 1); б - с модифицированным слоем окиси алюминия (серия № 4), \* - интенсивность пика уменьшена в 3 раза; в - оплавленных СЭП (серия № 2)

Была предпринята попытка произвести расчет процентного соотношения фаз в покрытиях  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{TiN}$  в исходном состоянии (серия № 1). Полученные результаты были следующими: основной структурной фазой покрытия выступает  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (57 вес.%). Кроме этого, в состав поверхности покрытий входит 24 вес.%  $\gamma$ -фазы и 6 вес.%  $\beta$ - фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6 вес.% Cr и 7 вес.% TiN. При этом следует отметить, что содержание в поверхности Cr и TiN может быть немного завышено вследствие большей глубины залегания подслоя из окиси алюминия.

Построчное электронное сканирование поверхности гибридных покрытий (серия №2, серия № 3) сопровождается рядом необратимых фазовых преобразований типа  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Проведенные теоретические исследования [21] раскрывают механизм восстановления алюминия в равновесных условиях путем использования примесей  $\text{AlF}_2$  для стабилизации превращения типа  $\gamma \rightarrow \alpha$ . В нашем случае восстановление  $\alpha$ - фазы (корунда) происходит путем разогрева поверхности покрытий до температур выше  $950^\circ\text{C}$ . Согласно [20] такие фазовые переходы проходят в диапазоне температур  $950\text{-}1200^\circ\text{C}$ . Проведенные расчеты фазового состава поверхности покрытий  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{TiN}$  дали следующие результаты:

- серия №2: 60 вес.%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 15 вес.%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 5 вес.%  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Cr и TiN;

- серия №3: 68 вес.%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 8 вес.%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Cr и TiN, в поверхности обнаружено также присутствие  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , но в очень малом количестве.

Таким образом, термический отжиг поверхности покрытий электронным пучком при выбранных условиях модификации приводит к формированию более твердых покрытий (микротвердость  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - 20000 \text{ Н/мм}^2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - 11000 \text{ Н/мм}^2$  [20]).

Расчет процентного соотношения фаз в покрытиях серии №4 показал, что непосредственное электронное оплавление подслоя окиси алюминия приводит к увеличению в составе поверхности  $\alpha$ - фазы в среднем до 90 вес.%. Кроме этого в состав покрытия входят также около 5 вес.%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , имеется в наличии  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и до 5 вес.% TiN.

Проводились также исследования влияния повторного оплавления СЭП поверхности покрытий  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$  на их фазовый состав. Часть результатов проведенных расчетов представлена в таблице 1. Судя по полученным данным, электронное оплавление поверхности сопровождается частичным восстановлением  $\gamma$ -фазы. Предполагаем, что процесс её восстановления осуществляется за счет прохождения в материале  $\text{Al}_2\text{O}_3$  фазового перехода  $\alpha \rightarrow \gamma$ . Проведенные морфологические исследования поверхности после повторного оплавления электронным пучком (рис. 7Б) свидетельствуют о её явном переплавлении. Значит, воздействие электронного пучка сопровождается разогревом поверхности покрытий выше температур плавления  $t_{\text{пл}}(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) = 2050^\circ\text{C}$ . Увеличение тока пучка электронов влияет на процесс теплоотвода вглубь поверхности материала. Следовательно, чем выше ток пучка, тем больше глубина проплавления покрытия. После этого происходило высокоскоростное охлаждение поверхности, сопровождающееся кристаллизацией расплавленного слоя оксида алюминия (первоначально образовывался  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

Таблица 1 - Процентное содержание  $\alpha$ - и  $\gamma$ -  $Al_2O_3$  в поверхности гибридных покрытий серии № 5

Фаза	Ток электронного пучка, мА				
	10 вес.%	15 вес.%	20 вес.%	25 вес.%	35 вес.%
$\alpha-Al_2O_3$	56 вес.%	58 вес.%	53 вес.%	52 вес.%	50 вес.%
$\gamma-Al_2O_3$	27 вес.%	25 вес.%	27 вес.%	30 вес.%	34 вес.%

Считаем, что именно различный механизм электронного оплавления покрытий для серий № 2, 3 и серии № 5 обуславливает наличие фазовых переходов типа  $\gamma \rightarrow \alpha$  и  $\alpha \rightarrow \gamma$ . Построчное сканирование поверхности покрытий обуславливает разогрев всей поверхности образца. Предполагаем, что при выбранных режимах оплавления удалось добиться первоначального образования в покрытии  $\gamma-Al_2O_3$  с дальнейшим восстановлением из него  $\alpha-Al_2O_3$  в районе температур 950-1200°C.

