

## ВЫБОР ПОКРЫТИЯ ПРИ ФИНИШНОМ ПЛАЗМЕННОМ УПРОЧНЕНИИ НА ОСНОВЕ МЕХАНИЗМОВ ИЗНАШИВАНИЯ ДЕТАЛЕЙ И ИНСТРУМЕНТА

ТОПОЛЯНСКИЙ П.А., ЕРМАКОВ С.А., ТОПОЛЯНСКИЙ А.П.

Санкт-Петербургский политехнический университет им. Петра Великого,  
НПФ «Плазмацентр», Санкт-Петербург, Россия

Приведен анализ механизмов изнашивания отдельных групп деталей, инструмента и технологической оснастки. Рассмотрены тонкопленочные покрытия на основе соединений кремния и бора, которые можно осаждать при финишном плазменном упрочнении.

Ключевые слова: финишное плазменное упрочнение, износостойкое нанопокрытие, механизмы изнашивания.

Analysis of the wear mechanisms for separate groups of equipment parts, tools and production accessories. Study of the thin-film coatings based on the silicon-boron compounds that may be deposited by finishing plasma hardening.

Key words: PECVD by cold atmospheric plasma, finish plasma strengthening, wear-resistant nanocoating.

Актуальность разработки и оптимизации процесса нанесения нанопокровтий с использованием технологии финишного плазменного упрочнения (ФПУ) основана на эффективности его применения в связи с многократным повышением долговечности изнашиваемых деталей и инструмента.

Основными технологиями нанесения тонкопленочных покрытий в настоящее время являются процессы химического (CVD) и физического (PVD) осаждения из газовой фазы, а также некоторые их разновидности (рис. 1). Все эти процессы осуществляются в специализированных камерах.

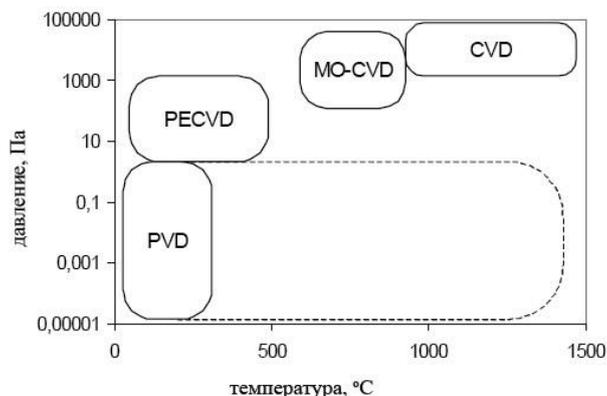


Рис. 1. Разновидности процессов осаждения покрытий в зависимости от параметров давления и температуры их проведения, где CVD - химическое осаждение покрытий, PVD - физическое осаждение покрытий, PECVD - химическое осаждение покрытий с плазменной активацией, MO-CVD – химическое осаждение покрытий с использованием элементоорганических соединений

Как видно из рис. 1, снизить температуру проведения процесса CVD можно, применяя в качестве исходных материалов (препаратов, предшественников, прекурсоров), жидкие элементоорганические соединения, а также за счет плазменной активации. При этом минимизация температуры процесса будет способствовать уменьшению негативных явлений термического воздействия на упрочняемое изделие.

Применение элементоорганических соединений для нанесения покрытий предопределяет повышенный уровень безопасности, с учетом их нетоксичности

(в отличие от широко применяемых для этих целей силанов, боранов или галогенидов), а также отсутствие взрывоопасности, с учетом их использования в жидком состоянии. Важно отметить, что элементоорганические соединения могут содержать все необходимые элементы для получения покрытий в единой субстанции, что повышает эффективность контроля за технологическим процессом и воспроизводимость свойств наносимых покрытий.

Плазменная активация обеспечивает повышенное качество подготовки поверхности подложки, ведет к более быстрому прохождению химических реакций, а также способствует высокой скорости осаждения покрытия.

ФПУ – это процесс повышения долговечности деталей и инструмента путем нанесения мультислойных тонкопленочных покрытий толщиной до 3 мкм с использованием технологии бескамерного химического осаждения при применении жидких элементоорганических соединений и активации электродуговой плазмой. Процесс реализуется при обычных атмосферных условиях на финишной стадии изготовления изделий.

