

Некоммерческое акционерное общество  
Восточно-Казахстанский университет имени Сарсена Аманжолова

УДК 621.793

На правах рукописи

## **БУЙТКЕНОВ ДАСТАН БОЛАТУЛЫ**

**Структурно-фазовые состояния и свойства детонационных покрытий на  
основе карбосилицида титана до и после импульсно-плазменной  
обработки**

6D060400 – «Физика»

Диссертация на соискание степени  
доктора философии (Ph.D)

Научные консультанты:

д.ф.-м.н., профессор Кылышканов М.К.;  
к.ф.-м.н., ассоциированный профессор  
Ерболатулы Д.

Зарубежный научный консультант:  
д.т.н., профессор Wojciech Wieleba  
(Польша).

Республика Казахстан  
Усть-Каменогорск, 2022

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ</b> .....	4
<b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ</b> .....	5
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	6
<b>1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ПОЛУЧЕНИЯ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Ti-Si-C</b> .....	12
1.1 Структурно-фазовое состояние и свойства МАХ фаз на основе системы Ti-Si-C .....	12
1.2 Анализ методов получения покрытий на основе МАХ фазы.....	18
1.3 Анализ методов модифицирования поверхности покрытий концентрированными потоками энергии и обоснование применения импульсно-плазменной обработки .....	22
1.4 Постановка задачи исследования.....	27
<b>2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ</b> .....	29
2.1 Исходные материалы и подготовка образцов.....	29
2.2 Компьютеризированный комплекс детонационного напыления CDS2000	29
2.3 Термическая обработка покрытий.....	31
2.4 Импульсно-плазменная обработка покрытий.....	31
2.5 Методы исследования состава и структуры покрытий.....	32
2.6 Методы исследования механико-трибологических свойств покрытий.....	34
<b>3 РАЗРАБОТКА НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ФОРМИРОВАНИЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА</b> .....	37
3.1 Влияние параметра детонационного напыления структурно-фазовое состояние покрытий.....	37
3.2 Влияние параметра детонационного напыления на механико-трибологические свойства покрытий.....	48
3.3 Выводы по третьему разделу.....	56
<b>4 ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРУ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Ti-Si-C..</b>	58
4.1 Исследование структурно-фазового превращения покрытий в зависимости от температурного отжига.....	58
4.2 Влияние термической обработки на механико-трибологические свойства Ti-Si-C покрытий.....	64
4.3 Выводы по четвертому разделу.....	68
<b>5 ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Ti-Si-C ПРИ ИМПУЛЬСНО-ПЛАЗМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ</b> .....	69
5.1 Структура, элементный, фазовый состав покрытий Ti-Si-C до и после импульсно-плазменной обработки.....	69
5.2 Тонкая структура детонационных покрытий на основе Ti-Si-C после импульсно-плазменной обработки.....	78

5.3	Влияние импульсно-плазменной обработки на микротвердость и износостойкость детонационных покрытий на основе Ti-Si-C.....	82
5.4	Проведение полевого испытания рабочего органа почвообрабатывающих машин (долота сошника) с покрытием на основе Ti-Si-C.....	86
5.4	Выводы по пятому разделу.....	90
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	92
	<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ</b> .....	95
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А</b> (Патент на палезную модель) .....	111
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б</b> (Акт полевых испытаний) .....	112

## НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В данной диссертационной работе использованы ссылки на следующие стандарты:

– ГОСТ 9450-76 – Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников;

– ГОСТ 23.208-79 – Обеспечение износостойкости изделий. Метод испытания материалов на износостойкость при трении о нежестко закрепленные абразивные частицы;

– ГОСТ 23.207-79 – Метод испытаний машиностроительных материалов на ударно-абразивное изнашивание.

– ASTM G99 – Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus (Стандартный метод испытаний на износ с помощью устройства «штифт на диске»)

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

МАХ фаза	– М – переходный металл, А – элемент IIIA или IVA подгруппы, Х – углерод или азот
ДН	– детонационное напыление
ИПО	– импульсно-плазменная обработка
HVOF	– Высокоскоростное газопламенное напыление
СВГПН	– Сверхзвуковое воздушно-газовое плазменное напыление
ЭИЛ	– Электроискровое легирование
PVD	– Физическое осаждение из паровой фазы
CVD	– Химическое осаждение из газовой фазы
ТХЛО	– Термохимическая лазерная обработка
ФГМ	– функционально градуированный материал
РФА	– рентгенофазовый анализ
ПЭМ	– просвечивающая электронная микроскопия
РЭМ	– растровая электронная микроскопия
ЭОС	– электронная Оже-спектроскопия
ЭДС	– энергодисперсионная спектроскопия
HV	– твёрдость, определённая по этому методу Виккерса
БД	– база данных
МОН РК	– министерство образования и науки Республики Казахстан

## ВВЕДЕНИЕ

**Общая характеристика работы.** Диссертационная работа посвящена исследованиям формирования детонационных покрытий на основе карбосилицида титана в зависимости от технологических режимов напыления, а также изучению влияния последующих термической и импульсно-плазменной обработок на структурно-фазовые состояния и свойства покрытий. В работе определен оптимальный режим детонационного напыления покрытий  $Ti_3SiC_2$ , который обеспечивает низкую степень разложения МАХ фаз ( $Ti_3SiC_2$ ) и сравнительно высокие значения адгезионной прочности, твёрдости и износостойкости покрытий. Сравнительный анализ результатов изучения влияния последующих термической и импульсно-плазменной обработки на структурно-фазовые состояния и свойства покрытий показал эффективность модифицирования поверхности детонационных покрытий методом импульсно-плазменной обработки, который позволяет улучшить твёрдость и износостойкость покрытий за счет увеличения количества МАХ-фаз.

**Актуальность темы.** В настоящее время наблюдается потребность в недорогих, но высокоэффективных технологиях модификации поверхности и нанесения защитных покрытий, позволяющих повысить эксплуатационные характеристики стальных изделий. Знание закономерностей диффузионных процессов и изучение кинетики превращений, происходящих при нанесении покрытий позволит существенно повысить эффективность поиска оптимальных методов их обработки. В настоящее время наиболее эффективным считается применение высокоскоростных технологий напыления покрытий, которые характеризуются высокой производительностью, универсальностью и простотой в управлении технологических параметров. А также интенсивно развиваются методы обработки поверхности изделий с применением комбинированных технологий, которые стимулируют процесс изменения структурно-фазового состояния материала, тем самым получая модифицированный поверхностный слой или покрытие с заданными свойствами.

Особый интерес представляет получение композиционных покрытий на основе МАХ-фазы (тройные карбиды  $M_{n+1}A_nC_n$  и нитриды  $M_{n+1}AN_n$ , М – переходный металл, А – элемент IIIA или IVA подгруппы). Интерес к МАХ-фазам (например, карбосилицид титана  $Ti_3SiC_2$ ) объясняется уникальным сочетанием в нем свойств металла и керамики: как керамика он жесткий, легкий, высокопрочный и износостойкий, имеет высокую температуру плавления, при этом легко обрабатывается как металлы. К числу наиболее новых композиционных материалов относится семейство так называемых МАХ–соединений, представляющих собой карбиды и силициды, отвечающие формуле  $Ti_3SiC_2$ . Благодаря особенностям строения кристаллической решетки  $Ti_3SiC_2$  характеризуется уникальным сочетанием физико-химико-механических свойств. Также системы Ti-Si-C имеют хорошие характеристики в условиях абразивного износа, коррозии, а также относительно низкую стоимость. Сочетание высокой износостойкости и коррозионностойкости позволяет использовать этот материал в качестве износостойких покрытий. Однако,

несмотря на уникальность полезных в практическом отношении свойств, как массивные материалы, так и покрытия из  $Ti_3SiC_2$  до настоящего времени не нашли широкого применения в производстве. Одним из сдерживающих факторов широкого использования покрытия  $Ti_3SiC_2$  является сложность получения его в виде однофазного продукта из-за разложения МАХ-фаз при высоких температурах нанесения покрытий. Получение покрытий на основе  $Ti_3SiC_2$  газотермическими методами обычно сопровождается образованием фаз Ti–C и Ti–Si. Получение покрытий со сравнительно большим содержанием  $Ti_3SiC_2$  возможно при некоторых способах газотермического напыления, в частности при детонационном напылении, который осуществляется использованием газового взрыва для разгона и разогрева частиц, напыляемого порошкового материала. При детонационном напылении порошковый материал плавится и с высокой скоростью под воздействием ударной волны движется к подложке образуя покрытие на её поверхности. Поскольку формирование структурно-фазовых состояний детонационных покрытий сильно зависит от технологического режима напыления, то увеличить объемную долю фазы  $Ti_3SiC_2$  можно путем подбора оптимальных режимов напыления. Увеличение объемной доли фазы  $Ti_3SiC_2$  обеспечивает высокие механические и трибологические свойства композитов.

Содержание  $Ti_3SiC_2$  можно в некоторой степени увеличить за счет применения объёмной или поверхностной термической обработки. Однако, объёмная термическая обработка имеет недостатки, связанные с разупрочнением материала подложки, а также применение объёмной термической обработки экономически нецелесообразно. Поэтому, на наш взгляд, целесообразно применять способы поверхностной термической обработки концентрированными потоками энергии. Поверхностную обработку концентрированными потоками энергии можно осуществлять применением лазерного луча, электронного пучка, плазменного потока и т.д. Среди них, особый интерес представляет плазменный источник нагрева, в частности импульсно-плазменная обработка.

Таким образом, одним из перспективных направлений получения однофазных покрытий  $Ti_3SiC_2$  с высокими трибологическими характеристиками является применение комбинированного способа, включающего детонационное напыление порошка из  $Ti_3SiC_2$  и последующую импульсно-плазменную обработку. Поэтому, необходимо изучить закономерности формирования структуры и свойств покрытий на основе карбосилицида титана в зависимости от технологического режима детонационного напыления и изучить влияние нагрева на фазовые превращения в покрытиях на основе карбосилицида титана, а также изучить влияние режима импульсно-плазменной обработки на структурно-фазовые состояния и свойства покрытий на основе карбосилицида титана.

В литературных источниках нет общего мнения о формировании структуры и свойств покрытий на основе карбосилицида титана в зависимости от технологического режима детонационного напыления. А также в литературе нет данных о влиянии импульсно-плазменной обработки на структурные и фазовые

превращения в детонационных покрытиях на основе Ti-Si-C. Кроме того, недостаточно изучены трибологические характеристики покрытий на основе карбосилицида титана.

Поэтому изучение закономерностей формирования структурно-фазовых состояний и трибологических свойств покрытий на основе карбосилицида титана в зависимости от технологического режима детонационного напыления и от последующих термической и импульсно-плазменной обработок представляется актуальной.

**Целью работы** является исследование особенности формирования структурно-фазового состояния и свойств покрытий на основе карбосилицида титана при детонационном напылении и последующих термической и импульсно-плазменной обработок.

Для достижения поставленной в работе цели необходимо решить следующие задачи:

- определить влияние параметров детонационного напыления (соотношение и степень заполнения ствола ацетилен-кислородной смесью, дистанция напыления) на формирование структурно-фазового состояния и механико-трибологических свойств покрытий на основе карбосилицида титана;
- изучить процесс фазообразования детонационных покрытий на основе карбосилицида титана при термической обработке;
- изучить особенности структурно-фазового состояния поверхностных слоев детонационных покрытий на основе карбосилицида титана при импульсно-плазменной обработке;
- оценка износостойкости и анализ эффективности применения карбосилицидных покрытий, полученных методом детонационного напыления с последующей импульсно-плазменной обработки.

**Объект исследования** – детонационные покрытия на основе карбосилицида титана до и после импульсно-плазменной обработки.

**Предмет исследования** – структурно-фазовые превращения, происходящие в детонационных покрытиях до и после импульсно-плазменной обработки и их взаимосвязь со свойствами покрытий (твердость, адгезионная прочность и износостойкость).

**Методы исследования.** Для изучения структурно-фазовых состояний детонационных покрытий на основе карбосилицида титана применялись следующие методы экспериментального исследования: рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, электронная Оже-спектроскопия, профилометрия. Механические характеристики покрытий определялись методом скретч-тестирования (метод царапания), путем измерения микротвердости, а также измерением твердости и модуля упругости покрытий на поперечном сечении образца методом наноиндентирования. Трибологические свойства покрытий определялись измерением коэффициента трения и износа трущихся поверхностей по схеме «шар-диск», а также испытаниями на абразивное и ударно-абразивное изнашивание.



При выполнении работы использовали ресурсы и оборудование Научно-исследовательского центра «Инженерия поверхности и трибология» и Национальной научной лаборатории коллективного пользования НАО ВКУ имени Сарсена Аманжолова, лаборатории Карагандинского университета имени академика Е.А. Букетова, Научно-производственной фирмы ТОО «PlasmaScience», Вроцлавского университета науки и технологий (г. Вроцлав, Польша), Центра измерения свойств материалов ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (г. Томск, Россия) и Института электросварки имени Е.О. Патона НАН Украины (г. Киев, Украина).

#### **Научная новизна работы:**

– впервые рассмотрены возможности применения детонационного напыления для получения покрытий на основе карбосилицида титана ( $Ti_3SiC_2$ ), которые обеспечивает низкую степень разложения МАХ-фаз. На основе оценки влияния основных параметров режима детонационного напыления на структурно-фазовые состояния и свойства покрытий сделан обоснованный выбор рационального режима нанесения покрытий;

– впервые изучены влияния импульсно-плазменной обработки на структурно-фазовые состояния и свойства (твердость и износостойкость) детонационных карбосилицидных покрытий. На основе полученных данных разработан новый комбинированный способ получения износостойкого покрытия, включающий детонационное напыление и последующую обработку импульсно-плазменным воздействием и предложено ее применение в качестве финишной обработки для дополнительного повышения механико-трибологических характеристик поверхностных слоев покрытий. Разработанный способ защищен патентом на полезную модель «Способ получения износостойкого покрытия» (№6659 опуб. 12.11.2021г.).

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Формирование структурно-фазового состава и свойств покрытий на основе карбосилицида титана в зависимости от технологических параметров детонационного напыления. Получение покрытий на основе карбосилицида титана при детонационном напылении со следующими параметрами: объем взрывчатой смеси кислород-ацетилен 60 % с соотношением  $O_2/C_2H_2=1,856$ , дистанция напыления 50 мм, обеспечивает высокую твердость (~1000HV) и износостойкость за счет минимального разложения фазы  $Ti_3SiC_2$  (содержание фаз 39 вес.%). При увеличении объема заполнения детонационного ствола взрывчатой газовой смесью до 70 % из-за высокотемпературной ударной волны происходит разложение  $Ti_3SiC_2$  (МАХ-фазы) и уменьшение её объемной доли в составе покрытий до 29 вес.%.

2. Изменение структуры и свойств детонационных покрытий на основе карбосилицида титана в зависимости от температуры нагрева. В результате термической обработки при температуре 700-900 °С в течение 1 ч в покрытиях на основе карбосилицида титана наблюдается структурно-фазовое превращение с незначительным увеличением объемной доли МАХ-фазы ( $Ti_3SiC_2$ ) и выравнивание микроструктуры покрытий. Термическая обработка при 800 °С в

течении 1 ч приводит к увеличению микротвердости и износостойкости покрытий приблизительно в 2,0-2,5 раза по сравнению с образцами до отжига.

3. Особенности структурно-фазовых превращений детонационных покрытий на основе карбосилицида титана при импульсно-плазменной обработке. После импульсно-плазменной обработки при следующих режимах: электрод W, частота 1,2 Гц, скорость прохода 5 мм/сек, количество проходов 1, дистанция обработки 50 мм, содержание МАХ-фазы в составе детонационных покрытий увеличивается примерно в 1,7 раза. Обработка покрытий потоками импульсной плазмы позволяет сформировать модифицированный слой толщиной до 20 мкм. Модифицирование структурно-фазового состояния приповерхностных слоев карбосилицидных покрытий приводит к изменению их механических характеристик: увеличению микротвердости поверхности до 1,8 раз, уменьшению коэффициента сухого трения в 1,5-2,0 раза и повышению износостойкости образцов.

**Практическая значимость.** Предложены эффективные пути повышения износостойкости детонационных покрытий на основе карбосилицида титана с применением импульсно-плазменной обработки. Полученные результаты могут быть использованы при совершенствовании технологии получения износостойких покрытий на основе МАХ-фаз для повышения срока службы стальных деталей, в частности деталей почвообрабатывающих машин, работающих в условиях износа и трения.

**Связь работы с научно-исследовательскими проектами.** Диссертационная работа на тему «Структурно-фазовые состояния и свойства детонационных покрытий на основе карбосилицида титана до и после импульсно-плазменной обработки» соответствует приоритетному направлению развития науки «Энергетика и машиностроение» и выполнена в соответствии со следующими проектами, финансируемыми Комитетом науки МОН РК:

– BR05236748 «Исследования и разработка инновационных технологий получения износостойких материалов для изделий машиностроения», программно-целевое финансирование на 2018-2020 гг., договор №197 от 16.03.2018 г.;

– AP08957719 «Разработка способа упрочнения и восстановления рабочих органов почвообрабатывающих машин», грантовое финансирование на 2020-2021 гг., договор №223 от 12.11.2020 г.

**Личный вклад автора.** Личный вклад автора состоит в участии в проведении экспериментов, получении результатов, изложенных в диссертации, обобщении и анализе полученных результатов, написании научных статей по теме диссертации. Постановка задачи, формулировка основных выводов и положений диссертационной работы были проведены совместно с научными консультантами.

**Степень обоснованности и достоверности результатов** обеспечивается использованием современных методов изучения структуры, химического и фазового состава, профиля поверхности, механических и трибологических испытаний, стандартных методик испытаний, большими объемами и повторяемостью экспериментальных данных. Результаты исследования,

проведенные в диссертационной работе, не противоречат известным научным представлениям и результатам.

**Апробация результатов работы.** Основные результаты доложены на: 11-ом Международном симпозиуме «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка», г. Минск, Белоруссия, 10-12 апреля 2019 г.; в Международном научно-практическом конференции «XXXVIIIth Autumn Tribology School 2019» с 10 по 13 сентября 2019 года.; XIII International Scientific and Practical Conference «International Trends in Science and Technology», Warsaw, Poland, 25 May, 2019; VI Международном конференции «Лазерные, плазменные исследования и технологии - ЛаПлаз-2020» 11-14 февраля 2020 г.; 14-ом Международном симпозиуме «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка», г. Минск, Белоруссия, 9-11 сентября 2020 г.; IEEE 10th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP-2020) Sumy, Ukraine, 9-13 November 2020.; IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2021) 5-11 September 2021; в Международном конференции «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии», Томск, 2021. Кроме того, основные научные результаты докладывались и обсуждались на научных семинарах кафедры «Физика и технологии» и научно-исследовательского центра «Инженерия поверхности и трибология» ВКУ имени Сарсена Аманжолова.

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 19 работ, из них 5 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 4 статьи в журналах, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере образования и науки МОН РК, 9 работ в материалах республиканских и международных конференций, а также 1 патент на полезную модель Республики Казахстан.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников из 224 наименований и 2 приложений. Общий объем диссертации 113 страниц, включая 64 рисунка и 16 таблиц.

# 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ПОЛУЧЕНИЯ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Ti-Si-C

В настоящей главе анализируется современное состояние вопроса получения покрытий на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-C. Дано подробное описание кристаллического строения, механических и трибологических свойств покрытий на основе карбосилицида титана. Освещены основные методы получения покрытий данных соединений, показана перспективность их получения методами, сочетающих детонационное напыление и импульсно-плазменной обработки.

На основании проведенного обзора сформулированы основные направления и задачи исследований данной работы.

## 1.1 Структурно-фазовое состояние и свойства МАХ фаз на основе системы Ti-Si-C

МАХ-фазы являются относительно новым классом тройных соединений, объединенных общей структурной формулой  $M_{n+1}AX_n$ , где М – это переходный металл, А - элемент IIIA или IVA подгруппы периодической таблицы Менделеева, Х – углерод или азот. МАХ-фазы представляют интерес научной и прикладной точек зрения ввиду уникальной комбинации физических свойств, наблюдаемых исключительно в подобных соединениях [1-6]. Свойства МАХ-фаз являются комбинацией металлоподобных и керамоподобных свойств - эти соединения обладают высокими значениями электрической и тепловой проводимости, подобно металлам, но при этом они также обладают высокой прочностью и сопротивляемостью внешним повреждениям, химическому воздействию, износостойкостью, тепловому удару, подобно керамикам. Уникальные свойства карбосилицида титана объясняются особым кристаллическим строением карбосилицида титана, в котором карбидные слои  $[Ti_3C_2]$  разделены атомными слоями кремния и слабо связаны друг с другом [7-9].

Гексагональная элементарная ячейка МАХ-фаз относится к  $R\bar{6}3/mmc$  пространственной группе и имеет две формульные единицы в строении: М-Х и А. Элементарная ячейка карбосилицида титана  $Ti_3SiC_2$  состоит из карбидного слоя  $Ti_3C_2$  (М-Х) и разделена атомными слоями кремния (А - элемент IVA подгруппы) [10]. Barsoum Michel W. и его соавторы [11] сообщили, что связь Ti-Si слабее, чем связь Ti-C в структуре  $Ti_3SiC_2$ , и это косвенно подтверждается тем фактом, что амплитуда колебаний атома Si больше, чем у Ti. Это также косвенно указывает на то, что связь М-Х сильнее, чем связь М-А в большинстве МАХ-фаз. Аналогичные результаты были сообщены Zhang H.Z. и Wang S.Q. [12], согласно которым М-А являются самыми слабыми слоями, в то время как слой М-Х является самым сильным, причем связь Ti-Si сильнее, чем связь Ti-Al. Поэтому  $Ti_3SiC_2$  обладает более высоким модулем упругости и твердостью, чем  $Ti_3AlC_2$ .

Связи Ti-C являются преимущественно металлическими, с ковалентными и ионными составляющими и обладают исключительной прочностью, в то время как связи Ti-Si относительно слабы (особенно на сдвиг). Стоит отметить, что

$Ti_3SiC_2$  имеет тесную кристаллографическую связь со своим бинарным карбидом титана  $TiC$ . На рисунке 1.1 представлена проекция плоскости (110)  $Ti_3SiC_2$  и на плоскость (110)  $TiC$  [13]. Очевидно, что особенностью кристаллической структуры  $Ti_3SiC_2$  является то, что две соседние цепи ковалентных связей  $Ti-C-Ti$  ( $Ti_3C_2$  или  $TiC_{0.67}$ ) разделяют один атом  $Si$ . Структуру  $Ti_3SiC_2$  также можно рассматривать как слой двумерной плотной упаковки, где атомы  $Si$  периодически интеркалируются в двойную границу  $TiC$ . Все это указывает на отличную взаимосвязь кристаллической структуры между материалами  $Ti_3SiC_2$  и  $TiC$ , следовательно, их сочетание в единой системе делает их интересными для исследования.

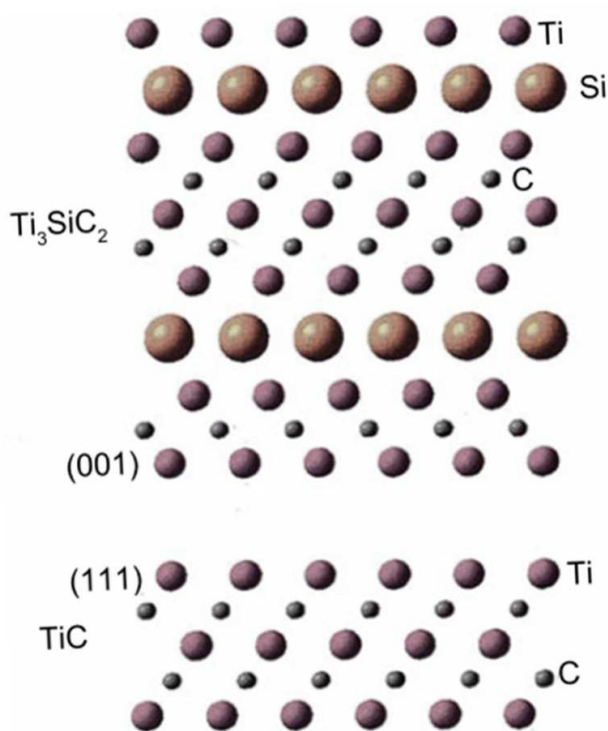
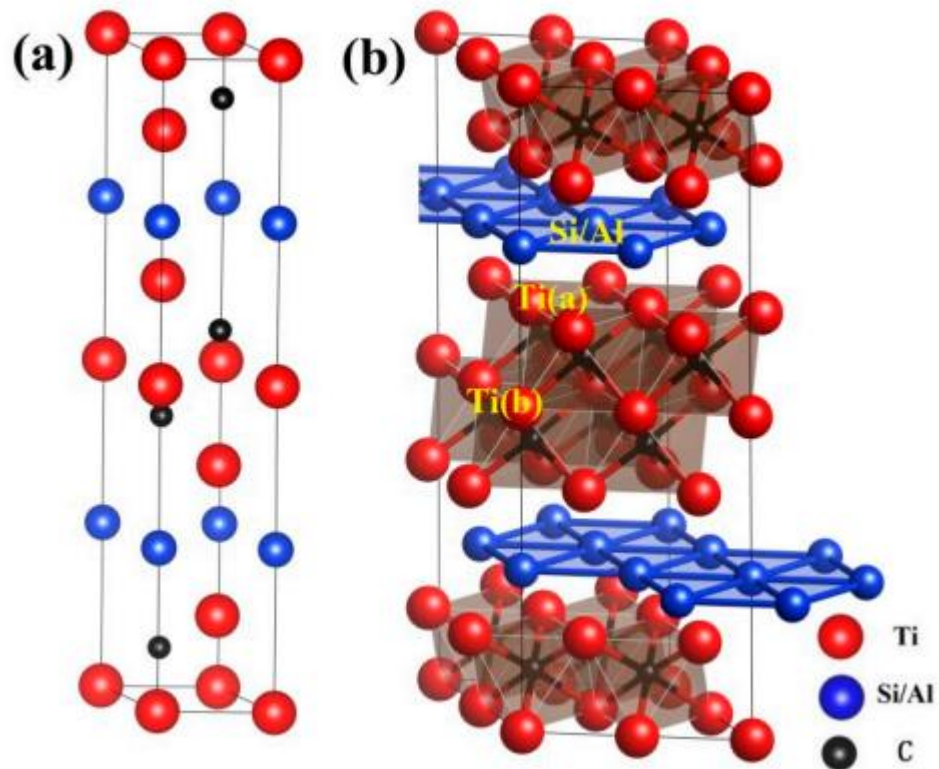


Рисунок 1.1 – Проекция атомов на (110) плоскость  $Ti_3SiC_2$  и на (110) плоскость  $TiC$  [13]

Параметры решетки  $Ti_3SiC_2$ :  $a=3,0665 \text{ \AA}$ ;  $c=17,671 \text{ \AA}$ . Плотнупакованные слои атомов  $Ti$  чередуются со слоями атомов чистого  $Si$ , а атомы  $C$  занимают октаэдрические междуузлия между атомами  $Ti$  (рисунок 1.2). На рисунке 1.2б показан срез в плоскости (110) через шестиугольную ячейку [14]. Атомы титана и кремния формируют завершенные плотноупакованные слои с последовательностью укладки  $hhhc$ , где вторая  $h$  соответствует атому кремния.



(а) обычная ячейка и (б) суперячейка, используемая для моделирования конфигураций дефектов. Красные, синие и черные шарики представляют атомы Ti, Si/Al и C соответственно

Рисунок 1.2 – Кристаллические структуры  $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_3AlC_2$  [14, с. 3].

В качестве примера фазовой диаграммы для системы материалов МАХ рассмотрим систему Ti-Si-C. В то время как двоичная фазовая диаграмма обычно рисуется в зависимости от состава и температуры, тройные фазовые диаграммы обычно представляются в виде изотермических сечений. Многочисленные авторы сообщили о фазовых диаграммах для системы Ti-Si-C, определенных экспериментально и / или теоретически; примеры включают диаграммы Viala J.C. и др. [15], Wakelkamp W. J. J. и др. [16], Touanen M. и др. [17] и Sambasivan и Petsukeu [18]. На рисунке 1.3 показано упрощенное изотермическое поперечное сечение диаграммы Ti-Si-C при температуре 1000 °C [19]. Силициды  $TiSi$  и  $Ti_5Si_4$  (известные из бинарной фазовой диаграммы) нестабильны в присутствии углерода и поэтому не показаны. На рисунке 1.3а присутствует одна стабильная тройная фаза — МАХ-фаза  $Ti_3SiC_2$ . Также отмечена МАХ - фаза  $Ti_4SiC_3$ , которая считается метастабильной. Большинство из этих характеристик фазовой диаграммы системы Ti-Si-C типичны для большинства из систем МАХ. Однако есть некоторые важные отличия: в отличие от многих других систем МАХ, система Ti-Si-C не содержит стабильной фазы 211, а также не содержит фазы обратного перовскита (“311”), наблюдаемой в  $Ti_3AlC$  [20] и  $Cr_3GaN$  [21]. На рис. 1.3б приведено изотермическое сечение системы Ti-Si-C при 900 °C. На представленной диаграмме показана небольшая область гомогенности

соединения  $Ti_3SiC_2$  ( $\tau_1$ -фаза), кристаллическая решетка которой имеет сложную слоистую структуру. Наличие соединений, которые принадлежат к МАХ-фазам с составами  $Ti_2SiC$  и  $Ti_5SiC_4$ , на этой диаграмме не приведены.

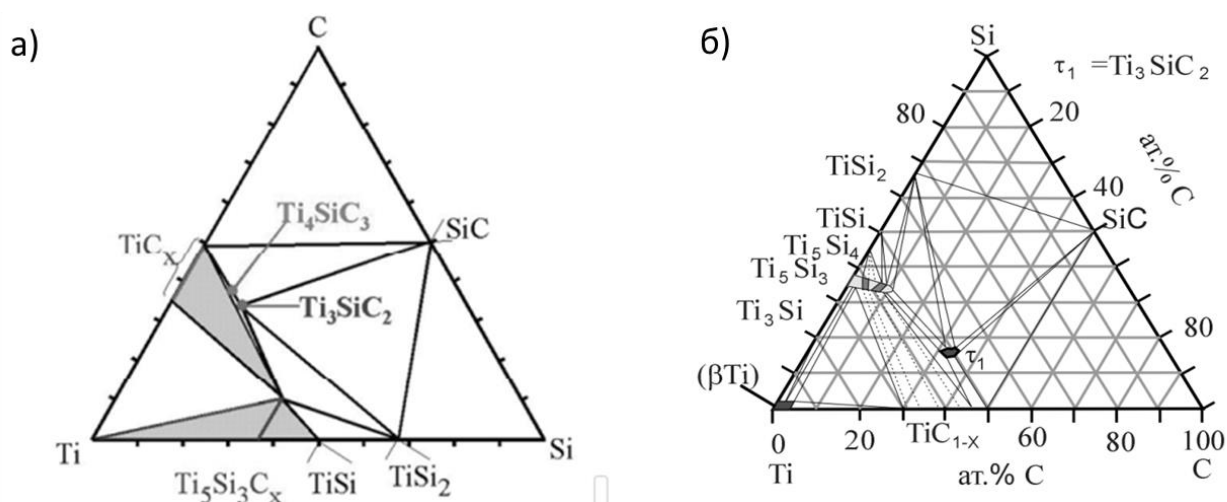


Рисунок 1.3. – а) упрощенное изотермическое сечение фазовой диаграммы Ti-Si-C при 800 °С, б) изотермическое сечение тройной системы Ti-Si-C при 900 °С [19, с. 1854].

В системе Ti-C (рисунок 1.3б) существует одно соединение карбида  $TiC(\delta)$  со структурой B1. Соединение  $TiC(\delta)$  плавится конгруэнтно при  $(3073\pm 25)^\circ C$  и содержания  $\sim 44\%$  (ат.) C. Область гомогенности фазы  $TiC$  вблизи солидуса занимает от 32 до 50 % (ат.) C. Углерод понижает температуру плавления Ti от 1663 до  $1653\pm 7^\circ C$  -температуры эвтектической кристаллизации  $Ж \leftrightarrow \beta Ti + TiC(\delta)$ ; в эвтектике содержится 1,5 % (ат.) C [6, с. 6284] (рис. 3б). Со структурной точки зрения соединение  $TiC(\delta)$  является твердым раствором атомов неметалла в октамеждоузлиях ГЦК-решетки металла. Вследствие этого, в литературе карбид  $TiC(\delta)$  часто обозначают как  $TiC_x$ .

Разложение МАХ - фаз можно проиллюстрировать на примере  $Ti_3SiC_2$ . В  $Ti_3SiC_2$  слои  $TiC(111)$  чередуются между листами Si. Слои  $Ti_3C_2$  сдвоены друг с другом, разделенные слоем Si, действующим как зеркальная плоскость (см. рис. 1.2). Удаление плоскости Si дает двойную структуру  $TiC_{0.67}$ . Переход к регулярному  $TiC$  достигается вращением слоя  $Ti_3C_2$ . Таким образом, разложение МАХ фазы инициируются потерей элемента А. Сообщаемые температуры разложения варьируются в широком диапазоне: от 850 °С для объемного  $Cr_2GaN$  [22] до 1800 °С [23], возможно, даже выше 2300 °С [24], для  $Ti_3SiC_2$ . Усложняющим фактором является то, что температура разложения сильно зависит от окружающей среды и примесей. Например, утверждение о том, что объемный  $Ti_3SiC_2$  термически стабилен выше 1800 °С, справедливо для  $Ti_3SiC_2$  достаточной чистоты в окружающем воздухе. Основной вывод, который можно сделать из этих результатов, заключается в том, что температура разложения зависит от окружающей среды. Например, высокая термостойкость и стойкость

к окислению, о которых сообщается для объемных  $Ti_2AlC$  и  $Ti_3AlC_2$ , зависят от образования плотной защитной оксидной накипи  $Al_2O_3$  [25-29]. Уникальная кристаллическая структура карбосилицида титана  $Ti_3SiC_2$  обеспечивает уникальное сочетание металлических и керамических свойств.

Растущий интерес к МАХ-фазам связан с уникальным набором механических и трибологических свойств, который обусловлен природой их особого кристаллического строения, а также с подвижностью дислокаций базисных систем скольжения даже при комнатной температуре. Основываясь на первом принципе расчета МАХ-фаз [11 с. 8407], известно, что слабая связь между слоем М-Х и плоскостью А способствует устойчивости к повреждениям, а сильная направленная ковалентная связь М-Х способствует тугоплавкости и высокой упругой жесткости. Кроме того, более слабые связи М-А способствуют низкому сопротивлению деформации сдвига (т.е. легкому скольжению в базовой плоскости и низкому модулю сдвига).

Механические свойства МАХ-фаз были рассмотрены в работах Barsoum M.W. [10, с. 207] и Zhang H.B. и его соавторы [2, с. 14]. В работах [30-32] указана, что МАХ-фаз деформируются в результате сочетания образования изломов и полос сдвига, а также расслоений внутри зерен и является полностью обратимой. Объемный  $Ti_3SiC_2$  является необычайно прочной керамикой даже при комнатной температуре, поскольку микротрещины и расслоение действуют как механизмы поглощения энергии при деформации [33,34]. Такое поведение обусловлено анизотропной структурой, которая делает базальные плоские дислокации подвижными при комнатной температуре, обеспечивая способность образовывать изломные полосы при приложенной нагрузке [35]. Особое внимание на МАХ-фазы, в частности на  $Ti_3SiC_2$ , было обращено после открытия, что карбосилицид титана является аномально мягким материалом в сравнении с  $TiC$ , а его твердость характеризуется сильной анизотропией.

Трибологические свойства МАХ-фаз привлекли большое внимание по результатам измерений трения в низкомикрометровом масштабе (типичные нормальные силы  $F_N \sim 4-5$  мкН) на объемных образцах  $Ti_3SiC_2$  с использованием боковой силовой микроскопии, которая выявила сверхнизкий коэффициент трения ( $\mu$ ) 0,005 [36,37]. В этом эксперименте кручение (вызванное силами трения) калиброванного кантилевера измерялось при скольжении его по расщепленной базальной плоскости отдельного зерна  $Ti_3SiC_2$ . Однако нормальные нагрузки в диапазоне  $mN-N$  обычно приводят к гораздо более высокому  $\mu$ , обычно в диапазоне от 0,15 до 0,45 [38] из-за скопления продуктов износа между диском и штифтом в процессе трибологического испытания.

Souchet A. и его соавторы [39] провели скретч - тесты на мелкозернистых и крупнозернистых поликристаллических образцах  $Ti_3SiC_2$  со стальными и  $Si_3N_4$  шариками. Они наблюдали трибологическую двойственность двух различных режимов трения с низким значением  $\mu$  0,15 и повышенным  $\mu$  0,3–0,5 во втором режиме. Причиной двойственности может быть образование исходной трибопленки  $TiCxOy$  на поверхности образца  $Ti_3SiC_2$ .

Emmerlich J. и его соавторы [40] дает объяснение большой разброс значений  $\mu$  в опубликованном данные по изучению механизма изнашивания и



коэффициент трения эпитаксиальных  $Ti_3SiC_2$  (0001) на микроуровне ( $F_N = 100Н$  до  $0,24Н$ ), используя алмаз в качестве контртела и в макромасштабе с контртелом из глинозема  $Al_2O_3$ . При высоких нагрузках ( $F_N = 500$  мкН до  $0,24 Н$ )  $\mu$  находился в диапазоне  $0,4-0,8$  из-за сильного износа и разрушения отслоения. Однако небольшой  $F_N$  (100-200 мкН) привел к  $\mu \sim 0,1$  без заметного износа или деформация. Причиной такого удивительно низкого коэффициента трения, возможно связано с образованием поверхностных слоев с низким коэффициентом трения из  $TiO_2$  и графитового углерода плюс адсорбированные молекулы воды. Эти результаты показывают, что коэффициенты трения  $Ti_3SiC_2$  действительно могут быть очень низкими, однако нормальное усилие, которое может быть приложено, ограничено из-за легкого расслоения и перегиба, приводящих к истиранию и сильному износу.

Сообщается, что тройные карбиды и нитриды, и их композиты могут быть использованы в трибологических приложениях и потенциально могут быть использованы в качестве износостойких покрытий [41-45]. Также сообщается, что тройные карбиды демонстрируют самосмазывающиеся свойства при низком трении [46]. Например, Zhang Y. и его соавторы [47] сообщили, что, хотя  $Ti_3SiC_2$  по своей природе не является самосмазывающимся, он демонстрирует исключительно низкий коэффициент трения при сухом скольжении по алмазному штифту из-за образования самосмазывающейся пленки. Тонкое покрытие из тройного карбида или нитрида может значительно повысить износостойкость подложки.

Помимо использования в трибологических приложениях, фазы МАХ также являются перспективными кандидатами в качестве защитных покрытий для электрических фрикционных контактов и коррозии благодаря дополнительной проводимости и стойкости к коррозии. Walter C. и его коллеги [48,49] сообщили об успешных испытаниях покрытий  $Cr_2AlC$  и  $Ti_2AlC$  на поверхности стали, полученных методом магнетронного напыления. Установлено, что МАХ фазовая структура стабильна в диапазоне температур подложки от  $450$  до  $850$  °С.

Сочетание проводимости и механических свойств МАХ-фаз наделяет их перспективным армированием для улучшения свойств материалов в различных областях, включая керамику, металлы и биоматериалы. Например,  $Ti_3SiC_2$  был использован для улучшения механических свойств  $Si_3N_4$  путем формирования многослойных композитов  $Si_3N_4/Ti_3SiC_2$  [50]. Частицы  $Ti_3AlC_2$  были использованы для упрочнения меди, и также было сообщено, что композиты  $Cu-Ti_3AlC_2$  демонстрируют более низкую электропроводность и значительно превосходную прочность на изгиб без заметной потери вязкости разрушения по сравнению с чистой медной матрицей [51]. Кроме того, было предложено использовать МАХ фазы в оборонном применении. Например,  $Ti_3SiC_2$  может быть использован в качестве деталей дополнительной керамической брони [52] путем формирования ламинарного материала с металлическим слоем или функционально градуированного материала (ФГМ) с другими материалами.

Привлекательные характеристики МАХ-фаз, такие как устойчивость к окислению, простота обработки, относительно низкая стоимость материалов, отличная термостойкость и химическая ударопрочность, делают их

потенциальными кандидатами для применения в высокотемпературных структурах [1, с. 205, 53]. Например, фазы МАХ могут быть использованы в качестве замены используемых в настоящее время суперсплавов на основе Ni, которые обладают адекватными механическими свойствами при высокой температуре.

Соединение  $Ti_3SiC_2$  обладает высокой тепло- и электропроводностью и одним из самых низких коэффициентов трения среди твердых материалов, исследованных на данный момент. Также было обнаружено, что вещество обладает высокой жесткостью в сочетании с низкой плотностью и очень большой стойкостью к повреждениям [54]. Важная характеристика соединения  $Ti_3SiC_2$  легкость обработки, которая делает возможным изготовление различных сложных элементов.  $Ti_3SiC_2$  при комнатной температуре представляет собой прочный керамический материал, поскольку образование микротрещин, расслоение, отклонение трещин, перемещение и поворот отдельных зерен действуют в качестве механизмов поглощения энергии при деформации. Также, с увеличением температуры и времени термообработки для всех типов образцов наблюдается постепенное увеличение прибавки массы, что свидетельствует о протекании процесса окисления  $Ti_3SiC_2$ .

Таким образом растет интерес для широкого спектра промышленных применений МАХ-фаз покрытий [55,56]. Сильная металл-ковалентная связь М-Х в сочетании с относительно слабыми связями М-А отвечают за высокоанизотропные свойства этих материалов, например: обратимую деформацию, высокую удельную жесткость и отличную обрабатываемость.

### 1.3 Анализ методов получения покрытий на основе МАХ фазы

На сегодняшний день известно и синтезировано более 60 различных систем МАХ-фаз, часть из которых имеет весьма скудное упоминание в работах других исследователей. Первые МАХ-фаза была синтезирована в 1967 году Jeitschko W. и Nowotny H. в Венском университете на основе системы тройного силикокарбида  $Ti_3SiC_2$ , ставшая в последующем прототипом всего семейства и наиболее изученная к настоящему времени [57]. Тройные карбиды ( $M_{n+1}AC_n$ , например,  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_2AlC$  и т. д.) гораздо легче получить по сравнению с тройными нитридами ( $M_{n+1}AN_n$ , например,  $Ti_4AlN_3$ ,  $Ti_2AlN$  и т.д.). Поэтому тройные карбиды привлекают все большее внимание в области материаловедения.

Разработке методов получения покрытий на основе МАХ фаз и исследованию их свойств посвящены работы J. J. Hu, P. Eklund, T. Seppänen, J.-P. Palmquist, В.А. Барвинок, А.Ф. Федотов, С.Н. Григорьев, F. Zhang, R. Trache, A. Jiang, M. Zhou, Z. Zhang, J. Frodelius, V. Pasumarthi, H. Gutzmann, J. Frodelius. Результаты исследований показали, что наилучшими эксплуатационными свойствами деталей из сталей и сплавов обладает изделия, на поверхность которых нанесены износостойкие покрытия на основе МАХ-фаз систем Ti-Si-C и Ti-Si-Al.