Расчет фазового содержания (TiN) в покрытиях образцов серии №6 указывает на его убывание от 16 до 10 вес. %. Считаем, этот факт обусловлен термическим отжигом поверхности покрытий, сопровождающимся диффузией титана и, возможно, азота вглубь материала покрытия. Данное предположение не является бесосновательным, поскольку процесс массопереноса титана подтверждается результатами РОР, приведенными выше.

С целью проверки достоверности полученных результатов о фазовом составе поверхности проводились дополнительные рентгеноструктурные исследования методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. В частности, на рис. 14 приведена дифрактограмма, снятая с поверхности образцов серии № 3. Анализ полученных результатов привел к следующим умозаключениям.

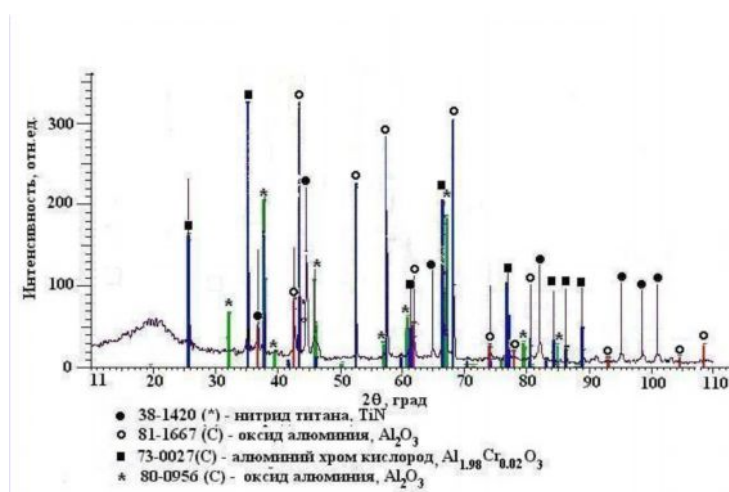


Рисунок 14 - Дифрактограмма, полученная с поверхности образца серии № 3, полученная методом малоуглового рассеяния

В образце присутствует несколько фаз. Основной фазой образца является фаза, которая по рентгенографическим данным подходит под два соединения :  $\alpha - Al_2O_3$  и  $Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3$ . Достоверно определить, какая из этих фаз принадлежит образцу затруднительно, т.к. рентгенографические данные эталонных соединений совпадают до третьего знака после запятой. Если учитывать элементный состав образца, т.е. наличие хрома, то возможно, что этой фазой является  $Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3$ .

Для того чтобы определить присутствие на рентгенограмме линий подложки, была получена рентгенограмма ее обратной стороны. На этой рентгенограмме наблюдаются линии со следующими межплоскостными расстояниями: 2.036 Å, 1.437 Å, 1.175 Å, которые принадлежат кубической объемно центрированной фазе. Линии слабой интенсивности этой же фазы, принадлежащей подложке, присутствуют на рентгенограмме образца. В небольшом количестве в образце имеется TiN. В малом количестве присутствует тетрагональная модификация  $Al_2O_3$ .

Данные о стойкости покрытий к воздействию агрессивных сред были получены в ходе коррозионных испытаний [22]. Исходными материалами для нанесения покрытий были выбраны вещества ( $Al_2O_3$ , Cr, TiN) с хорошими антикоррозионными свойствами. Целью работы было исследование влияния комбинированной модификации поверхности на эти свойства и подбор оптимальных режимов, которые приводят к максимальной коррозионной стойкости.