Покрытие на подложке формируется из атомов и молекул, образуемых при разложении (пиролизе) паров органических и неорганических жидких летучих соединений. Плазмохимические реакции и направленное движение атомов и молекул осуществляются в малогабаритном плазмохимическом реакторе, обеспечивающем образование дугового разряда.

В отличие от традиционных PVD и CVD процессов при ФПУ атомарный и молекулярный поток целенаправленно вводится в заданную зону высокоскоростной сжатой плазменной струи, которая одновременно активирует подложку (при PVD процессах данный поток поступает через распределенную вакуумную плазму, при обычных CVD процессах - через термически активированный газовый поток).

Процесс ФПУ условно может быть отнесен к химическим методам осаждения покрытий из газовой фазы с плазменной активацией (по международной терминологии процесс *plasma enhanced CVD* - PECVD или процесс CVD с плазменным ассистированием - *plasma assisted CVD* - PACVD). Традиционные PACVD-процессы осуществляются в стационарных закрытых камерах (реакторах), где происходит разложение газообразных соединений и формирование покрытия на изделиях. В отличие от PACVD при ФПУ используется малогабаритный плазмохимический реактор, который циклически перемещается относительно обрабатываемой поверхности или, когда изделие движется относительно неподвижного плазмохимического реактора. При этом формирование покрытия осуществляется, как и в процессах PACVD, в результате химических реакций, протекающих вблизи от поверхности, на поверхности или в приповерхностном слое подложки. Также как и при PACVD-процессах здесь используется плазменная активация, но при этом она имеет существенное отличие - локализованность и концентрированность в пятне наносимого покрытия. При этом именно при использовании сжатой плазмы дугового разряда проявляются все основные активационные эффекты этого воздействия, а именно: тепловые и газодинамические свойства плазменного потока; наличие направленного потока ионизированных и возбужденных частиц; испускание инфракрасного, видимого и ультрафиолетового излучения; образование озона; наличие низкочастотных и высокочастотных пульсаций плазмы.

Еще одним отличием ФПУ от PACVD является минимальный нагрев изделий в процессе нанесения покрытий, не превышающий 100°C за счет

возможности скоростного перемещения плазмохимического реактора относительно подложки.

Наносимые при ФПУ покрытия являются мультислойными с нанометровым диапазоном монослоев. Толщина контролируемого монослоя может составлять – 2-20 нм. Для нанесения износостойких покрытий оптимальным является 50-250 монослоев. Монослои могут иметь как одинаковый, так и разный элементный состав. Наносимые покрытия могут быть аморфными, аморфно-кристаллическими, композиционными, алмазоподобными, полимероподобными. Покрытия имеют малую толщину и жестко связаны с подложкой, поэтому подложка оказывает существенное влияние на структуру покрытий.

Таким образом, основными достоинствами ФПУ являются:

- осуществление процесса без вакуума и без применения специализированных камер;
- минимальный нагрев изделий, не превышающий 100°С;
- улучшение параметров шероховатости поверхностей с покрытием;
- возможность нанесения покрытия локально, в труднодоступных зонах и на изделиях любых габаритов;
- безопасность процесса с существенно меньшей нагрузкой на окружающую среду;
- использование малогабаритного, мобильного и экономичного оборудования.

Данная технология может обеспечивать нанесение тонкопленочных покрытий различного элементного состава при использовании разнообразных жидких летучих соединений, выбор которых при ФПУ является актуальной задачей.

### **Выбор исходных материалов для ФПУ**

Для повышения долговечности различных изделий, нанесения биосовместимых и бактерицидных покрытий с использованием ФПУ важным фактором является выбор материала покрытия. При этом необходимые свойства поверхности обеспечиваются за счет изменения физико-механических и медико-биологических характеристик поверхностного слоя: увеличения твердости, уменьшения коэффициента трения, создания сжимающих напряжений, залечивания микродефектов, образования на поверхности диэлектрического и коррозионностойкого покрытия с низким коэффициентом теплопроводности, химической и биоинертностью, специфической топографией поверхности.