Согласно обзору [58] к настоящему времени накоплен большой опыт по созданию износостойких покрытий на основе МАХ-фаз, полученных методами

физического (PVD) и химического (CVD) осаждения из паровой фазы. Наибольшее распространение получили физические методы, к которым относятся различные варианты ионно-плазменного распыления и импульсное лазерное осаждение. В PVD импульсный лазерный луч используется для испарения поверхностных слоев мишени в вакууме или различных технологических газовых атмосферах, а затем испаренные материалы осаждаются на подложку. Ну J. J. и его соавторы [59] утверждали, что чистая тонкая пленка  $Ti_3SiC_2$  может быть получена с помощью метода PVD. Однако Eklund P. и его соавторы [60] усомнились в результатах, сообщенных Ну J. J. и его соавторов [59, с.120] и настаивал на том, что полученный материал представляет собой соединение на основе кубической кристаллической решеткой (например, TiC).

CVD-технологии отличаются повышенной сложностью получения однофазных покрытий и необходимостью использовать более высокие температуры подложки. В процессе CVD подложка подвергается воздействию одного или нескольких летучих прекурсоров, которые реагируют или разлагаются на поверхности подложки с образованием покрытия требуемой толщины. О работе по получению тройных карбидов методом CVD сообщали несколько групп исследователей. Этот метод обычно используется для формирования покрытия из тройного карбида на подложке. В работе [61] был изучен новый способ получения тонких покрытий на основе  $Ti_3SiC_2$  на углеродистых подложках методом CVD используя системы реагентов  $SiCl_4-TiCl_4-H_2$ . Сообщалось, что механизм осаждения покрытий связан с образованием пироуглеродной пленки на подложке и последующим превращением в SiC (или  $TiC_x$ ), а затем в  $Ti_3SiC_2$ . Однако в конечном продукте наблюдались примеси C, SiC,  $TiC_x$  и  $TiSi_2$ . Fakih H. и его соавторы [62] нанесли многослойное покрытие из SiC и  $Ti_3SiC_2$  на поверхности углеродной подложки методом реактивного CVD на основе технологии послойного нанесения слоя SiC с последующим использованием газовой смеси  $H_2-TiCl_4$  с образованием нового Ti-содержащего подслоя, и повторение последовательности привело к дальнейшему образованию новых подслоев  $Ti_3SiC_2$  с промежуточной фазой SiC в результате твердофазных реакций.

Serränen T. и его соавторы [63], Palmquist J.-P. и его соавторы [64] впервые продемонстрировали возможность синтеза тонкопленочных покрытий  $Ti_3SiC_2$  с использованием магнетронного напыления из элементных источников (в качестве мишени Ti, Si и графит) и из мишени  $Ti_3SiC_2$ .

Среди существующих методов наибольшее распространение получил метод нанесения покрытий на основе МАХ-фазы из потоков металлической плазмы вакуумной дуги [65]. В работе [66] авторами отмечается возможность нанесения покрытий из фазы  $Ti_3SiC_2$  вакуумно-дуговым методом и сообщается устойчивость полученных покрытий к коррозии, что свидетельствует о перспективности применения МАХ-фазы  $Ti_3SiC_2$  в качестве антикоррозионных покрытий.

Еще одной областью применения МАХ-фаз является нанесение износостойких и антифрикционных покрытий на рабочие поверхности режущего

инструмента или поверхности деталей методом электроискрового легирования (ЭИЛ) [67,68], основанный на полярном массопереносе материала анода (легирующего электрода) на катод (деталь заготовка). Этим методом можно в широких пределах изменять механические, термические, коррозионные и другие свойства рабочих поверхностей деталей. Кроме этого, технология ЭИЛ очень проста, а необходимое оборудование малогабаритно, надежно и транспортабельно.

В работе [69] композитные покрытия на основе Ti-Si-C были получены методом плазменного напыления порошков Ti/SiC/графит с последующим отжигом в атмосфере Ar при 500-1000 °С. Результаты показали, что композитные покрытия до и после отжига были в основном из фаз  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_5Si_3$  и TiC. Обработка отжигом не оказала существенного влияния на фазовый состав покрытий, но способствовала образованию более однородных микроструктур с уменьшенной пористостью и увеличенными микротрещинами.

Газотермическими методами [70-73] пока не удалось создать покрытия желаемой фазовой чистоты, хотя эти способы считаются перспективными для получения антикоррозийных и износостойких покрытий из МАХ-фаз на крупногабаритных изделиях. В целом, толстые (>100 мкм) и плотные  $Ti_2AlC$ -покрытия были нанесены методом высокоскоростного распыления кислородного топлива (HVOF) [74], а  $Ti_3SiC_2$ -покрытия были получены методом реакционного плазменного распыления [75]. Однако сохранение МАХ-фаз в покрытии и окисление не дали удовлетворительные результаты. В работе [76] сообщается внутреннее расслоение покрытий  $Ti_2AlC$ , полученных методом холодного распыления.

В работе [77] продемонстрировано высокоскоростное распыление кислородного топлива (HVOF) для нанесения покрытий  $Ti_2AlC$  с небольшим содержанием фаз  $Ti_3AlC_2$ , TiC и  $TiAl_x$ . Схожие результаты были получены при плазменным напылении порошковых смесей Ti, SiC и графита, т.е. в составе покрытий объемная доля МАХ-фаз  $Ti_3SiC_2$  составила 15-19 % и из фазы  $TiC_x$  и  $Ti_5Si_3$  [75, с. 117]. Эти методы являются потенциальными технологическими подходами для изготовления  $Ti_2AlC$  и  $Ti_3SiC_2$  в качестве покрытий на крупных инженерных компонентах. Однако проблема получения покрытий с большим содержанием МАХ-фаз и достаточно чистых по фазе покрытий является нерешенной задачей газотермического напыления.

В последнее время проявляется большой интерес к высокоскоростным технологиям напыления покрытий, которые характеризуются высокой производительностью, универсальностью, простотой в автоматизации, практически неограниченностью размеров, покрываемых поверхностей [78-88]. Высокоскоростные способы напыления позволяют значительно расширить возможности традиционного газотермического напыления покрытий, используемого для защиты деталей от износа и коррозии [89,90]. К газотермическим высокоскоростным способам получения покрытий относятся методы детонационного [91,92], сверхзвукового воздушно-газового плазменного (СВГПН) [93,94] и сверхзвукового газопламенного (HVOF) напыления [95,96]. Среди них, наиболее перспективным является

детонационное напыление.

Детонационное напыление является одним из методов газотермического напыления покрытий, который осуществляется с помощью специальной детонационной пушки, наполненной взрывчатой газовой смесью [97-99]. В процессе детонации происходит разгон частиц порошка до высоких скоростей (до 1000 м/с), их плавление и осаждение на напыляемую поверхность. Достоинствами данного метода являются: низкая пористость покрытия, высокая прочность связи с основой обрабатываемой детали, незначительное термическое воздействие, позволяющее избегать нежелательных термонапряжений и коробления даже тонкостенных деталей сложной конструкции [100]. Сущность метода детонационного напыления (ДН) весьма проста: в водоохлаждаемую трубу (ствол) заполненную газовой взрывчатой смесью помещаются напыляемые частицы порошка после чего в газе возбуждается детонация [101]. Процесс напыления происходит на скоростях, превышающих скорость звука, и сам по себе является циклическим, именно поэтому во время напыления не происходит большой отдачи тепла поверхности подложки т.к. существуют небольшие паузы между выстрелами. Каждый цикл представляет собой впрыск под давлением воздушно-горючей смеси, которая в большинстве случаев состоит из ацетилена ( $C_2H_2$ ) и кислорода ( $O_2$ ), после смешивания происходит инициализация взрыва путем её поджога (искра), за счёт ограниченного пространства и окислительно-восстановительной реакции происходит детонация этой смеси и зарождение ударной волны, которая и переносит напыляемые частицы на подложку (реализуя механизм —ударного прессования). Цикл заканчивается после продувки установки защитным газом, преимущественно азотом ( $N_2$ ), для очистки от оставшихся непроправленных частиц, а также для предотвращения «обратного удара» при котором вылетевшие продукты горения, из-за разницы давлений внутри и снаружи установки, засасывает обратно, что может привести к сбою и разрушению напыляющей техники [102-105]. В зависимости от состава ацетилен-кислородной взрывчатой смеси, от соотношения  $O_2/C_2H_2$  и от природы газоносителя между отдельными фазами композиционных частиц могут протекать химические взаимодействия [106].

Детонационное напыление имеет большую перспективу, так как, детонационный метод позволяет в широких интервалах управлять температурой напыляемого порошка и наносимого покрытия путем варьирования технологических параметров и чередования подачи порошков во время напыления. Это дает возможность управлять структурно-фазовым состоянием материала покрытия и, тем самым, получить покрытия с заданными свойствами. Ключевым преимуществом метода детонационного напыления является возможность точного регулирования количества взрывчатой газовой смеси, используемой для каждого выстрела детонационной пушки, что позволяет изменять степень теплового и химического воздействия продуктов детонации на частицы напыляемого порошка [107-109]. Указанные преимущества детонационных покрытий послужили стимулом к поиску области их рационального применения в промышленности.

В нескольких исследованиях [66, с. 31, 69, с. 3178, 71, с. 195, 76, с. 408] сообщалось, что получение системы Ti-Si-C методом газотермического напыления приводит к образованию многослойного покрытия, содержащего фазы карбидов титана, силицидов и карбосилицидов. Малое время реакции порошковых смесей или разложение МАХ-фаз при высокой температуре являются основными проблемами для чистоты фазы получаемых покрытий. За счет этого, объемная доля фазы  $Ti_3SiC_2$  будет довольно низкой (25–29%), в основном из-за высокой температуры напыления. Увеличение объемной доли фазы  $Ti_3SiC_2$  обеспечивает высокие механические и трибологические свойства композитов. Содержание  $Ti_3SiC_2$  можно некоторой степени увеличить за счет применения термической обработки. Последующая термическая обработка Ti-C-Si регулирует его фазовый состав [69, с. 3183]. Однако, объемная термическая обработка имеет недостатки, связанные с разупрочнением материала подложки. Преодолеть недостатки традиционных методов термической обработки можно при помощи термической активации поверхности потоками импульсной плазмы [110].

Импульсно-плазменная обработка является высокопроизводительным процессом поверхностного модифицирования. В работах других исследователей нет общего мнения о формировании структуры и свойств покрытий на основе карбосилицида титана при детонационном напылении, а также о влиянии термической и импульсно-плазменной обработки на структурные и фазовые превращения в покрытиях на основе Ti-Si-C. Поэтому исследования структуры и свойств покрытий на основе карбосилицида титана при детонационном напылении, а также последующих воздействиях термической и импульсно-плазменной обработок и изучение влияния происходящих структурно-фазовых изменений на механико-трибологические свойства данных покрытий является весьма актуальным.

#### **1.4 Анализ методов модифицирования поверхности покрытий концентрированными потоками энергии и обоснование применения импульсно-плазменной обработки**

В настоящее время интенсивно развиваются методы обработки поверхности изделий с применением комбинированных технологий обработки [111, 112]. Например, применяется комбинированная технология «нанесения покрытий и последующая термическая обработка» для оптимизации свойств покрытий за счет перемешивания и перераспределения элементов покрытий и подложки с образованием стабильных и метастабильных сплавов и соединений. Оптимизацию свойств поверхности с покрытием можно проводить кратковременным действием температур и без нагрева всего изделия.

Модификация поверхности может быть выполнена различными методами, включающими обработку концентрированными потоками энергии. Это лазерные, электронные и ионные пучки, ударные волны, а также стационарные и импульсные потоки плазмы. Модификация свойств поверхности основана на принципе формирования сложных многослойных поверхностных структур, таких как аморфные пленки, мелкодисперсные осадки

и подслои с высокой плотностью дислокаций. Это позволяет целенаправленно изменять эксплуатационные характеристики металлических материалов, включая коррозионную стойкость, прочность, износостойкость, усталостную прочность при циклических нагрузках, стойкость к электроэрозионным воздействиям и т.д.

*Лазерные технологии.* Различные типы технологических систем, основанных на оптических квантовых генераторах, т.е. лазерах, в настоящее время широко используются в промышленности и лабораториях исследовательских центров. Термохимическая лазерная обработка (ТХЛО) позволяет улучшить физико-механические свойства поверхностей сплавов и обеспечивает их высокую износостойкость и коррозионную стойкость. Воздействие ТХЛО на поверхность металлических деталей включает быстрый нагрев, диффузионное легирование и охлаждение. Во многих областях применения ТХЛО является более экономически привлекательным, чем традиционные технологии упрочнения [113-115].

Методы и устройства, разработанные для лазерного упрочнения, многочисленны и разнообразны. Наибольший интерес представляют оригинальные лазерные методы, используемые для термической обработки. Среди них методы, при которых жидкий азот подается на поверхности, облучаемые лазерным лучом, или, когда обрабатываемая деталь погружается в ванну с прозрачным отверждающим составом. Упрочнение может выполняться одновременно несколькими лазерными лучами, генерируемыми в импульсном или стационарном режиме потока. Для лазерной обработки поверхностей используются импульсные, непрерывноволновые или квазинепрерывные лазеры. Интерес для технологии упрочнения представляет распространение лазерного луча по спиральной линии, под углом к поверхности, с использованием выпуклых линз или специальных оптических систем. Эти технологии позволяют упрочнять поверхности различной конфигурации. Доступны лазерные методы поверхностного упрочнения, которые включают притирку зон отпуска, пики правильной микрогеометрии поверхности или наложение интерференционной решетки, обеспечивая покрытие до 50% номинальной площади поверхности.

Процессы ТХЛО выполняются с использованием лазеров с частотой излучения 10-100 Гц в течение 10-60 с, давлением газовой атмосферы до 22-25 кг/см<sup>2</sup> и мощностью излучения 10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> Вт/см<sup>2</sup>. ТХЛО может быть использован для обработки холодных поверхностей деталей или поверхностей, нагретых до 300-500 Ос [116-118]. Были разработаны оригинальные методы упрочнения с использованием лазерной плазмы, состоящей из аргона. В настоящее время имеется достаточный научно-технический потенциал для широкого применения ТХЛО. Однако широкое применение этого процесса ограничено из-за высокой стоимости используемого оборудования и низкого коэффициента использования энергии.

*Плазменные технологии.* Исследования воздействия высокоэнергетической плазмы на поверхность металла показывают, что замедление потока плазмы, вызванное тормозным излучением, приводит к

образованию шлейфа, который по своему воздействию на металлы не отличается от лазерного шлейфа. На поверхности образуется слой плазмы, сжатой ударом.

Взрывчатые вещества также используются для формирования ударно-сжатого плазменного слоя [119]. Взрывчатые вещества генерируют потоки плазмы со скоростью 5-12 км/с, температурой 20 000-60 000 К и давлением ударной волны 300-2000 МН/м<sup>2</sup>. Плотность плазмы в этот случай превышает атмосферный в 50 раз. Технологии модификации поверхности, выполняемые потоком плазмы с высокой плотностью энергии, генерируемой взрывчатыми веществами, рассматриваются в справочнике [120]. Такие потоки также могут быть образованы электрическим взрывом проводников (фольги) с помощью специального устройства [121]. Эти технологии могут быть применены и для поверхностного упрочнения.

Импульсные электрические разряды используются для термохимической обработки деталей, которая выполняется под слоем жидкости или в вакууме [122]. В отличие от этих методов, доступны способы и технологические устройства для плазменной обработки в камере под давлением 30 кг/см<sup>2</sup> [123] или с использованием плазменной пушки, имеющей капиллярный канал [124]. Существуют также десятки методов азотирования, выполняемых с помощью азотсодержащей высокоскоростной плазмы.

Плазменные методы не уступают по эффективности упрочнения металлической поверхности инструментов или деталей машин лазерным. Плазменные методы имеют более высокие коэффициенты использования энергии, составляющие 80%. Они выполняются с использованием оборудования, которое дешевле (в десятки раз) и характеризуется меньшим расходом материалов и энергии во время

*Электронно-лучевые технологии.* Электронно-лучевые методы также находят коммерческое применение для модификации поверхностей металлических деталей. Поверхностное упрочнение выполняется с использованием пучка релятивистских электронов [125], которые обеспечивают высокие скорости нагрева и охлаждения.

Быстрое упрочнение поверхности заготовки обеспечивается электронно-лучевой плавкой с лучом, сканируемым по спиральной траектории [126], путем предварительного азотирования поверхности и ее последующего остекления электронным лучом или путем термообработки без плавления с использованием специальных изолирующих экранов [127].

Исследования [128,129] обобщают и сравнивают преимущества и недостатки электронно-лучевой, лазерной и плазменной технологий. Они отмечают сходство процессов, происходящих при воздействии на материал электронным лучом, лазерным лучом, электрическим током, плазмой и электрическим разрядом. Например, Detroit Diesel Allison выполняет упрочнение поверхностей некоторых автомобильных деталей электронно-лучевым методом. Раньше компания использовала для этой цели лазерную закалку. Трудозатраты при электронно-лучевой обработке оказались ниже, чем при лазерной обработке.



*Ионная имплантация.* Ионная имплантация поверхности металлических материалов является наиболее широко изученной областью науки и техники. Это можно объяснить промышленным спросом и необходимостью исследования радиационного повреждения материалов в космической технике и атомной энергетике. Процесс имплантации включает введение высокоэнергетических атомов (ионов) химических элементов в поверхность твердого тела. Элементы вводятся путем бомбардировки поверхности пучками соответствующих ускоренных ионов [130-132].

Ионная имплантация используется для улучшения характеристик подшипников, клапанов, компонентов двигателей, элементов аэрокосмических конструкций, прецизионных инструментов, штампов и пресс-форм. Имплантация позволяет вводить элементы и наносить, например, углеродные покрытия на металлорежущие инструменты. Технология может быть использована для азотирования поверхностей штампов, ходовых винтов и зубчатых колес. Ионная имплантация применяется для упрочнения поверхностей деталей, изготовленных из сплавов типа 30ХСА, ШХ15, инструментальных сталей и антифрикционных сплавов на основе кобальта. Более подробную информацию об эффективности ионной имплантации и ее роли в улучшении механических свойств деталей можно найти в статьях и книгах [133-135].

*Обработка ударной волной.* Обработка ударной волной является одним из наиболее эффективных методов воздействия на поверхности обрабатываемых деталей. Некоторые методы, включающие эффект ударной волны, были изучены с точки зрения возможности обеспечения поверхности обрабатываемой детали. Обработка ударной волной применяется для повышения коррозионной стойкости [136-138] и износостойкости. Легирование поверхностей осуществляется с помощью взрывной плазмы для введения порошков хрома и графита, азота и паров различных металлов. В этом случае модификация осуществляется с использованием импульсной плазмы и ударных волн. Ударные волны формируются с использованием импульсных магнитных полей, взрывчатых веществ, электрических разрядов и энергии, генерируемой электрическим взрывом проводников [139].

Анализ литературных источников по методам обработки с высокой плотностью энергии, используемым для модификации поверхностей деталей, показывает, что они, как правило, обеспечивают многократное повышение производительности деталей, работающих в самых разнообразных условиях. Исследования доказывают высокую эффективность обработки с использованием источников тепла с высокой плотностью энергии практически для всех известных сплавов на основе железа, титана, кобальта, никеля, алюминия и меди.

Особый интерес представляет применение методов импульсной плазменной обработки [140,141], которые по своей эффективности не уступают, а иногда даже превосходят лазерные, электронно-лучевые, электроразрядные и другие методы обработки.

Как показывают исследования, использование импульсно-плазменных

технологий позволяет значительно интенсифицировать диффузионных процессов при модифицировании поверхности, так как коэффициенты массопереноса в твердом металле при импульсном воздействии на два порядка превосходят коэффициенты диффузии при обычном термодиффузионном насыщении [142]. В процессе воздействия концентрированными источниками энергии происходит быстрый нагрев (время нагрева  $10^{-3} \dots 10^{-6}$  с) поверхностного слоя металла с последующим интенсивным охлаждением его путем отвода тепла, как в объем металла, так и в окружающую среду. Значительные градиенты температуры ( $\sim 10^6$  К/см), возникающие в поверхностном слое материала при импульсном воздействии плазмы, способствуют высокой скорости диффузии ионов плазмы вглубь модифицированного слоя и быстрые застывание жидкой фазы приводит к структурным изменениям в поверхностном слое обрабатываемой поверхности [143]. В процессе импульсно-плазменной обработки материал испытывает комплексное воздействие, а именно: ударное, электромагнитное, термическое. Каждое из них в отдельности играет роль инициатора диффузионных процессов при модифицировании поверхности. По эффективности упрочняющей обработки металлической поверхности изделий плазменные технологии не уступают лазерным. Они имеют более высокие коэффициенты использования электрической энергии – до 80 %, осуществляются на более дешевом (в десятки раз) оборудовании, а также меньше потребляют материально-энергетических ресурсов при эксплуатации [144]. Импульсно-плазменная технология относится к ресурсосберегающим, что обусловлено низким расходом легирующих элементов и электрической энергии в сочетании с высокой производительностью. Технология позволяет обрабатывать (нагревать) только рабочие поверхности, что решает проблемы повышения износостойкости без изменения структурного состояния материала всего изделия [145].

Методика оптимизации параметров обработки при импульсно-плазменном воздействии должна быть основана на необходимости формирования в разрабатываемом покрытии упрочненно-износостойких структур при высокоэнергетическом воздействии. Улучшение эксплуатационных характеристик происходит за счет структурно-фазовых превращений в материале, обусловленных, в основном термическим и механическим воздействием. Следовательно, для получения качественных покрытий необходима разработка технологических режимов для их упрочнения [146-147]. При варьировании технологических параметров импульсно-плазменной обработки дистанция воздействия импульса и их суммарное количество определяет энергетический уровень теплового и ударно-волнового воздействия импульса. Однако разрушение покрытий (деградация) ограничивает уменьшение дистанции воздействия импульсно-плазменной обработки [148]. А суммарное количество импульсов оказывает влияние на толщину обрабатываемых слоев покрытия. Различные уровни импульсно-плазменной энергии позволяет сконструировать в покрытии необходимые структуры и эффективное формирование фазовых составляющих покрытий с повышенной прочностью и износостойкостью.

В работе [149] показано, что в результате импульсно-плазменной обработки твердого сплава WC+20%Co происходит изменение поверхностного слоя: изменяется размер кристаллитов на 10-20%, а также обогащение связующего металла Co сложными карбидами типа  $W_6Co_6C$ ,  $W_3Co_3C$  и неравновесными карбидами составов  $W_2C$ ,  $WC_{1-x}$ ,  $W_6C_{2.54}$ . Промышленные испытания показали, что после импульсно-плазменной обработки повышается в 2-4 раза износостойкость рабочей поверхности прокатных валков, изготовленных из твердого сплава WC+20%Co. Получено существенное улучшение износостойкости и адгезионной прочности покрытий TiAlN, полученных вакуумно-дуговым методом в сочетании с импульсно-плазменной обработкой за счет образования мелкозернистых поверхностных слоев толщиной 30 мкм и интенсивного перемешивания материалов покрытия с материалом подложки [150]. В работе [143, с. 187] проанализирована модификация импульсной плазмой тонких (0.5-2 мкм) PVD покрытий MoN, C+W, TiN, TiC, Cr, Cr+CrN и других. Показано, что импульсная плазменная обработка приводит к существенному улучшению физико-механических свойств покрытий.

Таким образом, использование новых современных технологий расширяет и может улучшать свойства защитных покрытий. Одним из наиболее перспективных и современных методов получения материалов являются комплексное модифицирование свойств поверхности изделий. Экспериментальные работы подтверждают, что обработка поверхности изделия импульсной плазмой, содержащей легирующие элементы, сопровождается комплексным (тепловым, электромагнитным, деформационным) импульсным воздействием. Необходимо выдвинуть концепцию совмещения и оптимизации технологических параметров импульсно-плазменной обработки и поверхностных свойств изделий, обеспечивающих формирование на поверхности изделий высококачественных покрытий.

### **1.5 Постановка задачи исследования**

Анализ литературных данных показал, что существующие в настоящее время различные методы получения покрытий на основе карбосилицида титана ( $Ti_3SiC_2$ ) являются далекими от совершенства. Основная проблема при получении покрытий на основе  $Ti_3SiC_2$  заключается в присутствии примесных фаз (TiC, SiC,  $TiSi_2$ ,  $Ti_5Si_3$  и др.), которые оказывают большое влияние на эксплуатационные характеристики защитных покрытий. Например, при плазменном напылении объемная доля фазы  $Ti_3SiC_2$  составляет 15-19 % [69, с. 3174], при вакуумно-дуговом методе напыления содержание  $Ti_3SiC_2$  в покрытиях составляло 25–29 % [66, с.34]. Среди методов нанесения покрытий детонационное напыление и HVOF- напыление [90-101] обладают очевидным превосходством по сравнению с плазменным напылением и другими методами распыления в связи с высокой скоростью полета частиц и более низкой рабочей температурой напыления. Однако газотермические напыления нашли лишь ограниченное применение для нанесения покрытий на основе MAX-фаз.

Оптимизация параметров напыления и применение дополнительных методов обработки покрытий (термическая, лазерная, электронно-лучевая, импульсно-плазменная) может увеличить процентное содержание фазы  $Ti_3SiC_2$ . Однако, объемная термическая обработка имеет недостатки, связанные с разупрочнением материала подложки. Преодолеть недостатки традиционных методов модификации покрытий можно при помощи термической активации поверхности концентрированными потоками энергии, например, импульсно-плазменной обработкой. Для реализации качественной высокоэнергетической обработки поверхности необходимо получить оптимальные технологические режимы обработки импульсами плазменных потоков и проконтролировать формирование структуры и свойств поверхностных слоев покрытий в процессе их модификации.

В литературных источниках нет общего мнения о характере влияния импульсно-плазменной обработки на структурные и фазовые превращения в покрытиях на основе карборидов титана, а также о влиянии данных видов облучения на механические и трибологические свойства покрытий. Вопросы модифицирования поверхности изделий с заданными свойствами имеют значительный научный и практический интерес, поскольку высокие значения эксплуатационных свойств различных материалов достигаются благодаря изменениям структурных характеристик поверхности материалов. В то же время для полноты понимания того, как влияет изменение различных технологических параметров любого из процессов модифицирования поверхностных слоев изделий на структуру и соответственно эксплуатационные характеристики, необходим комплексный исследовательский подход, который позволил бы получить всю полноту данных о структурно-фазовом состоянии исследуемых материалов.

## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Исходные материалы и подготовка образцов

В качестве объекта исследования для получения покрытий был выбран порошок карбосилицида титана -  $Ti_3SiC_2$  (МАХ-фаза). Химический состав порошка: Ti – 74 %, SiC – 20 % и С – 6,0 %. Размер фракции порошка ~ 40 мкм. В качестве подложки для нанесения покрытий была выбрана инструментальная углеродистая сталь У9. В таблице 2.1 показан химический состав стали У9.

Таблица 2.1 – Химический состав стали У9, в % (ГОСТ 1435 - 99)

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu
0.85 - 0.94	0.17 - 0.33	0.17 - 0.33	до 0.25	до 0.028	до 0.03	до 0.2	до 0.25

Для проведения эксперимента по получению покрытий на основе карбосилицида титана ( $Ti_3SiC_2$ ) методом детонационного напыления из прутка стали У9 были вырезаны образцы диаметром 50 мм толщиной 3 мм. Перед нанесением покрытий поверхность подложки была отшлифована. Средняя шероховатость Ra образцов была ниже 0,7 мкм. Шероховатость образцов измеряли на профилометре (профилометр модель 130). Шлифы для исследования поперечного сечения образцов готовились по стандартной методике, включающей механическое шлифование и механическое полирование. Шлифовку проводили вручную на металлографической шлифовальной бумаге различной зернистости с постепенным переходом от более грубого к более мелкому абразиву. При переходе к последующему номеру бумаги со шлифа тщательно удаляли наждачную пыль, а направление шлифовки меняли на 90°, благодаря чему добивались устранения рисков от предыдущей более грубой бумаги. Полировка образцов стали У9 осуществлялась на алмазных пастах, нанесенных на фильтровальную бумагу, с постепенным уменьшением её зернистости. При переходе к последующему номеру пасты со шлифа тщательно удаляли остатки пасты, а направление шлифовки меняли на 90°. После полирования шлиф промывали спиртом и сушили прикладыванием к фильтровальной бумаге.

### 2.2 Компьютеризированный комплекс детонационного напыления CCDS2000

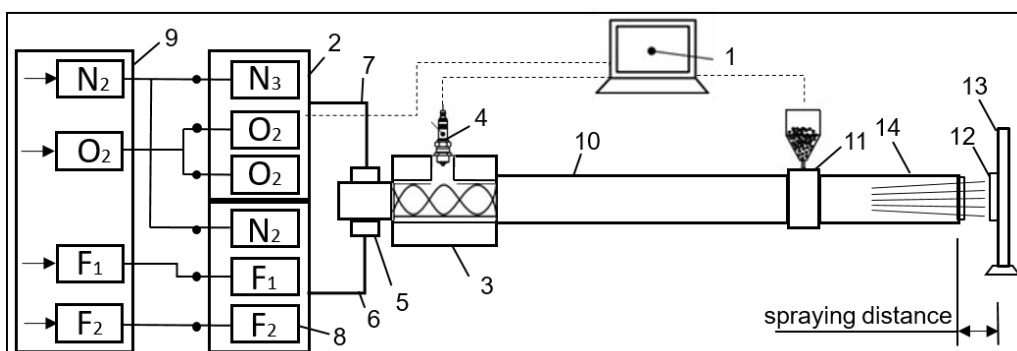
Покрытия  $Ti_3SiC_2$  на поверхности образцов стали У9 были получены на компьютеризированном комплексе детонационного напыления нового поколения CCDS2000 (Computer Controlled Detonation Spraying) в НИЦ «Инженерия поверхности и трибология» ВКУ имени Сарсена Аманжолова. Детонационный комплекс состоит из детонационной пушки, порошковых дозаторов, панели манометров, блока управления, системы охлаждения и системы манипулирования, как пушкой, так и деталью (Рисунок 2.1).

Принципиальная схема процесса детонационного напыления представлена на рисунке 2.2.



а) панель манометра и блок управления, б) детонационная пушка с) система охлаждения, д) порошковый дозатор

Рисунок 2.1 – Комплекс детонационного напыления нового поколения CCDS2000



1 – управляющий компьютер, 2 – газораспределитель, 3 – камера смешения-зажигания, 4 – свеча зажигания, 5 – ствольный клапан, 6 – топливная линия, 7 – кислородная линия, 8 – газовые клапаны, 9 – блок подачи газов, 10 – казенная часть ствола, 11 – дозатор порошка, 12 – обрабатываемая деталь, 13 – манипулятор, 14 – дульная часть ствола

Рисунок 2.2 – Принципиальная схема детонационного комплекса CCDS2000

В качестве горючих смесей для экспериментов выбраны топливно-кислородные смеси на основе ацетилена и пропана. Упомянутая выше система газопитания промышленного комплекса детонационного напыления CCDS2000 позволяет обеспечить тщательный контроль расхода газов и, тем самым, выдерживать заданное соотношение между топливом и окислителем при проточной подаче газовых компонентов в реакционную камеру. Кроме специального устройства для интенсификации смешения газовых компонентов

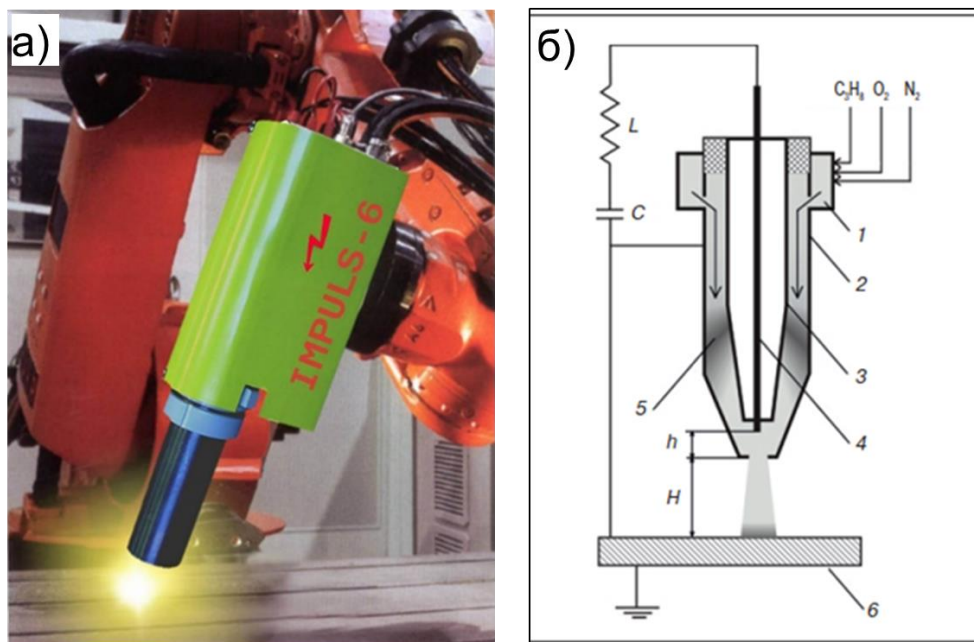
и возбуждения детонации, система газопитания CCDS2000 имеет также устройство, обеспечивающее прецизионную стабилизацию расходных характеристик по каждой газовой компоненте, основанное на звуковом истечении газа из ресивера через малое отверстие (жиклер).

### **2.3 Термическая обработка покрытий**

Термическую обработку образцов проводили в вакууме  $10^{-4}$  Па при температурах  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Время выдержки при каждой температуре составляло 1 ч. Охлаждение образцов происходило вместе с печью.

### **2.4 Импульсно-плазменная обработка покрытий**

Поверхностное модифицирование покрытий осуществлялось импульсным плазменным потоком с использованием плазменного генератора, разработанного в Институте электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины (Рисунок 2.3). Особенностью которого является возможность коммутирования электрического тока ионизированной областью газа за фронтом детонационной волны [142, с. 235, 145, с. 56]. Это дает возможность генерировать импульсную плазму с частотой 1-4 Гц и энергией до 7 кДж. Импульсно-плазменный генератор состоит из детонационной камеры (1), где осуществляется инициирование сгорания горючей газовой смеси ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{O}_2$ , воздух) и коаксиальных электродов (2, 3). При необходимости ввода в плазму легирующих элементов в виде парокapельной фазы используется эродируемый электрод (4). При протекании электрического тока за детонационной волной (5) в межэлектродном зазоре выделяется Джоулево тепло, усиливая тем самым электромагнитную и газодинамическую составляющие ускоряющей плазмы силы. Энергетические характеристики плазменных струй на выходе из импульсно-плазменного устройства зависят от геометрии коаксиальных электродов и напряженности электрического поля в межэлектродном зазоре. При напряженности электрического поля между электродами  $3,5 \times 10^5$  В/м скорость плазмы на выходе из плазматрона достигает 4 км/с, а температура 12000 К. В момент взаимодействия плазменного импульса с поверхностью изделия - 6 в зоне контакта образуется область ударно-сжатого плазменного слоя. Электрическая цепь между эродируемым электродом и изделием замыкается. Плотность тока достигает  $10000$  А/см<sup>2</sup>. В результате поверхность испытывает многократное воздействие, включая тепловое с плотностью мощности  $10^4$ - $10^6$  Вт/см<sup>2</sup>, химическое, электромагнитное (напряженность магнитного поля до  $4 \times 10^5$  А/м). Многократное воздействие (термоциклирование) позволяет изменять физико-механические свойства поверхности за счет структурных превращений.



1 – детонационная камера; 2, 3 – коаксиальные электроды; 4 – расходуемый электрод; 5 – детонационная волна; 6 – обрабатываемая деталь

Рисунок 2.3 – а) Внешний вид импульсного плазматрона; б) Схема импульсно-плазменного устройства [151, с.86]

## 2.5 Методы исследования состава и структуры покрытий

*Метод рентгеноструктурного анализа.* Одним из распространенных методов исследования строения металлов и сплавов является рентгеноструктурный анализ (РСА).

Для изучения структурно-фазового состава покрытий применяли рентгеновский дифрактометр X'PertPRO («PANalytical», Нидерланды), с использованием  $\text{CuK}\alpha$  – излучение. Образцы подготавливались по стандартным методикам, а дифрактограммы всех образцов регистрировались в идентичных условиях, что позволило более корректно сравнивать полученные величины. Съемки проводились в следующих режимах: напряжение на трубке  $U=40$  кВ; ток трубки  $I=30$  мА; время экспозиции 1 с; шаг съемки  $0,02^\circ$ , исследуемая область углов  $2\theta$  составляла от  $10^\circ$  до  $90^\circ$ .

Расшифровка дифрактограмм проводилась с использованием программы High Score и базы данных PDF-4, а количественный анализ выполнялся с помощью компьютерной программы Powder Cell.

*Сканирующая-электронная микроскопия с ЭДС анализом.* Исследования микроструктуры поверхности и морфологии поперечного сечения покрытий проводили методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на MIRA3 (Tescan, Чехия) с приставкой энергодисперсионного анализа INCA ENERGY («Oxford Instruments», Великобритания) в лаборатории Карагандинского университета имени академика Е.А. Букетова, а также на базе филиала «ИАЭ» РГП НЯЦ РК с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA3



(*Tescan, Чехия*) с приставкой энергодисперсионного спектрального анализа X-АСТ.

*Просвечивавшая электронная микроскопия.* Исследования тонкой структуры и микродифракционный фазовый анализ покрытий проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Hitachi H-800 (*Hitachi, Япония*) при ускоряющих напряжениях 100 кВ. Расшифровка электронограмм осуществлялась по стандартной методике.

В ПЭМ для создания изображения используется пучок электронов высокого напряжения. Электронная пушка в верхней части ПЭМ испускает электроны, которые проходят через вакуумную трубку микроскопа. Вместо стеклянной линзы, фокусирующей свет (как в случае оптических микроскопов), в ПЭМ используется электромагнитная линза, которая фокусирует электроны в очень тонкий луч. Затем этот луч проходит через очень тонкий образец, и электроны либо рассеиваются, либо попадают на флуоресцентный экран в нижней части микроскопа. На экране появляется изображение образца с его отдельными частями, показанными разными оттенками в зависимости от его плотности. Это изображение можно изучить непосредственно в ПЭМ.

Еще одна замечательная особенность электронного микроскопа заключается в том, что можно получить картину дифракции электронов. Это важная информация, которая раскрывает природу материалов (образца), особенно его атомное расположение. Аналогичную информацию можно получить с помощью рентгеновского излучения, но у него отсутствует корреляция с изображением облучаемой области. Электронные микроскопы позволяют наблюдать изображения при большом увеличении и проводить дифракционный анализ в нанометровом масштабе для той же области облучения. Метод дифракции электронов может выявить расположение молекул и атомов в кристаллическом образце. Этот метод играет важную роль в области материаловедения.

*Электронная Оже-спектроскопия.* Измерения Оже-спектров образцов проводились на спектрометре «Шхуна-2» (*ТПУ, г. Томск, Россия*). Анализ элементного состава, направленный на выявление распределения компонент по глубине образца представляет наибольший интерес. Универсальным методом послойного анализа является удаление материала образца с помощью ионного распыления. Ионные пушки Оже-спектрометра представляет собой простые электростатические устройства, в которых ионы газа (Ar) возникают вследствие ударной ионизации электронами, эмитированными термокатодом и ускоренными обычно до энергии 100 кэВ. Положительно заряженные ионы ускоряются до энергии 0,5 - 5 кэВ и фокусируются на образце, создавая область распыления диаметром порядка 1 - 5 мм [152]. К основным преимуществам послойного анализа, выполненного с помощью ОЖЕ-спектрометра относятся: информационная глубина имеет величину порядка 1 нм; анализ не зависит от интенсивности распыления; влияние матрицы на уровень элементной

чувствительности мало; анализируемая область мала по сравнению с областью распыления, что минимизирует кратерные краевые эффекты.

*Профилометрия.* Морфология поверхности исследовалась с применением бесконтактного 3D-профилометра MICROMEASURE 3D station (НИИПУ, г. Томск, РФ). Данный прибор используется для измерения геометрических линейных величин, из которых формируются профили и топологии поверхности исследуемого образца.

## **2.6 Методы исследования механико-трибологических свойств покрытий**

*Микротвердость.* Измерение микротвердости образцов проводили на приборе Метолаб 502 (Металлаб, Россия) в соответствии с ГОСТ 9450-76, при нагрузке 200 г и времени выдержки при этой нагрузке 10 с [153].

Метод заключается в нанесении на испытываемую поверхность образца под действием статической нагрузки (100 г), приложенной к алмазному наконечнику в течение 10 секунд. После снятия нагрузки и измерения параметров полученного отпечатка для четырехгранной пирамиды с квадратным основанием значения микротвердости определяли по формуле:

$$HV = \frac{P}{S} = \frac{1.854 \times P}{d^2} \quad (2.1)$$

где  $P$  - нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику, Н;  
 $S$  - условная площадь боковой поверхности полученного отпечатка, мм<sup>2</sup>;  
 $d$  - среднее арифметическое длины обеих диагоналей квадратного отпечатка, мм.

*Наноиндентирование.* Для измерения твердости и модуля упругости покрытий использовался наноиндентор НаноСкан-4DКомпакт (FSBI TISNCM, Россия). Метод наноиндентирования заключается во вдавливании индентора с алмазным наконечником, с действующей на него нагрузкой, в приповерхностный слой и определения толщины этого слоя, с помощью программного обеспечения нанотвердомера. Прежде, чем индентор начинает опускаться на поверхность материала, задается нагрузка, с которой он будет давить на образец. После того как величина нагрузки достигает максимального значения, индентор начинает разгружаться, то есть нагрузка, действующая на него, постепенно сводится к нулю, а он сам возвращается в свое исходное положение. Таким образом, получают кривую разгрузки, вследствие того, что при индентации образец деформируется упруго – эластично (то есть материал из-под индентора в свое прежнее положение возвращается не до конца).

*Скретч-тестирование (метод измерительного царапания)* позволяет получать такие характеристики материала и покрытия, как адгезия и когезия

покрытия, устойчивость и сопротивление к царапанию, коэффициент трения. Измерительная установка CSEM Micro Scratch Tester (*Невшатель, Швейцария*) использовался для исследования адгезионных характеристик покрытий методом “царапания” (*НИТПУ, г. Томск, РФ*). На поверхности исследуемой системы (покрытие-подложка) специальным индентором с некоторой постоянной скоростью наносится царапина. Причем во время процесса на индентор действует линейно возрастающая сила (сила нагружения). Деформация в исследуемой системе за счет вдавливания индентора приводит к возникновению упругой силы, которая может привести к разрушению адгезионных связей в исследуемой системе и является в данной методике нормальной силой отрыва. При увеличении глубины проникновения индентора увеличивается площадь его контакта с поверхностью исследуемой системы, что в совокупности с равномерным движением приводит к увеличению силы трения в месте контакта, которая выступает в данной методике тангенциальной силой отрыва. Совокупность этих сил и определяет возможность разрушения адгезионных сил данной методикой.

*Трибологическое испытания по схеме «шар-диск».* Трибологические испытания на трение скольжения проводили на трибометре TRB<sup>3</sup> (*Anton Paar Srl, Peseux, Швейцария*) с использованием стандартной методики «шар-диск» (ASTM G 99) [154] (Рисунок 2.4). В качестве контртела использовали шарик диаметром 3,0 мм, из стали с покрытием SiC. Испытания проводили при нагрузке 10 Н и линейной скорости 3 см/сек, радиусом кривизны износа 4 мм, путь трения составлял 100 м. Трибологические характеристики детонационных покрытий характеризовались интенсивностью изнашивания и коэффициентом трения.