На стальных образцах подложки и некоторых образцах гибридных покрытий проводилось измерение тока потенциальных отношений (зависимость тока коррозии ( $i_{кор}$ ) от потенциала коррозии ( $E_{кор}$ )). На рис. 15А представлена кривая потенциальной поляризации для исходного материала подложки. При потенциале коррозии 250 мВ наблюдается заметное увеличение тока коррозии подложки (до 5 мА), что впоследствии приводит к полному разрушению поверхности материала. Заметное уменьшение потенциала коррозии и плотности тока коррозии наблюдается на исходных образцах серии № 4 (покрытие без оплавления электронным пучком подслоя оксида алюминия). Но длительное нахождение этих покрытий в агрессивной среде в конце концов приводит к их разрушению за счет слабой адгезии. Считаем, что замедление коррозионного процесса обусловлено именно увеличением их толщины путём добавления слоя нитрида титана.

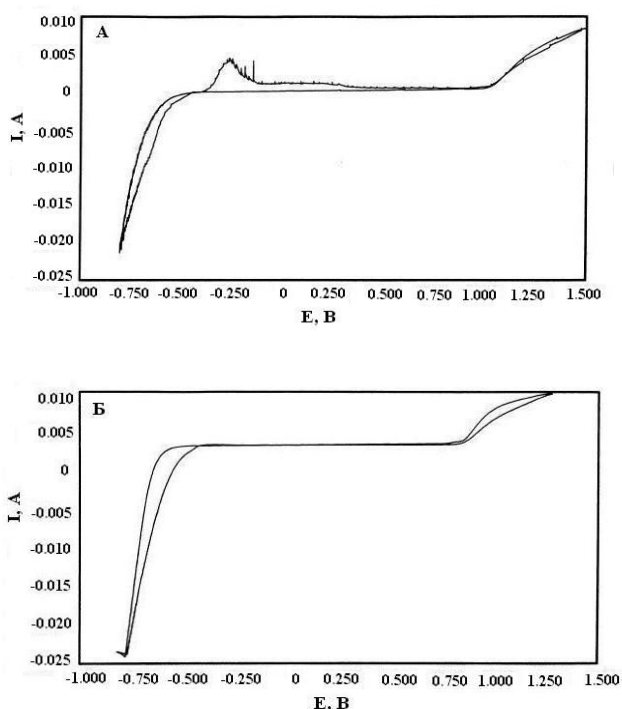


Рисунок 15 - Кривые потенциодинамической поляризации, полученные путем медленного сканирования поверхности: А – подложка; Б – подложка/ $Al_2O_3$  (покрытие оплавлено СЭП)

Положительные результаты исследований были получены только после модификации поверхности покрытий концентрированными потоками энергии. Исследования проводились на оплавленных электронным пучком покрытиях из оксида алюминия (кривая потенциальной поляризации представлена на рис. 15Б) и  $Al_2O_3+TiN$  на подложке из нержавеющей стали. Ряд полученных результатов, характеризующих антикоррозионные свойства покрытий, представлены в таблице 2. Их анализ свидетельствует о повышении стойкости материала к коррозии в растворе серной кислоты в случаях оплавления поверхности электронным пучком.

Таблица - 2 Результаты коррозионных испытаний гибридных покрытий на нержавеющей стали типа AISI 321

Пор. номер	Образец	E (мВ)	$i_{кор}$ (мА)	$i_{нас}$ (мА)	$E_{нас}$ (мВ)
1	Подложка	-445	4.5	1.3	1022
2	Подложка/ $Al_2O_3$ (оплавлено СЭП)	-385	0.1	0.11	968
3	Подложка/ $Al_2O_3/TiN$	-330	0.62	1.1	986

4	Подложка/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiN (сверху оплавлено СЭП)	-273	1.1	0.7	979
---	--	------	-----	-----	-----

Предполагаем, что понижение  $E_{кор}$ ,  $i_{кор}$  и  $i_{пас}$  связано с уменьшением сквозных пор в подслое из оксида алюминия под влиянием термического отжига поверхности электронным пучком. Наблюдается также заметное улучшение коррозионных свойств покрытия при увеличении длительности его оплавления.