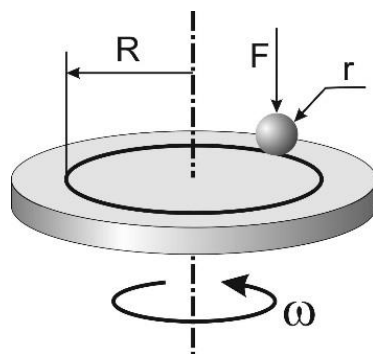
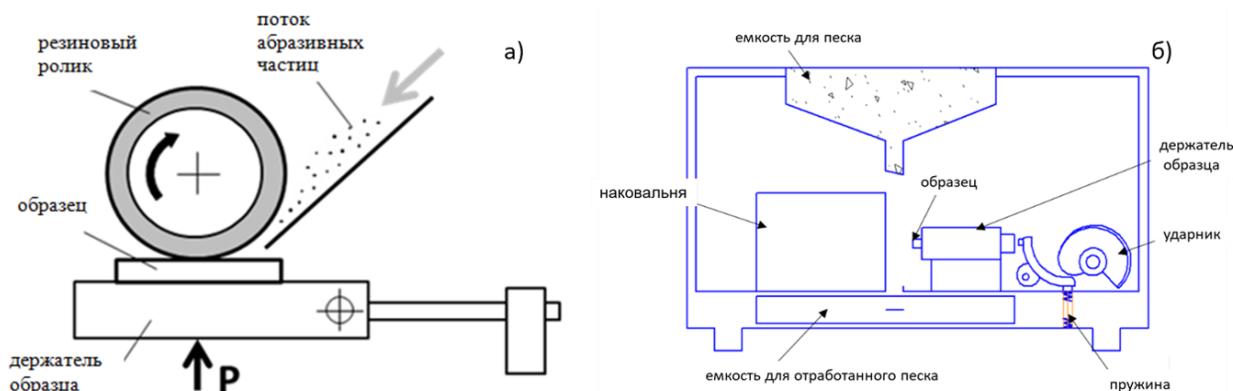


Рисунок 2.4 - Трибологические испытания образцов по схеме «шар-диск»

*Испытание на абразивное изнашивание.* Испытания образцов на абразивное изнашивание проводили на экспериментальной установке для испытаний на абразивное изнашивание при трении о не жестко закрепленные частицы абразива по схеме «вращающийся ролик – плоская поверхность» в соответствии с ГОСТ 23.208-79 [155] (Рисунок 2.5а). Для тестирования абразивного истирания на резиновом круге, поверхности образцов были отшлифованы и отполированы, так же они были очищены с помощью ацетона и высушены. Цилиндрический резиновый ролик, прижатый радиальной

поверхностью к плоской поверхности исследуемого образца с усилием 22 Н, вращался с частотой  $1 \text{ с}^{-1}$ . Схема прибора представлена на рисунке 2б. Скорость поступления абразивных частиц между резиновым колесом и образцом, то есть в зону испытания составила 41-42 г/мин. В качестве абразивных частиц использовался электрокорунд зернистостью 200-250 мкм. Износостойкость испытуемого обработанного образца оценивалась путем сравнения его износа с износом эталонного образца (не обработанного образца). Износ измеряли весовым методом на аналитических весах АДВ-200 с точностью до 0,0001 г. Образцы взвешивались каждую минуту и тестировались в течение трех минут, длина всего износа составляла 28,8 м. Перед взвешиванием образцы обдувались с помощью сжатого воздуха для удаления оставшихся частиц песка на пробах. Износостойкость испытуемого материала оценивали по убыли массы образцов за время испытания согласно ГОСТ-23.208-79.

*Испытание на ударно-абразивное изнашивание.* Испытания образцов на ударно-абразивное изнашивание проводили на экспериментальном стенде в соответствии с ГОСТ 23.207-79 [156]. Для сравнительной оценки износостойкости детонационных покрытий были проведены испытания в следующих режимах: энергией удара  $E = 3,3 \text{ Дж}$ , скорости соударения  $v = 1 \text{ м/с}$  и частоте соударения  $n = 200 \text{ мин}^{-1}$ . Схема прибора представлена на рисунке 2.5 б. Скорость поступления абразивных частиц в зону испытания составила 75-80 г/мин. В качестве абразивных частиц использовался электрокорунд зернистостью 200-250 мкм. Износостойкость испытуемых образцов оценивалась путем сравнения износа упрочненного образца с износом неупрочнённого образца. Износ измеряли весовым методом на аналитических весах АДВ-200 с точностью до 0,0001 г. Образцы тестировались в течение трех минут. Перед взвешиванием образцы обдувались с помощью сжатого воздуха для удаления оставшихся частиц песка на пробах.



а) абразивное изнашивание по схеме «вращающийся ролик – плоская поверхность» в соответствии с ГОСТ-23.208-79, б) ударно-абразивное изнашивание в соответствии с ГОСТ 23.207-79

Рисунок 2.5 - Экспериментальные стенды для испытания образцов

### **3 РАЗРАБОТКА РЕЖИМА ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ДЕТОНАЦИОННОГО НАПЫЛЕНИЯ**

Детонационное напыление покрытий из порошков основано на использовании энергии взрыва топливо-кислородной смеси и известно, как перспективный способ получения покрытий из различных материалов с хорошей адгезией [108, с.1]. Более высокая скорость полета частиц позволяет обеспечить более высокую плотность и адгезионную прочность детонационного покрытия. Детонационное напыление в значительной степени зависит от точности рабочих параметров, таких как состав взрывчатой смеси, объем заряда, способ и место впрыска порошка, а также от жесткого контроля параметров процесса, без которого невозможно обеспечить оптимальные условия напыления для выбранного порошка. Ключевым преимуществом метода детонационного напыления является возможность точного регулирования количества взрывчатой газовой смеси, используемой для каждого выстрела детонационной пушки, что позволяет изменять степень теплового и химического воздействия продуктов детонации на частицы напыляемого порошка [109, с.1].

В настоящей главе излагаются результаты исследований структурно-фазового состава и механико-трибологические свойства покрытий на основе  $Ti_3SiC_2$  в зависимости от режимов детонационного напыления. Результаты исследования, приведенные в данном разделе, опубликованы в работах [157-163].

#### **3.1 Влияние параметра детонационного напыления на структурно-фазовое состояние покрытий**

В зависимости от состава ацетилен-кислородной взрывчатой смеси, от соотношения  $O_2/C_2H_2$  и от природы газоносителя между отдельными фазами композиционных частиц могут протекать химические взаимодействия [97, с. 387]. Были проведены эксперименты по получению покрытий карбосилицида титана  $Ti_3SiC_2$  на поверхности стали У9 методом детонационного напыления. Химический состав порошка: Ti - 74 вес.%; SiC - 20 вес.%; C - 6,0 вес.%. Размер частиц порошка до 40 мкм. Перед нанесением покрытий была проведена пескоструйная обработка стали У9 в целях улучшения адгезионной прочности покрытий. Расстояние между обрабатываемой поверхностью образца и детонационного ствола составило 500 мм. Диаметр прямого ствола составил 20 мм.

Основным фактором, определяющим характер детонационного напыления, являются газовая смесь. В установке CCDS2000 контролируются и могут варьироваться объем взрывчатой смеси в стволе детонационной пушки и соотношение кислород/топливо. С помощью клапанов регулируют подачу топлива и кислорода, а также управляют продувкой системы. Это позволяет изменять степень теплового и химического воздействия продуктов детонации на частицы напыляемого порошка. В таблице 3.1 приведены технологические режимы детонационного напыления при варьировании объем заполнения ствола

взрывчатой газовой смеси.

Таблица 3.1 – Технологические режимы детонационного напыления покрытий в зависимости от состава ацетилен-кислородной взрывчатой смеси

Газ	d жик. мм	К	Расход см <sup>3</sup> /мс		Отношение O <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>			Ø16мм
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	1,5 1,5 1,7 1,7 2 0	30,7 30,7 29,8 29,8 31,5 31,5	0,000	ΣV C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,494			1,201 см/мс
			0,691	0,691	Отнош O/C			
			0,861	ΣV O <sub>2</sub>	2,494			Ø20мм
			0,861	1,722	Состав смеси			
			0,00	ΣVN <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>			0,769 см/мс
			0,0	0,00				
			ΣVсмеси		29%	71 %	0%	0,454 см/мс
2,41		100%						
Газ	d жик. мм	К	Расход см <sup>3</sup> /мс		Отношение O <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>			Ø16мм
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	1,5 1,5 1,7 0 2 0	30,7 30,7 29,8 29,8 31,5 0	0,000	ΣV C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,494			1,827 см/мс
			0,691	0,691	Отнош O/C			
			0,861	ΣVO <sub>2</sub>	2,494			Ø20мм
			0,861	1,722	Состав смеси			
			1,26	ΣVN <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>			0,170 см/мс
			0,00	1,26				
			ΣVсмеси		19%	47 %	34%	0,692 см/мс
3,67		100%						
Газ	d жик. мм	К	Расход см <sup>3</sup> /мс		Отношение O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>			Ø16мм
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	0 1,5 1,7 1,7 2 0	30,7 30,7 29,8 29,8 31,5 31,5	0,000	ΣVC <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,494			2,464 см/мс
			0,691	0,691	Отнош O/C			
			0,861	ΣVO <sub>2</sub>	2,494			Ø20мм
			0,861	1,722	Состав смеси			
			1,26	ΣVN <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>			1,577 см/мс
			1,26	1,26				
			ΣVсмеси		14%	35 %	51%	0,933 см/мс
4,95		100%						

Циклограмма карбослицида титана представлены на рисунке 3.1.

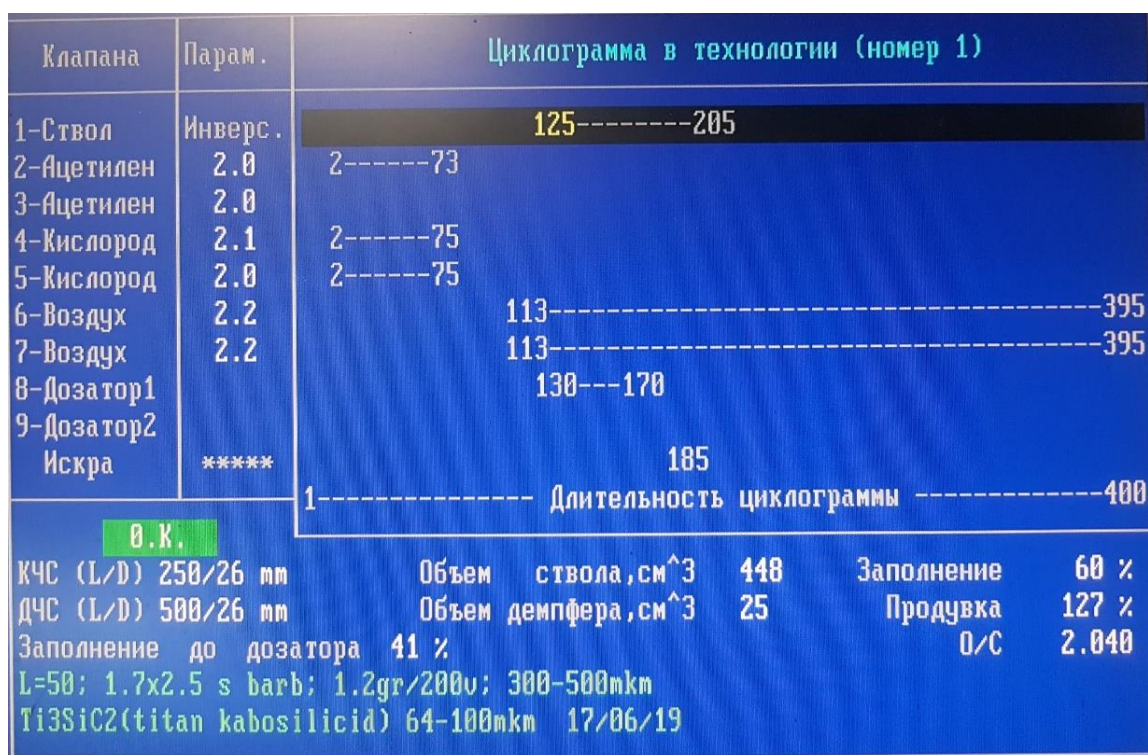


Рисунок 3.1 – Циклограмма получения карбосилицида титана

Для получения покрытий использовали детонационный комплекс CCDS2000 имеющая систему электромагнитных газовых клапанов, которые регулируют подачу топлива и кислорода, а также управляют продувкой системы. В качестве горючего газа использовалась ацетилен-кислородная смесь, являющаяся наиболее востребованным топливом при детонационном напылении порошковых материалов. Напыление проводилось при соотношении смеси ацетилен-кислород  $O_2/C_2H_2 = 1.856$ . Объем заполнения ствола смесью ацетилен-кислород вирировался от 50% до 70%. Азот использовался в качестве газаносителя. В таблицах 3.2, 3.3 приведены влияние режимов детонационного напыления на характеристики покрытий (толщина и твердость). Оптимальный параметр нанесения покрытий был определен на основе результатов измерения твердости покрытий методом Виккерса.

Таблица 3.2 – Влияние дистанции напыления в качестве параметра

Порошок	Соотношение, $O_2/C_2H_2$	Объем заполнения ствола, %	Дистанция напыления, мм	Твердость, HV <sub>0,2</sub>	Толщина покрытий, мкм
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	1.856	50	50	980	500
		50	100	815	400
		50	150	854	300

Таблица 3.3 – Влияние объема взрывчатой смеси в стволе детонационной пушки в качестве параметра

Порошок	Соотношение, $O_2/C_2H_2$	Объем заполнения ствола, %	Дистанция напыления, мм	Твердость, $HV_{0,2}$
$Ti_3SiC_2$	1.856	50	50	980
		60	50	1100
		70	50	750

На рисунке 3.2 показана толщина и элементный состав покрытий Ti-Si-C. С помощью ЭДС анализа определен элементный состав покрытий и основного материала (Рисунок 3.4, 3.5). Из полученных данных видно, что покрытие состоит из элементов Ti -62,82 %, Si – 8,75 %, C-11,62 %, что в целом структура покрытий соответствует химическому составу порошка  $Ti_3SiC_2$ , а также обнаружен кислород O-14,18 %. Как и ожидалось, всем покрытиям присуще наличие окисных пленок и пор. После детонационного напыления химический состав покрытия сохраняется. Из второго спектра видно содержание следующих элементов Fe -92,12%; C-6,79%; что соответствует элементному составу основного материала.

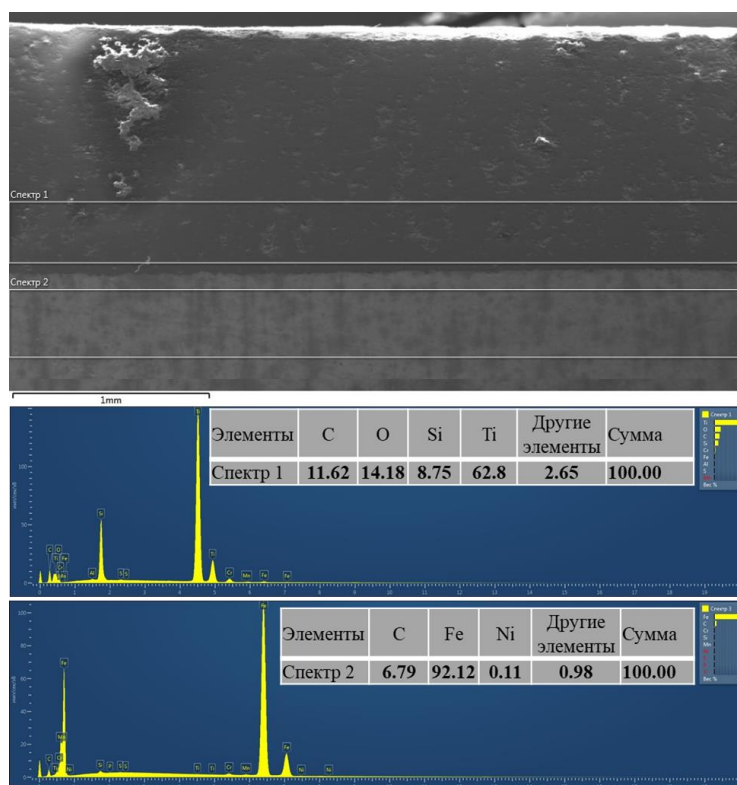
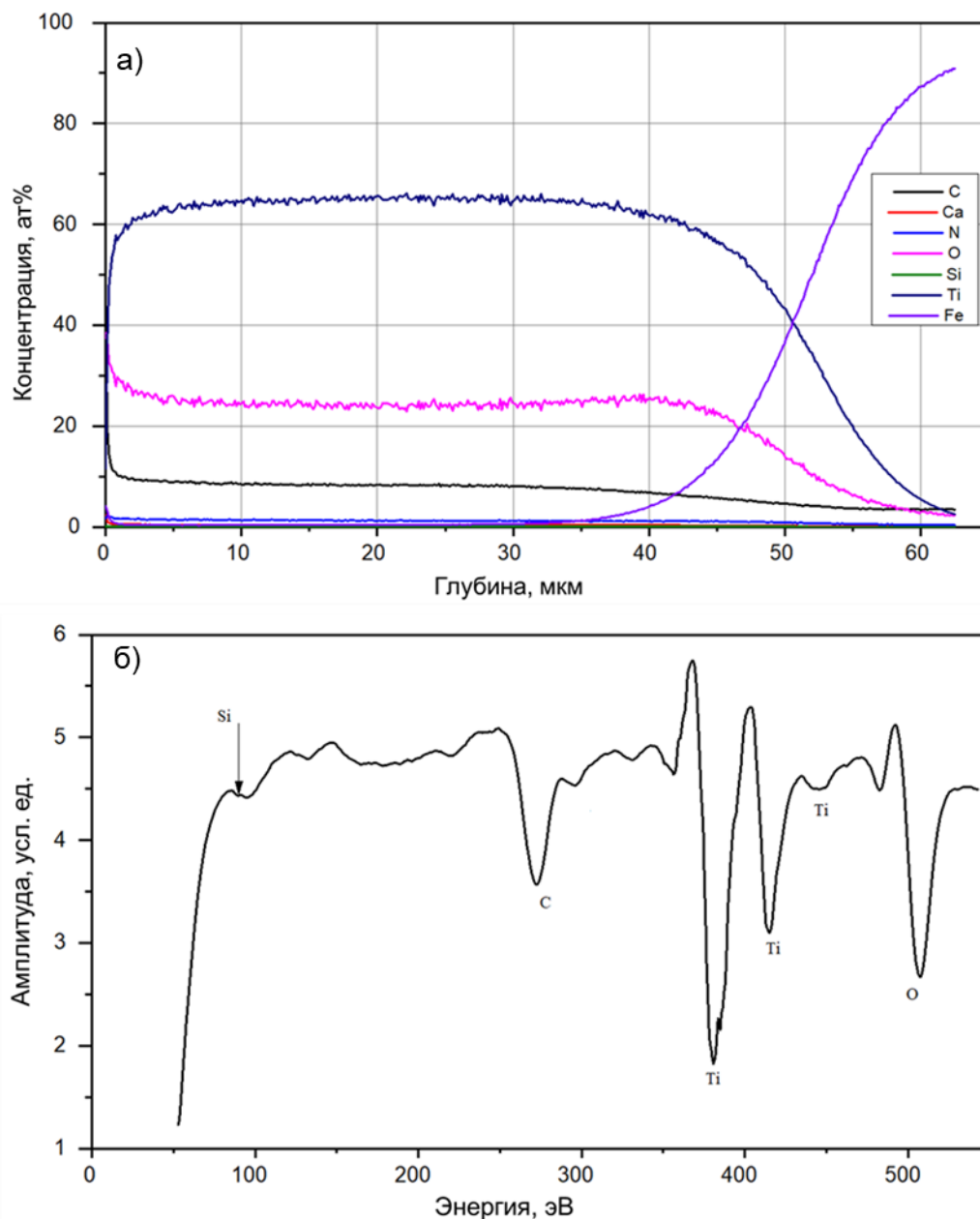


Рисунок 3.2 – Микроструктура и элементный состав основного материала и покрытий



На рисунке 3.3 показаны результаты исследования покрытий методом послойной электронной Оже-спектроскопии. Для проведения исследований толщина образцов была отшлифована до 50 мкм. Элементы регистрировались, перемещая электронный пучок с поверхности и до дна по стенке кратера, далее в соответствии с профилем определяли распределение элементов по толщине покрытий. На рисунке 3.3а показан концентрационный профиль покрытий. Данные Оже-спектроскопии хорошо согласуются с данными ЭДС анализа (рисунок 3.2).



а) распределение элементов по толщине покрытий; б) оже-спектр по глубине кратера

Рисунок 3.3 – Результаты электронной Оже - спектроскопии покрытий на основе Ti-Si-C

На рисунке 3.4 показана структура поперечного сечения покрытий, полученная при объеме заполнения 60% и 70% детонационного ствола взрывчатой смесью  $O_2/C_2H_2$ . Все покрытия имеют неравномерную морфологию с чередующимися участками яркого, светло-серого и темно-серого цветов. В микроструктуре полученных материалов присутствует 3 вида структурных составляющих: светлые глобулярные включения, включения вытянутой формы и темные области. Результаты ЭДС анализа свидетельствуют, что светлые глобулярные включения представляют собой частицы карбида титана, зерна вытянутой формы представляют собой МАХ-фазы  $Ti_3SiC_2$ , а темные участки - это поры. Структура состоит из мелких частиц и нескольких крупных плоских пятен с периодическими наблюдениями за морфологией террас на определенных участках (Рисунок 3.4 (а)), светло-серая область указывает в основном на фазу  $Ti_3SiC_2$ , выделенная прямоугольником, а рыхлая и темно-серая область указывает на фазу  $TiC$ . Темные участки имели большие объемные доли в покрытиях.

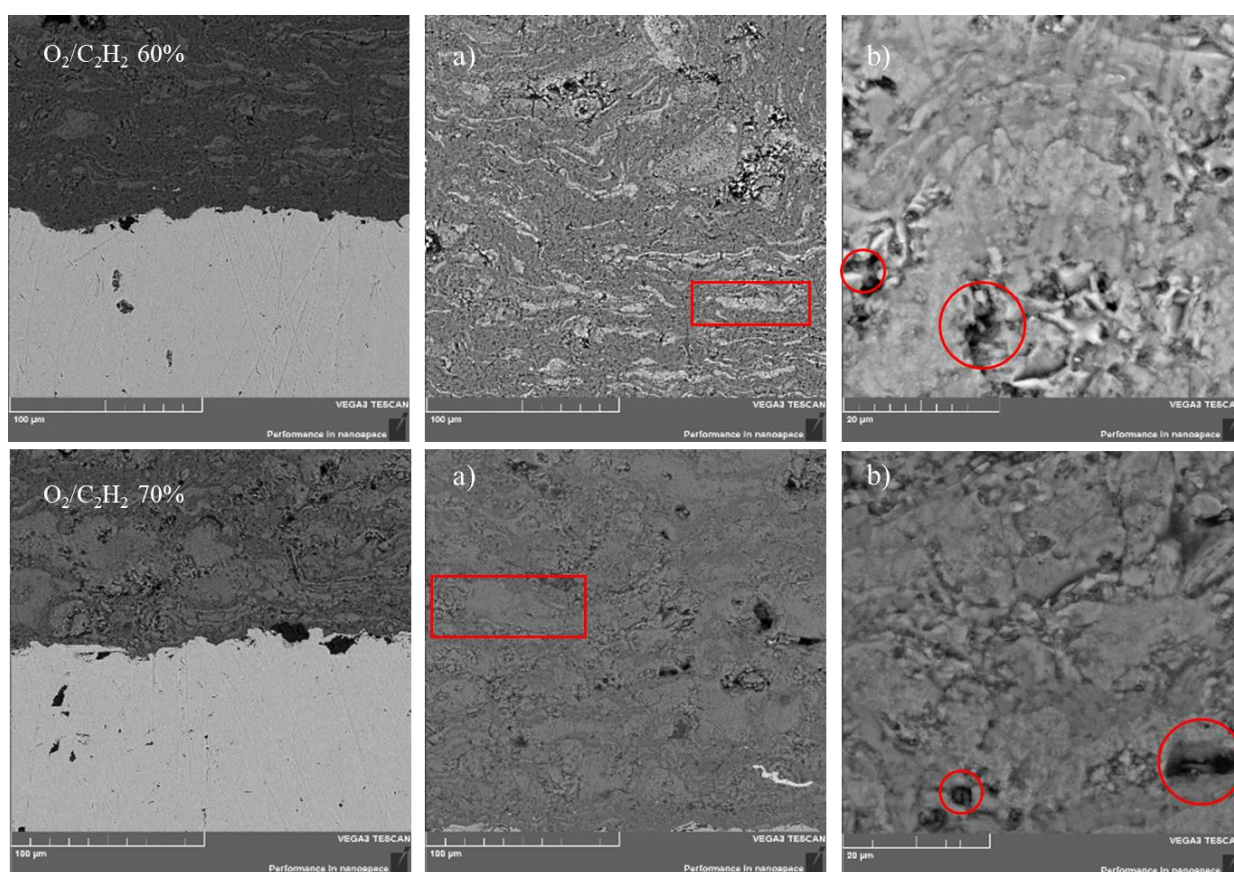


Рисунок 3.4 – СЭМ изображения морфологии поперечного сечения покрытий Ti-Si-C при объеме заполнения ствола  $O_2/C_2H_2$ : а) 60 %; б) 70 %.

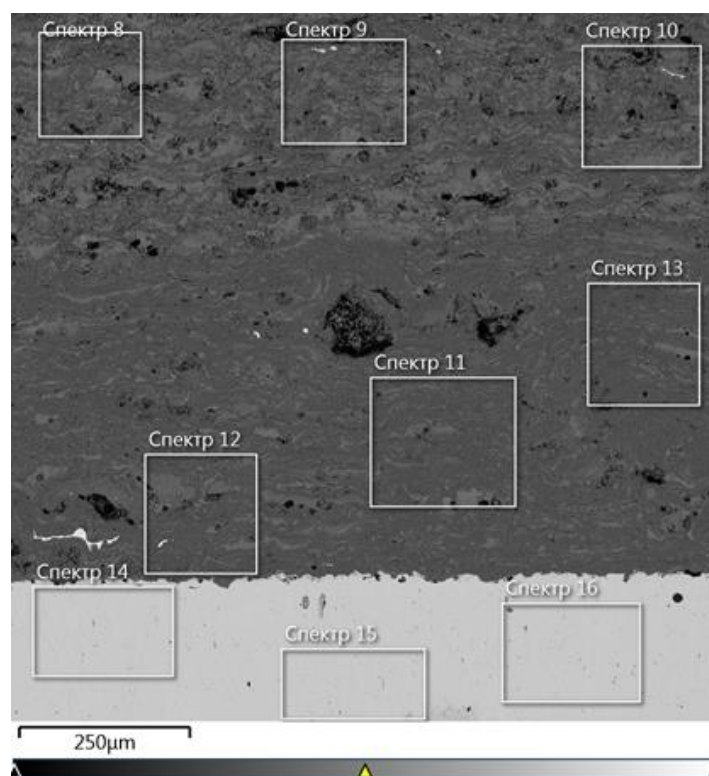


Рисунок 3.5 – ЭДС анализ покрытий Ti-Si-C

В таблица 3.4 представлены химический состав областей исследования в атомном соотношении.

Таблица 3.4 – химический состав областей исследования в атомном соотношении

	C	O	Si	Ti	Fe	Cr
Спектр 8	19.81	46.76	4.00	29.26	0.18	
Спектр 9	20.05	45.93	3.87	29.94	0.22	
Спектр 10	20.17	46.42	4.19	29.06	0.17	
Спектр 11	12.28	56.50	1.73	29.35	0.14	
Спектр 12	13.95	54.12	2.33	29.31	0.30	
Спектр 13	12.43	56.46	1.90	29.09	0.12	
Спектр 14	33.29		0.55		65.91	0.26
Спектр 15	33.84		0.55		65.36	0.26
Спектр 16	33.08		0.55		66.10	0.27

Из анализа снимков следует, что структура покрытия имеет неоднородную структуру с порами, типичные слоистые, волнообразные расположения структурных составляющих. Значительные поры (темная область, выделенная кругом) можно увидеть на изображении поперечного сечения покрытия (рисунки 3.6,3,7). Граница между покрытием и основанием имеет характерный зигзагообразный вид.

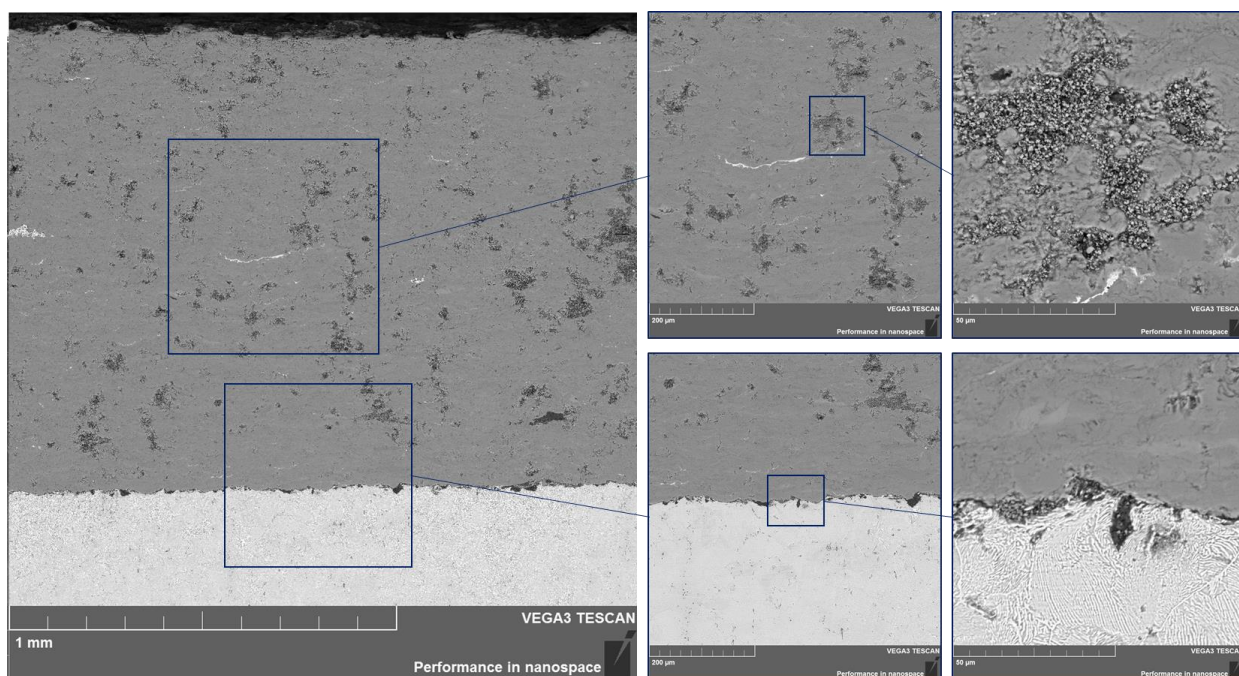


Рисунок 3.6 – СЭМ изображения морфологии поперечного сечения покрытия Ti-Si-C при объеме заполнения ствола на 50 % дистанция напыления 50 мм

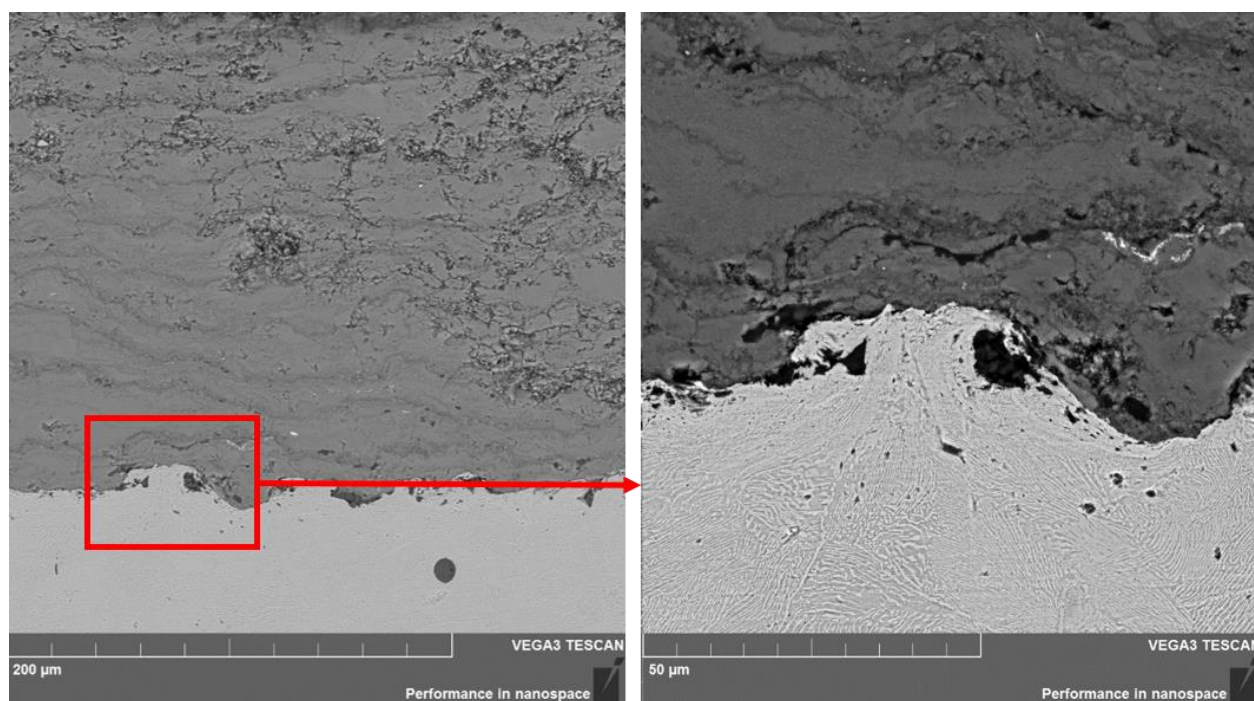


Рисунок 3.7 – СЭМ изображения морфологии поперечного сечения покрытия Ti-Si-C при объеме заполнения ствола на 60 % дистанция напыления 50 мм.

На рисунке 3.8 представлен сравнительный спектр FTIR исходного порошка и покрытия  $Ti_3SiC_2$ . Химический состав покрытий был изучен с помощью инфракрасного спектрометра с преобразованием Фурье FTIR-801 Simex при длине волны  $450-4700\text{ см}^{-1}$ , разрешении  $1\text{ см}^{-1}$ ,  $t=25\text{ C}^\circ$ . Результаты FTIR анализа

порошка показали, в относительном спектре  $Ti_3SiC_2$  поглощение связи Ti-S-C в области  $650,64\text{ см}^{-1}$ , Ti-C в длине волны  $1306\text{ см}^{-1}$ . На FTIR анализа покрытия  $Ti_3SiC_2$  наблюдается на длине волны  $1338\text{ см}^{-1}$  связь Ti-C,  $1017\text{ см}^{-1}$  сигналы связи Si-O, на длине волны  $855\text{ см}^{-1}$  связь Si-C [164,165]. В спектре покрытия  $Ti_3SiC_2$  видно, что интенсивность поглощения Ti-C связи возрастает на длине волны  $1338\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о частичном разложении порошка  $Ti_3SiC_2$  на TiC. В потоке детонационной волны порошок  $Ti_3SiC_2$  разлагается вследствие высокоскоростного ударного взаимодействия нагретых до высоких температур. Увеличение интенсивности поглощения Ti-C после детонационного напыления происходит из-за деинтеркалирования кремния из слоев решетки  $Ti_3SiC_2$  [166], так как плоскости кремния имеют слабые связи с плоскостями TiC. Таким образом, выбранные условия консолидации обеспечивают формирование многофазного композиционного материала  $Ti_3SiC_2/TiC$ . Достоинством такого многофазного композита является то, что образование Ti-C является обязательным термодинамически обусловленным этапом формирования тройного соединения Ti-Si-C в процессе детонационного напыления [167-169].

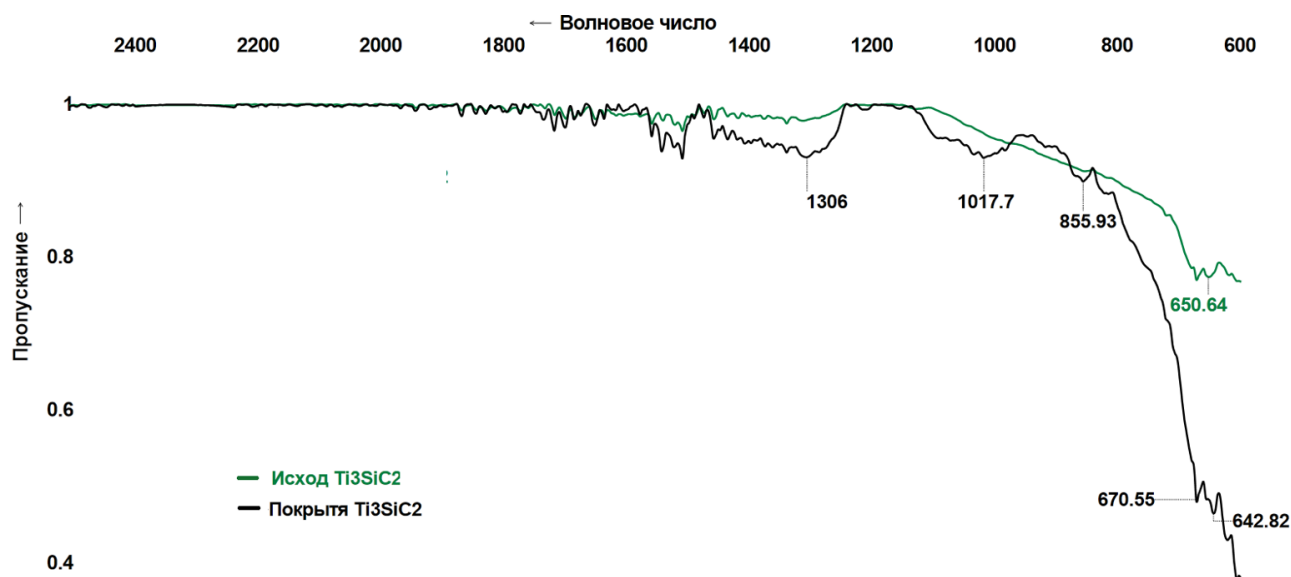


Рисунок 3.8 – Сравнительный спектр FTIR исходного порошка и покрытия  $Ti_3SiC_2$

На рисунке 3.9 представлена рентгеновская дифрактограмма порошка  $Ti_3SiC_2$ . Фазовый состав порошка состоит из  $Ti_3SiC_2$  в качестве основных фаз и TiC в качестве второстепенной фазы.

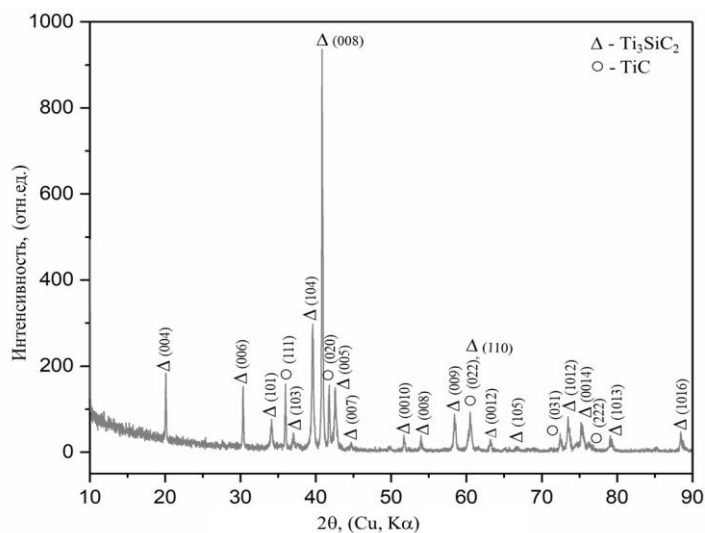


Рисунок 3.9 – Дифрактограмма исходного порошка  $Ti_3SiC_2$

Результаты рентгенофазового анализа покрытий Ti-Si-C представлены на рисунках 3.10, 3.11, 3.12. На дифрактограммах покрытий системы Ti-Si-C наблюдается снижение интенсивности линий  $Ti_3SiC_2$  и увеличение интенсивности TiC, что свидетельствует о частичном разложении системы Ti-Si-C и согласуется с данными [170,171]. Снижение интенсивности дифракционных линий в системе Ti-Si-C после детонационного напыления связана с деинтеркалированием кремния из слоев решетки Ti-Si-C [19, с. 1863, 20, с. 943, 21, с. 153]. Результаты XRD анализа показали, что при объеме заполнения ствола взрывчатой смесью на 50 % и 60 % можно достичь низкой степени разложения  $Ti_3SiC_2$ , а также обнаружены новые рефлексы (100) и (106) фазы  $Ti_3SiC_2$ . При увеличении объема заполнения детонационного ствола на 70 % наблюдается снижение интенсивности дифракционных пиков  $Ti_3SiC_2$  в результате разложения порошка на TiC. В потоке детонационной волны порошок  $Ti_3SiC_2$  разлагается вследствие высокоскоростного ударного взаимодействия нагретых до высоких температур.

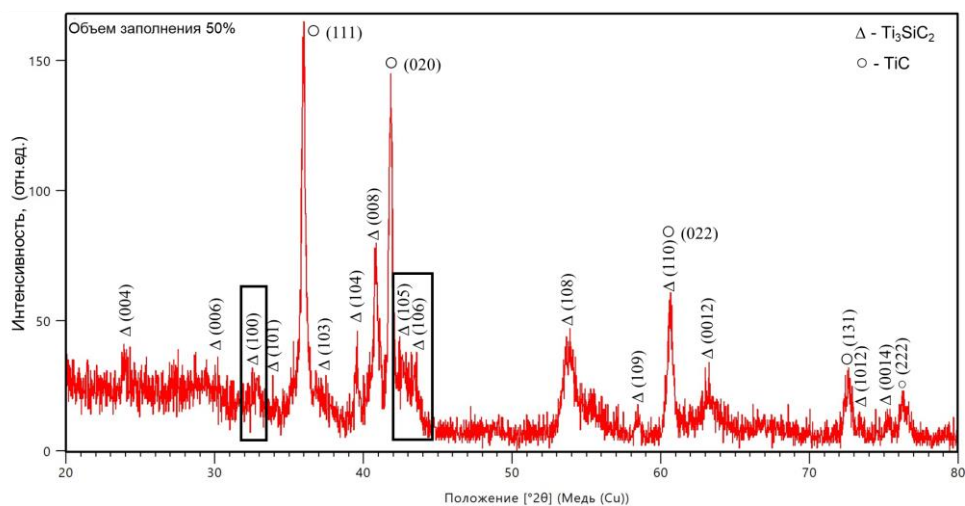


Рисунок 3.10 – Дифрактограмма покрытий Ti-Si-C, полученных при объеме заполнения взрывчатой газовой смеси 50%

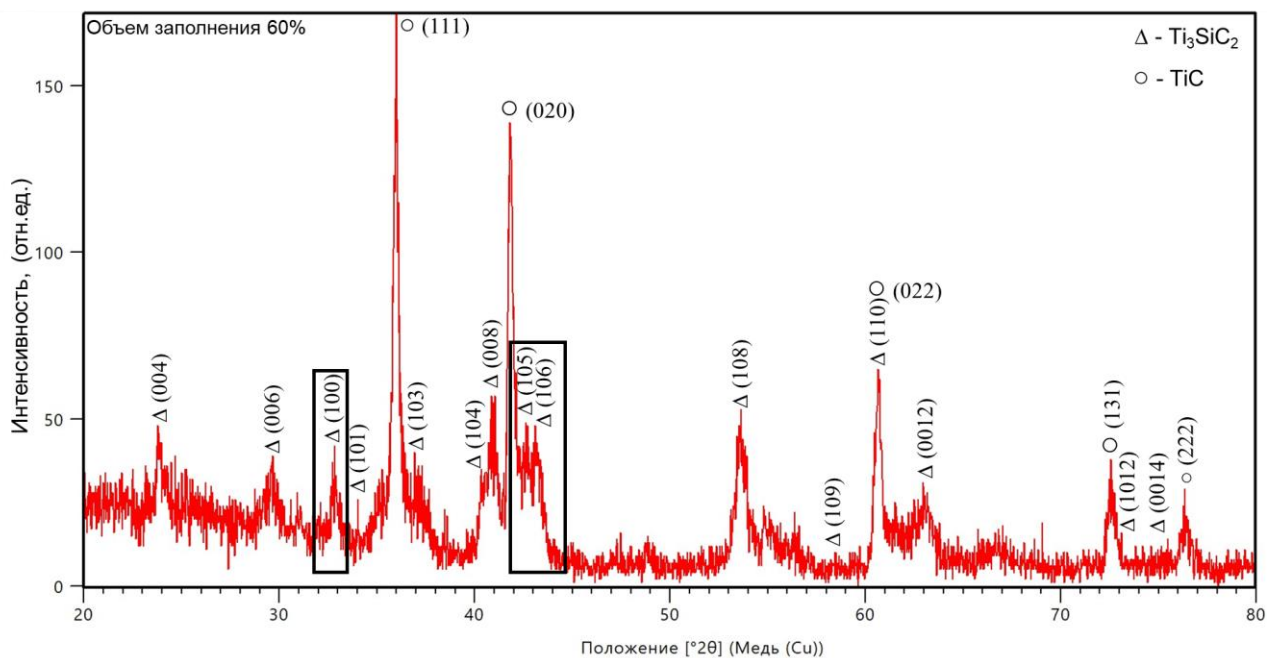


Рисунок 3.11 – Дифрактограмма покрытий Ti-Si-C, полученных при объеме заполнения взрывчатой газовой смеси 60%

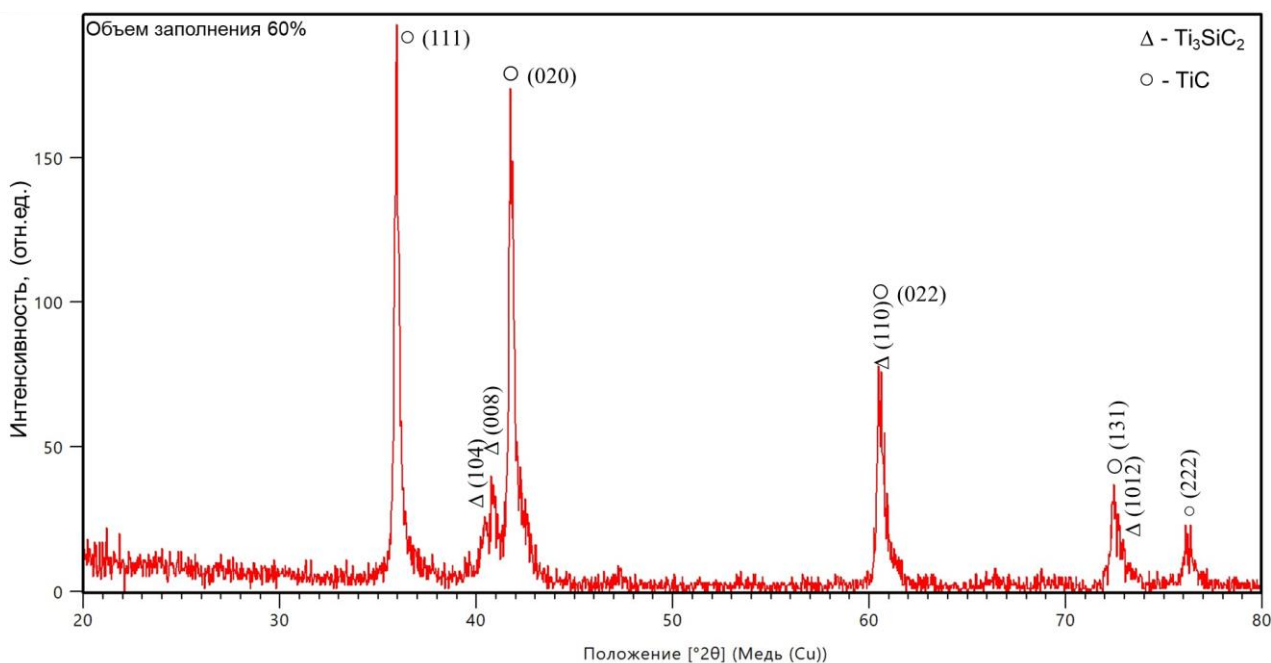


Рисунок 3.12 – Дифрактограмма покрытий Ti-Si-C, полученных при объеме заполнения взрывчатой газовой смеси 70%

Обработка данных и количественный анализ были проведены использованием POWDER CELL 2,4. В таблице 3.5 приведены данные рентгенофазового анализа.

Таблица 3.5 – Результаты рентгенофазового анализа

Объем заполнения, %	Обнаруженные фазы	Данные структуры фаз в БД PDF 4+		Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	Содержание фаз, вес. %
		тип решетки	прост. группа			
Исходный порошок	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	гексагональная	P63/mmc (194)	a=3.0846 c=17.7669	28	~ 83
	TiC	кубическая	Fm-3m (196)	a=4.3500	35	~ 17
50	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	гексагональная	P63/mmc (194)	a=3.0653 c=17.6991	40	~ 37
	TiC	кубическая	Fm-3m (196)	a= 4.3223	39	~ 63
60	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	гексагональная	P63/mmc (194)	a=3.0718 c=17.6894	36	~ <b>39</b>
	TiC	кубическая	Fm-3m (196)	a= 4.3233	31	~ 61
70	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	гексагональная	P63/mmc (194)	a=3.0894 c=17.7559	40	~ 29
	TiC	кубическая	Fm-3m (196)	a= 4.3445	38	~ 71

Таким образом, согласно результатам XRD анализа при увеличении объема заполнения взрывчатой смеси в стволе детонационной пушки на 70 % образуется покрытие с большим содержанием фазы TiC.

### 3.2 Влияние параметра детонационного напыления на механико-трибологические свойства покрытий

Очевидно, что изучение структуры целесообразно проводить совместно с исследованием механико-трибологических свойств [172]. Это необходимо для контроля качества напыленного слоя, выявления структурной неоднородности по глубине покрытия. Результаты исследования модуля упругости и твердости покрытий Ti-Si-C методом наноиндентирования с диаграммой динамической нагрузки-разгрузки представлены на рисунках 3.13-3.15. Перед измерениями проведена предварительная подготовка поверхности покрытий. Из анализа кривых нагрузки и разгрузки видно, что глубина проникновения наноиндентора в случае при объеме заполнения взрывчатой газовой смеси на 50 % и 60% меньше, чем в случае заполнения на 70 %. По данным анализа кривых нагрузки-разгрузки глубина проникновения наноиндентора в покрытиях, полученных при объеме заполнения 50 % и 60%, составляет ~ 1,07 мкм, а в случае 70 % имеет значение ~ 1,21 мкм (рисунок 3.13-3.15).



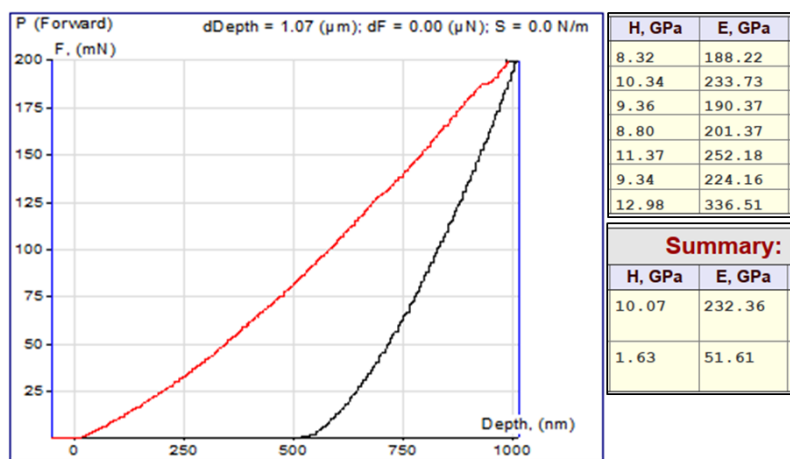


Рисунок 3.13 – Кривые нагрузки-разгрузки для покрытий Ti-Si-C, полученных при объеме заполнения 50% взрывчатой газовой смеси

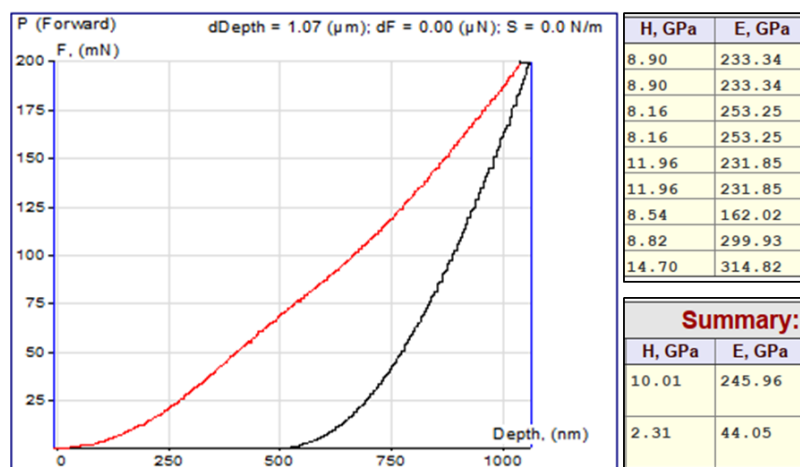


Рисунок 3.14 – Кривые нагрузки-разгрузки для покрытий Ti-Si-C, полученных при объеме заполнения 60% взрывчатой газовой смеси

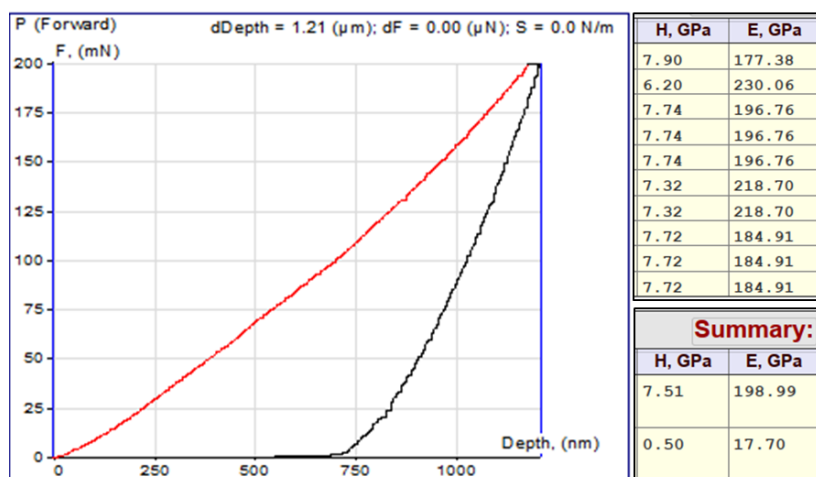


Рисунок 3.15 – Кривые нагрузки-разгрузки для покрытий Ti-Si-C, полученных при объеме заполнения 70% взрывчатой газовой смеси

Значение твердости и модуля упругости исследуемых образцов приведены в таблице 3.6. Как видно из таблицы 3.6, покрытия с большим содержанием  $Ti_3SiC_2$  обладают более высокой твердостью по сравнению с покрытием преобладающей фазой TiC.

Таблица 3.6 – Результаты наноиндентирования

Покрытие	Степень заполнения детонационного ствола, %	H, ГПа	E, ГПа
Ti-Si-C	50	$10,07 \pm 0,63$	$242,36 \pm 51,61$
	60	$10,01 \pm 0,62$	$235,96 \pm 44,05$
	70	$7,51 \pm 0,50$	$198,99 \pm 17,70$

Твердость покрытий измерена дополнительно методом Виккерса. Результаты микротвердости покрытий Ti-Si-C, полученных при разном объеме заполнения взрывчатой газовой смеси детонационного ствола, подтверждает результаты наноиндентирования (рисунок 3.16), то есть в случае при объеме заполнения 50% и 60% были получены высокие значения микротвердости относительно по сравнению при объеме заполнения 70%.

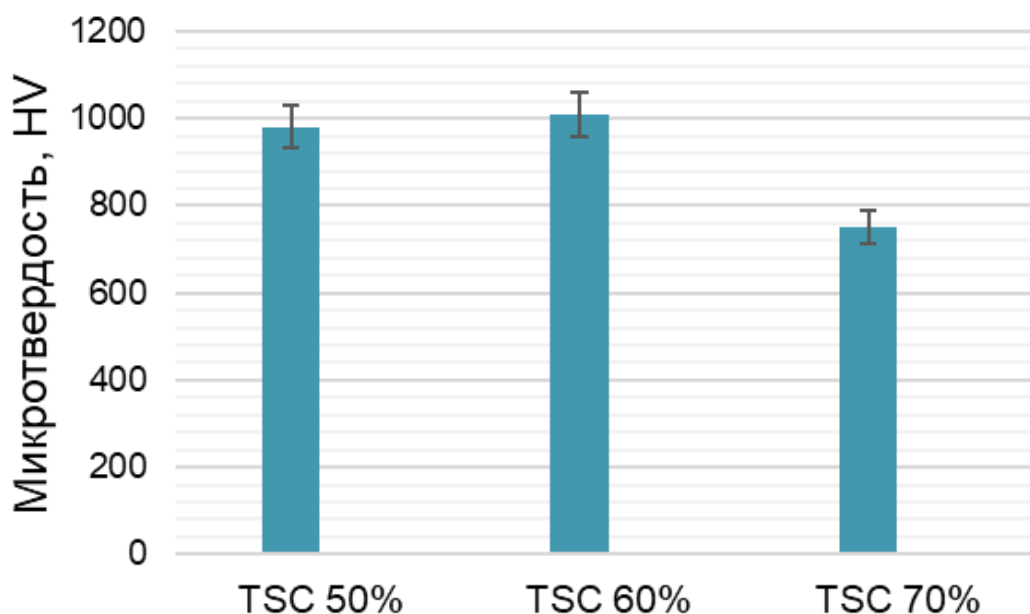


Рисунок 3.16 – Результаты микротвердости покрытий Ti-Si-C, полученных при объеме заполнения взрывчатой газовой смеси: а) 50%; б) 60%; в) 70%

Одним из главных факторов, определяющих качество покрытия, является адгезия. На рисунках 3.17-3.19 представлены результаты испытания адгезионной прочности покрытий методом скретч-тестирования. Момент адгезионного или когезионного разрушения покрытия фиксировался после испытаний визуально с помощью оптического микроскопа, оборудованного цифровой камерой, а также

по изменению двух параметров: акустической эмиссии и силы трения. Следует отметить, что не все регистрируемые события, связанные с разрушением покрытия, описывают собственно адгезию покрытия к подложке. Регистрация различных параметров в процессе тестирования позволяет зафиксировать различные этапы разрушения покрытия. Так,  $L_{c1}$  обозначает момент появления первой трещины,  $L_{c2}$  – отслаивание участков покрытия,  $L_{c3}$  – пластичное истирание покрытия до подложки [173]. По виду изменения амплитуды акустической эмиссии (AE) можно судить об интенсивности образования трещин и их развитии в образце при царапании.

Видно, что у покрытий системы Ti-Si-C, полученных при объеме заполнения взрывчатой газовой смеси на 50% и 60% первая трещина образуется при нагрузке  $L_{c1}=12$  Н. Далее процесс продолжается с определенной циклическостью. Каждое образование трещины (рисунок 3.17, 3.18) сопровождается соответствующим пиком акустической эмиссии. О частичном истирании покрытия до подложки судили по резкому изменению интенсивности роста силы трения. Это происходило при нагрузке  $L_{c3}=29$  Н, что также подтверждается визуальными наблюдениями, фиксирующими изменение цвета материала образца на дне царапины.

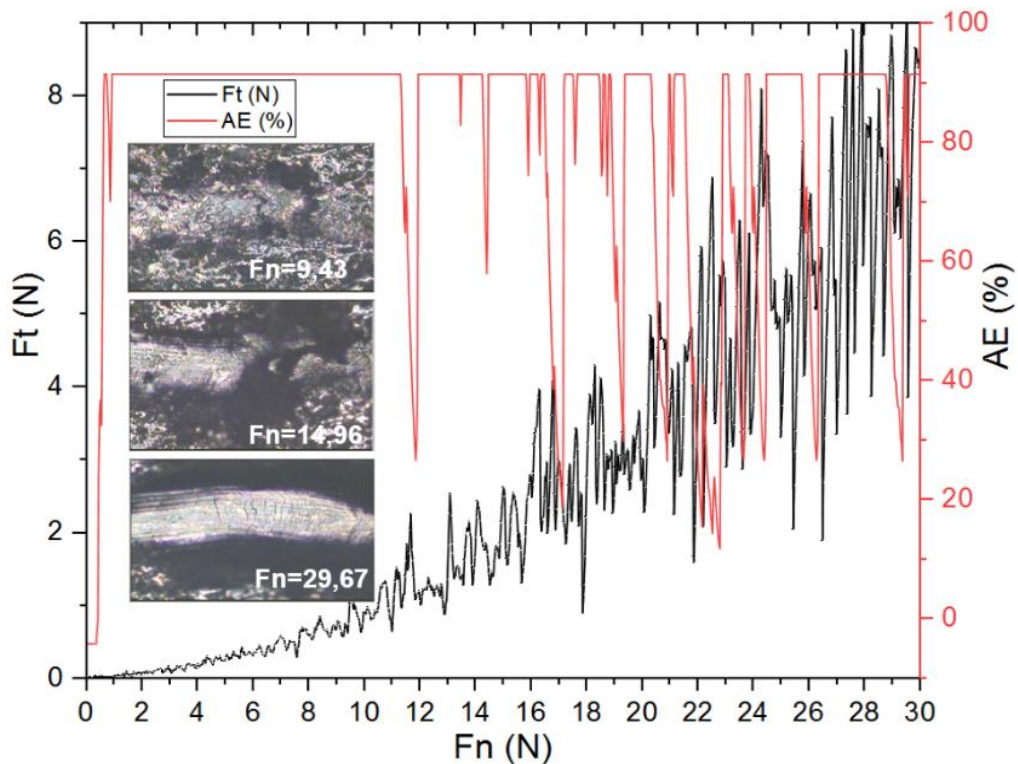


Рисунок 3.17 – Результаты скретч-теста покрытия Ti-Si-C, полученного при объеме заполнения взрывчатой газовой смеси 50 %

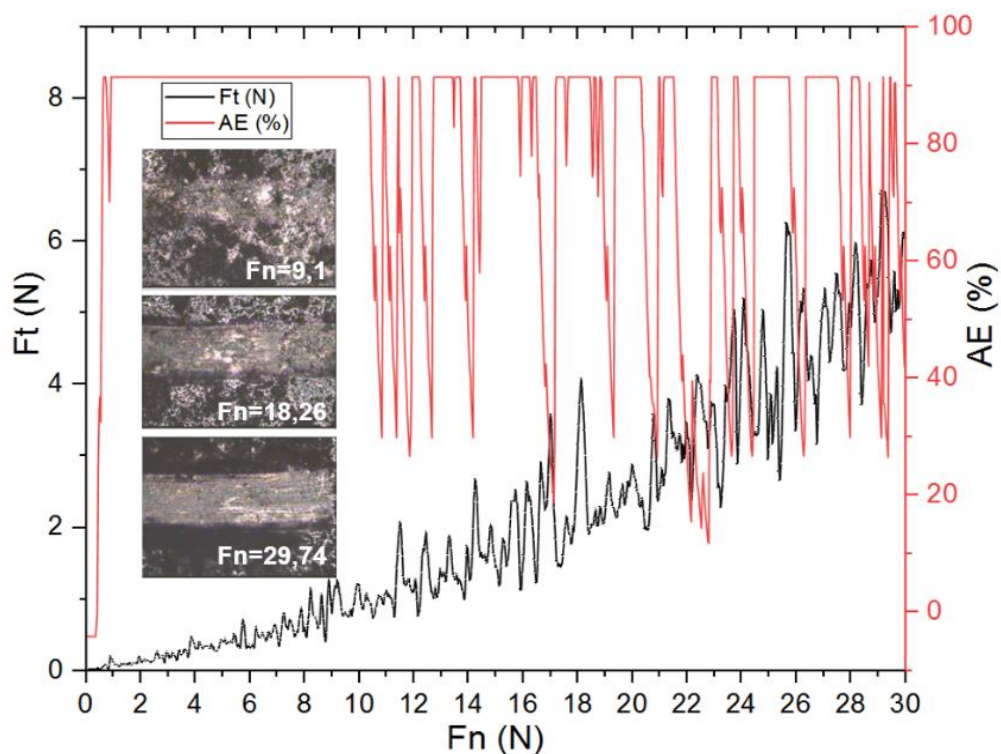


Рисунок 3.18 – Результаты скретч-теста покрытия Ti-Si-C, полученного при объеме заполнения взрывчатой газовой смеси 60 %

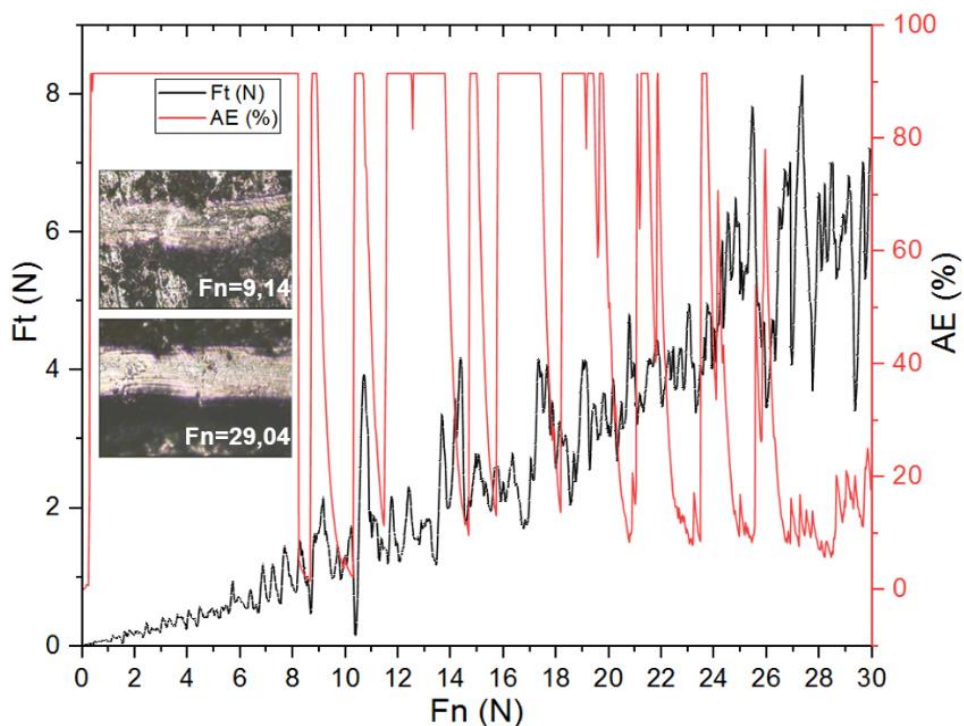


Рисунок 3.19 – Результаты скретч-теста покрытия Ti-Si-C, полученного при объеме заполнения взрывчатой газовой смеси 70 %

У покрытия системы Ti-Si-C, полученного при объеме заполнения взрывчатой газовой смеси на 70 % появление трещин (рисунок 3.19) наблюдается

при нагрузке  $L_{c1}=8$  Н. По результатам адгезионных испытаний можно утверждать, что когезионное разрушение покрытия образца наступает при 8 Н, а его адгезионное разрушение при 29 Н.

Результаты трибологических испытаний покрытий показали (рисунок 3.20), что объем заполнения взрывчатой смеси оказывает существенное влияние на величину коэффициента трения и интенсивностью изнашивания покрытий. Композиционное покрытие Ti-Si-C полученное при объеме заполнения детонационного ствола взрывчатой смесью 50% и 60% коэффициент трения составляет 0,55 и 0,45, соответственно. У покрытия системы Ti-Si-C, полученного при объеме заполнения 70 % коэффициент трения составляет 0,66.

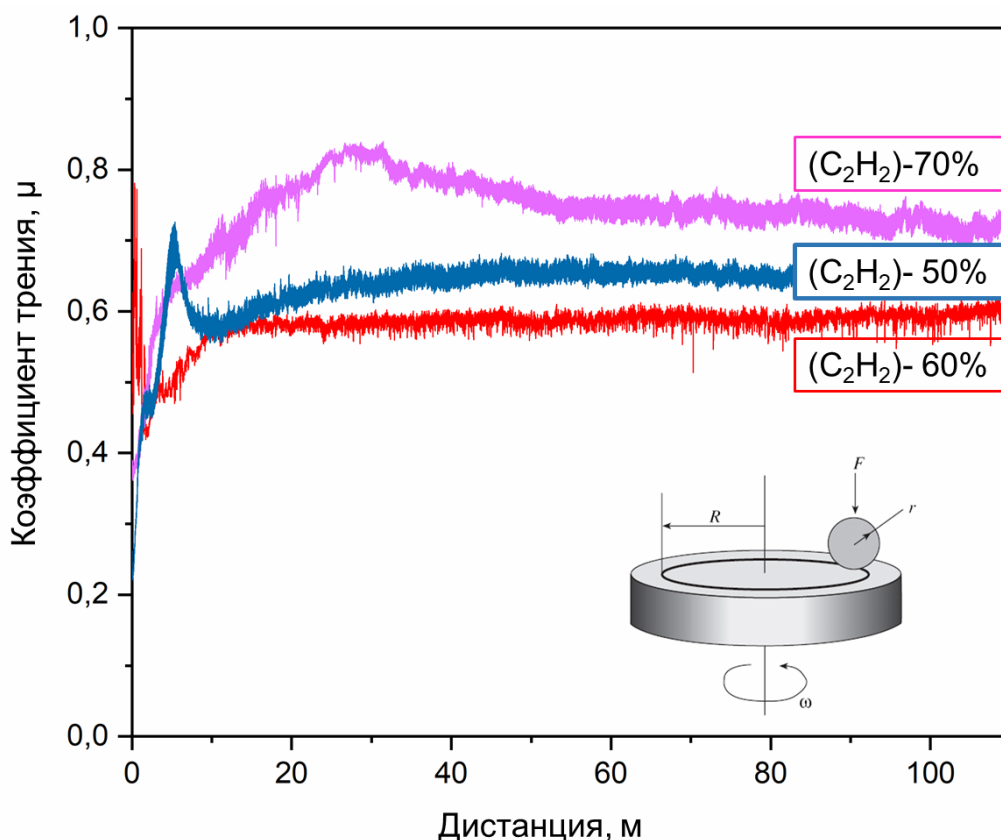


Рисунок 3.20 – Результаты трибологических испытаний покрытий Ti-Si-C, полученных при разных объемах заполнения взрывчатой газовой смеси ствола детонационной пушки

Оценивая износостойкость образцов на основании геометрических параметров дорожек износа (рисунок 3.21), можно сказать, что площадь поперечного сечения дорожки износа при объеме заполнения взрывчатой смеси 70% значительно больше по сравнению с остальными.

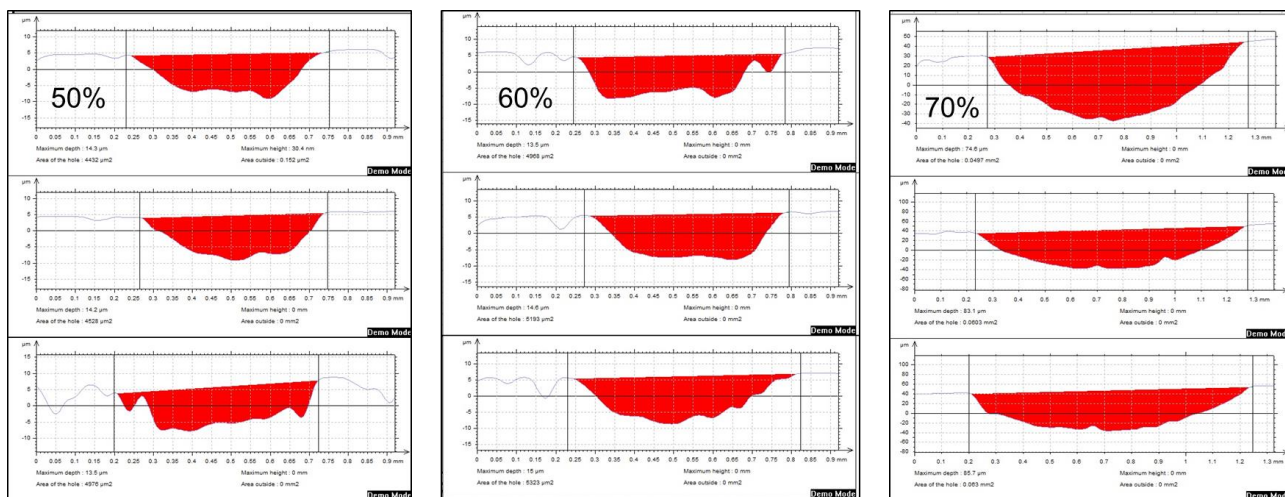


Рисунок 3.21 – Геометрические параметры дорожек износа

Интенсивность изнашивания под воздействием наконечника рассчитывается, исходя из объема вытесненного материала во время проведения испытания, который рассчитывался по следующей формуле 3.1:

$$I = \frac{V}{F \times l} \quad (3.1)$$

где:  $I$  – интенсивность изнашивания, [ $\text{мм}^3/\text{Н}^*\text{м}$ ];  $l$  – путь трения, [м];  $F$  – номинальное давление, [Н];  $V$  – объем изношенной части, [ $\text{мм}^3$ ]. В результате расчётов были получены данные по интенсивности изнашивания для покрытий на основе  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , полученных при разном объеме заполнения взрывчатой газовой смеси ствола детонационной пушки, представлены в рисунке 3.22.

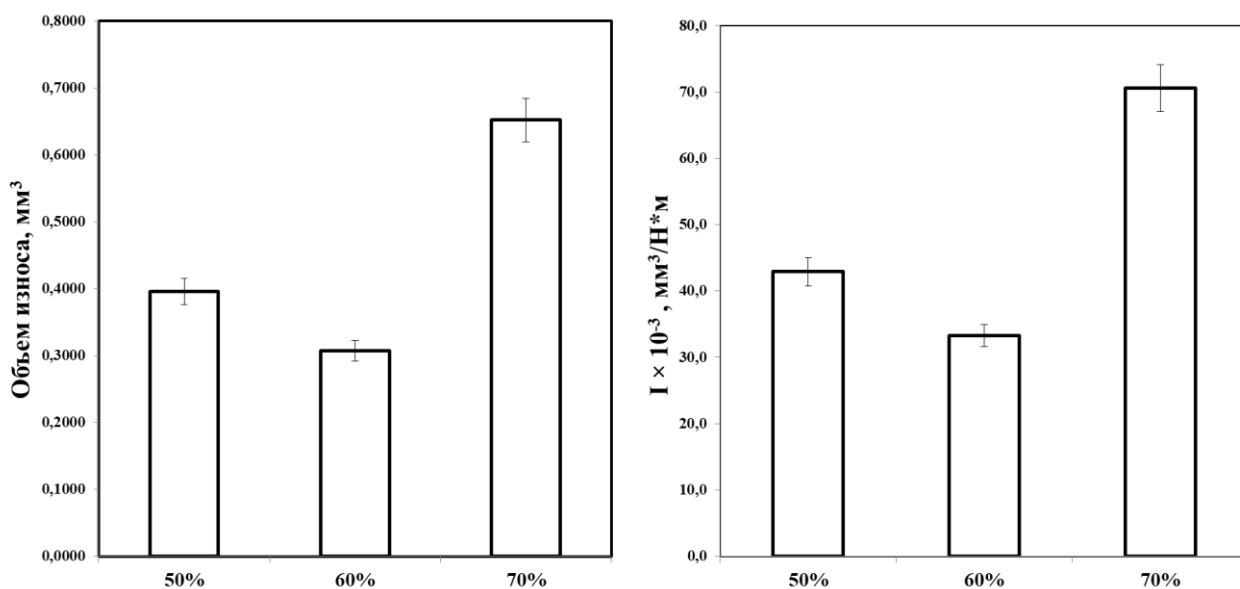


Рисунок 3.22 – Объем износа и интенсивность изнашивания покрытий Ti-Si-C при разных объеме заполнения взрывчатой газовой смеси

Данные по интенсивности изнашивания и объем износа покрытий при разных объемах заполнения взрывчатой газовой смеси, приведённые в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Данные по интенсивности изнашивания и объем износа покрытий при разных объемах заполнения взрывчатой газовой смеси

№	Название образцов	Интенсивность износа, мм <sup>3</sup> /Н*м	Объём износа, мм <sup>3</sup>
1	50%	$42,9 \times 10^{-5}$	$395,8 \times 10^{-3}$
2	60%	$33,3 \times 10^{-5}$	$307,2 \times 10^{-3}$
3	70%	$70,6 \times 10^{-5}$	$652,1 \times 10^{-3}$

Процесс детонационного напыления характеризуется значительным количеством технологических параметров. В связи со сложностью и недостаточной изученностью явлений, лежащих в его основе, весьма трудно проследить взаимосвязь отдельных параметров, определить оптимальные режимы процесса, пользуясь однофакторными экспериментами исследования свойств покрытий. Абразивный и ударно-абразивный износ является одним из основных факторов, ограничивающих ресурс работы деталей, узлов машин и оборудования различного назначения. Для оценки стойкости покрытий Ti-Si-C к абразивному и ударно-абразивному износу были проведены стендовые испытания.

В таблице 3.8 приведены результаты испытания на абразивное и ударно-абразивное изнашивание. Видно, что потеря массы образцов с покрытием меньше, чем исходного образца, что указывает на повышенный стойкости ударно-абразивному износу.

Таблица 3.8 – Результаты испытания абразивное и ударно-абразивное изнашивания

№	Наименование образцов	Объем заполнения, %	Потеря массы, г (абразивное изнашивание)	Потеря массы, г (ударно-абразивное изнашивание)
1	Образец без покрытия	-	0,0265	0,0475
2	Покрытие Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	50	0,0192	0,0399
3	Покрытие Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	60	0,0122	0,0336
4	Покрытие Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	70	0,0203	0,04

По результатам определения потерь массы образцов после испытаний износостойкости по закреплённому абразиву наибольшую износостойкость имеет покрытие полученных при объеме заполнения детонационного ствола 60% (0,0122 г), а наименьшую – при объеме заполнения 70% (0,0203 г), при этом

износостойкость всех покрытий выше чем исходного образца (0,0265). Это связано наличием в составе покрытия большей доли упрочняющий карбидный фазы  $Ti_3SiC_2$ . Детонационные покрытия на основе карбосилицида титана характеризуется с высокой износостойкостью.

### 3.3 Выводы по третьему разделу

Таким образом, в данной разделе изучено влияние режимов детонационного напыления на структуру, фазовый состав, твердость, адгезионную прочность и трибологические свойства покрытий на основе  $Ti-Si-C$ . В процессе детонационного напыления покрытий объем заполнения ствола взрывчатой смесью является основным параметром определяющий структурно-фазовые состояния и свойства покрытий. Так как от объема заполнения детонационного ствола взрывчатой смесью (пропан/ацетилен с кислородом) зависит энергия взрыва, скорость напыления и степень теплового и химического воздействие на частицы напыляемого порошка. Таким образом, на основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. На основе исследования структурно-фазового состояния покрытий на основе  $Ti-Si-C$  установлено, что при объеме заполнения ствола взрывчатой смесью на 50 % и 60 % можно достичь низкой степени разложения фаз  $Ti_3SiC_2$ . При увеличении объема заполнения детонационного ствола на 70 % наблюдается снижение интенсивности дифракционных пиков  $Ti_3SiC_2$  в результате разложения порошка на  $TiC$ . Снижение интенсивности дифракционных линий в системе  $Ti-Si-C$  после детонационного напыления связана с деинтеркалированием кремния из слоев решетки  $Ti-Si-C$ . В потоке детонационной волны порошок  $Ti_3SiC_2$  разлагается вследствие высокоскоростного ударного взаимодействия нагретых до высоких температур. Детонационное покрытие на основе  $Ti-Si-C$  на поверхности стали У9 имеет типичную слоистую структуру без трещин и отслоений. Подобная структура способствует уменьшению процессов развития трещин за счет наличия различных слоев, которые препятствуют быстрому разрушению покрытия.

2. По результатам адгезионных испытаний можно утверждать, что разрушение покрытий происходит по когезионному механизму, что говорит о хорошей адгезии к подложке. Когезионное разрушение покрытий, полученных при 70 % объеме заполнения взрывчатой смесью детонационного ствола, возможно связана с образованием хрупкой керамической фазы  $TiC$  в результате разложения  $Ti_3SiC_2$ . Измерения модуля упругости покрытий методом наноиндентирования показали, что покрытие, полученное при 70 % объеме заполнения, имеет низкое значение (198 ГПа), по сравнению с образцами, полученных при объеме заполнения 50 % и 60 % (232 ГПа и 245 ГПа, соответственно). Установлено, что покрытия с большим содержанием  $Ti_3SiC_2$  (при объеме заполнения 50 % и 60 %) обладают более высокой твердостью по сравнению с покрытием преобладающей фазой  $TiC$  (при объеме заполнения 70 %).

3. Анализ результатов исследований износостойкости покрытий, полученных при заполнении 50 % и 60 %, на абразивное изнашивание показал,



что износ образцов с покрытием, по сравнению с образцами из стали У9 в 2 раза меньше. Это позволяет рекомендовать покрытие на основе карбосилицида титана для изделий, работающих в условиях высокого абразивного и эрозионного изнашивания. Сравнение интенсивности изнашивания и коэффициента трения покрытий, полученных при разном объеме заполнения, дает основание заключить, что износостойкость покрытий связано с фазой  $Ti_3SiC_2$ , так как наименьшую коэффициент износостойкости (контртело сталь ШХ-15, по схеме «шар-диск») показало покрытие, полученное при объеме заполнения детонационного ствола на 60 %.

Таким образом, определен оптимальный режим (степень заполнения ствола ацетилен-кислородной смесью 60%) детонационного напыления покрытий  $Ti_3SiC_2$ , который обеспечивает низкую степень разложения МАХ фаз ( $Ti_3SiC_2$ ) и сравнительно высокие значения адгезионной прочности, твердости и износостойкость покрытий.

## **4 ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРУ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Ti-Si-C**

В настоящей главе излагаются результаты исследований структурно-фазового состояния покрытий до и после термической обработки. Результаты исследования, приведенные в данном разделе, опубликованы в работах [157,174-181].

Анализ полученных экспериментальных результатов, приведенные в главе 3, свидетельствуют о зависимости структурно-фазового состояния и свойства покрытий от технологических параметров детонационного напыления. На основе результатов рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии можно утверждать, что при увеличении объема заполнения детонационного ствола взрывчатой газовой смесью до 70 % из-за высокотемпературной ударной волны происходит разложение порошка карбосилицида титана ( $Ti_3SiC_2$ ) и уменьшение её объемной доли в составе покрытий. Следовательно, для увлечения объемной доли МАХ-фазы требуется дополнительное исследование и разработка новых способов обработки покрытий. Нами было установлено, что увеличение объемной доли  $Ti_3SiC_2$  обеспечивает высокие механические и трибологические свойства покрытий.

На основе анализа литературных источников [69, с.3183,182-184] и предварительных исследований было высказано предположение о том, что последующая термическая обработка может служить для регулирования фазового состава системы Ti-C-Si. В связи с этим в диссертационной работе поставлена задача изучить влияние термической и импульсно плазменной обработки на структуру и свойства покрытий на основе карбосилицида титана.

### **4.1 Исследование структурно-фазового превращения покрытий в зависимости от температурного отжига**

Термическая обработка была проведена в вакууме  $10^{-4}$  Па в интервале температур 700-900 °С в течение 1 часа на основе диаграммы состояния системы Ti-C-Si [19, с. 1854, 185,186]. Термическая обработка проведена для карбосилицидных покрытий, полученных при объеме заполнения детонационного ствола взрывчатой смесью на 70 %, в целях изучения процесса восстановления МАХ-фаз. На рисунках 4.1-4.4 представлены дифрактограммы детонационных покрытий на основе Ti-Si-C до и после термической обработки. До отжига фазовый состав детонационных покрытий состоит в основном из фазы TiC и  $Ti_3SiC_2$ . Нагрев покрытия до 700 °С приводит к образованию дифракционных пиков (110), (211) и (301) фазы  $TiO_2$  и увеличению интенсивности (103) и (108) дифракционных линий фазы  $Ti_3SiC_2$ . Дальнейшее повышение температуры нагрева до 800 °С приводит к росту интенсивности дифракционных пиков и появлению рефлекса (107), связанных с фазами  $Ti_3SiC_2$ . Отжиг до температуры 900 °С увеличивает соотношение фазы  $TiO_2$ , но уменьшает соотношение фазы  $Ti_3SiC_2$ , поскольку дифракционные пики (008) и (105) теряют свою интенсивность.

Согласно существующим результатам [187-191], окисление  $Ti_3SiC_2$  начинается при 400-500°C путем образования анатазоподобной пленки  $TiO_2$ , которая в конечном итоге превращается в рутил- $TiO_2$  при 900-1050 °С. Мы предполагаем, что образование четырех дифракционных пиков (110), (211), (301) и (112)  $TiO_2$  косвенно свидетельствуют о появлении пленки рутил- $TiO_2$ . Кроме того, хотя существование защитного  $TiO_2$  было подтверждено многими исследовательскими работами, образование защитной пленки  $SiO_2$  также возможно. Можно также предположить образование  $SiO_2$ , однако дифракционные линии, относящиеся к фазе  $SiO_2$ , не были идентифицированы на дифрактограммах. После отжига концентрация кислорода резко возрастает, следовательно, количество связей, которые кислород может образовывать с другими составляющими элементами, увеличивается и может привести к образованию оксидов Ti-O и Si-O.