## ВЫВОДЫ

Установлено, что формирование гибридных покрытий (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr/TiN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN), нанесенных комбинированным способом на подложку из нержавеющей стали, имеет ряд характерных особенностей:

1 Выбранные методы и режимы модификации поверхности нержавеющей стали приводят к получению тонких (до 60 мкм) защитных покрытий с явно выраженной морфологией. Вакуумно-дуговое осаждение пленок Cr и Ti (толщина  $\approx 2,5$  мкм) не приводит к полному заполнению впадин поверхности выбранными пассивирующими элементами. Применение электронного пучка для оплавления подслоя из оксида алюминия сопровождается заплыванием неоднородностей порошкового слоя керамики и формированием более гладкого рельефа с локальным насыщением поверхности мелкими округлыми включениями. Построчный электронно-лучевой отжиг покрытий Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr/TiN привёл к формированию поверхности с полосчатой макроструктурой. Области непосредственного и интегрального электронного теплового упрочнения имеют сильно различный рельеф поверхности. Электронное оплавление покрытия сопровождается его явным спеканием с образованием гладкой поверхности, на которой в наличии имеются кратеры размером от 2 до 16 мкм. Дуплексное оплавление покрытий Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN влечет за собой полное изменение морфологии поверхности материала в сравнении с исходным состоянием. Наблюдаются значительное уменьшение шероховатости и образование более сглаженной поверхностной структуры.

2 Проведенные различными методами исследования элементного состава (микроанализ, РОР, оже-электронная спектроскопия) гибридных покрытий показали, что составными элементами поверхности являются Ti, N, C, O и Al. По поверхности покрытия наблюдается неравномерное перераспределение элементов Ti и Al. Считаем, что появление углерода в составе покрытий обусловлено его наличием в газовой атмосфере плазмотрона во время плазменно-детонационного осаждения подслоя из оксида алюминия. Полученные результаты показали, что электронно-лучевой отжиг покрытий сопровождается более однородным перераспределением элементов по поверхности с одновременной диффузией титана и азота вглубь гибридного покрытия и продвижением алюминия и кислорода в приповерхностные области. Дуплексное оплавление поверхности стимулирует процессы массопереноса этих элементов в указанном направлении.

3 Исследование фазового состава гибридных покрытий показало, что они являются многофазными соединениями. Наряду с основной фазой порошка корунда в покрытии присутствует оксид алюминия (в виде трёх модификаций  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). Обнаружены также TiN и Cr. Можно сказать, что плазменно-детонационное осаждение порошка (при выбранных режимах модификации) сопровождается рядом фазовых переходов  $\alpha \rightarrow \gamma$ ,  $\alpha \rightarrow \beta$  в исходном материале порошка в процессе его оплавления. Непосредственный электронно-лучевой отжиг подслоя окиси алюминия и построчное сканирование поверхности электронным пучком приводят к частичному восстановлению  $\alpha$ - фазы (от 60 до 90 вес.%) за счет уменьшения процентного содержания  $\gamma$  и  $\beta$  фаз. Выбранные режимы повторного оплавления покрытий Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN обуславливают прохождение полиморфных превращений типа  $\alpha \rightarrow \gamma$  и  $\alpha \rightarrow \beta$ , что влечет за собой увеличение в покрытии  $\gamma$ - фазы от 27 вес.% до 34 вес.% с одновременным уменьшением  $\alpha$ -фазы от 56 до 50 вес.%.



4 Исследование коррозионных свойств покрытий  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{TiN}$  свидетельствует о положительном влиянии электронного оплавления на стойкость к коррозии в растворе серной кислоты при повышенных температурах.

Благодарность. Работа финансировалась по проекту М-0354/2003 Министерства образования и науки, NATO Linkage Grant PST 97.81.57, а также по проекту STCU № 3078.