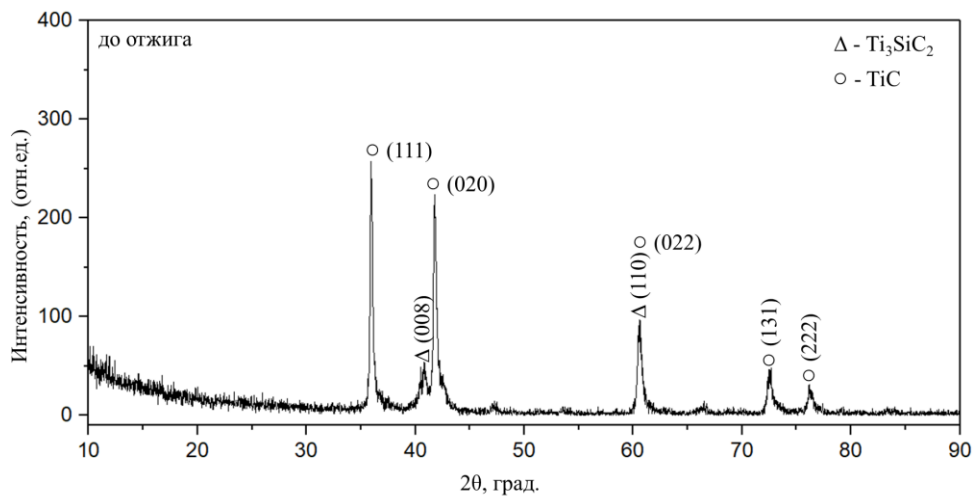


Рисунок 4.1 – Дифрактограммы покрытий на основе Ti-Si-C до термической обработки

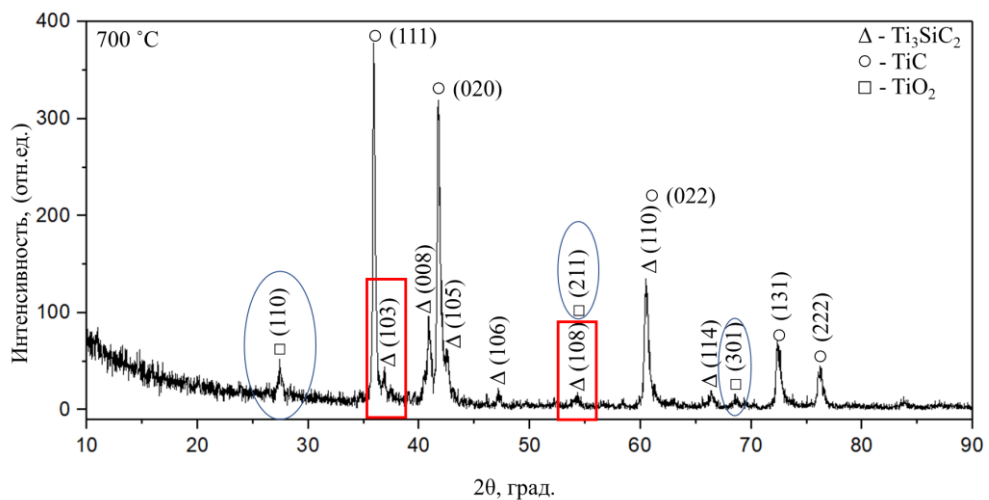


Рисунок 4.2 – Дифрактограммы покрытий на основе Ti-Si-C после термической обработки при 700 °C

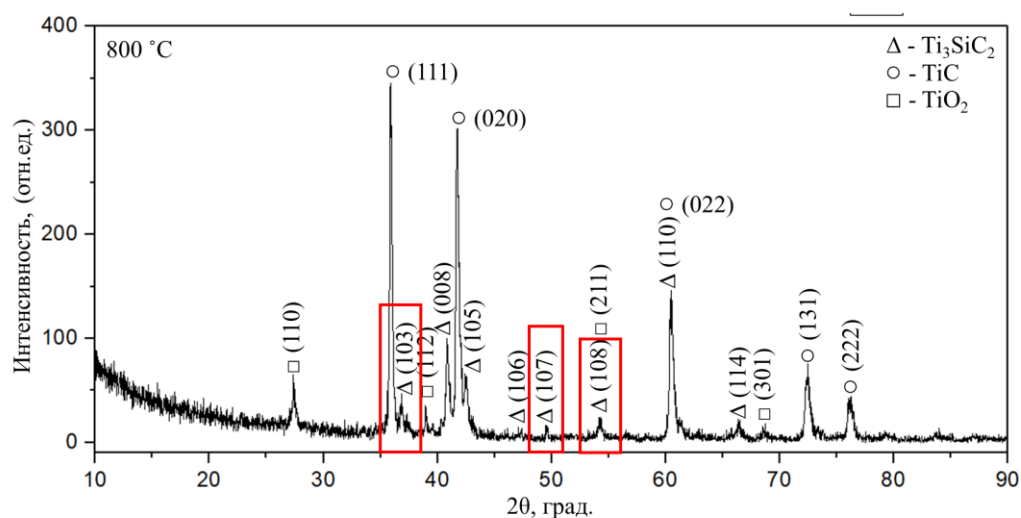


Рисунок 4.3 – Дифрактограммы покрытий на основе Ti-Si-C после термической обработки при 800 °С.

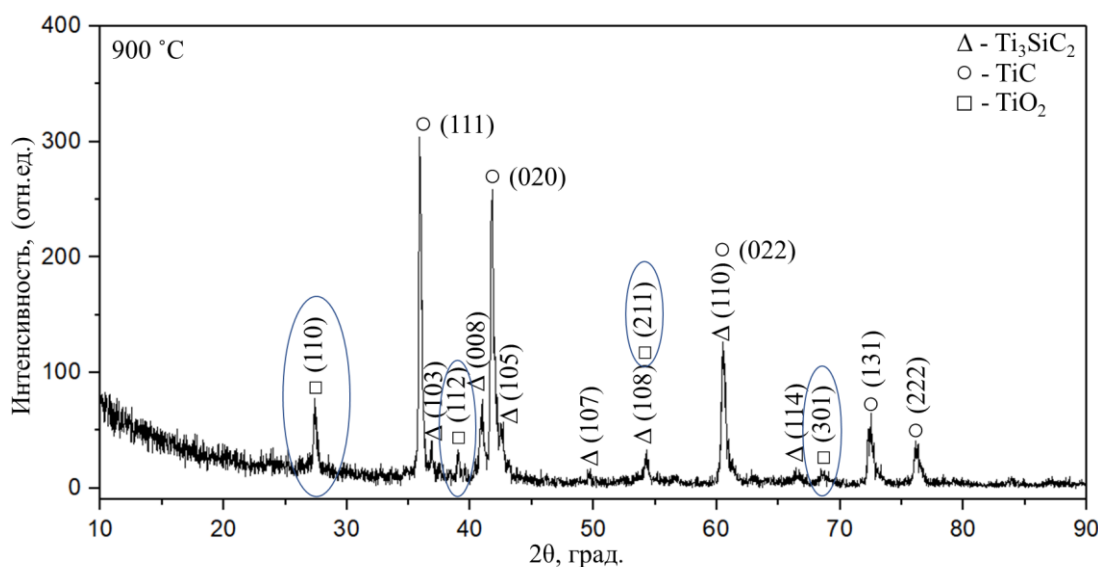


Рисунок 4.4 – Дифрактограммы покрытий на основе Ti-Si-C после термической обработки при 900 °С.

После отжига при 800 °С увеличение интенсивности линии  $Ti_3SiC_2$ , свидетельствует об увеличении симметричных движений атомов С в молекуле  $Ti_3SiC_2$ . Это означает, что последующая термообработка может обеспечить достаточное время реакции для завершения процесса фазообразования в покрытия Ti-Si-C после детонационного напыления. В таблице 4.1 приведены данные рентгенофазового анализа.

Таблица 4.1 – Результаты рентгенофазового анализа покрытий Ti-Si-C

Температура отжига	Обнаруженные фазы	Данные структуры фаз в БД PDF 4+		Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	Содержание фаз, вес. %
		тип решетки	прост. групп а			
До отжига	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	гексагональная	P63/mmc (194)	a=3.0894 c=17.7559	40	~ 29
	TiC	кубическая	Fm-3m (196)	a= 4.3445	38	~ 71
700 °C	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	гексагональная	P63/mmc (194)	a=3.1207 c=17.7405	65	~ 32
	TiC	кубическая	Fm-3m (196)	a= 4.3445	32	~ 64
	TiO <sub>2</sub> (rutile)	тетрагональная	I41amd (141)	a= 4.6231 c=3.0590	60	~ 4
800 °C	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	гексагональная	P63/mmc (194)	a=3.1303 c=17.7393	70	~ 39
	TiC	кубическая	Fm-3m (196)	a= 4.3297	37	~ 56
	TiO <sub>2</sub> (rutile)	тетрагональная	I41amd (141)	a= 4.5966 c= 2.9566	60	~ 5
900 °C	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	гексагональная	P63/mmc (194)	a=3.1402 c=17.7388	74	~ 38
	TiC	кубическая	Fm-3m (196)	a= 4.3290	36	~ 44
	TiO <sub>2</sub>	тетрагональная	I41amd (141)	a= 4.6223 c= 2.9468	48	~ 18

На рисунке 4.5 показано поперечное сечение покрытий после термического отжига. Толщина покрытий составляет примерно 50 мкм. Общеизвестно, что структура покрытий определяется механизмом их формирования. Основными факторами, влияющими на закономерность формирования детонационных покрытий, являются нагрев, плавление (полное или частичное), деформация и растекание частиц по поверхности. Причем в самой структуре неизбежно присутствие оксидных плёнок и поры между частицами. С помощью ЭДС анализа определен элементный состав покрытий, который подтверждает образования кислородных соединений после отжига. При увеличении температуры отжига до 900 °C наблюдается увеличение содержания кислорода приповерхностных слоях покрытий и происходит рост толщины оксидного слоя.

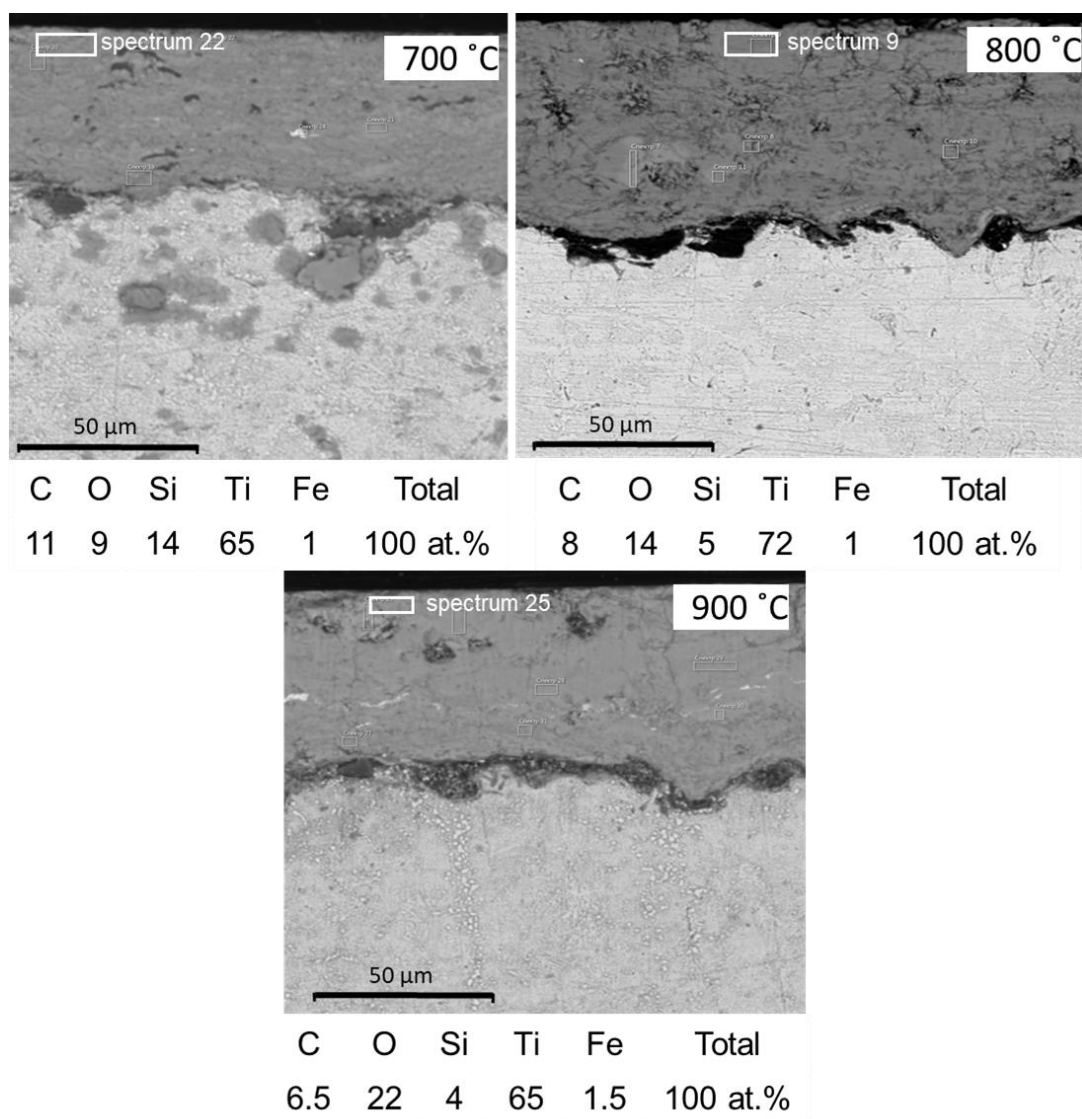


Рисунок 4.5 – Поперечное сечение покрытий после термического отжига: а) 700 °С, б) 800 °С, в) 900 °С

Микроструктура покрытий Ti-Si-C<sub>800</sub> состояла из богатой титаном области (светлая область) и области растворенной Si и C. Термическая обработка может обеспечить более однородное распределение элементов в покрытия (рисунок 4.6). Карта распределения элементов Ti, C и Si показывают отдельные богатые и дефицитные области. Более того, атомы C, Si и Ti имеют схожее распределение в большинстве областей карты элементов и соответственно можно идентифицировать как фазы Ti (C, Si). По мере увеличения температуры отжига (>800 °С) серые области увеличиваются (рис. 4.6). Ярко-серая граница становится неясной, а светло-серая область почти вторгается в область уменьшенной ширины при 800 °С. Такая эволюция области тесно связана с диффузией и перегруппировкой атомов в покрытии при отжиге. После отжига при 800 °С структура покрытий выравнивается.

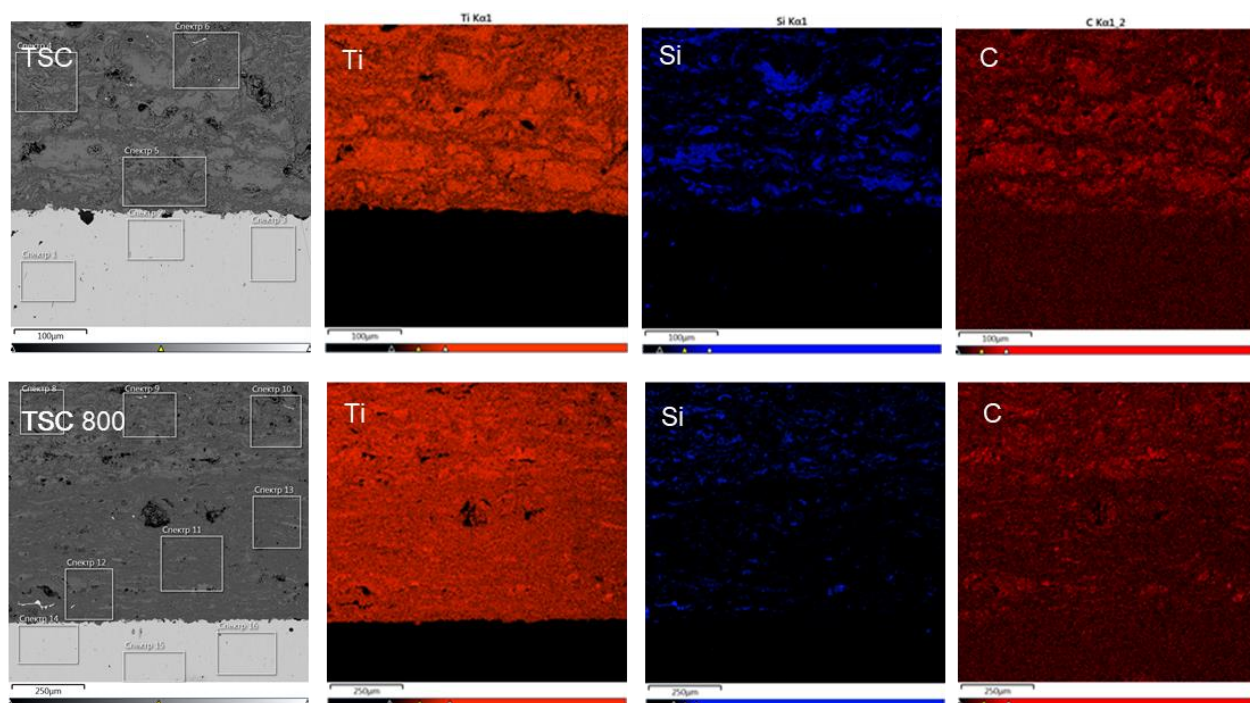


Рисунок 4.6 – Микроструктура и картирование элементов поперечного сечения покрытий до и после отжига при 800 °С

С помощью ЭДС удалось установить, что химический состав покрытий соответствует составу МАХ-фаз. Результаты ЭДС анализа покрытий до и после термической обработки в соответствии с рисунком 4.3 приведены в таблице 4.2. Состав яркой области (например, спектр 5) составляет 58.51Ti-13.93Si-19.69C-7.88O (в %), относящегося к фазе (Ti, Si) C<sub>x</sub>. Темная область (например, спектр 10) содержит 49,06Ti-14.19Si-20,17C-16.58O (в %), что указывает на фазу, богатую Si.

Таблица 4.2 – Результаты ЭДС анализа покрытий до и после отжига

Покрытия	Площадь	Составы (ат.%)			
		Ti	Si	C	O
Ti-Si-C	Спектр 4	61.16	13.07	17.60	8.17
	Спектр 5	58.51	13.93	19.68	7.88
	Спектр 6	58.86	13.15	17.34	10.65
Ti-Si-C <sub>800</sub>	Спектр 8	49.26	14.00	19.81	16.93
	Спектр 9	49.94	14.77	20.05	15.24
	Спектр 10	49.06	14.19	20.17	16.58

На рисунке 4.7 представлены рамановские спектры покрытия Ti-Si-C (в виде порошка) до и после термической обработки при 800 °С. Область поглощения исходного покрытия  $Ti_3SiC_2$  характерна для поглощения тройного карбида между  $144\text{ см}^{-1}$ ,  $268\text{ см}^{-1}$ ,  $394\text{ см}^{-1}$ ,  $600\text{ см}^{-1}$ ,  $692\text{ см}^{-1}$ ,  $1354\text{ см}^{-1}$ ,  $1576\text{ см}^{-1}$ . В частности, в области  $600\text{--}692\text{ см}^{-1}$  связи C-Ti-C, а в длине волны  $144\text{ см}^{-1}$ ,  $268\text{ см}^{-1}$ ,  $394\text{ см}^{-1}$  показывают связи C-Ti-Si [192]. У образца после отжига при 800 °С наблюдалось увеличение интенсивности пиков поглощения в области  $268\text{ см}^{-1}$ ,  $600\text{ см}^{-1}$ . Это может быть связано с увеличением симметричных движений атомов С в молекуле  $Ti_3SiC_2$  [193]. Сравнивая рамановские спектры покрытий  $Ti_3SiC_2/TiC$ , химическое строение показало, что оно не подвергается значительным изменениям до и после обработки при 800 °С.

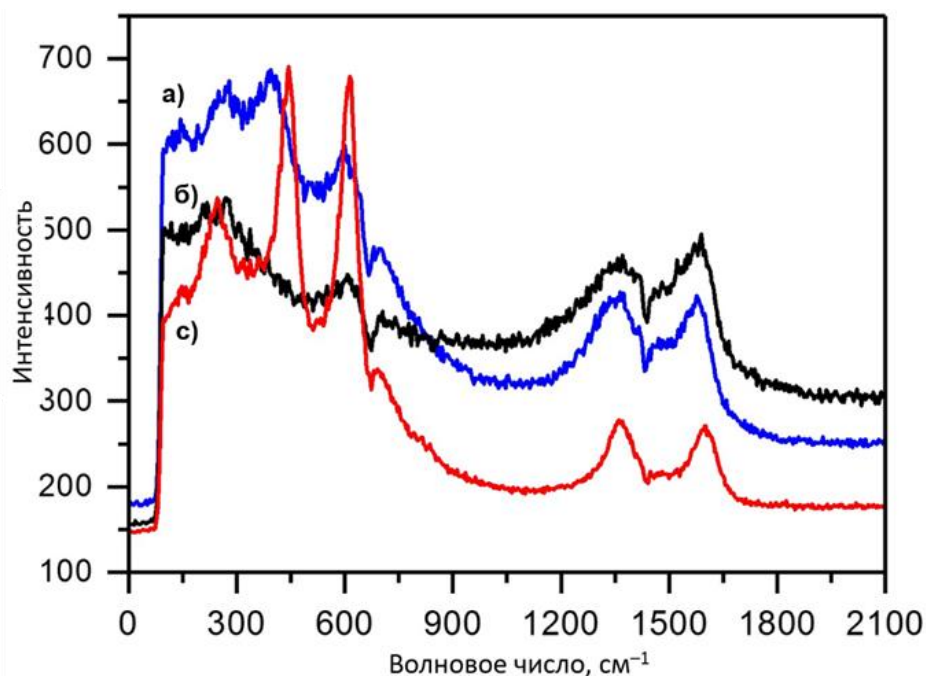


Рисунок 4.7 – Рамановские спектры покрытий на основе Ti-Si-C: а) до отжига, б) после отжига 800 °С, с) исходного порошка  $Ti_3SiC_2$

#### 4.2 Влияние термической обработки на механико-трибологические свойства Ti-Si-C покрытий

Твердость по Виккерсу композитных покрытий Ti-Si-C до и после отжига показаны на рисунке 4.8. Твердость покрытия значительно увеличивалась после отжига при температурах 700 °С – 800 °С, а при 900 °С снижается до 850 HV. Это связано с изменением фазового состава и микроструктуры покрытий. Увеличение микротвердости после отжига в первую очередь связано с увеличением содержанием фазы  $Ti_3SiC_2$ . Однако снижение твердости покрытий при 900 °С может быть обусловлено увеличением количества фазы  $TiO_2$  (анатаза).



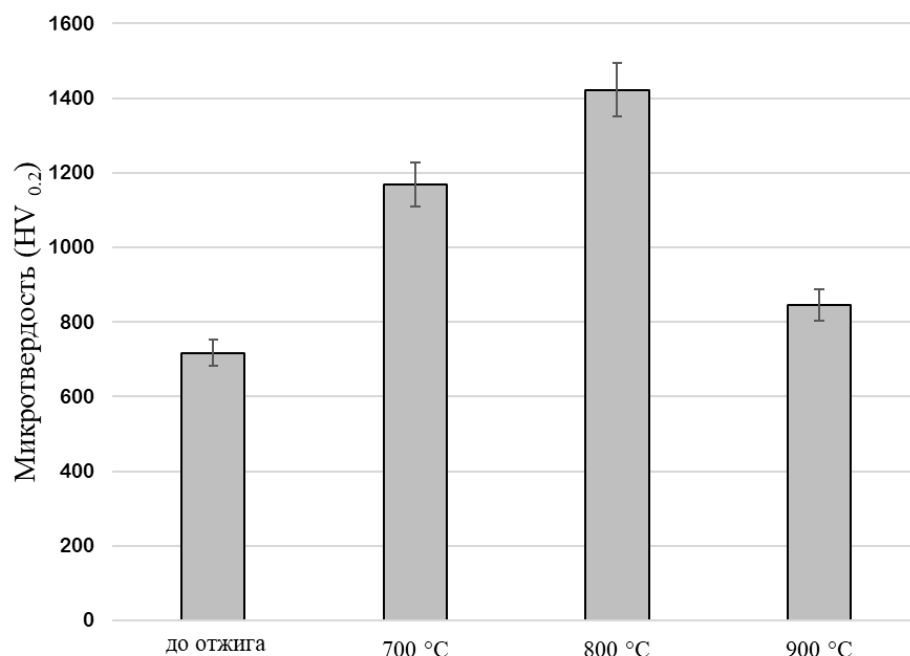


Рисунок 4.8 – Микротвердость покрытий на основе Ti-Si-C до и после отжига

Результаты экспериментов по износу показывают, что температура отжига и структура покрытий оказывают существенное влияние на коэффициент трения покрытия (рисунок 4.9). Для покрытия до отжига значение коэффициента трения находится в диапазоне от 0,65 до 0,70. После термического отжига при 800 °C в начальном этапе испытаний (путь трения до 12,40 м) значение коэффициента трения равен 0,30 - 0,35. В дальнейшем в процессе испытания значение коэффициента трения резко возрастает до 0,70. Рост кривой трения, соответствующей отожженному образцу и его вибрации, указывает на действие нескольких механизмов трения во время скольжения котртело (шар из стали ШХ15) по поверхности покрытия. Низкое значение коэффициента на начальной стадии обусловлено образованием оксидного слоя (TiO<sub>2</sub>) с более низкой шероховатостью поверхности. Согласно результатам рентенофазного анализа, повышение износостойкости приповерхностных слоев покрытий составом Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/TiC после 800 °C связано с образованием TiO<sub>2</sub> (рис.4.3). В работах [194-198] приводится, что оксидное соединение на основе TiO<sub>2</sub> увеличивает износостойкость и прочность материалов.

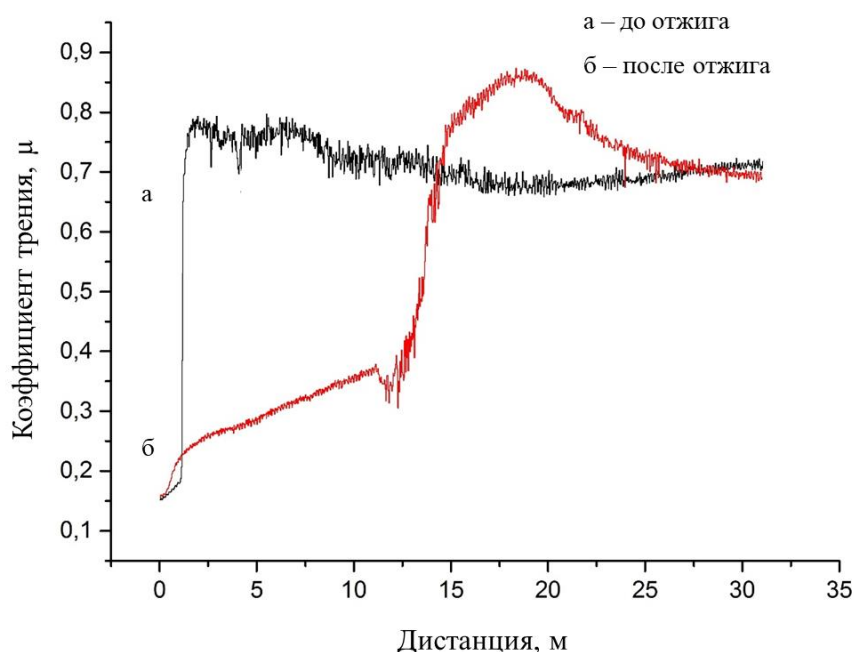


Рисунок 4.9 – Результаты трибологических испытаний покрытий на основе Ti-Si-C до и после отжига при 800 °С

С помощью профилометра были сделаны снимки дорожек износа исследуемых образцов до и после отжига (рисунок 4.10). Оценивая износостойкость образцов на основании геометрических параметров дорожек износа, можно сказать, что объем износа образца после отжига значительно меньше по сравнению с образцом до отжига.

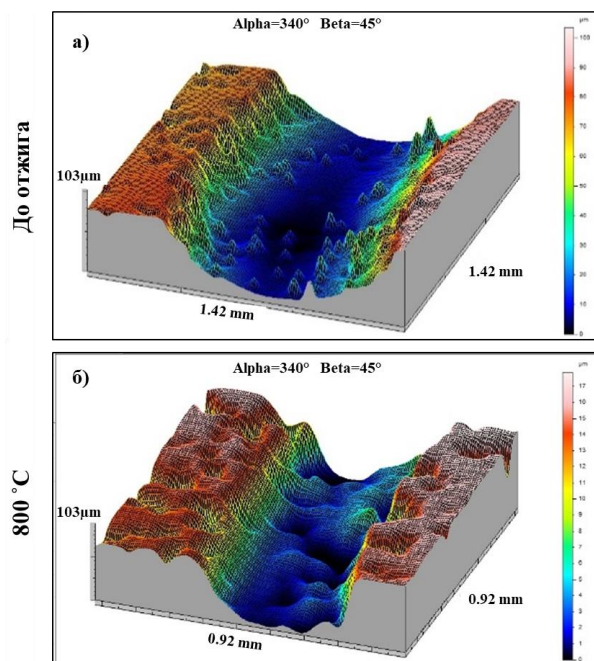


Рисунок 4.10 – Фрагмент профиля дорожек износа покрытия на основе Ti-Si-C: а) до отжига и б) после отжига

В результате расчётов были получены данные по интенсивности изнашивания для образцов до и после отжига покрытий  $Ti_3SiC_2$ , приведённые в таблице.

Таблица 4.3 – Данные по интенсивности изнашивания и объём износа покрытий  $Ti_3SiC_2$

Исследуемые образцы	Интенсивность износа, $мм^3/Н*м$	Объём износа, $мм^3$
До отжига	$64,5 \times 10^{-5}$	$636,6 \times 10^{-3}$
после отжига 800 °С	$34,9 \times 10^{-5}$	$254,1 \times 10^{-3}$

На рисунке 4.11 представлены кривые, полученные при проведении скретч-теста для определения прочности сцепления для образца и оптический снимок царапины, по которому определялось место, где покрытие отслоилось от подложки. В покрытие до отжига разрушение начинается при силе нагружения индентора 4.07 Н, как показано на рисунке 4.11а. После термической обработки при температуре 800 °С резкий отрыв покрытий от подложки не наблюдается, появление материала подложки на дне царапины отмечалось после достижения нагрузки 13.22 Н (рисунке 4.11б), что свидетельствует о высокой адгезионной прочности покрытия. После отжига наблюдается повышение адгезионной прочности покрытий.

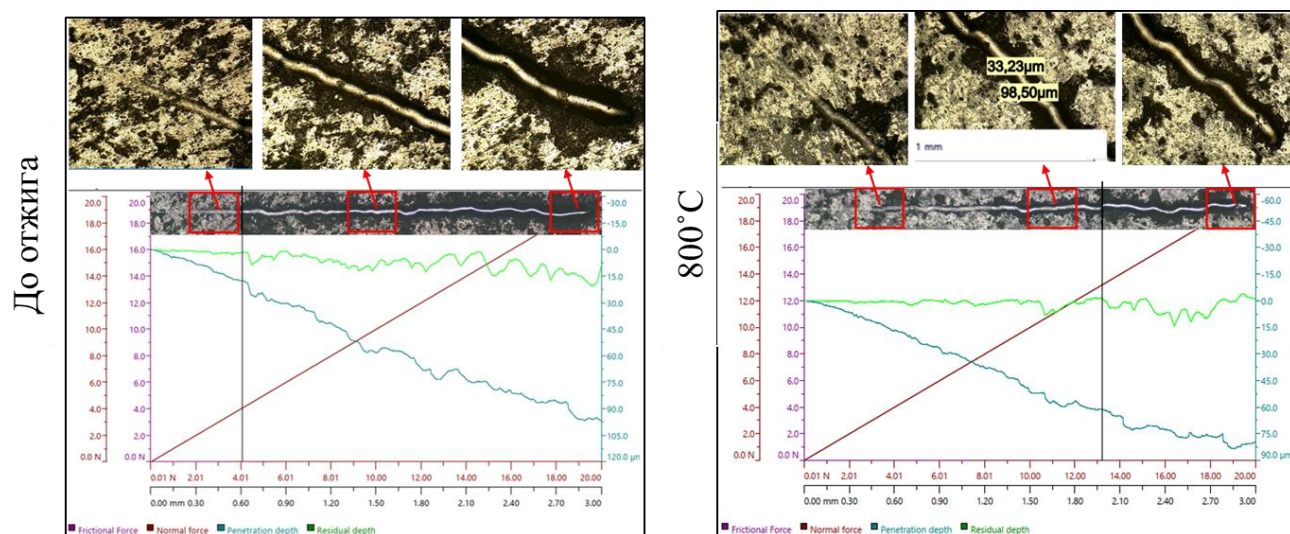


Рисунок 4.11 – Оптический снимок царапины после и результаты скретч-тестирования покрытий  $Ti-Si-C$  до и после отжига 800 °С

### 4.3 Выводы по четвертому разделу

На основе результатов исследований, полученных в четвертой главе, можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что термический отжиг способствует завершению процесса фазообразования в детонационных покрытиях и обеспечивает формирование однородной структуры. Нагрев покрытия до 700 °С приводит к образованию дифракционных пиков фазы  $TiO_2$  и увеличению интенсивности дифракционных линий фазы  $Ti_3SiC_2$ . Отжиг до температуры 900 °С увеличивает соотношение фазы  $TiO_2$ , но уменьшает соотношение фазы  $Ti_3SiC_2$ . После отжига концентрация кислорода резко возрастает, следовательно, количество связей, которые кислород может образовывать с другими составляющими элементами, увеличивается и может привести к образованию оксидных соединений. С помощью ЭДС анализа определен элементный состав покрытий, который подтверждает образования кислородных соединений после отжига. Однако основной химический состав покрытий соответствует составу МАХ-фаз.

2. Результаты исследования механических характеристик покрытий показали, что после отжига твердость композитного покрытия значительно увеличивалась с увеличением температуры отжига: при  $T=700$  °С микротвердость составляет 1150 НВ, при  $T=800$  °С равна 1400 НВ, а при  $T=900$  °С снижается до 850 НВ. Увеличение микротвердости после отжига в первую очередь связано с увеличением соотношения фазы  $Ti_3SiC_2$ . Однако снижение твердости покрытий при 900°С может быть обусловлено увеличением количества фазы  $TiO_2$  (анатаза).

3. Результаты экспериментов испытания на износостойкость показывают, что температура отжига и фазовое превращение оказывают существенное влияние на коэффициент трения покрытия. Согласно результатам рентгенофазного анализа, повышение износостойкости приповерхностных слоев покрытий составом  $Ti_3SiC_2/TiC$  после 800 °С связано с образованием  $TiO_2$ . Также выявлено, что термическая обработка способствует повышению адгезионной прочности покрытий.

Таким образом, разложение и окисление  $Ti_3SiC_2$  раньше было серьезной проблемой для чистоты фазы, но это может быть особым преимуществом, поскольку образование  $TiO_2$  может эффективно снизить трение и износ, а также самовосстановления фазы  $TiC$  и  $Ti_3SiC_2$  может привести к улучшению механических свойств покрытий.

## **5 ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Ti-Si-C ПРИ ИМПУЛЬСНО-ПЛАЗМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ**

Структуру и свойства детонационных покрытий на основе Ti-Si-C можно регулировать последующей термической обработкой. Содержание  $Ti_3SiC_2$  фаз в покрытиях можно в некоторой степени увеличить (восстановить) в зависимости от температуры термического отжига. Результаты, приведенные в главе 4, подтверждают, что увеличение объемной доли  $Ti_3SiC_2$  обеспечивает высокие механические и трибологические свойства покрытий [199-202].

Термическая стабилизация позволяет минимизировать остаточную деформацию и остаточное напряжения, однако имеет некоторые недостатки. Так, термическая обработка имеет значительную длительность и большую энергоемкость. Кроме того, возникает необходимость в проектировании и изготовлении сопутствующей оснастки, а также высокие капитальные затраты на приобретение и монтаж крупногабаритных печей. Также имеет недостатки, связанные с разупрочнением материала подложки. Преодолеть недостатки традиционных методов термической обработки можно при помощи термической активации поверхности потоками импульсной плазмы [110, 203]. Технология осуществляется оригинальными ускорителями легирующих элементов плазматроном, которые работают на основе развития нестационарных процессов детонации горючих газовых смесей в электрическом поле. Импульсное энергетическое воздействие на поверхностный слой изделия металлосодержащей плазмой, активирует “аномальные” процессы тепломассопереноса, обеспечивает высокие скорости нагрева и охлаждения, структурирования и создание слоя новых нанокристаллических материалов. Преимуществами импульсно-плазменной технологии являются высокие скорости нагрева и охлаждения поверхности материала ( $10^4$ - $10^8$  Кс<sup>-1</sup>), возможность создания слоистых структур с различным фазовым составом и, соответственно, с различными физико-химическими характеристикам [111]. Преимуществом также является возможность локального воздействия на изделие импульсной плазмой.

В данной главе приводятся результаты, полученные впервые, по изучению влияния импульсно-плазменной обработки на структурно-фазовые состояния и механико-трибологические свойства покрытий на основе Ti-Si-C.

### **5.1 Структура, элементный, фазовый состав покрытий Ti-Si-C до и после импульсно-плазменной обработки**

Обработка детонационных покрытий осуществлялась импульсной плазменной струей при следующих режимах: емкость конденсаторов 960 мкФ, напряжение 3,2 кВ, индуктивность  $3 \cdot 10^{-2}$  мГн, электрод W, частота 1.2 Гц, скорость прохода 5 мм/сек, углубление электрода  $h=16$  мм, количество проходов 1. Плазмообразующим газом являлись продукты сгорания горючей газовой смеси кислород, воздух и пропан-бутан, содержащей избыток пропана от стехиометрического состава.

Изменение режимов обработки осуществлялось варьированием дистанции Н (рисунок 2.3) от плазматрона до упрочняемой поверхности (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Режимы обработки образцов

Покрытия	Номер режима упрочнения	Дистанция от плазматрона до изделия, мм
Ti-Si-C	1	30
	2	40
	3	50

Микроструктура поперечного сечения покрытий после импульсно-плазменной обработки, полученная при разных расстояниях между обрабатываемой поверхностью и плазматрона, представлена на рисунке 3. После импульсно-плазменной обработки отслаивание покрытий от подложки (сталь У9) не наблюдалось. Толщина модифицированного слоя составляет 20-25 мкм (рисунок 5.2а, точка 1). В зависимости от дистанции импульсной плазменной обработки структура покрытий меняется. На расстоянии 30 мм за счет высокой плотности энергии поверхность образца оплавлялась и испарялась. Характер микрорельефа поверхности, модифицированной импульсно-плазменной обработкой на расстоянии 30 мм, свидетельствует о наличии сравнительно высокой шероховатости (рисунок 5.3). Следует отметить, что помимо пористости покрытий характер шероховатости поверхности зависит от таких показателей качества структуры, как степень расплавленности порошковых частиц и прочность когезионной связи между ними. После обработки на расстоянии 40 мм уменьшился обобщенный показатель пористости и выкрошенных при подготовке шлифов частицах (рисунок 5.1б). Такая информация позволяет о степени оплавления и уплотнения нанесенных материалов при тепловом воздействии плазменной обработки. После импульсно-плазменной обработки структура покрытий выравнивается (рисунок 5.1б). Покрытие, обработанное при дистанции 50 мм, отличается средним содержанием ламелей, средней степенью диссоциации кремния и минимальной пористостью по сравнению с остальными режимами (рисунок 5.2в). На основе полученных данных импульсно-плазменная обработка при дистанции 50 мм является наиболее оптимальной.

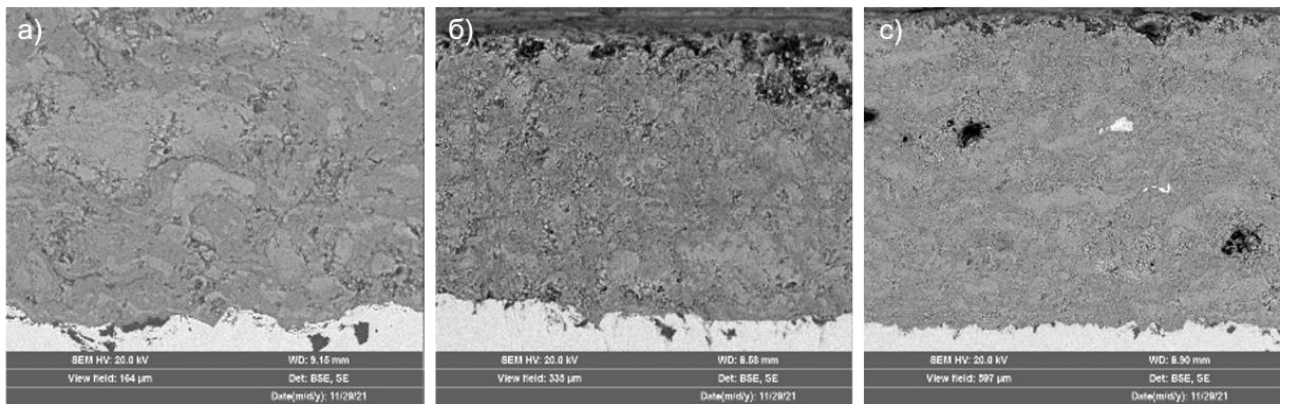


Рисунок 5.1 – СЭМ изображения морфологии поперечного сечения покрытия Ti-Si-C после импульсно-плазменной обработки в зависимости дистанции от плазматрона: а) 30мм, б) 40мм), с) 50мм

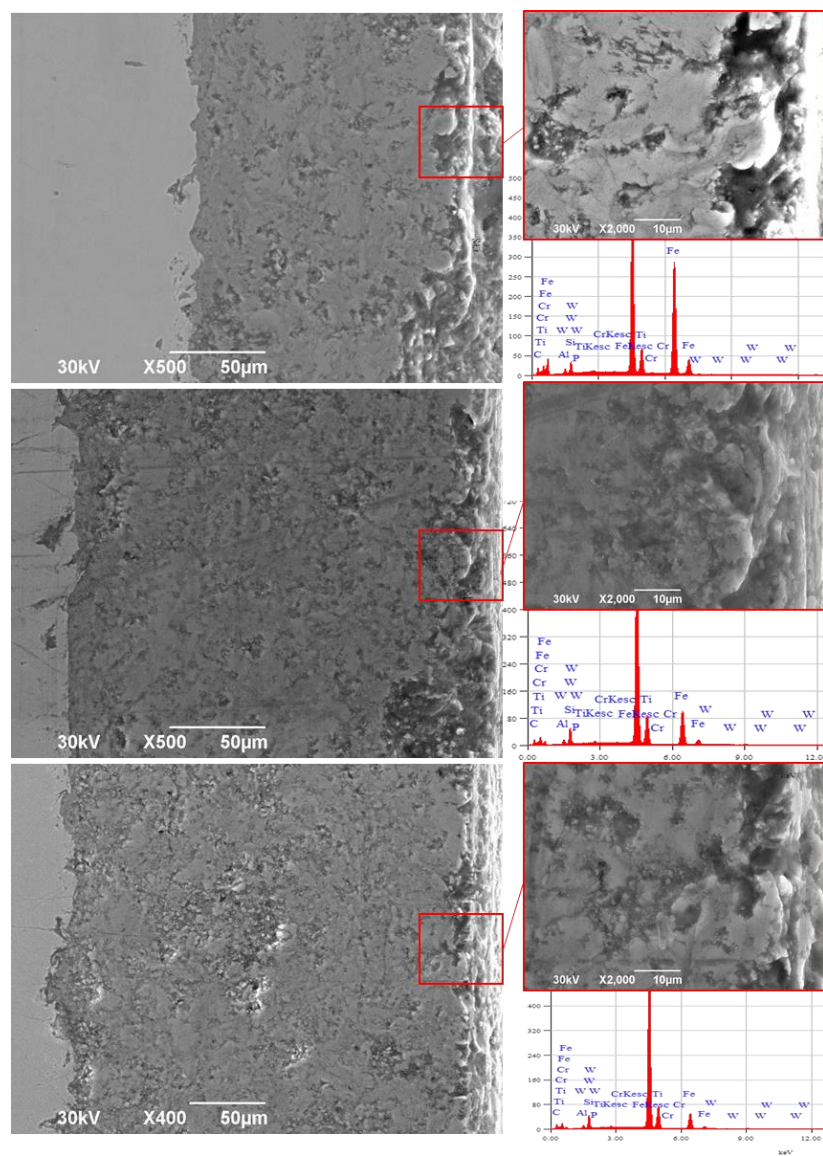


Рисунок 5.2 – СЭМ изображения морфологии поперечного сечения покрытия Ti-Si-C после импульсно-плазменной обработки в зависимости дистанции от плазматрона: а) 30мм, б) 40мм), д) 50мм

На рисунке 5.3 показаны результаты измерения шероховатости поверхности покрытий до и после импульсно-плазменной обработки в зависимости дистанции от плазматрона. Видно, что поверхность имеет развитый характер и обладает высокой шероховатостью, которая возникает из-за присутствия твердых не расплавленных частиц порошка, деформированных динамическим ударом и плавлением в плазменной струе. Анализ шероховатости поверхности показал, что величины среднего арифметического отклонения профиля шероховатости у исходного образца составило 0,97 мкм, после импульсно-плазменной обработки эта величина увеличилась до 3,75 мкм (рисунок 5.3). Увеличение шероховатости поверхности по сравнению с исходным образцом приводит к уменьшению площади фактического контакта взаимодействующих тел и может способствовать уменьшению коэффициента трения.

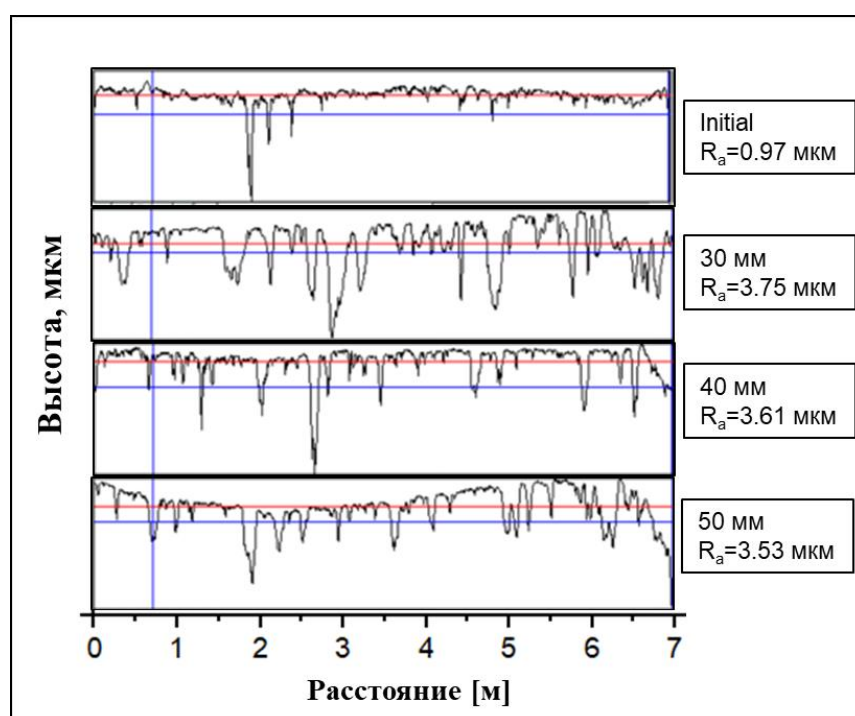


Рисунок 5.3 – Шероховатость поверхности покрытия до и после импульсно-плазменной обработки в зависимости дистанции от плазматрона

Распределение структурных элементов можно оценить на основе результатов ЭДС анализа (картирование элементов на поперечном сечении покрытий). Химический состав покрытий после импульсной плазменной обработки состоит из элементов Ti, Si, C (рисунки 5.4-5.6). Также в покрытиях зафиксировано наличие вольфрама W. Учитывая, что вольфрам использовался как эродируемый электрод и во время обработки электрод испарялся и частицы вольфрама присутствовали в струе плазмы, его наличие на поверхности покрытия закономерно. Например, в работе [204] при использовании расходоуемого электрода из титана, он обнаружен в упрочненном слое на глубине до 20 мкм.



После ИПО при дистанции 50 мм наблюдается достаточно равномерное распределение структурных элементов.

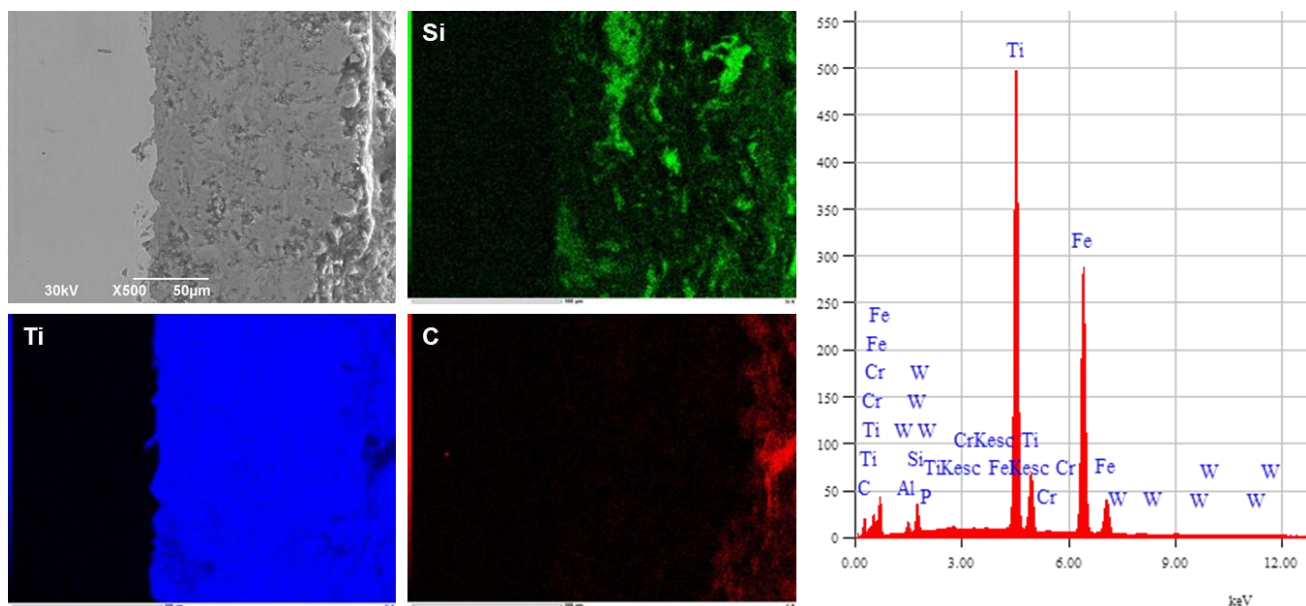


Рисунок 5.4 – Микроструктура поперечного сечения покрытий с цветным изображением ЭДС картирования после ИПО при дистанции 30 мм

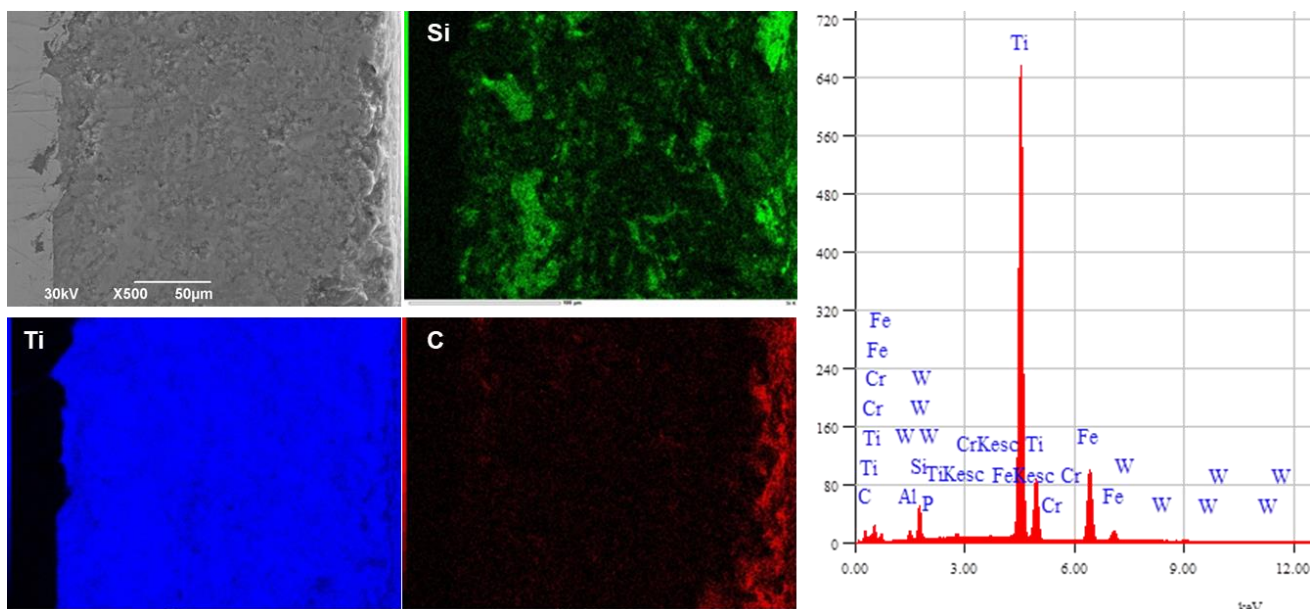


Рисунок 5.5 – Микроструктура поперечного сечения покрытий с цветным изображением ЭДС картирования после ИПО при дистанции 40 мм.

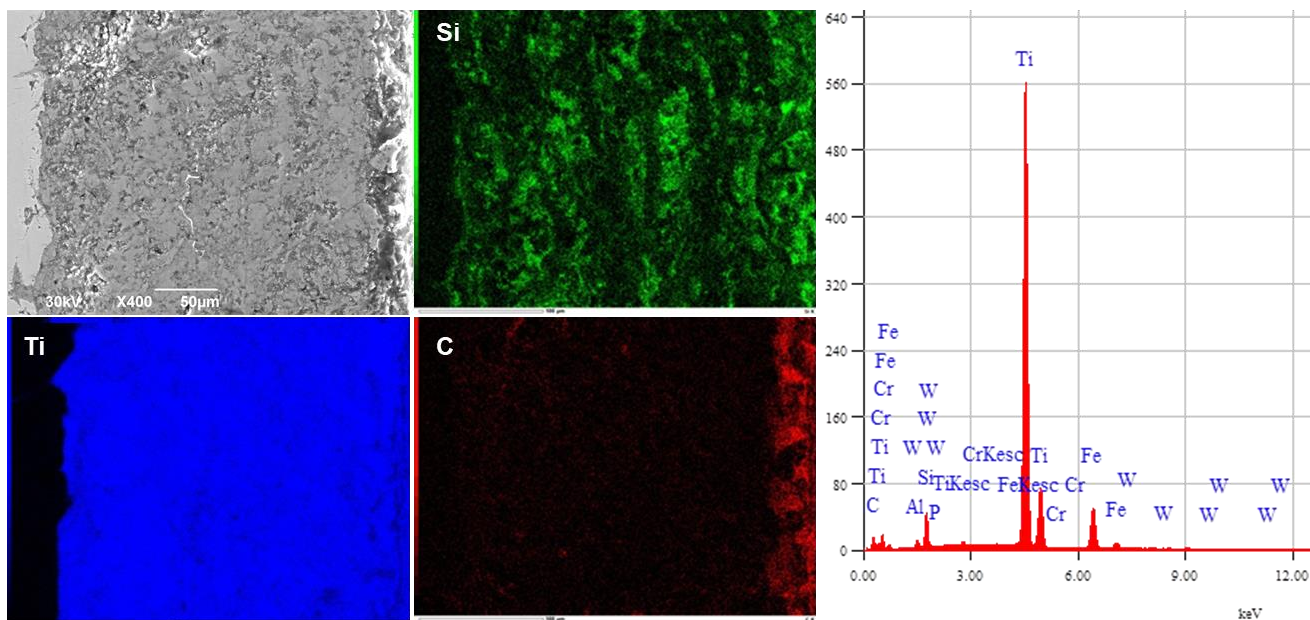


Рисунок 5.6 – Микроструктура поперечного сечения покрытий с цветным изображением ЭДС картирования после ИПО при дистанции 50 мм.

На рисунках 5.7-5.10 представлены дифрактограммы покрытий системы Ti-Si-C до и после при разных дистанциях импульсно-плазменной обработки. Результаты рентгенофазного анализа покрытий показали, что фазовый состав покрытий до ИПО в основном состоит из TiC и сравнительно малой долей  $Ti_3SiC_2$ . После ИПО наблюдается увеличение интенсивности пиков  $Ti_3SiC_2$ , а также обнаружено появление новых рефлексов (101, 102, 112, 204, 1110, 0016) этой фазы, которые свидетельствуют об увеличении содержания МАХ-фаз. Изменение доли фаз указывает на твердофазное превращение при импульсно-плазменной активации, связанная с нагревом выше температуры плавления и охлаждением образцов во время обработки. Скорость охлаждения образца и кристаллизация расплава (обрабатываемый слой) зависит от теплоёмкости основного металла (подложки) [205, 206]. В дифрактограммах покрытий присутствуют в незначительных количествах карбидные и оксидные фазы: WC и  $TiO_2$ . Обработка образцов проводилась в воздушной среде, что обусловило образование оксидных фаз. Карбид вольфрама образуется за счет расхода вольфрамового электрода.

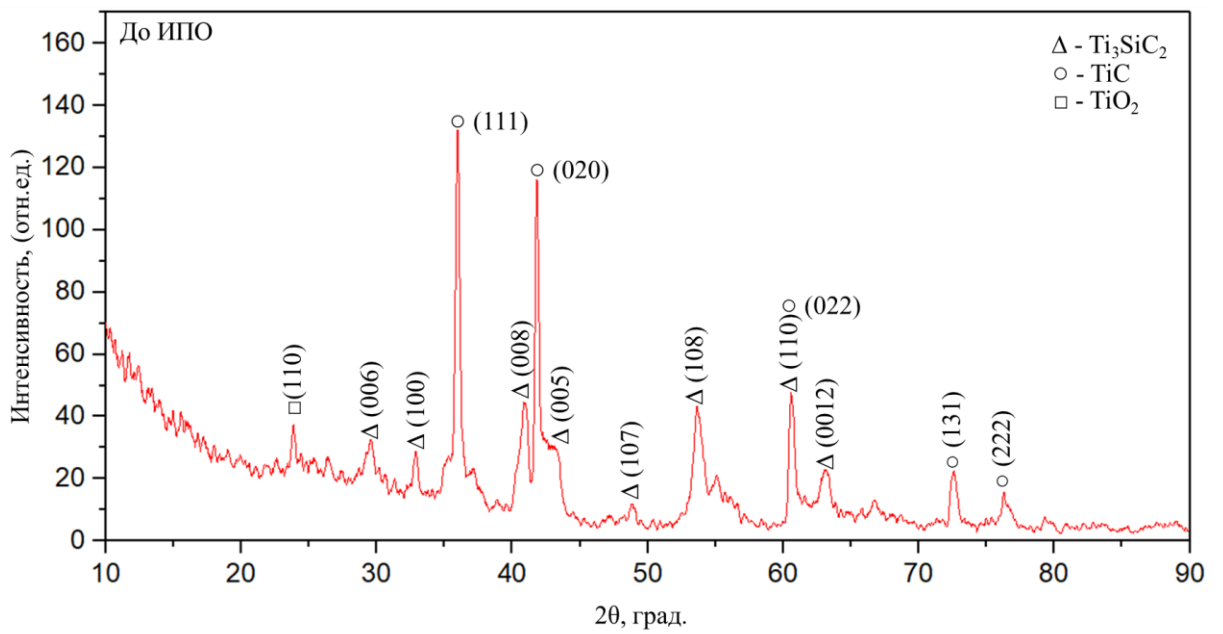


Рисунок 5.7 – Дифрактограмма детонационных покрытий на основе Ti-Si-C до ИПО

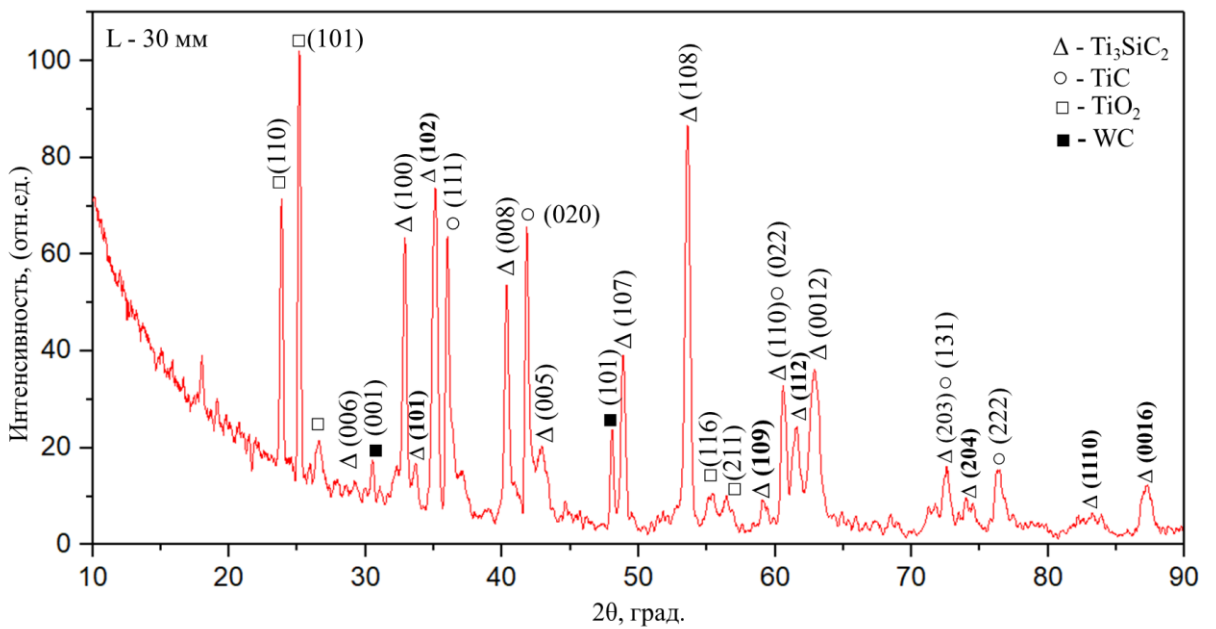


Рисунок 5.8 – Дифрактограмма детонационных покрытий на основе Ti-Si-C после ИПО при дистанции обработки 30 мм

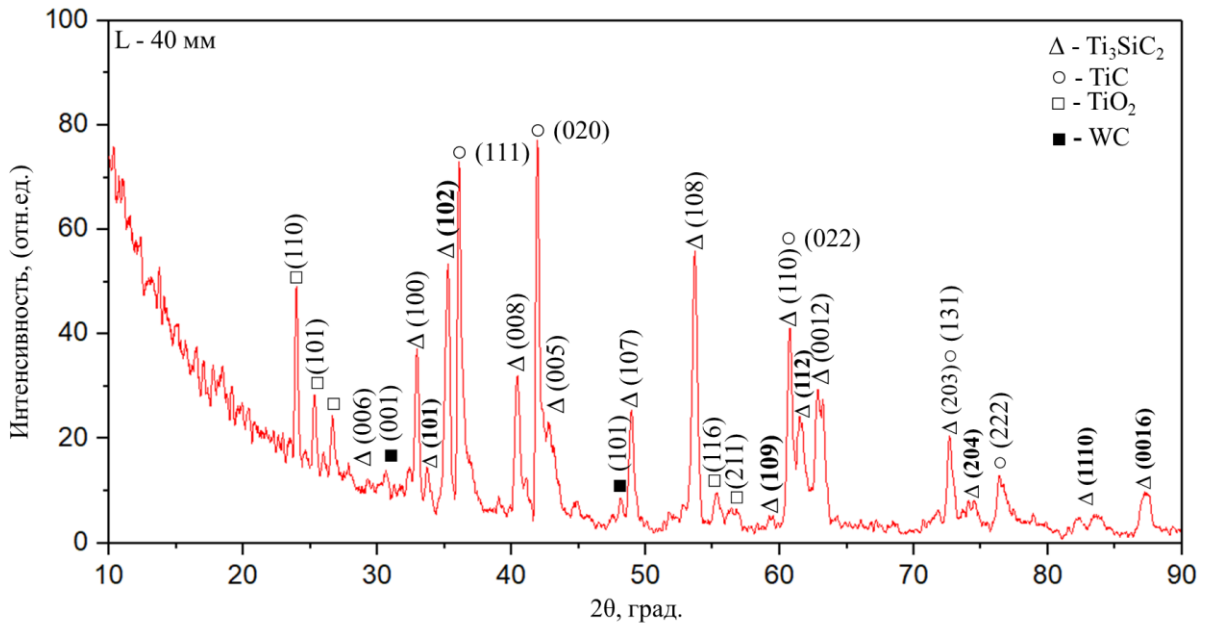


Рисунок 5.9 – Дифрактограмма детонационных покрытий на основе Ti-Si-C после ИПО при дистанции обработки 40 мм

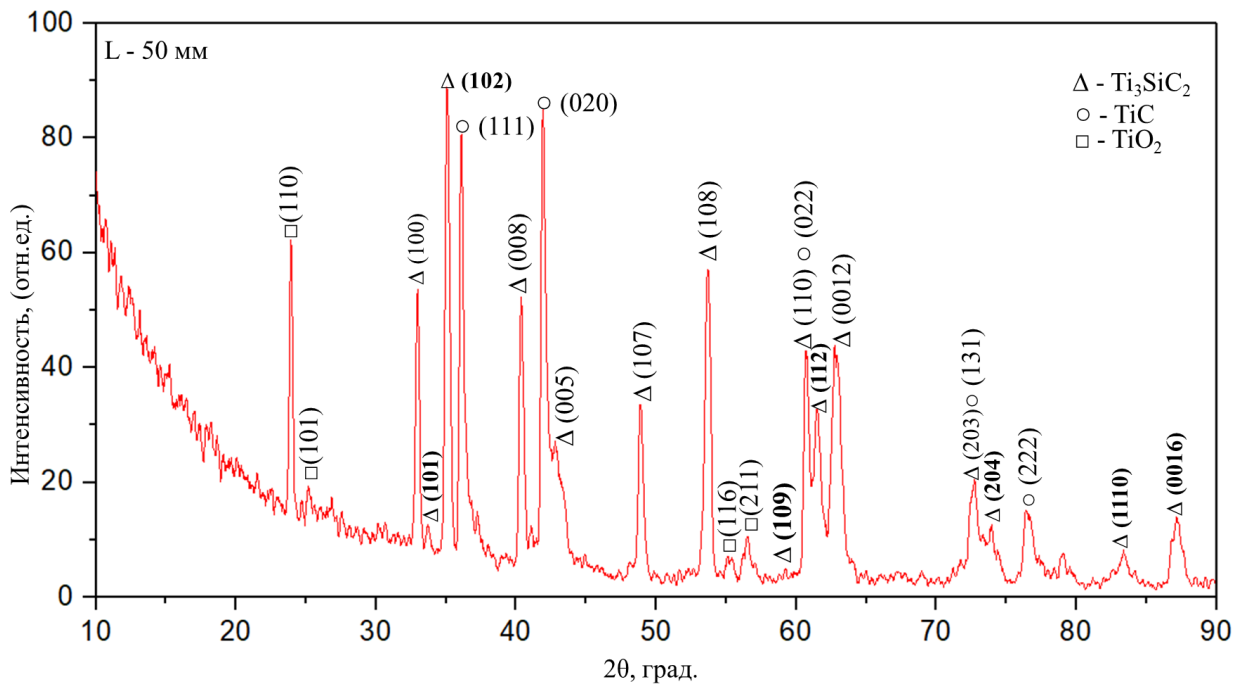


Рисунок 5.10 – Дифрактограмма детонационных покрытий на основе Ti-Si-C после ИПО при дистанции обработки 50 мм

В таблице 5.2 приведены данные рентгенофазового анализа.

Таблица 5.2 – Результаты рентгенофазового анализа покрытий Ti-Si-C после ИПО

Температура отжига	Обнаруженные фазы	Данные структуры фаз в БД PDF 4+		Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	Содержание фаз, вес. %
		тип решетки	прост. группа			
До ИПО	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	гексагональная	P63/mmc (194)	a=3.0718 c=17.6894	36	~ 39
	TiC	кубическая	Fm-3m (196)	a= 4.3233	31	~ 61
ИПО при 30 мм	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	гексагональная	P63/mmc (194)	a= 3.0896 c= 17.8026	43	~ 52
	TiC	кубическая	Fm-3m (196)	a= 4.3089	40	~ 29
	TiO <sub>2</sub> (rutile)	тетрагональная	I41amd (141)	a= 4.6940 c= 3.0435	28	~ 9
	WC	гексагональная	P-6m2 (187)	a= 5.0874 c= 13.7310	30	~ 10
ИПО при 40 мм	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	гексагональная	P63/mmc (194)	a=3.1906 c=17.8399	60	~ 59
	TiC	кубическая	Fm-3m (196)	a= 4.2953	54	~ 27
	TiO <sub>2</sub> (rutile)	тетрагональная	I41amd (141)	a= 4.6826 c= 3.0310	23	~ 6
	WC	гексагональная	P-6m2 (187)	a= 5.0874 c= 13.7310	30	~ 8
ИПО при 50 мм	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	гексагональная	P63/mmc (194)	a=3.1402 c=17.7388	74	~ <b>62</b>
	TiC	кубическая	Fm-3m (196)	a= 4.3290	36	~ 27
	TiO <sub>2</sub>	тетрагональная	I41amd (141)	a= 4.6223 c= 2.9468	48	~ 6
	WC	гексагональная	P-6m2 (187)	a= 5.0874 c= 13.7310	30	~ 5

При дальнейшем изучении свойств покрытий, полученных при разных дистанциях ИПО, наряду с электронной микроскопией и рентгенофазовым анализом структуры образцов осуществляли измерение их механико-трибологических свойств, как важные показатели формирования фаз повышенной прочности.

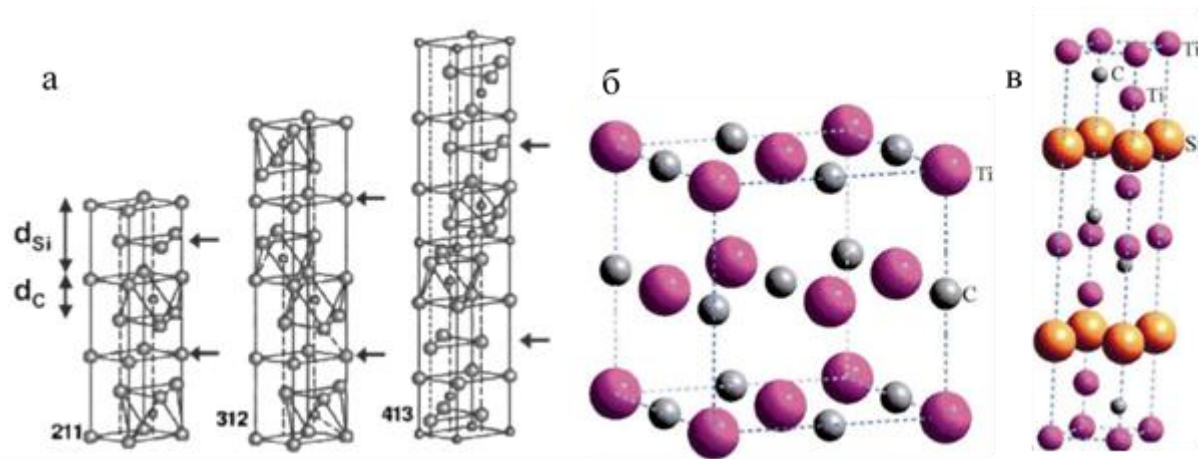
## 5.2 Тонкая структура детонационных покрытий на основе Ti-Si-C после импульсно-плазменной обработки

Изображения тонкой структуры покрытий, полученные при просмотре в электронном микроскопе, были использованы для классификации морфологических признаков структуры. Определение фаз проводили по изображениям, подтвержденным микродифракционными картинками и темнопольными изображениями, полученными в рефлексах соответствующих фаз. Идентификацию фаз проводили по методикам, описанным в работах [207-213]. Для этого использовали схемы микродифракционных картин, рассчитанные по табличным значениям параметров соответствующих кристаллических решеток.

С целью идентификации кристаллических связей между  $Ti_3SiC_2$  и TiC были изучены границы раздела  $Ti_3SiC_2/TiC$  на просвет методом электронной микроскопии. Для ПЭМ исследования были изготовлены фольги. Образцы (диски) толщиной 0,5 мм и 3 мм в диаметре вырезали электроэрозионным методом с последующим механическим утонением и полировкой. Тонкие фольги были изготовлены методом ионно-лучевой бомбардировки при напряжении 5кВ с углом падения  $15^\circ$ . Методами дифракции на выбранной площади и микродифракции были определены кристаллографическая структура и связь между фазами  $Ti_3SiC_2$  и TiC.

Перед описанием межфазной структуры и кристаллографических взаимосвязей важно понять кристаллическую структуру фазовых составляющих покрытий на основе  $Ti_3SiC_2$  которых называют МАХ-фазами. МАХ-фазы являются относительно новым классом тройных соединений, объединенных общей структурной формулой  $M_{n+1}AX_n$ , где М – это переходный металл, А – элемент IIIA или IVA подгруппы периодической таблицы Менделеева, Х – углерод или азот [4, с. 133, 5, с. 808, 6, с. 6282].

На рисунке 5.11а приведены три различных кристаллических структур  $M_2AX$ ,  $M_3AX_2$  и  $M_4AX_3$  соединений, обозначенных 211, 312 и 413 соответственно. Согласно источнику [214], указанные структуры можно описать как наноламинат со слоями бинарного карбида или нитрида MX, перемежающимися одним слоем атомов А, где вставка слоев А означает, что связи МА заменяют связи MX. Так же отмечено, что отличием, например,  $Ti_3SiC_2$  от чистого TiC является наличие одиночных слев межузельных атомов С замененных слоями Si. Кроме того, слои наноламината TiC на каждой стороне вставленных слоев Si сдвоены со слоем Si в качестве зеркальной плоскости. 1,3,4



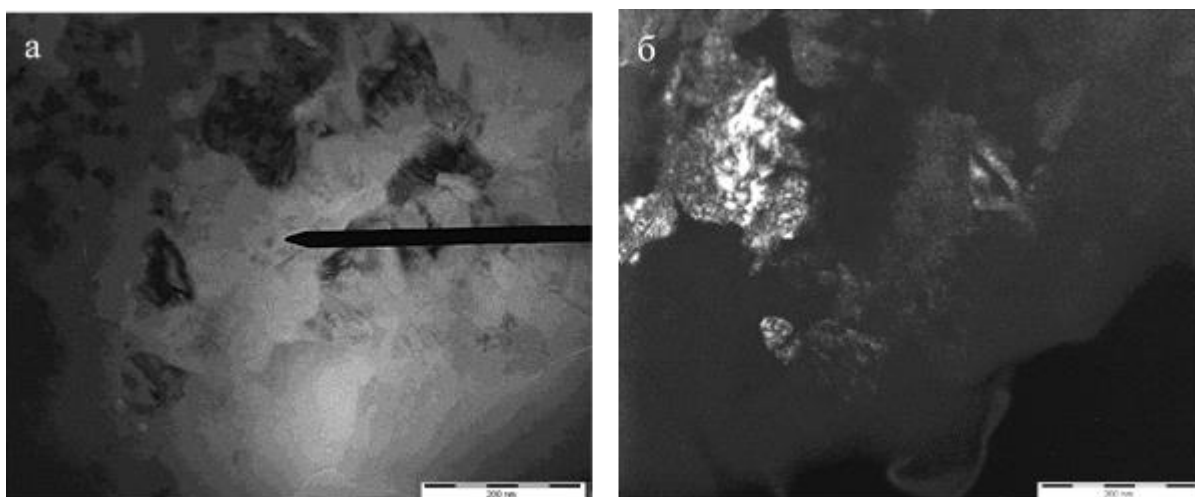
а) фазовые структуры  $M_{n+1}AX_n$  для  $n=1, 2$  и  $3$  [214, с. 16541-1]; б) кристаллическая структура TiC; в) кристаллическая структура  $Ti_3SiC_2$

Рисунок 5.11 - Кристаллическая структура МАХ-фаз из различных источников [215, с. 287]

Таким образом, было установлено что фазовые структуры  $M_{n+1}AX_n$  для  $n=1, 2$  и  $3$ , дают три известные подгруппы, которые обозначаются как 211, 312 и 413. Так же из источников стало известно, что каждая структура показывает одну элементарную ячейку, а стрелки на Рис.5.11.а показывают Si слои. Ось с может быть предсказана в любой заданной структуре МАХ путем сложения правильного количества расстояний Ti-Si-Ti и Ti-C-Ti, отмеченных на рисунке 5.11-а  $d_{Si}$  и  $d_C$  [216].

При обзоре опубликованных работ других исследователей [217] на тему получения карбосилицида титана было установлено, что независимо от того какая технология не была бы применена, основными морфологическими составляющими карбосилицидных покрытий остаются фазы карбосилицида ( $Ti_3SiC_2$ ) и карбида титана TiC. Так же стало очевидным тот факт, что фазы TiC с одной стороны всегда присутствует в качестве основной фазы и с другой стороны фазы карбида титана используются в качестве одного из исходного материала для синтеза карбосилицида титана  $Ti_3SiC_2$ , это возможно означает что фазы TiC может превращаться в  $Ti_3SiC_2$  при наличии кремния Si.

Светлопольное и темнопольное просвечивающие электронно-микроскопические изображения тонкой структуры детонационного покрытия на основе  $Ti_3SiC_2$  до и после импульсно-плазменной обработки приведены на рисунке 2. ПЭМ изображение на рисунке 5.12а показывает, что зерна TiC и  $Ti_3SiC_2$  все еще сохраняют первоначальную округлую форму и форму изогнутого стержня после импульсно-плазменной обработки соответственно (Рисунок 5.12б). При импульсно-плазменной обработке не наблюдается существенный рост зерен, и их размер остался ниже средних допустимых.

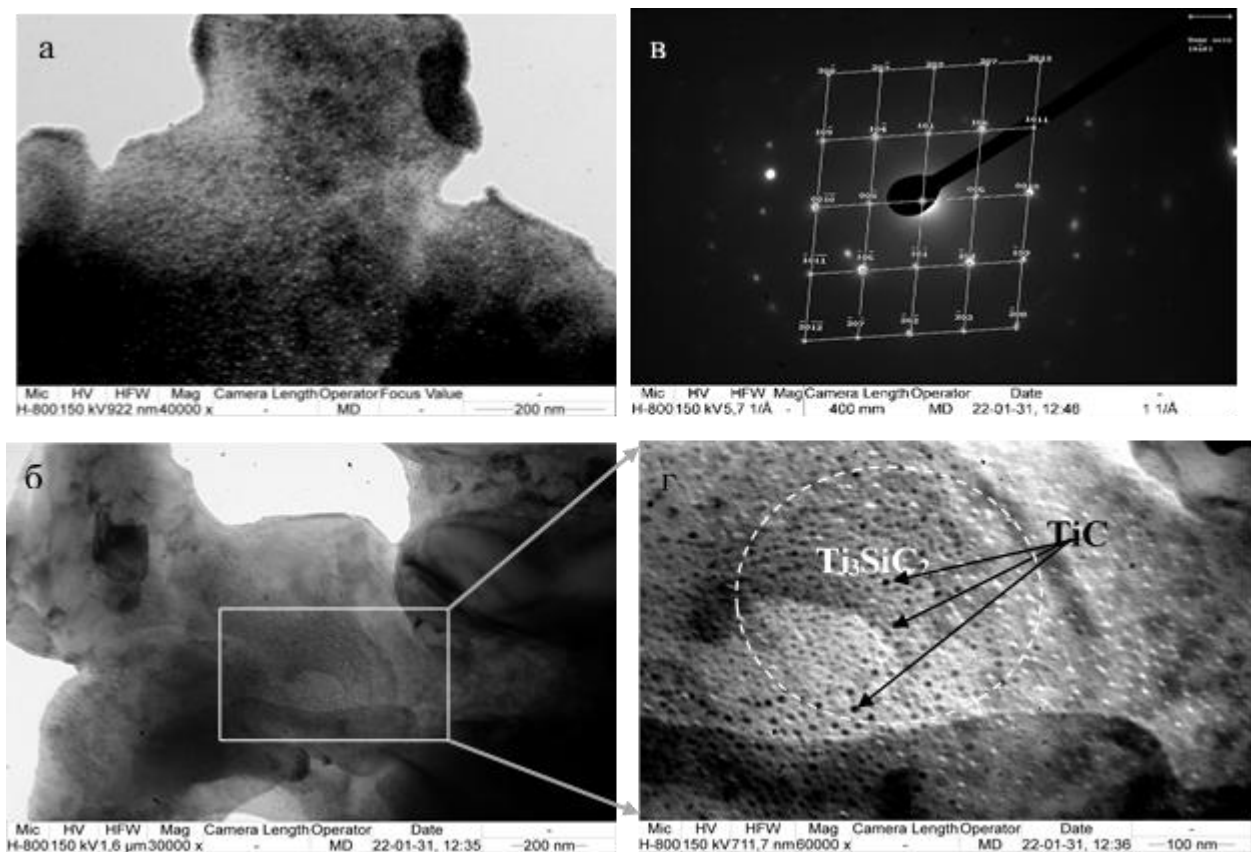


а – светлопольное изображение до ИПО, б – темнопольное изображение после импульсно-плазменной обработки

Рисунок 5.12 - Электронно-микроскопические изображения тонкой структуры детонационного покрытия на основе  $Ti_3SiC_2$  до и после импульсно-плазменной обработки

Как показано на рисунке 5.13а, после импульсно-плазменной обработки доля пустот (пор) и площадь частиц уменьшились, а микроструктура стала более однородной, что привело к уплотнению детонационного покрытия на основе  $Ti_3SiC_2$ . ПЭМ-изображения на рисунке 5.13б,г показывают границу раздела между основными фазами  $Ti_5Si_3$  и  $TiC$ . Согласно микродифракционной картине, полученной с прямоугольного участка на рисунке 5.13в и её индцированной схеме, на которой присутствуют рефлексы плоскости  $[01\bar{0}]$  TSC карбосилицида ( $Ti_3SiC_2$ ), тройная фаза карбосилицида титана  $Ti_3SiC_2$  наблюдается в наноразмерной композитной матрице. Как установлено, на рисунке 5.13г фаза  $Ti_3SiC_2$  имеет ламеллярную слоистую субструктуру, которая, согласно литературным источникам, положительно влияет на улучшение прочности и ударную вязкость покрытий [218-220].





а – светлопольное изображение с увеличением  $40000\times$ , б – светлопольное изображение с выделением прямоугольного участка для микродифракции; в – микродифракционная картина, полученная с прямоугольного участка на (б) и её индцированная схема, на которой присутствуют рефлексы плоскости  $[01\bar{0}]$  TSC карбосилицида ( $Ti_3SiC_2$ ) и карбида титана TiC; г – светлопольное изображение, полученное в рефлексе  $[01\bar{0}]$  TSC карбосилицида ( $Ti_3SiC_2$ ), принадлежащего обоим плоскостям  $(10\bar{6})_{TSC}$  и  $(\bar{1}06)_{TSC}$ .

Рисунок 5.13 - Электронно-микроскопические изображения тонкой структуры детонационного покрытия на основе  $Ti_3SiC_2$  после импульсно-плазменной обработки

Еще одним подтверждением образования МАХ-фаз является приведенное на рисунке 5.14 ПЭМ изображение и микродифракционная картина с индексированной схемой субструктуры детонационного покрытия на основе  $Ti_3SiC_2$  после импульсно-плазменной обработки: где а – светлопольное изображение тонкой структуры  $Ti_3SiC_2$  покрытия с выделением круглого участка для микродифракции, б – микродифракционная картина, полученная с выделенного участка на (а); в) индцированная схема, на которой присутствуют рефлексы плоскости  $(001)$  TSC карбосилицида ( $Ti_3SiC_2$ ) отмеченного символом «○» и карбида титана  $(000)TiC$  отмеченного символом «●», направления которых показаны стрелками



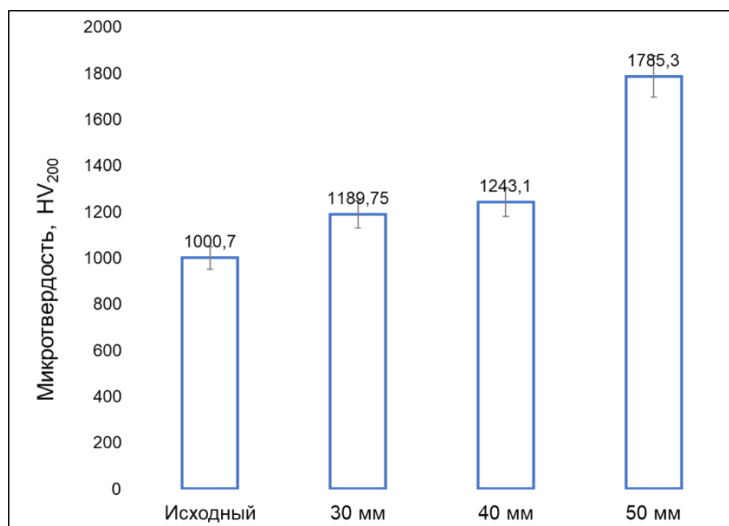


Рисунок 5.7 – Микротвердость детонационных покрытий на основе Ti-Si-C до и после импульсно-плазменной обработки в зависимости дистанции от плазматрона

Измерение твердости по поперечному сечению поверхностного слоя представлена на рисунке 5.8. Измерение величины микротвердости выполняли в трех поясах по толщине поперечного сечения покрытия и учитывались замеры, соответствующие переходной зоне и подложке. Из рисунка 5.8 видно, что микротвердость поверхности после ИПО и микротвердость приповерхностных слоев покрытий больше по сравнению с не обработанным покрытием. Толщина упрочнённого слоя (модифицированного способом ИПО) составляет 20-30 мкм. В дальнейшем микротвердость снижается до 1000 HV и остается на уровне значения микротвердости покрытий до ИПО (в исходном состоянии).

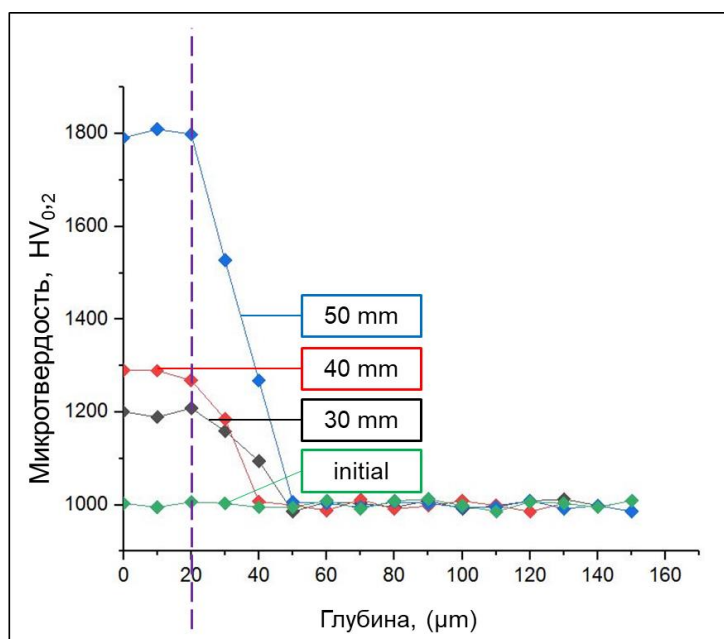


Рисунок 5.8 – Распределение микротвердости в поперечном сечении покрытий на основе Ti-Si-C до и после ИПО

Результаты исследования адгезионно-когезионной прочности, стойкости к царапинам покрытий Ti-Si-C до и после ИПО показаны на рисунке 5.9. Условно процесс разрушения покрытия при царапании индентором можно разделить на три этапа. Покрытия до ИПО при нагрузке в диапазоне 12.08 Н ( $L_{C1}$ ) появляется монотонное проникновение индентора в покрытие. При нагрузке 24,38 Н ( $L_{C2}$ ) индентор полностью погружается в покрытие. Скользящий алмазный индентор для выполнения покрытия с коэффициентом трения 0,35. По мере увеличения нагрузки на 28.92 Н ( $L_{C3}$ ) происходит выдавливание материала перед индентором в виде бугров и увеличивается глубина проникновения индентора. Сравнительный анализ показывает, что покрытия после ИПО стираются, но не расслаиваются при царапании, т.е. разрушаются за счет когезионного механизма пластической деформации и образования усталостные трещины в материале покрытий. Как мы видим, происходит монотонное проникновение индентора в покрытие и появляются первые трещины (нагрузка до 18,02 Н); коэффициент трения ( $\mu$ ) увеличивается, но сигнал акустической эмиссии остается неизменным. Впоследствии при повышенной нагрузке происходит появление шевронных и диагональных трещин, что приводит к увеличению коэффициента трения до значения 0,3. При нагрузке до 18-25 Н амплитуда сигнала акустической эмиссии резко возрастает. После этого, при увеличении нагрузки, достигающей 29.88 Н, происходит локальное истирание покрытия вплоть до материала подложки.