Авторы выражают глубокую благодарность В.С. Кшнякину, П.А. Павленко, С. Дуванову, Ю.Н. Тюрину, О.В. Колисниченку, А.А. Бондареву, Р. Missaelides и др. за поддержку данных исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. Импульсно-плазменная модификация свойств поверхности и нанесение покрытий // Успехи физики металлов. – 2003. – Т. 4, №1. – С. 1-72.
2. Беликова А.Ф., Булаев А.М., Буракова С.М., Киселев Ю.Н., Миронов Э.А. Динамика формирования детонационных покрытий // ФХОМ. – 1989. – № 4. – С. 100-106
3. Восстановление изнашиваемых деталей тонкослойными покрытиями / Н.В. Власенко, М.К. Черновой, В.Я. Чабанный, В.Е. Мороз. – К.: Вища школа, 1988. – 63 с.
4. Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттерген В.И. Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. – СПб: Политехника, 1993. – 476 с.
5. Хасуи А., Моригако О. Наплавка и напыление / Пер. с яп. В.П. Попова; Под ред. В.С. Степанова, Н.Г. Шестерина. – М.: Машиностроение, 1985. – 240 с.
6. Валяев А., Погребняк А., Кишимото Н., Ладышев В. Модификация свойств материалов и синтез тонких пленок при облучении интенсивными электронными и ионными пучками. – Усть-Каменогорск, 1999. – 285 с.
7. Колисниченко О.В. Формирование модифицированных слоев при плазменно-детонационной обработке углеродистых сталей: Автореф. дис. ... к-та техн. наук: 05.03.06 / Ин-т электросварки им. О.Е. Патона. – К., 2003. – 20 с.
8. Алексеев Н.В., Самохин А.В., Гречиков М.И., Цветков Ю.В. Управление дисперсностью металлических порошков, получаемых в процессах плазменного восстановления // ФХОМ – 1997. – № 6. – С. 54-60
9. Борисов Ю., Борисова А. Плазменные порошковые покрытия. – К.: Техніка, 1986. – 223с.
10. Моляр А.Г., Васильев А.И. Влияние режима нанесения покрытия нитрида титана на процесс его изнашивания при фрейтинг-коррозии // Трение и износ. – 1992. – Т. 13, №2. – С. 350-355.
11. Анищик В.М., Углов В.В., Злецкий С.В., Ходасевич В.В., Ухов В.А. Структура и механические свойства градиентных покрытий Ti-Cr-N, сформированных при совмещении плазменных потоков // III International symposium "New electrical and electronic technologies and their industrial implementation. – Zakopane (Poland). – 2003. – P. 18-20.
12. Vasylyev M.A., Panarin V.E., Senkevich A.I., Gurin P.A. and Tkachuk A.A. AES and XPS Analyses of the TiN Coatings Deposited by the Vacuum Arc Technique // Металлофизика и новейшие технологии. – Т. 24, № 3. – С. 331-339.
13. Тюрин Ю.Н., Погребняк А.Д. Влияние дуплексной обработки и свойства поверхности изделий // Трение и износ. – 2002. – № 2. – С. 207-214.
14. Кузнецов В.Г., Лысенков А.А., Буров И.В., Рыбников С.И., Валуев В.П. Нанесение покрытий на большие поверхности вакуумно-дуговым методом // 6-я Международная конференция «Пленки и покрытия». – Санкт-Петербург. – 2001. – С. 145-148.
15. Шипко А.А., Поболь И.Л., Урбан И.Г. Упрочнение сталей и сплавов с использованием электронно-лучевого нагрева. – Минск: "Навука і тэхніка", 1995.-280 с.
16. Тюрин Ю.Н. Совершенствование оборудования и технологий детонационного нанесения покрытий // Автоматическая сварка. – 1999. – № 5. – С. 13-18.
17. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н., Иванов Ю.Ф. и др. Подготовка и исследование структуры и свойств  $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытия, нанесенных плазменной детонацией // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26, Вып. 21. – С. 58-64.
18. Тюрин Ю.Н., Жадкевич М.А., Погребняк А.Д., Колисниченко О.В. Импульсно-плазменное оборудование и технологии для модифицирования и нанесения покрытий на рабочие поверхности инструмента и деталей машин // 6-я Международная конференция «Пленки и покрытия». – Санкт-Петербург. – 2001. – С. 71-81.
19. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ: Приложение. – М.: Металлургия, 1970.-108 с.
20. Борисова А.Л., Адеева Л.И., Сладкова В.Н. Фазовые превращения в газотермических покрытиях из оксида алюминия // Автоматическая сварка. – 1997.- № 4. – С. 26-32.
21. Погребняк А.Д., Ильяшенко М.В., Олемской А.И., Кшнякин В.С. Стабилизация высокодисперсной смеси фаз в покрытиях из оксида алюминия // Вісник СумДУ: Серія Фізика, математика, механіка. – 2002. – № 13. – С. 27-39.
22. Misaelides P., Hatzidimitrou A., Noli F., Pogrebnyak A.D., Tyurin Y.N., Kosionidis S. Preparation, characterization, and corrosion behavior of protective coatings on stainless steel samples deposited by plasma detonation techniques // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 180-181, 1 March. – P. 290-296.

*Поступила в редколлегию 7 апреля 2004 г.*