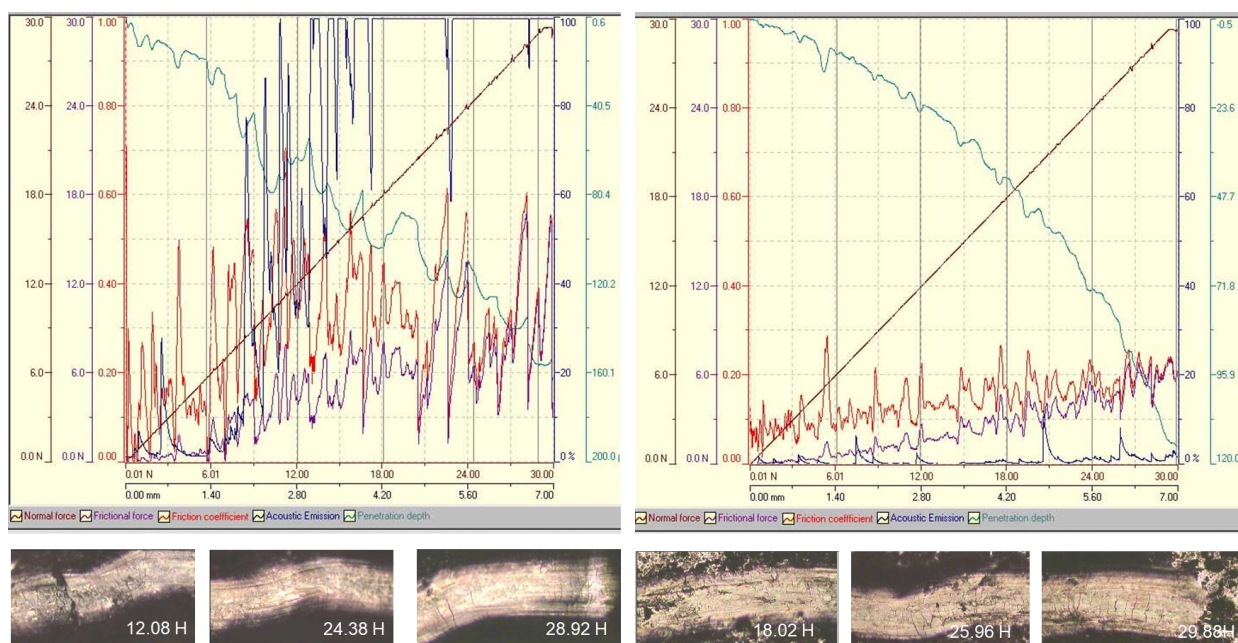


Рисунок 5.9 – Результаты скретч-тестирования покрытий  $Ti_3SiC_2$  до и после ИПО

Важной характеристикой покрытий является коэффициент трения и износостойкость. Трибологические свойства покрытий зависят от структурно-фазового состояния и морфологии, а также от прочностных и химических свойств поверхности. На рисунке 5.10 представлены кривые износа покрытий

Ti-Si-C до и после модификации в зависимости от дистанции ИПО. Результаты показали, что в исходном образце (до обработки) средний коэффициент трения покрытий составляет  $\sim 0,60$ , после ИПО коэффициент трения уменьшается и составляет от 0,55 до 0,40... в зависимости от дистанции обработки. Возможно, причиной уменьшения коэффициента трения может являться повышение микротвердости и увеличение содержания МАХ фаз в составе покрытий. Согласно [224] уменьшение коэффициента трения коррелирует с упрочнением поверхности. Однако величина коэффициента трения не определяется строго величиной твердости, так как в процессе трения на него оказывают несколько характеристик поверхности.

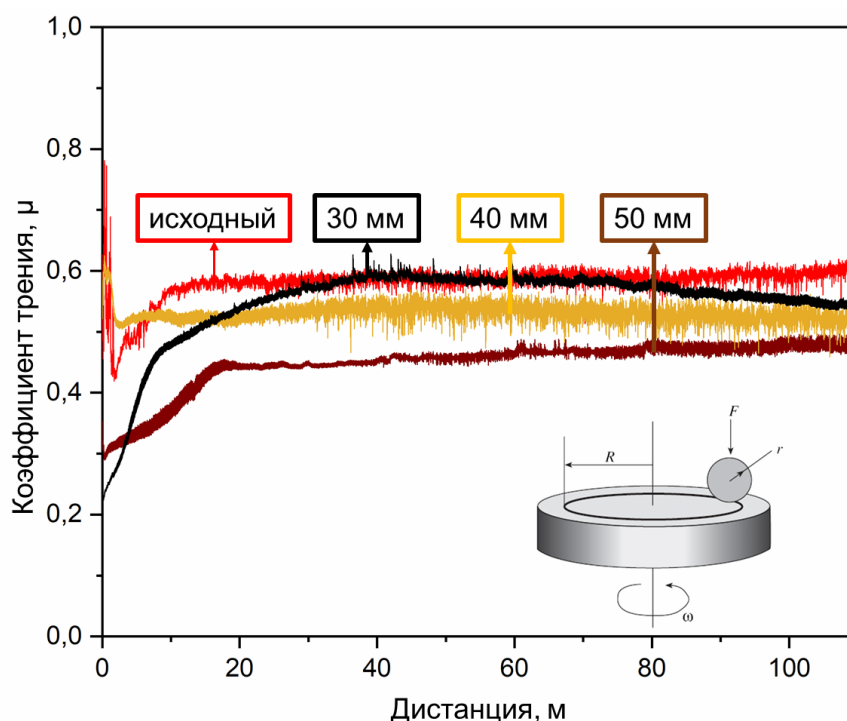


Рисунок 5.10 – Зависимость коэффициента трения покрытий Ti-Si-C до (а) и после ИПО от длины пути трения (контртело сталь ШХ15)

Для оценки стойкости покрытий Ti-Si-C к абразивному и ударно-абразивному износу были проведены испытания на экспериментальных стендах в соответствии ГОСТ 23.208-79 и ГОСТ 23.207-79. Износостойкость покрытий оценивалась по потере массы образцов после испытаний, рисунок 5.11. Анализ результатов испытания износостойкости покрытий к абразивному износу показали, что покрытия после модификации плазменной обработкой имеют наибольшее сопротивление к изнашиванию по сравнению с исходным образцом (до обработки). Известно, что повышение твердости металла сопровождается увеличением его износостойкости, однако при одинаковой твердости металла износ зависит от структуры. Наилучшая износостойкость достигается в покрытиях хорошим молекулярно-механическим сцеплением между структурными составляющими. По результатам РЭМ после ИПО при дистанции 50 мм структура покрытий выравнивается (рисунок 5.2б), соответственно,

результаты испытания на абразивное и ударно-абразивное изнашивание показали хорошие результаты (рисунок 5.10). После ИПО износостойкость покрытий увеличивается в 1,5-2,0 раза.

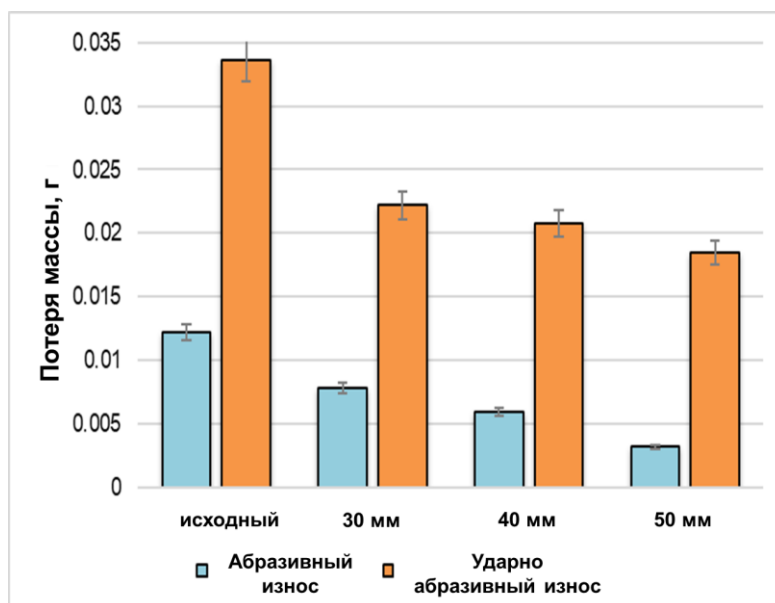


Рисунок 5.11 - Результаты испытания на абразивное и ударно-абразивное изнашивание: а) до и после ИПО в зависимости от дистанции обработки: б) 30мм, с) 40мм, д) 50мм

Проведенные эксперименты показали, что ИПО приводит к улучшению механико-трибологических свойств покрытий Ti-Si-C. На основании анализа параметров механико-трибологических свойств была произведена оптимизация режимов ИПО детонационного покрытия. Установлено, что оптимальная дистанция ИПО детонационных покрытий системы Ti-Si-C равен 50 мм.

#### 5.4 Проведение полевого испытания рабочего органа почвообрабатывающих машин (долота сошника) с покрытием на основе Ti-Si-C

На сегодняшний день развитие сельского хозяйства в нашей стране является одним из приоритетных направлений, а так как одним из важнейших объектом деятельности в сельском хозяйстве является почва, то и особое внимание отводится почвообрабатывающим машинам, а именно плугам.

Программа полевых исследований разработана на основе полученных теоретических выводов и результатах лабораторных исследований. Целью полевых испытаний разработанной технологии упрочнения рабочих органов почвообрабатывающих машин методом детонационного напыления, с последующей импульсно-плазменной обработкой являлась проверка работоспособности и износостойкости опытных долота сошников в сравнении с серийными, путём определения агротехнических показателей надёжности.

Полевые исследования проводили для упрочненных рабочих органов с нанесенными покрытиями на основе  $Ti_3SiC_2$  (рисунок 5.12) с последующей ИПО.

Для получения более достоверной информации об износе рабочих органов почвообрабатывающих машин, покрытия наносились на 4 детали (долота сошника). Одновременно с упрочненными деталями устанавливали серийные детали (рисунок 5.13). Параметром, определяющим текущее состояние рабочего органа, являлась потеря массы (рисунок 5.14). Полученные результаты усреднялись. Контроль износа проверяли с шагом 0,1 га до наработки 1 га, при этом рабочие органы снимали с машины и очищали от остатков почвы. Масса опытных лемехов измерялась на весах МАССА ТВ-S-32.2-A1. Полевые исследования проводили на базе крестьянского хозяйства «Жас канат», Жарминского района, Восточно-Казахстанской области.



Рисунок 5.12 – Рабочие органы (долота сошника) после нанесения покрытия на основе  $Ti_3SiC_2$



Рисунок 5.13 – Рабочие органы (долота сошника) с покрытием на основе  $Ti_3SiC_2$  после испытания при 0,6 и 1 га



Рисунок 5.14 – Рабочие органы (долота сошника) с покрытием на основе  $Ti_3SiC_2$  (а) до и (б) после испытания

Результаты эксплуатационных исследований упрочненных и серийных долот представлены в таблицах 5.3 и 5.4, графическое изображение на рисунке 5.16.

Таблица 5.3 – Потеря массы серийных рабочих органов по результату исследования

Наработка, га	Деталь	Потеря массы рабочих органов				$m_{cp}, Г$
		$m_1, Г$	$m_2, Г$	$m_3, Г$	$m_4, Г$	
0,1	ДС	63	54	72	79	67
0,2	ДС	112	122	108	119	115,3
0,3	ДС	152	160	147	172	157,7
0,4	ДС	189	197	203	194	195,7
0,5	ДС	234	243	252	239	242
0,6	ДС	264	278	283	273	274,5
0,7	ДС	318	321	338	322	324,7
0,8	ДС	360	383	394	369	376,5
0,9	ДС	408	417	421	402	412
1	ДС	520	514	512	506	513

\*ДС – долота сошника



Таблица 5.4 – Потеря массы упрочнённых рабочих органов по результату исследований

Наработка, га	Деталь*	Потеря массы рабочих органов				$m_{cp}$ , Г
		$m_5$ , Г	$m_6$ , Г	$m_7$ , Г	$m_8$ , Г	
0,1	ДС+ Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	22	25	23	27	24,3
0,2	ДС+ Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	49	48	45	43	46,3
0,3	ДС+ Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	52	60	57	72	60,3
0,4	ДС+ Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	69	67	73	84	76,3
0,5	ДС+ Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	84	73	82	89	82
0,6	ДС+ Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	98	95	101	106	100
0,7	ДС+ Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	118	121	138	122	124,7
0,8	ДС+ Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	140	143	154	151	147
0,9	ДС+ Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	203	217	221	202	210,7
1	ДС+ Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	256	244	252	256	252
*ДС – долота сошника						

Эксплуатационные исследования являлись завершающим этапом работы, по результатам которого принималось решение об эффективности и целесообразности повышения износостойкости рабочих органов почвообрабатывающих машин. Исследования позволили определить износостойкость деталей в зависимости от наработки.

Полевые исследования рабочих органов (долота) показали, что относительная потеря массы при достижении наработки до 1 га упрочнённых долоты составила 2-2,5 раза по сравнению с серийными, ресурс увеличен на в 1.6 раза. Таким образом, упрочненные экспериментальные рабочие органы обладают в среднем в 2,5 раза более высокой износостойкостью, чем серийные изделия.

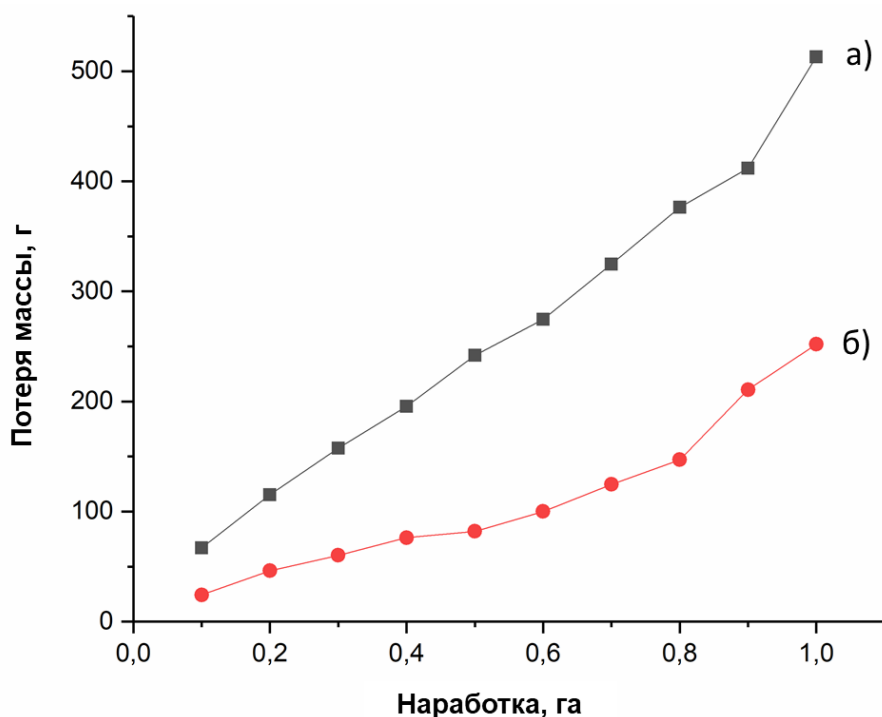


Рисунок 5.16 – Результаты потери массы долот по результатам полевых исследований: а) серийных, б) с покрытием  $Ti_3SiC_2$

Полевые исследования упрочненных рабочих органов (долота) с износостойким покрытием на основе  $Ti_3SiC_2$  подтвердили положительные результаты и на практике доказали эффективность предлагаемой технологии нанесения износостойких покрытий на поверхности рабочих органов почвообрабатывающих машин.

#### 5.4 Выводы по пятому разделу

Согласно методическому подходу при варьировании технологических параметров импульсно-плазменной обработки изменяли дистанцию воздействий импульсами. Были изучены структурно-фазовое состояния и механико-трибологические свойства покрытий до и после ИПО. На основе анализа результатов исследования, полученных в 5 главе можно сделать следующие выводы:

1 Определено, что после ИПО увеличивается интенсивность пиков  $Ti_3SiC_2$  и появляются новые рефлексы (101, 102, 112, 204, 1110, 0016), которые свидетельствуют об увеличении содержания МАХ-фаз. Образование в незначительных количествах карбидных и оксидных фаз ( $WC$  и  $TiO_2$ ) связано с испарением вольфрамового электрода во время ИПО в воздушной среде.

2 Выявлено, что после ИПО наблюдаются оплавления и выравнивание структурных элементов покрытий без признаков разрушения покрытий от воздействия импульсами плазмы. Установлено, что микроструктура покрытий представляет собой оплавленный металлокерамический материал на основе фазы  $Ti_3SiC_2$ . Покрытие, обработанное при дистанции 50 мм отличается средним

содержанием ламелей и минимальной пористостью по сравнению с остальными режимами ИПО.

3 Установлено, что микротвердость покрытий после ИПО увеличивается по сравнению с покрытием до обработки в зависимости от дистанции обработки. Значение микротвердости покрытий после применения ИПО при дистанции 50 мм возросли до ~1785 HV (до ИПО ~1000 HV) за счет более эффективного формирования МАХ фаз.

4 Показано, что до ИПО средний коэффициент трения покрытий составляет ~0,60, после обработки коэффициент трения уменьшается и составляет от 0,55 до 0,40 в зависимости от дистанции обработки. Причиной уменьшения коэффициента трения может являться повышение микротвердости и увеличение содержания МАХ фаз в составе покрытий. После ИПО при дистанции 50 мм износостойкость покрытий к абразивному увеличивается в 1,5-2,0 раза.

5 Полевые исследования рабочих органов (долота) показали, что относительная потеря массы при достижении наработки до 1 га упрочнённых долоты составила 2-2,5 раза по сравнению с серийными, ресурс увеличен на в 1.6 раза. Таким образом, упрочненные экспериментальные рабочие органы обладают в среднем в 2,5 раза более высокой износостойкостью, чем серийные изделия.

Таким образом, ИПО является высокопроизводительным процессом поверхностного модифицирования, осуществляемым без нагрева всего изделия. Это позволяет решать проблемы повышения износостойкости конкретной поверхности без изменения структурного состояния всего изделия. Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что технология импульсно-плазменной обработки позволяет улучшать свойства покрытий на основе системы Ti-Si-C, упрочняя нанесенные композиции путем модифицирования структуры с увеличением количество МАХ-фаз. Комплекс изученных свойств детонационных покрытий на основе карбосилицида титана после импульсно-плазменной обработки позволяет использовать их для упрочнения рабочих органов сельскохозяйственных машин.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе проведено экспериментальное исследование особенности формирования структурно-фазового состояния и свойств покрытий на основе карбосилицида титана при детонационном напылении с последующей термической и импульсно-плазменной обработкой. По результатам диссертации можно сделать следующие выводы:

1 Определен оптимальный режим (степень заполнения ствола ацетилен-кислородной смесью 60%) детонационного напыления покрытий  $Ti_3SiC_2$ , который обеспечивает низкую степень разложения МАХ фаз ( $Ti_3SiC_2$ ) и сравнительно высокие значения адгезионной прочности, твердости и износостойкости покрытий. На основе исследования структурно-фазового состояния детонационных покрытий  $Ti_3SiC_2$ , установлено, что при объеме заполнения ствола взрывчатой смесью на 60 % можно достичь низкой степени разложения фаз  $Ti_3SiC_2$ . Обнаружено, что при увеличении объема заполнения детонационного ствола на 70 % наблюдается снижение интенсивности дифракционных пиков  $Ti_3SiC_2$  в результате разложения порошка на TiC. Установлено, что покрытия с большим содержанием  $Ti_3SiC_2$  (при объеме заполнения 60 %) обладают более высокой твердостью, износостойкостью и адгезионной прочностью по сравнению с покрытием с преобладающей фазой TiC (при объеме заполнения 70 %).

2 Изучен процесс фазообразования детонационных покрытий на основе карбосилицида титана при термической обработке. Установлено, что термический отжиг способствует завершению процесса фазообразования в детонационных покрытиях и обеспечивает формирование однородной структуры. Было доказано, что в результате термической обработки при температуре 800 °С в течение 1 часа в покрытиях на основе карбосилицида титана наблюдается структурно-фазовое превращение с незначительным увеличением объемной доли МАХ-фазы ( $Ti_3SiC_2$ ) и выравнивание микроструктуры покрытий. Определено, что термическая обработка покрытий  $Ti_3SiC_2$  при 800 °С приводит к увеличению его микротвердости в 2 раза и износостойкости в 2,5 раза.

3 Выявлены особенности структурно-фазовых превращений детонационных покрытий на основе карбосилицида титана при импульсно-плазменной обработке. Методом рентгеноструктурного анализа определено, что после ИПО увеличивается интенсивность пиков  $Ti_3SiC_2$  и появляются новые рефлексы (101, 102, 112, 204, 1110, 0016), которые свидетельствуют об увеличении содержания МАХ-фаз. Количественный рентгеноструктурный анализ показал, что в зависимости от дистанции ИПО увеличивается объемная доля фаз  $Ti_3SiC_2$  от 39 до 62 %. Установлено, что увеличение объемной доли фаз  $Ti_3SiC_2$  связано с нагревом выше температуры плавления и охлаждением образцов во время обработки, а также с диффузией и перегруппировкой атомов в покрытии после ИПО.

4 Установлено, что импульсно-плазменная обработка  $Ti_3SiC_2$  покрытий приводит к увеличению микротвердости и износостойкости за счет увеличения

содержания фазы в покрытиях  $Ti_3SiC_2$ . Обнаружено, что после импульсно-плазменной обработки содержание МАХ-фазы в составе детонационных покрытий увеличивается примерно в 1,7 раза. Установлено, что модифицирование структурно-фазового состояния приповерхностных слоев карбосилицидных покрытий приводит к изменению их механических характеристик: увеличению микротвердости поверхности до 1,8 раз, уменьшению коэффициента сухого трения в 1,5-2,0 раза и повышению износостойкости в 2,5 раза.

5 Разработан новый комбинированный способ получения износостойкого покрытия, включающий детонационное напыление и последующую обработку импульсно-плазменным воздействием и предложено ее применение в качестве финишной обработки для дополнительного повышения износостойкости деталей почвообрабатывающих машин. Полевые испытания долот плуга показали, что упрочненные комбинированным методом долота обладают в среднем в 2,5 раза более высокой износостойкостью, чем неупрочнённые долото (Акт испытания от 20.04.2021г). Разработанный комбинированный способ защищен патентом на полезную модель «Способ получения износостойкого покрытия» (№6659 опуб. 12.11.2021г.).

#### **Оценка полноты решения поставленных задач**

Все поставленные задачи диссертационной работы решены в полном объеме. Намеченные экспериментальные работы выполнены, анализ полученных результатов проведен совместно с научными консультантами и коллегами. Полученные результаты и выводы не противоречат основным положениям физики конденсированного состояния и апробированы в ряде Международных конференций и опубликованы в рейтинговых изданиях.

#### **Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы**

В диссертационной работе определен оптимальный режим детонационного напыления покрытий  $Ti_3SiC_2$ , который обеспечивает низкую степень разложения МАХ фаз ( $Ti_3SiC_2$ ) и сравнительно высокие значения адгезионной прочности, твёрдости и износостойкости покрытий. Сравнительный анализ результатов изучения влияния последующих термической и импульсно-плазменной обработки на структурно-фазовые состояния и свойства покрытий показал эффективность модифицирования поверхности детонационных покрытий методом импульсно-плазменной обработки, который позволяет улучшить твёрдость и износостойкость покрытий за счет увеличения количества МАХ-фаз. На основе полученных данных разработан новый комбинированный способ получения износостойкого покрытия, включающий детонационное напыление и последующую обработку импульсно-плазменным воздействием и предложено ее применение в качестве финишной обработки для дополнительного повышения механико-трибологических характеристик поверхностных слоев покрытий. Полученные результаты могут быть использованы при совершенствовании технологии получения износостойких покрытий на основе МАХ-фаз для повышения срока службы стальных деталей, в частности деталей почвообрабатывающих машин, работающих в условиях износа и трения.

#### **Оценка научного уровня диссертационной работы**

Высокий научно-технический уровень результатов диссертационной работы обеспечивается применением хорошо апробированных экспериментальных методов и методик исследования, большим количеством экспериментальных данных и их статистической обработкой. Основные результаты диссертации опубликованы в изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере образования и науки МОН РК, а также в рецензируемых зарубежных научных журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, и в сборниках материалов международных и отечественных конференций.

В заключении автор выражает огромную благодарность научным консультантам: начальнику научного центра АО "Ульбинский металлургический завод", доктору физико-математических наук, профессору Кылышканову Манарбеку Калымовичу, кандидату физико-математических наук, ассоциированному профессору кафедры физики и технологий Восточного-Казахстанского университета имени Сарсена Аманжолова Ерболатулы Досыму и доктору технических наук, профессору кафедры «Основы конструкций машин и трибологии» Вроцлавского технологического университета Войцех Казимир Виелебе за помощь и поддержку при подготовке диссертационной работы.

Отдельная благодарность выражается доктору философии (PhD), ассоциированному профессору кафедры физики и технологий Восточного-Казахстанского университета имени Сарсена Аманжолова Рахадилу Бауыржану Корабаевичу и благодарности доктору философии (PhD), ведущему научному сотруднику НИЦ «Инженерия поверхности и трибология» Сагдолдиной Жулдыз Болаткызы за поддержку и помощь в исследовательской работе, постоянное внимание и обсуждение результатов, организацию исследований. Выражаю огромную благодарность всем сотрудникам научно-исследовательского центра «Инженерия поверхности и трибология» и кафедры физики и технологий Восточного-Казахстанского университета имени Сарсена Аманжолова за поддержку и помощь на протяжении всего периода обучения в докторантуре.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Barsoum M. W. The  $M_{n+1}AX_n$  phases: A new class of solids // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2000. – Vol. 28(1-4), – P. 201–281.
- 2 Zhang H.B. & Bao, Y.-W & Zhou, Yanchun. Current Status in Layered Ternary Carbide  $Ti_3SiC_2$ , a Review // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2009. – Vol. 25. – P. 1–38.
- 3 Sun Z.M. Progress in research and development on MAX phases // *Int. Mater. Rev.* – 2011. – Vol. 56. – P. 1–43.
- 4 Tallman D.J., Hoffman E.N., Caspi E.N., Garcia-Diaz B.L., Kohse G., Sindelar R.L., Barsoum M.W. Effect of neutron irradiation on select MAX phases // *Acta Mater.* – 2015. – Vol. 85. – P. 132–143.
- 5 Медведева Н.И., Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. Моделирование электронного строения, химической связи и свойств тройного силикокарбида  $Ti_3SiC_2$  // *Журнал структурной химии*. – 2011. – Т. 52(4). – С. 806–822.
- 6 Zhang L., Qi Q., Shi L.Q., O'Connor D.J., King B.V., Kisi, E.H., Venkatachalam, D.K. Damage tolerance of  $Ti_3SiC_2$  to high energy iodine irradiation. *Appl. Surf. Sci.* – 2012, – Vol.258, – P.6281–6287.
- 7 Barsoum M. W. and El-Raghy T. The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials - Ternary ceramics turn out to be surprisingly soft and machinable, yet also heat-tolerant, strong and lightweight // *American Scientist*. – 2001. – Vol. 89. – P. 334–343.
- 8 Сметкин А.А., Каченюк М.Н. Механосинтез и характеристики порошковых композиций Ti–Si и Ti–SiC–C // *Керамика и композиционные материалы: тез. докл. V Всерос. конф.* – 2004. – С. 115.
- 9 Жиляев В.А., Каченюк М.Н., Кульметьева В.Б., Порозова С.Е. Новые композиционные и керамические материалы: учеб. пособие // *Изд-во Перм. гос. техн. ун-та*. – 2010. – С. 114.
- 10 Barsoum M. W., & Radovic M. Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases. *Annual Review of Materials Research*. – 2011. – Vol. 41(1). – P. 195–227.
- 11 Barsoum M. W., El-Raghy T., Rawn C. J., Porter W. D., Wang H., Payzant E. A. & Hubbard C. R. Thermal Properties of  $Ti_3SiC_2$  // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1999. – Vol. 60. – P. 8407–8414.
- 12 Zhang, H.Z. & Wang, S.Q. First-principles Study of  $Ti_3AC_2$  (A = Si, Al) (001) Surfaces // *Acta Materialia*. – 2007. – Vol. 55. – P. 4645–4655.
- 13 Zhou Y. C. and Sun Z. M. Crystallographic relations between  $Ti_3SiC_2$  and TiC // *Mater. Res. Innovat.* – 2000. – Vol. 3. – P. 286–291.
- 14 Wang H, Han H, Yin G, Wang C-Y, Hou Y-Y, Tang J, Dai J-X, Ren C-L, Zhang W, Huai P. First-Principles Study of Vacancies in  $Ti_3SiC_2$  and  $Ti_3AlC_2$  // *Materials*. – 2017. – Vol. 10(2). – №103. <https://doi.org/10.3390/ma10020103>
- 15 Viala J.C., Peillon N., Bosselet F., Bouix J., Phase equilibria at 1000°C in the Al-C-Si-Ti quaternary system: An experimental approach // *Materials Science and Engineering: A*. – 1997. – Vol. 3. – P. 95-113.

- 16 Wakelkamp W. J. J., Loo, van, F. J. J. and Metselaar R. Phase Relations in the Ti-Si-C System // Journal of the European Ceramic Society. – 1991. – Vol. 8(3). – P. 135-139.
- 17 Touanen M., Teyssandier F., Ducarroir M., & Derop J. L. SiC-TiC multiphased materials obtained by CVD. Materials Science and Engineering. – 1991, – Vol. 147(2). – P. 239–247.
- 18 Sambasivan S., & Petuskey W. T. Phase chemistry in the Ti-Si-N system: Thermochemical review with phase stability diagrams // Journal of Materials Research. – 1994. – Vol. 9(09). – P. 2362–2369.
- 19 Eklund P., Beckers M., Jansson U., Högberg H., & Hultman L. The  $M_{n+1}AX_n$  phases: Materials science and thin-film processing // Thin Solid Films. – 2010. – Vol. 518(8). – P. 1851–1878.
- 20 Riaz S., Flower H. M., West D. R. F. Characteristics of TiC dendrites in as solidified Ti–Al–C alloys // Materials Science and Technology: A. – 2002. – Vol. 18(8). – P. 941-943.
- 21 Mohny S. E., MacMahon D. J., & Whitmire K. A. Condensed phase equilibria in the Cr-Ga-N system // Materials Science and Engineering: B. – 1997. – Vol. 49(2). – P.152–154.
- 22 Radhakrishnan R., Williams J., & Akinc M. Synthesis and high-temperature stability of  $Ti_3SiC_2$  // Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – Vol. 285(1-2). – P. 85–88.
- 23 Palmquist J.-P., Li S., Persson P. O. Å., Emmerlich J., Wilhelmsson O., Högberg H., Jansson U.  $M_{n+1}AX_n$  phases in the Ti–Si–C system studied by thin-film synthesis and ab initio calculations // Physical Review B. – 2004. – Vol. 70(16). – P. 165401
- 24 Du Y., Schuster J. C., Seifert H. J., & Aldinger F. Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the TitaniumSiliconCarbon System // Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – Vol. 83(1). – P. 197–203.
- 25 Wang X. H., & Zhou Y. C. Layered Machinable and Electrically Conductive  $Ti_2AlC$  and  $Ti_3AlC_2$  Ceramics: A Review // Journal of Materials Science & Technology. – 2010. – Vol. 26(5). – P. 385–416.
- 26 Wang X., & Zhou Y. Oxidation behavior of  $Ti_3AlC_2$  at 1000–1400 °C in air // Corrosion Science. – 2003. – Vol. 45(5). – P. 891–907.
- 27 Lin Z. J., Zhuo M. J., Zhou Y. C., Li M. S., & Wang J. Y. Interfacial microstructure of  $Ti_3AlC_2$  and  $Al_2O_3$  oxide scale // Scripta Materialia. – 2006. – Vol. 54(10). – P. 1815–1820.
- 28 Wang X. H., & Zhou Y. C. High-Temperature Oxidation Behavior of  $Ti_2AlC$  in Air // Oxidation of Metals. – 2003. – Vol. 59(3/4). – P. 303–320.
- 29 Sundberg M., Malmqvist G., Magnusson A., & El-Raghy T. Alumina forming high temperature silicides and carbides // Ceramics International. – 2004. – Vol. 30(7). – P. 1899–1904.
- 30 Han J.-H., Hwang S.-S., Lee D. & Park S.-W. Synthesis and Mechanical Properties of  $Ti_3AlC_2$  by Hot Pressing  $TiC_x/Al$  Powder Mixture // Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – Vol. 28. – P. 979–988.



- 31 Li S., Xie J., Zhao J. & Zhang L. Mechanical Properties and Mechanism of Damage Tolerance for  $Ti_3SiC_2$  // *Materials Letters*. – 2002. – Vol. 57. – P. 119–123.
- 32 Sun Z. M., Murugaiah A., Zhen T., Zhou A. & Barsoum M. W. Microstructure and Mechanical Properties of Porous  $Ti_3SiC_2$  // *Acta Materialia*. – 2005. – Vol. 53. – P. 4359–4366.
- 33 El-Raghy T., Barsoum M.W., Zavaliangos A., & Kalidindi S. R. Processing and Mechanical Properties of  $Ti_3SiC_2$ : II, Effect of Grain Size and Deformation Temperature // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2004. – Vol. 82(10). – P. 2855–2860.
- 34 El-Raghy T., Zavaliangos A., Barsoum M. W., & Kalidindi S. R. Damage Mechanisms around Hardness Indentations in  $Ti_3SiC_2$  // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2005. – Vol. 80(2). – P. 513–516.
- 35 Barsoum M. W., Farber L., & El-Raghy T. Dislocations, kink bands, and room-temperature plasticity of  $Ti_3SiC_2$  // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1999. – Vol. 30(7). – P. 1727–1738.
- 36 Crossley A., Kisi E. H., Summers J. W. B., Myhra S. Ultra-low friction for a layered carbide-derived ceramic,  $Ti_3SiC_2$ , investigated by lateral force microscopy (LFM) // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1999. – Vol. 32(6). – P. 632–638.
- 37 Ahmadifard S., Momeni A., Bahmanzadeh S., & Kazemi S. Microstructure, tribological and mechanical properties of Al7075/ $Ti_3AlC_2$  MAX-phase surface composite produced by friction stir processing // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 155. – P.134–141.
- 38 El-Raghy T., Blau P., & Barsoum M. W. Effect of grain size on friction and wear behavior of  $Ti_3SiC_2$  // *Wear*. – 2000. – Vol. 238(2). – P. 125–130.
- 39 Souchet A., Fontaine J., Belin M., Le Mogne T., Loubet J.-L., & Barsoum M. W. Tribological duality of  $Ti_3SiC_2$  // *Tribology Letters*. – 2005. – Vol. 18(3). – P. 341–352.
- 40 Emmerlich J., Gassner G., Eklund P., Högberg H., & Hultman L. Micro and macroscale tribological behavior of epitaxial  $Ti_3SiC_2$  thin films // *Wear*. – 2008. – Vol. 264(11-12). – P. 914–919.
- 41 Gupta S., Filimonov D., Palanisamy T. & Barsoum M. W. Tribological Behavior of Select MAX Phases Against  $Al_2O_3$  at Elevated Temperatures // *Wear*. – 2008a. – Vol. 265. – P. 560–565.
- 42 Gupta S., Filimonov D., Zaitsev V., Palanisamy T. & Barsoum M. W. Ambient and 550 °C Tribological Behavior of Select MAX phases Against Ni-based Superalloys // *Wear*. – 2008b. – Vol. 264. – P. 270–278.
- 43 Zhai H., Huang Z. & Ai M. Tribological Behaviors of Bulk  $Ti_3SiC_2$  and Influences of TiC Impurities // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – Vol. 435–436. – P. 360-370.
- 44 Sarkar D., Kumar B. V. M. & Basu B. Understanding the Fretting Wear of  $Ti_3SiC_2$  // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2006. – Vol. 26. – P. 2441–2452.
- 45 Wu L., Chen J.-X., Liu M.-Y., Bao Y.-W. & Zhou Y.-C. Reciprocating Friction and Wear Behavior of  $Ti_3AlC_2$  and  $Ti_3AlC_2/Al_2O_3$  Composites Against AISI52100 Bearing Steel // *Wear*. – 2009. – Vol. 266. – P. 158–166.

- 46 Myhra S., Summers J. W. B. & Kisi E. H.  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  - A Layered Ceramic Exhibiting Ultra-Low Friction // *Materials Letters*. – 1999. – Vol. 39. – P. 6–11.
- 47 Zhang Y., Ding G. P., Zhou Y. C. & Cai B. C.  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  - A Self-lubricating Ceramic // *Materials Letters*. – 2002a. – Vol. 55. – P. 285–289.
- 48 Walter C., Martinez C., El-Raghy T. & Schneider J. M. Towards large area MAX phase coatings on steel // *Steel Research International*. – 2005. – Vol. 76. – P. 225–228.
- 49 Walter C., Sigumonrong D. P., El-Raghy T. & Schneider J. M. Towards Large Area Deposition of  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  on Steel // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 515. – P. 389–393.
- 50 Luo Y.-M., Pan W., Li S., Chen J., Wang R. & Li J. Mechanical Properties and Microstructure of a  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  Multilayer Composite // *Ceramics International*. – 2002a. – Vol. 28. – P. 223–226
- 51 Peng L. Fabrication and Properties of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  Particulates Reinforced Copper Composites // *Scripta Materialia*. – 2007a. – Vol. 56. – P. 729–732.
- 52 Lis J., Chlubny L., Lopacinski M., Stobierski L. & Bucko M. M. Ceramic nanolaminates Processing and application // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 28. – P. 1009–1014.
- 53 Barsoum M. W., Ali M. & El-Raghy T. Processing and Characterization of  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ , and  $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$  // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. – 2000. – Vol. 31. – P. 1857–1865.
- 54 Kooi B. J., Poppen R. J., Carvalho N. J. M., De Hosson J. T. M. & Barsoum M. W.  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ : A Damage Tolerant Ceramic Studied with Nano-Indentations and Transmission Electron Microscopy // *Acta Materialia*. – 2003. – Vol. 51. – P. 2859–2872.
- 55 Chenxu Wang, Cameron L. Tracy and Rodney C. Ewing. Radiation effects in  $\text{Mn}_{n+1}\text{AX}_n$  phases // *Applied Physics Reviews*. – 2020. – Vol. 7. – P. 041311.
- 56 Pasumarthi V., Chen Y., Bakshi S.R., and Agarwal A., Reaction synthesis of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  phase in plasma sprayed coating // *J. Alloy. Compd.* – 2009. – Vol. 484. – P. 113–117
- 57 Jeitschko W., Nowotny H. Die Kristallstruktur von  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ : ein neuer Komplexcarbidgebiet // *Mon.Chem.* – 1967. – Vol. 96. – P. 329–337.
- 58 Pickering E., Lackey W.J. and Crain S. Thermodynamic Modeling of the Ti-Si-C-H-Cl-Ar System to Determine Optimum Conditions for Chemical Vapor Deposition of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  // In 22nd Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings. – 1998. – P. 541–552
- 59 Hu J. J., Bultman J. E., Patton S. & Zabinski J. S. Pulsed Laser Deposition and Properties of  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$  Phase Formulated  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  Thin Films // *Tribology Letters*. – 2004. – Vol. 16. – P.113–122.
- 60 Eklund P., Palmquist J. P., Wilhelmsson O., Jansson U., Emmerlich J., Högberg H. & Hultman L. Comment on “Pulsed Laser Deposition and Properties of  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$  Phase Formulated  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  Thin Films” // *Tribology Letters*. – 2004. – Vol. 17, – P. 977–978.

61 Jacques S., Di-Murro H., Berthet M. P. & Vincent H. Pulsed Reactive Chemical Vapor Deposition in the C-Ti-Si System from H<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>/SiCl<sub>4</sub> // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 478. – P. 13–20.

62 Fakih H., Jacques S., Berthet M. P., Bosselet F., Dezellus O. & Viala J. C. The Growth of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> Coatings onto SiC by Reactive Chemical Vapor Deposition Using H<sub>2</sub> and TiCl<sub>4</sub> // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 201. – P. 3748–3755.

63 Seppänen T., Palmquist J.-P., Persson P.O.Å., Emmerlich J., Molina J., Birch J., Jansson U., Isberg P., and Hultman L. Structural characterization of epitaxial Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> thin films Proceedings of the // 53rd Annual Meeting of the Scandinavian Society for Electron Microscopy. – 2002. – P. 142.

64 Palmquist J.-P., Jansson U., Seppänen T., Persson P. O. Å., Birch J., Hultman L., & Isberg P. Magnetron sputtered epitaxial single-phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> thin films // Applied Physics Letters. – 2002. – Vol. 81(5). – P. 835–837.

65 Барвинок В.А. Богданович В.И. // Физические основы и математическое моделирование процессов вакуумного ионноплазменного напыления, Машиностроение. – 1999. – С. 309.

66 Федотов А.Ф., Амосов А.П., Ермошкин А.А., Лавро В.Н., Алтухов С.И., Латухин Е.И., Давыдов Д.М. Состав, структура и свойства СВС-прессованных катодов системы Ti–C–Al–Si и полученных из них вакуумно-дуговых покрытий // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2013. – Вып.2. – С. 29-36.

67 Григорьев. С.Н., Волосова М. А. Нанесение покрытий и поверхностная модификация инструмента // М.: «СТАНКИН», Янус-К. – 2007. – С. 151-163

68 Бажин П.М., Столин А.М. Метод электроискрового легирования для упрочнения стали 12Х18Н10Т // Станочный парк. – 2008. – №. 10. – С. 45-53.

69 Zhang F., Li C., Yan S., He J., & Yin F. Improving hardness and toughness of plasma sprayed Ti-Si-C nano-composite coatings by post Ar-annealing // Ceramics International. – 2020. – Vol. 47. – P. 3173–3184.

70 Trache R., Berger L.-M., Matthey B., Herrmann M. Thermally sprayed Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and Ti<sub>2</sub>AlC MAX-phase coatings // Proceedings of the International Thermal Spray Conference. – 2013. – P. 74-78

71 Jiang J., Fasth A., Nylén P. and Choi B. Microindentation and Inverse Analysis to Characterize Elastic-Plastic Properties for Thermal Sprayed Ti<sub>2</sub>AlC and NiCoCrAlY // J. Therm. Spray Technol. – 2009. – Vol.18. – P. 194–200.

72 Zhou M., Lu W., Liu X., Zhai W., Zhang P., & Zhang G. Fretting wear properties of plasma-sprayed Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> coatings with oxidative crack-healing feature. Tribology International. – 2018. – Vol. 118. – P. 196–207.

73 Zhang Z., Lim S. H., Chai J., Lai D. M. Y., Cheong A. K. H., Cheong K. L., Wang J., Jin H., Pan J. S. Plasma spray of Ti<sub>2</sub>AlC MAX phase powders: Effects of process parameters on coatings' properties. Surface and Coatings Technology. – 2017. – Vol. 325. – P. 429–436.

74 Frodelius J. Thick and thin Ti<sub>2</sub>AlC coating // Printed by LiU-Tryck, Linköping, Sweden. – 2010. – Vol. 1328. – P. 1-65.

- 75 Pasumarthi V., Chen Y., Bakshi S. R., & Agarwal A. Reaction synthesis of  $Ti_3SiC_2$  phase in plasma sprayed coating // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 484(1-2). – P. 113–117.
- 76 Gutzmann H., Gärtner F., Höche D., Blawert C., & Klassen T. Cold Spraying of  $Ti_2AlC$  MAX-Phase Coatings // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2012. – Vol. 22(2-3). – P. 406–412.
- 77 Frodelius J., Sonestedt M., Björklund S., Palmquist J.-P., Stiller K., Högberg H., & Hultman L.  $Ti_2AlC$  coatings deposited by High Velocity Oxy-Fuel spraying. *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 202(24). – P. 5976–5981.
- 78 Демидов В.Д. Пути увеличения ресурса работы цилиндропоршневой группы в дизельных двигателях (плазменные технологии в восстановлении и упрочнении деталей) // *Российские железные дороги партнер*. – 2004. – №6. – С. 103–106.
- 79 Балдаев Л. Х., Шестеркин Н. Г., Лупанов В. А., & Шатов А. П. Особенности процессов высокоскоростного газопламенного напыления // *Технология машиностроения*. – 2005. – Вып. 3. – С. 31–34.
- 80 Фролов В.А., Поклад В.А., Рябенко Б.В., Викторенков Д.В. Технологические особенности методов сверхзвукового газотермического напыления (обзор) // *Технология машиностроения*. – 2006. – №2. – С.45-53.
- 81 Пузряков А.Ф. Теоретические основы технологии плазменного напыления // *Учебное пособие 2-е изд.* – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2007. – С. 360.
- 82 Ernst P., Barbezat G. Thermal spray applications in power train contribute to the saving of energy and materials resources // *Surface & Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 202. – P. 4428–4431.
- 83 Malek M., Saad N., Abas S., Shah N. Thermal Arc Spray Overview // *Materials Science and Engineering*. – 2013. – Vol. 46. – P. 20–30.
- 84 Cinca N., Guilemany J.M., An overview of intermetallics research and application: status of thermal spray coatings // *J. Mater. Res. Technol.* – 2013. – Vol. 2. – P. 1–11.
- 85 Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // *Авиационные материалы и технологии*. – 2015. – Вып. 2 (35). – С. 76–87.
- 86 Kumari K., Anand K., Bellacci M., Giannozzi M. Effect of microstructure on abrasive wear behavior of thermally sprayed WC–10Co–4Cr coatings // *Wear*. – 2010. – Vol. 268. – P. 1309–1319.
- 87 Yao Y., Wang Z., Zhou Z., Jiang S., Shao J. Study on reactive atmospheric plasma-sprayed in situ titanium compound composite coating // *J. Therm. Spray Technol.* – 2013. – Vol. 22. – P. 509–517.
- 88 Oksa M., Turunen E., Suhonen T., Varis T., Hannula S.-P. Optimization and Characterization of High Velocity Oxy-fuel Sprayed Coatings: Techniques, Materials, and Applications // *Coatings*. – 2011. – Vol. 1. – P. 17-52.
- 89 Gao J., Tang Z., Wang C., Guo M., & Cui Y. Microstructure, mechanical and oxidation characteristics of detonation gun and HVOF sprayed MCrAlYX coatings //

Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2015. – Vol. 25(3). – P. 817–823.

90 Babu P. S., Sen D., Jyothirmayi A., Krishna L. R., & Rao D. S. Influence of microstructure on the wear and corrosion behavior of detonation sprayed  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and plasma sprayed  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  coatings // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44(2). – P. 2351–2357.

91 Ulianitsky V.Y.; Batraev I.S.; Shtertser A.A., Dudina D.V., Bulina N.V., Smurov I. Detonation spraying behaviour of refractory metals: Case studies for Mo and Ta-based powders // *Adv. Powder Technol.* – 2018. – Vol. 29. – P. 1859–1864.

92 Ulianitsky V.Y., Dudina D.V., Shtertser A.A., Smurov I. Computer-Controlled Detonation Spraying: Flexible Control of the Coating Chemistry and Microstructure // *Metals*. – 2019. – Vol. 9. – P. 1244.

93 Kuzmin V., Gulyaev I., Sergachev D., Vashchenko S., Lysakov A., & Palagushkin B. Supersonic air-plasma spraying of carbide ceramic coatings // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol.38. – P. 1974–1979.

94 Liu Q., Wang Y., Bai Y., Li Z. D., Tan G. L., Bao M. Y., Lia X.J., Zhan H., Suna Y.W., Chonga N.J., Wang R.J., Ma Y. S. Formation mechanism of gas phase in supersonic atmospheric plasma sprayed NiCr- $\text{Cr}_3\text{C}_2$  cermet coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – P. 126052.

95 Subbiah R., Arun A., Lakshmi A. A., Naga Sai Harika A., Ram N., & Sateesh N. Experimental Study of Wear Behaviour on Al-2014 Alloy Coated with Thermal Spray HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) and Plasma Spray Process – A Review // *Materials Today: Proceedings*. – 2019. – Vol. 18. – P. 5151–5157.

96 Shukla V.N., Jayaganthan R., Tewari V.K. Surface Engineering Analysis of HVOF Sprayed  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -NiCr Coating under High-Temperature Oxidation // *International Journal of Surface Engineering & Materials Technology*. – 2014. – Vol. 4(1). – P. 44–49.

97 Nikolaev Y.A., Vasiliev A.A., Ulianitsky V.Yu. Gas detonation and its application in engineering and technologies (Review), *Combustion // Explosion and Shock Waves*. – 2003. – Vol. 39. – P.382–410.

98 Olikier V.E., Sirovatka V.L., Timofeeva I.I., Grechishkin E.F., Gridasova T.Ya. Effect of properties of titanium aluminide powders and detonation spraying conditions on phase and structure formation in coatings // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2005. – Vol. 44. – P. 472–480.

99 Ulianitsky V., Shtertser A., Zlobin S., Smurov I. Computer-controlled detonation spraying: from process fundamentals toward advanced applications // *J. Therm. Spray Technol.* – 2011. – Vol. 20. – P. 791–801.

100 Talako T. L., Yakovleva M. S., Astakhov E. A., & Letsko A. I. Structure and properties of detonation gun sprayed coatings from the synthesized FeAlSi/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – Vol. 353. – P. 93–104.

101 Ulianitsky V. Y., Shtertser A. A., Batraev I. S., & Rybin D. K. Fabrication of layered ceramic-metal composites by detonation spraying // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46(17). – P. 27903–27908.

- 102 Dudina D. V., Batraev I. S., Ulianitsky V. Y., & Korchagin M. A. Possibilities of the Computer-Controlled Detonation Spraying method: A chemistry viewpoint. *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40(2). – P. 3253–3260.
- 103 Senderowski C., Bojar Z., Wolczynski W., Pawlowski A., Microstructure characterization of D-gun sprayed Fe–Al intermetallic coatings // *Inter-metallics*. – 2010. – Vol. 18. – P. 1405–1409.
- 104 Ulianitsky V., Batraev I., Dudina D., Smurov I., Enhancing the properties of WC/ Co detonation coatings using two-component fuels // *Surf. Coat. Technol.* – 2017. – Vol. 318. – P. 244–249.
- 105 Ульяницкий В. Ю. CCDS2000 – оборудование нового поколения для детонационного напыления // *Упрочняющие технологии и покрытия*. – 2013. – Вып. 10(106). – С. 36–41.
- 106 Ulianitsky V.Y., Shtertser A.A., Batraev I.S., Rybin D.K. Fabrication of layered ceramic-metal composites by detonation spraying // *Ceram. Int.* – 2020. – Vol. 46. – P. 27903–27908.
- 107 Ulianitsky V.Y., Dudina D.V., Shtertser A.A., Smurov I., Computer-controlled detonation spraying: flexible control of the coating chemistry and microstructure // *Metals*. – 2019. – Vol. 9. – P. 1244.
- 108 Shtertser A.A., Batraev I.S., Ulianitsky V.Yu., Kuchumova I.D., Bulina N.V., Ukhina A.V., Bokhonov B.B., Dudina D.V., Trinh Ph.V., Phuong D. D. Detonation spraying of Ti-Cu mixtures in different atmospheres: carbon, nitrogen and oxygen uptake by the powders // *Surf. Interfaces*. – 2020, – Vol.21. – P. 100676.
- 109 Ulianitsky V. Y., Rybin D. K., Ukhina A. V., Bokhonov B. B., Dudina D. V., Samodurova M. N., & Trofimov E. A. Structure and composition of Fe-Co-Ni and Fe-Co-Ni-Cu coatings obtained by detonation spraying of powder mixtures // *Materials Letters*. – 2021. – Vol. 290. – P. 129498.
- 110 Tyurin Y. Pulse – plasma technologies (PPT). – 2017. – 10.13140/RG.2.2.18396.49286.
- 111 Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. Импульсно-плазменная модификация свойств поверхности и нанесение покрытий // *Успехи физики металлов*. – 2003. – Том. 4. – С. 1–66.
- 112 Оковитый В.А., Шевцов А.И., Девойно О.Г. Исследование и оптимизация технологических параметров лазерной обработки износостойких плазменных покрытий на основе самосмазывающихся материалов // *Вестник Брестского государственного технического университета. Машиностроение*. – Брест. – 2005. – Вып. 4 (34). – С. 6–8.
- 113 Кикин П.Ю., Перевезенцев В.Н., Разов Е.Н., Русин Е.Е. Термохимические процессы, происходящие в TiN покрытии под действием тепловых лазерных импульсов // *Физика, и химия обработки материалов*. – 2021. – № 1. – С. 25-30. – DOI 10.30791/0015-3214-2021-1-25-30.
- 114 Chudina O.V. Surface alloying of iron-carbon alloys using laser heating // *Metallovedeniye i Termicheskaya Obrabotka Metallov*. – 1997. – Vol. 7. – P. 11-14.
- 115 Ritter U., Kahrmann W., Kurpfer R., and Glardon R. Laser coating proven in practice // *Surface Engineering*. – 1992. – Vol. 8. – No. 4. – P. 381–385.

- 116 Lugscheider E., Boplender H, and Krappitz H. Laser cladding of paste bound hardfacing alloys // *Surface Engineering*. – 1992. – Vol. 7. – No. 4. – P.341–344.
- 117 Safonov A.N. Main areas of efficient application of lasers for heat treatment of alloys // *МіТОМ*. – 1997. – No. 7. – P. 18-21.
- 118 Андреев, А. Г. Григорьев С. Н. Лазерная обработка // Изд-во «ИТО», – 2010. – С. 92. – (Биб-ка технолога).
- 119 Popova N.V., Fedorova I.P., Popov E.G. Effect of explosive plasma on iron-carbon alloys // *Fizika Goreniya i Vzryva, Dnepropetrovsk*. – 1980. – No. 4. – P. 23–28.
- 120 Kaunov A.M. Some new areas in TCT using shock waves // *Penza*. – 1985. – P. 89
- 121 Nosarev P.S., Dikunov Yu.G., Tkhaj V.O. Possibility of producing coatings under the effect of fast heterogeneous beams // *Problems of Corrosion Protection of Metals. Proc. of Conf., Kazan*. – 1985. – P. 45–49.
- 122 Балановский А. Е. Плазменное поверхностное упрочнение металлов // Иркутск: ИрГТУ. – 2006. – С.180.
- 123 Якушин В. Л., Калини Б. А., Польский В. И., Джумаев П. С. Влияние импульсной плазменной обработки на коррозионную стойкость сталей // *Научная сессия МИФИ*. – 2007. – Т. 9. – С. 51–53.
- 124 Высоковольтный импульсно–периодический источник питания: Пат. РБ № 7651. – 2005.
- 125 Pogrebnyak A.D., Vasilyuk V.V., Tyurin Yu.N., Alontseva D.L. et al. Structure and properties of nickel alloy coatings after electron beam melting // *Letters to ZhTF*. – 2004. – Vol. 30. – Issue 4. – P. 78-85
- 126 Kumanin V.I., Livshyn V.B., Platitsin A.V. Increasing resistance of moulds by electron beam treatment // *Metallurg*. – 2002. – No. 7. – P. 50-51.
- 127 Ivanov S.V., Salmanov N.S., Salmanov M.N. Boron-sulphocarbonitriding of cutting tools in electrolytic plasma // *Metallovedeniye i Termicheskaya Obrabotka Metallov*. – 2002. – No. 9. – P. 42-43.
- 128 Arzamastseva E.P., Zinchenko V.M. Electron beam treatment – new economic method for surface hardening of parts // *Tekhnologiya Avtomobilestroyeniya*. – 1980. – No. 5. – P. 23-26.
- 129 Goldenberg A.A., Polikarpov V.I. Effect of electron beam and laser treatment on structure and properties of engineering materials (review) // *Vestnik Mashinostroyeniya*. – 1984. – No. 8. – P. 67.
- 130 Мурадкалилов Д.М., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. Применение низкоэнергетической ионной имплантации для создания наноконтактов на поверхности ультратонких полупроводниковых пленок // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2013. – № 10. – С. 58. – DOI 10.7868/S0207352813100168.
- 131 Александров Д.А., Мубояджян С.А., Луценко А.Н., Журавлева П.Л. Упрочнение поверхности титановых сплавов методом ионной имплантации и ионного модифицирования // *Авиационные материалы и технологии*. – 2018. – №2 (51). – С. 33–39.

132 Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Лукашевич М.Г., Просолович В.С., Оджаев В.Б., Янковский Ю.Н. Модификация поверхности позитивного фоторезиста при ионной имплантации // Микроэлектроника. – 2015. – Т. 44. – № 6. – С. 448.

133 Брюхов В. В. Повышение стойкости инструмента методом ионной имплантации // Томск: Изд-во НТЛ. – 2003. – С.120.

134 Волосова М. А., Григорьев С. Н. Ионная обработка // М.: Изд-во «ИТО». – 2010. – С. 156 – (Биб-ка технолога).

135 Gurov V.M., Korneev A.A., Lyapin A.I. Technological aspects of application of ion-implanted materials in tribological engineering // Wear of Machines and Methods for Wear Protection. Bryansk, M. – 1985. – P. 78-83

136 Адаменко Н. А., Трыков Ю. П., Фетисов А. В., Агафонова Г. В. Ударно-волновая обработка полимеров и полимерных композиций // Физика и химия обработки материалов. – 2006. – № 5. – С. 82–87.

137 Мареев Е.И., Румянцев Б.В, Потемкин Ф.В. Исследование параметров лазерно-индуцированных ударных волн для задач лазерной ударной обработки кремния // JETP Letters. – 2020. – 112:11, – С. 739–744

138 Pogrebnjak A.D., Tyurin Yu.N. Processes of doping, quenching and structure modification under electrolyte-plasma treatment of metallic tools // AEPSE – 2003. – P. 1456–1459.

139 Соловьев Д. Л. Технология и оборудование статико-импульсной обработки поверхностным пластическим деформированием: дис. – Орловский государственный технический университет, – 2005.

140 Tyurin Yu.N., Adeeva L.I. Pulsed plasma hardening of titanium base alloys // Avtomaticheskaya Svarka. – 1999. – No. 3. – P. 43–47.

141 Pogrebnjak A.D., Sokolov S.V., Bazyl E.A., Tyurin Yu.N., Kshnyakin V.S. Modification of surface layer of titanium alloys by pulsed plasma treatment // Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov. – 2001. – No. 4. – P. 49–55.

142 Tyurin Yu.N., Zhadkevich M.L., Kolisnichenko O.V. Pulsed plasma hardening of tools and machine parts // Trans. Materials in Motor Car Industry. Tolyatti – Samara, Russia. – 2003. – P. 234–238.

143 Бандура А.Н., Гаркуша И.Е., Бырка О.В. Махлай В.А. Модификация конструкционных материалов импульсными плазменными потоками // Модификация свойств материалов. – 2011. – С. 186–188

144 Tyurin Yu.N., Kolisnichenko O.V., Tsygankov N.G. Pulsed plasma hardening of tools // Avtomaticheskaya Svarka. – 2001. – No. 1. – P. 38-44.

145 Погребняк А. Д., Тюрин Ю. Н. Импульсно-плазменная модификация свойств поверхности и нанесение покрытий // Успехи физ. мет. – 2003. – Том. 4. – С. 1–66.

146 Алонцева Д.Л., Братушка С.Н., Погребняк А.Д., Прохоренкова Н.В., Шабля В.Т. Структура и свойства покрытий и модифицированных слоев, полученных с помощью плазменных потоков // Физическая инженерия поверхности. – 2007. – Т.5. № 3-4. – С. 124–140.

147 Погребняк А.Д., Кылышканов М.К., Алонцева Д.Л. Структура и свойства поверхностей материалов и композитных покрытий до и после



воздействия концентрированными потоками энергии. Усть-Каменогорск: ВКГТУ. – 2008. – 296 с.

148 Оковитый В. А., Пантелеенко Ф. И., Оковитый В. В., Асташинский В. М., Углов В.В., Шиманский В.И., Черенда Н.Н. Формирование и исследование плазменных порошковых покрытий из оксидной керамики, модифицированной высокоэнергетическими воздействиями // Наука и техника. – 2018. – Т. 17, №5. – С. 378–389.

149 Тюрин Ю.Н., Кульков С.Н., Колисниченко О.В., Дуда И.М. Импульсно-плазменное модифицирование поверхности изделия из сплава WC + 20%Co // ФИП. – 2009. – Т. 7, № 3. – С. 262–267.

150 Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. Модификация свойств материалов и осаждение покрытий с помощью плазменных струй //УФН. – 2005. – No.175. – С. 515–544.

151 Tyurin. Y. Plasma for modification of a surface. – 2017. – P. 316.

152 Бриггса Д., Сиха М. П., Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // под ред. Д. Бриггса, М. П. Сиха. –М.: Мир. – 1987. – С. 600.

153 ГОСТ 9450-76 Измерения микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. ГОСТ № 9450-76 от 9 января 1976 г.

154 ASTM G99-05, Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2005. Available online: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?G99-05> (accessed on).

155 ГОСТ 23.208-79 Обеспечение износостойкости изделий. Испытания материалов на износостойкость при трении о нежестко закрепленные абразивные частицы. ГОСТ № 23.208-79 от 29 ноября 1979 г.

156 ГОСТ 23.207-79 Обеспечение износостойкости изделий. Испытания машиностроительных материалов на ударно-абразивное изнашивание. ГОСТ № 23.207-79 от 26 ноября 1979 г.

157 Rakhadilov B., Buitkenov D., Sagdoldina Z., Seitov B., Kurbanbekov S., Adilkanova M. Structural Features and Tribological Properties of Detonation Gun Sprayed Ti-Si-C Coating // Coatings. – 2021. – Vol.11(2), – №.141. – P. 169–181.

158 Rakhadilov B.K., Buitkenov D.B., Tuyakbaev B.T., Sagdoldina Zh.B., Kenesbekov A.B., Structure and properties of detonation coatings based on titanium carbosilicide // Key Engineering Materials. – 2019. – P. 301–306.

159 Buitkenov D.B. Rakhadilov B. K., Wieleba W., Kylyshkanov M.K., Yerbolatuly D. Impact of the detonation gas spraying mode on the phase composition and adhesional strength of Ti-Si-C coatings // Eurasian Physical Technical Journal. – 2020. – Vol. 17(1). – P. 59–64

160 Rakhadilov B.K., Buitkenov D.B., Sagdoldina Zh.B., Maulet M., Obtained of powder coatings by detonation spraying // Eurasian Journal of Physics and Functional Materials. – 2020. – Vol.4(3). – P. 242–248.

161 Рахадиллов Б.К., Сагдолдина Ж.Б., Буйткенов Д.Б., Кенесбеков А. Б. Кантай Н. Упрочнение рабочих органов сельскохозяйственных машин путем нанесения покрытий  $Ti_3SiC_2$  детонационным методом // XIII International Scientific and Practical Conference, Warsaw, Poland. – 2019. – P. 28–32.

162 Рахадиллов К.Б., Туякбаев Т.Б., Буйткенов Б.Д.. Получение покрытий на основе карбосилицида титана методом детонационного напыления // 11-й Международный симпозиум «Порошковая металлургия: новые порошковые композиционные материалы, сварка», Минск, Беларусь. – 2019. – С. 163–171.

163 Рахадиллов Б.К. Ерболатулы Д. Сагдолдина Ж.Б., Буйткенов Д.Б. Технологические режимы плазменно-детонационной обработки для получения износостойких покрытий. Международной научно-практической конференции «Увалиевские чтения-2018», Усть-Каменогорск. – 2018. – С. 423–428.

164 Fan J.Y., Li H.X., Cui W.N. Microstructure and infrared spectral properties of porous polycrystalline and nanocrystalline cubic silicon carbide // *Appl Phys Lett.* – 2009. – Vol.95. – P. 021906. doi: 10.1063/1.3180706.

165 Youbing Li., Xiaobing Zhou, Jing Wang, Qihuang Deng, Mian Li, Shiyu Du, Young-Hwan Han, Jaehyung Lee, Qing Huang. Facile preparation of in situ coated  $Ti_3C_2Tx/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  composites and their electromagnetic performance // *RSC Adv.* – 2017. – Vol. 7. – P. 24698–24708.

166 Barsoum M.W., El-Raghy T., Rawn C.J., Porter W.D., Wang H., Payzant E.A., Hubbard C.R. Thermal properties of  $Ti_3SiC_2$  // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1999. – V.60. – P. 429–439.

167 Zhou Y. Gu W. Chemical reaction and stability of  $Ti_3SiC_2$  in Cu during high-temperature processing of Cu/ $Ti_3SiC_2$  composites // *Z. Metallkd.* – 2004. – V. 1(95). – P. 50–56.

168 Sobachkin A., Sitnikov A.A., Myasnikov A. Yu. Effect of Mechanical Activation and Gamma-Irradiation on Structural-Phase State of Ti-Al-C Powder Reagents // *Defect and Diffusion Forum.* – 2021. – Vol. 410. – P. 674–679.

169 Sitnikov A. & Yakovlev V., Popova A. Surfacing of Ti-Al System Mechanocomposites by Magnetron Deposition // *Defect and Diffusion Forum.* – 2021. – Vol. 410. – P. 353–358.

170 Sonested M., Frodelius J., Palmquist J.P., Högberg H., Hultman L., Stiller, K. Microstructure of high velocity oxy-fuel sprayed  $Ti_2AlC$  coatings // *J. Mater. Sci.* – 2010. – V.45. – P. 2760–2769.

171 Trache R., Puschmann R., Leyens C., Berger L.M., Matthey B., Herrmann M. Thermally sprayed  $Ti_3SiC_2$  and  $Ti_2AlC$  MAX-phase coatings // *In Thermal Spray 2013: Proceedings of the International Thermal Spray Conference.* – 2013. – P. 74–78.

172 Poletaev G.M., Sitnikov A.A., Filimonov V.Y. Melting temperature of Ti and TiAl nanoparticles in vacuum and in Al matrix depending on their diameter: molecular dynamics study // *Lett. Mater.* – 2021. – Vol.11(2). – P. 204–208.

173 Shtansky D.V., Petrzhik M.I., Bashkova I.A., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Sheveiko A.N., Levashov, E.A. Adhesion friction and deformation characteristics of Ti-(Ca, Zr) -(C, N, O, P) coatings for orthopedic and dental implants // *Solid State Phys.* – 2006. – Vol. 48. – P. 1231–1238.

174 Rakhadilov B.K., Maksakova O.V., Buitkenov D.B., Kylyshkanov M.K., Pogrebnjak A.D., Antypenko V.P., Konoplianchenko Ye.V. Structural-phase and tribo-corrosion properties of composite  $Ti_3SiC_2/TiC$  MAX-phase coatings: an experimental approach to strengthening by thermal annealing // *Applied Physics A.* – 2022. – Vol. 128(2), – P. 1-11.

175 Buitkenov D., Rakhadilov B., Erbolatuly D., Sagdoldina Zh., Influence of Heat Treatment on the Phase Composition and Microhardness of Coatings Based on  $Ti_3SiC_2/TiC$  // *Key Engineering Materials*. – 2020. – Vol. 839. – P. 137-143.

176 Rakhadilov B., Buitkenov D., Sagdoldina Zh., Kozhanova R., Maulet M. and Maulit A., Properties of Detonation Coatings After Thermal Annealing // 2020 IEEE 10th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), Sumy, Ukraine. – 2020. – P. 01TFC02-1-01TFC02-3.

177 Buitkenov Dastan, Rakhadilov Bauyrzhan, Erbolatuly Dosym, Sagdoldina Zhuldyz. Reserach of the mechanic-tribological characteristics of  $Ti_3SiC_2/TiC$  coatings after annealing // *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials*. – 2020, – Vol. 4(1). – P. 86–92.

178 Buitkenov D., Rakhadilov B., Erbolatuly D., Sagdoldina Zh. Influence of Structural-Phase Condition on the Mechanical-Tribological Properties of  $Ti_3SiC_2$  Coatings Obtained by the Detonation Method // *Tribologia*. – 2019. – Vol. 5. – P. 25–32.

179 Рахадиллов Б.К., Буйткенов Д.Б., Ерболатулы Д. Триботехнические свойства детонационных покрытий до и после отжига // VI Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии - ЛаПлаз-2020» Сборник научных трудов. Ч.1. М.: НИЯУ МИФИ. – 2020. – С. 66-67.

180 Рахадиллов Б.К., Буйткенов Б.Д., Сагдолдина Ж.Б., Акатан К. Влияние термического отжига на эрозионной и коррозионной стойкости детонационных покрытий // 14-я Международная конференция «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка». – 2020. – С. 524–528.

181 Rakhadilov B.K., Pogrebnyak A.D., Maksakova O.V., Buitkenov D.B., Kylyshkanov M.K., Bagdasaryan A.A. Microstructure and Properties Development During Thermal Treatments of  $Ti_3SiC_2/TiC$  Coating Produced by Denotation Spraying onto Carbon Steel Grade U9 // 2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP). – 2021. – P. 1–5

182 Sun X., Chen H., Yang G., Liu B., Gao Y., YSZ- $Ti_3AlC_2$  Thermal Barrier Coating and its self-healing behavior under high temperatures, *J. Inorg. Mater.* – 2017, –Vol. 32(12). – P. 1269.

183Chen H., Du Y., Wang D., Zhang C.  $TiC/Ti_3AlC_2$ -Co plasma-sprayed coatings with excellent high-temperature tribological properties // *Ceram. Int.* – 2018. –Vol. 44. – P. 22520–22528.

184 Barsoum M.W., El-Raghy T., Radovic M.  $Ti_3SiC_2$ . A layered machinable ductile carbide // *InterCeram*. – 2000. –Vol. 49. – P. 226–233.

185 Filimonov V. Yu., Loginova M. V., Ivanov S. G., Sitnikov A. A., Yakovlev V. I., Sobachkin A. V., Negodyaev A. Z., & Myasnikov A. Yu. Peculiarities of Phase Formation Processes in Activated Ti + Al Powder Mixture during Transition from Combustion Synthesis to High-temperature Annealing // *Combustion Science and Technology*. – 2020. – Vol. 192(3). – P. 457–470.

186 Li S.B., Cheng L.F., and Zhang L.T. The morphology of oxides and oxidation behavior of  $Ti_3SiC_2$ -based composite at high-temperature // *Comp. Sci.Tech.* – 2003. –Vol. 63. – P. 813–819.

- 187 Barsoum M.W. and El-Raghy T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic:  $Ti_3SiC_2$  // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1996. – Vol. 7. – P. 1953–1956.
- 188 Pang W.K., Low I.M., and Hanna J.V. Characterisation of amorphous silica in air-oxidised  $Ti_3SiC_2$  at 500–1000 °C using secondary-ion mass spectrometry, nuclear magnetic resonance and transmission electron microscopy // *Mater. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 121. – P. 453–458.
- 189 Racault C., Langlais F., and Naslain R. Solid-state synthesis and characterization of the ternary phase  $Ti_3SiC_2$  // *J. Mater. Sci.* – 1994. – Vol. 29. – P. 3384–3392.
- 190 Filimonov V., Loginova M., Ivanov S., Sitnikov A., Yakovlev V., Sobachkin A., Negodyaev A.Z., Myasnikov A.Yu., Tolochko B., Sharafutdinov M. Dynamics of structure formation processes in mechanically activated powder mixture Ti+Al under conditions of continuous heating. High temperature stage // *Materials Chemistry and Physics.* – 2020. – Vol. 243. – P. 122611. 10.1016/j.matchemphys.2019.122611.
- 191 Sun Z., Zhou Y., and Li M. High temperature oxidation behavior of  $Ti_3SiC_2$ -based material in air // *Acta Mater.* – 2001. – Vol. 49. – P. 4347–4353.
- 192 Amer M.S., Barsoum M., El-Raghy T., Weiss I. The Raman spectrum of  $Ti_3SiC_2$  // *J. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 84. – P. 5817.
- 193 Du Y., Schuster J.C., Seifert H. J. and Aldinger F. Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the Titanium-Silicon-Carbon System // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2000. – Vol. 83. – P. 197–203.
- 194 Noli F., Misaelides P., Hatzidimitriou A., Pavlidou E., Pogrebnyak A.D. Investigation of the characteristics and corrosion resistance of  $Al_2O_3/TiN$  coatings // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – Vol. 252. – P. 8043–8049.
- 195 Pogrebnyak A.D., Ruzimov Sh.M., Alontseva D.L., Żukowski P., Karwat C., Kozak C., Kolasik M. // Structure and properties of coatings on Ni base deposited using a plasma jet before and after electron a beam irradiation // *Vacuum*, – 2007, – Vol.81(10), – P.1243-1251.
- 196 Sukhodub L.F., Sukhodub L. B., Pogrebnyak A. D., Turlybekuly A., Kistaubayeva A., Savitskaya I., Shokatayeva D. Effect of magnetic particles adding into nanostructured hydroxyapatite–alginate composites for orthopedics. *J. Korean Ceram. Soc.* – 2020. – Vol. 57. – P. 557–569
- 197 Bukina O., Kukushkin I., Sapatayev Ye., Semenina A., Koyanbayev Ye., Sitnikov A. X-ray structural and physical and mechanical studies of uranium-graphite fuel (IGR reactor) // *Materials Today: Proceedings*, – 2020, – Vol. 25(1), – P. 17-23.
- 198 Zhang H., Shen S., Liu X., Wang Z., Jiang Y., He Y. Oxidation behavior of porous  $Ti_3SiC_2$  prepared by reactive synthesis // *Trans. Nonferrous Met. Soc.* – 2018. – Vol. 28(9). – P. 1774–1783.
- 199 Rakhadilov B., Buitkenov D. B., Idrisheva Zh., Zhamanbayeva M., Pazylbek S. Baizhan D. Effect of Pulsed-Plasma Treatment on the Structural-Phase Composition and Tribological Properties of Detonation Coatings Based on Ti-Si-C // *Coatings.* – 2021. – Vol. 11. – № 795. <https://doi.org/10.3390/coatings11070795>.
- 200 Rakhadilov B. K., Buitkenov D. B., Adilkhanova M., Sagdoldina Zh. B., Kurbanbekov Sh.R. Influence of pulse plasma treatment on the phase composition and

microhardness of detonation coatings based on Ti-Si-C // Bulletin of the university of Karaganda. – 2021. – Vol. 2(102). – P. 33–39.

201 Рахадиллов Б.К., Буйткенов Д.Б., Колиснеченко О.В., Ескермесов Д.К., Тоимбаев А.Б. Импульсно-плазменное модифицирование поверхности детонационных покрытий на основе Ti-Si-C, Международная конференция «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии», Томск. – 2021. – С. 263–262.

202 Патент на полезную модель №6659, заявл. 03.08.21; опубл. 12.11.21, Бюл. №6659 Способ получения износостойкого покрытия. Рахадиллов Б.К., Сағдолдина Ж.Б., Кылышканов М.К., Буйткенов Д.Б.

203 Zhukeshov A.M., Moldabekov Z.M., Ibraev V.M., Amrenova A.U., Gabdullina A.T. Plasma Diagnostics on Pulse Plasma-Focus Generators and Their Features as Alternative Fusion Reactors, – 2021. – Vol. 77(5). – P. 359–365.

204 Pogrebnyak A.D., Tyurin Y.N. Modification of material properties and coating deposition using plasma jets // Physics-Uspekhi. – 2005. – Vol. 48. – P. 515–544.

205 Zhukeshov A.M., Fermakhan K., Gabdullina A.T., Useinov B.M., An Al and Cu layers with microporous deposited using pulsed arc spraying, Materials Letters. – 2021. – Vol. 298. – P. 130028.

206 Zhukeshov A.M., Fermakhan K., Gabdullina A.T., Amrenova A.U., Dauyt N.N., Nazar E.A. The use of pulsed vacuum arc plasma for the synthesis of hollow spherical particles. – 2021. – Vol. 25(2), – P. 1–7.

207 Малеткина Т.Ю., Першин В.П. Изучение микроструктуры сталей // Методические указания к лабораторной работе – Томск: Изд-во ТАСУ. – 2012. – С. 14.

208 Mukhamedov N.Ye., Tskhe V.K., Sapatayev Ye.Ye., Kukushkin I.M., Microstructure and mechanical properties of the LWR solidified melt prototype obtained by the out-of-pile experiment // Annals of Nuclear Energy. 2021. – Vol. 163. – P. 108594.

209 Rakhadilov B., Satbayeva Z., Ramankulov S., Shektibayev N., Zhurerova L., Popova N., Uazyrkhanova G., Sagdoldina Z. Change of 0.34Cr-1Ni-Mo-Fe Steel Dislocation Structure in Plasma Electrolyte Hardening // Materials. – 2021. – Vol. 14(8). – P. 1928.

210 Popova N., Nikonenko E., Tabieva E., Uazyrkhanova G. Structure and Phase Composition of Ferriticpearlitic Steel Surface after Electrolytic Plasma Quenching // Russian Physics Journal. – 2020. – Vol. 63. – P. 791–796.

211 Салтыков С.А. Стереометрическая металлография // - М.: Металлургия. – 1976. – С. 190.

212 Popova N., Nikonenko E., Tabieva E., Uazyrkhanova G., Gromov V. Influence of surface quenching on morphology and phase composition of ferritic-pearlitic steel // Izvestiya. Ferrous Metallurgy. – 2021. – Vol. 63. – P. 915–921.

213 Эндрюс К., Дайсон Д., Киоун С. Электронограммы и их интерпретация // М.: Мир. –1971. – С. 256.

214 Palmquist J.-P., Li S., Persson P. O. Å., Emmerlich J., Wilhelmsson O., Högberg H., Katsnelson M. I., Johansson B., Ahuja R., Eriksson O., Hultman L., and Jansson U. // Mn+1AX<sub>n</sub> Phases in the Ti-Si-C System Studied by Thin-Film Synthesis and ab Initio Calculations. *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 70(16). – P. 165401.

215 Yanchun Zh., Zhimei S. Crystallographic relations between Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and TiC, *Materials Research Innovations.* – 2000. – Vol. 3(5). – P. 286–291.

216 Radhakrishnan R., Henager Jr. C.H., Brimhall J.L., Bhaduri S.B. *Scrip Mater.* – 1996. – Vol. 34. – P. 1809–1814.

217 Barsoum M.W., El-Raghy T., Farber L., Amer M., Christini R., Adams A. J. The Topotactic Transformation of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> into a Partially Ordered Cubic Ti (C<sub>0.67</sub>Si<sub>0.06</sub>) Phase by the Diffusion of Si into Molten Cryolite // *Journal of The Electrochemical Society.* – 1999. – Vol. 146. – P. 3919–3923.

218 Ma X., Yin X., Fan X., et al., Microstructure and properties of dense Tyranno-ZMI SiC/SiC containing Ti<sub>3</sub>Si(Al)C<sub>2</sub> with plastic deformation toughening mechanism // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2018. – Vol. 38(4). – P.1069–1078.

219 Qi F., Shi G., Xu K., et al., Microstructure and mechanical properties of hot pressed Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Ceram. Int.* – 2019. – Vol. 45(8). – P. 11099–11104.

220 Chin Y.L., Tuan W.H., Huang J.L., et al., Toughening alumina with layered Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> inclusions // *J. Alloy. Compd.* – 2010. – Vol. 491(1–2). – P. 0–482.

221 Ильющенко, А.Ф. Оковитый В. А., Шевцов А. И. Высокоэнергетическая обработка плазменных покрытий // *Беспринт.* – 2007. – С. 246

222 Rakhadilov B.K., Tabiyeva Y.Y., Uazyrkhanova G.K., Zhurerova L.G., Baizhan D. Influence of electrolytic-plasma surface quenching on the structure and strength properties of ferritic-pearlite class wheel steel // *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials.* – 2020, – Vol. 4(2), – P. 167–173.

223 Tabiyeva Y.Y., Rakhadilov B.K., Uazyrkhanova G.K., Zhurerova L.G., Maulit A., Baizhan D. Surface modification of steel mark 2 electrolytic plasma exposure // *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials.* – 2019. – Vol. 3(4). – P. 355–362.

224 Беркович И.И., Громаковский Д.Г. Трибология. Физические основы, механика и технические приложения // *Учебник для вузов.* – Под ред. Д.Г. Громаковского. – Самара: Самарский государственный технический университет, – 2000. – С. 268.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Патент на полезную модель «Способ получения износостойкого покрытия»

КАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ      РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ПАТЕНТ  
PATENT**

№ 6659

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL

 (21) 2021/0757.2

(22) 03.08.2021

(45) 12.11.2021

(54) Тозуға төзімді жабынды алу тәсілі  
Способ получения износостойкого покрытия  
Method for obtaining wear-resistant coating

(73) «Институт композиционных материалов» жауапкершілігі шектеулі серіктестігі (KZ)  
Товарищество с ограниченной ответственностью «Институт композиционных материалов» (KZ)  
Limited liability partnership «Institute of Composite Materials» (KZ)

(72) Рахадиллов Бауыржан Корабаевич (KZ)      Rakhadilov Bauyrzhan Korabayevich (KZ)  
Буйткенов Дастан Болатулы (KZ)      Buitkenov Dastan Bolatuly (KZ)  
Сағдолдина Жұлдыз Болатқызы (KZ)      Sagdoldina Zhuldyz Bolatkyzy (KZ)  
Кылышканов Манарбек Калымович (KZ)      Kylyshkanov Manarbek Kalymovich (KZ)



ЭЦҚ қол қойылды  
Подписано ЭЦП  
Signed with EDS

Е. Қуантыров  
Е. Қуантыров  
Y. Kuantyrov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМҚ директоры  
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»  
Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### АКТ

полевых испытаний рабочего органа почвообрабатывающих машин (долота сошника) с покрытием на основе Ti-Si-C



### АКТ

полевых испытаний рабочего органа почвообрабатывающих машин (долота сошника) с покрытием на основе Ti-Si-C

Состав комиссии:

1. Рахимжанов К. – директор КХ «Жас канат»;
2. Касенов Б.Е. – гл. инженер КХ «Жас канат»;
3. Туякбаев Б.Т. – СНС ННЛКП;
4. Буйткенов Д.Б. – МНС НИЦ «Инженерия поверхности и трибология».

20.04.2021г. комиссией были проведены испытания рабочих органов почвообрабатывающих машин (долота сошника) с покрытием на основе  $Ti_2SiC_3$  и без покрытия в количестве 8 шт.

- деталь – долото сошника;
- номер операции – 013;
- режимы испытания – обработка почвы.

*Результаты испытания:* полевые исследования проводили для упрочненных рабочих органов с нанесенными покрытиями на основе  $Ti_3SiC_2$  с последующей импульсно-плазменной обработкой. Покрытие  $Ti_2SiC_3$  было получено методом детонационного напыления (рис.1) с последующей импульсно-плазменной обработкой. Для получения более достоверной информации об износе рабочих органов почвообрабатывающих машин, покрытия наносились на 4 детали (долота сошника). Одновременно с упрочненными деталями устанавливали серийные детали. Параметром, определяющим текущее состояние рабочего органа, являлась потеря массы. Полученные результаты усреднялись. Контроль износа проверяли с шагом 0,1 га до наработки 1 га, при этом рабочие органы снимали с машины и очищали от остатков почвы. Масса опытных лемехов измерялась на весах МАССА ТВ-S-32.2-A1. Полевые исследования проводили на базе крестьянского хозяйства «Жас канат», Жарминского района, Восточно-Казахстанской области.

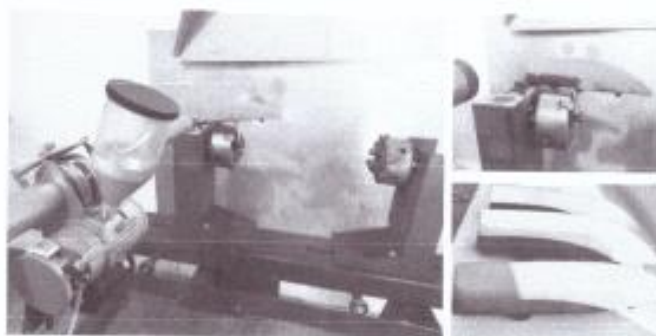


Рисунок 1 – Рабочие органы (долота сошника) после нанесения покрытия на основе  $Ti_3SiC_2$



## Продолжение приложения Б

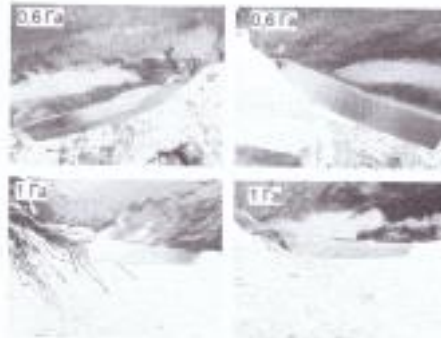


Рисунок 2 – Рабочие органы (долота сошника) с покрытием на основе  $Ti_3SiC_2$  после испытания при 0,6 и 1 га

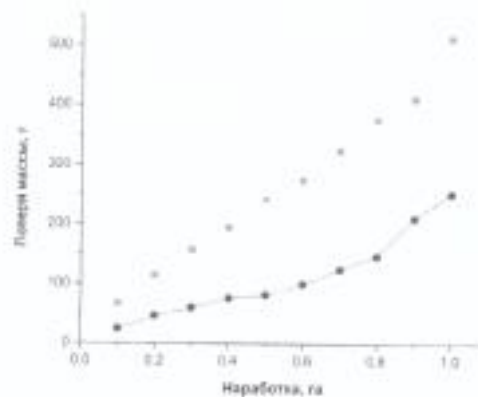


Рисунок 3 – Результаты потери массы долот по результатам полевых исследований: а) серийных, б) с покрытием  $Ti_3SiC_2$

### Выводы испытаний

Полевые исследования рабочих органов (долота) показали, что относительная потеря массы (рисунок 3) при достижении наработки до 1 га упрочнённых долот составила 2-2,5 раза по сравнению с серийными, ресурс увеличен в 1,6 раза. Таким образом, упрочненные экспериментальные рабочие органы обладают в среднем в 2,5 раза более высокой износостойкостью, чем серийные изделия.

Полевые исследования упрочнённых рабочих органов (долота) с износостойким покрытием на основе  $Ti_3SiC_2$  подтвердили положительные результаты и на практике доказали эффективность предлагаемой технологии нанесения износостойких покрытий на поверхности рабочих органов почвообрабатывающих машин.

Директор КХ «Жас канат»

Гл. инженер КХ «Жас канат»

СНС ННЛКП

МНС НИЦ ИПИТ



К. Рахимжанов

Б.Е. Касенов

Б.Т. Туякбаев

Д.Б. Буйткенов