Максимальная эффективность применения данной технологии достигается при нанесении износостойких покрытий, способствующих повышению ресурса и надежности создаваемой техники, используемого инструмента и технологической оснастки. Выбор конкретного материала покрытия, применяемого в качестве износостойкого, определяется на основе знаний механизмов износа упрочняемых деталей, инструмента и технологической оснастки.

Детали, эксплуатируемые в условиях трения и износа, а также различных инструмент, работающий в условиях резания, штамповки и прессования подвержены в основном следующим механизмам изнашивания: адгезионному (в результате схватывания), усталостному, окислительному и абразивному.

С целью борьбы против адгезионного износа целесообразно использовать покрытия, которые будут противодействовать установлению

адгезионной связи на атомном уровне по контактной поверхности и протеканию взаимной диффузии трущихся материалов. Как правило, явление схватывания и вызываемые им повреждения уменьшаются с обеспечением химической инертности контактируемых поверхностей и повышением их твердости.

Для борьбы с усталостным изнашиванием, связанным с накоплением дефектов при циклической нагрузке, приводящих в процессе трения к образованию микротрещин, разрушению и отделению микрообъемов контактирующих материалов, целесообразно использовать такие покрытия, которые создают барьер для перемещения дислокаций и вакансий и технология их нанесения предусматривает создание на поверхности подложки сжимающих остаточных напряжений, способствующих схлопыванию (залечиванию) дефектов, возникающих от предшествующих (до нанесения покрытия) технологических операций.

Детали, работающие в условиях трения и износа при повышенных температурах, контактируя с воздухом или другими средами, содержащими кислород, интенсивно окисляются, и подвергается окислительному износу. Образование рыхлых оксидных пленок образуемых на поверхности приводит к их хрупкому разрушению и износу, называемому окислительным. Защитой поверхностного слоя материала от окислительного износа являются предварительно нанесенные покрытия с высокой температурой плавления, стойкие к окислению, в том числе из тугоплавких соединений.

При контактном взаимодействии металла с металлом или абразивным материалом имеет место царапание и его разрушение за счет микроабразивного или абразивного износа. Процесс царапания могут обеспечивать любые твердые материалы, которые в основном имеют твердость 8-11 ГПа (песок, окалина, горные породы, минералы, стекла и т.д.), а также зерна цементита, карбиды, интерметаллиды, оксидные пленки. Поэтому эффективным методом борьбы с абразивным изнашиванием является повышение твердости поверхностного слоя выше 11 ГПа.

За счет нанесения покрытий принципиально могут быть минимизированы все механизмы изнашивания. При этом выбор материала покрытия может быть осуществлен в зависимости от конкретных условий эксплуатации деталей, инструмента или технологической оснастки. Например, износ инструмента происходит в большей степени за счет непрерывного установления связей на атомном уровне химических элементов инструментального и обрабатываемого материалов и разрушения на рабочих поверхностях субмикроскопических объемов материала инструмента. Установление этих связей происходит в результате прямого схватывания и диффузионного растворения инструментального и обрабатываемого материалов. Причиной разрушения субмикроскопических объемов, прежде всего, являются усталостные процессы. При механической обработке конструкционных сталей с обычными для производственных условий режимами резания максимальные контактные напряжения для острозаточенного инструмента могут колебаться в пределах 0,4-0,8 ГПа, в экстремальных условиях эти напряжения могут достигать 3-4 ГПа. Поэтому, прежде всего покрытие должно не разрушаться при напряжениях до 4 ГПа, во-вторых, сохранять свои свойства при температуре, возникающей в процессах резания 200-1100°C.

Изнашивание матриц и пуансонов разделительных штампов определяется истиранием их торцовых и боковых поверхностей вырубаемой заготовкой, растрескиванием, выкрашиванием и скалыванием режущих кромок,

налипанием на них обрабатываемого материала и пластическим деформированием материала основы. Это также связывается с усталостным, адгезионным и абразивным механизмами изнашивания, поэтому износостойкие покрытия должны эффективно противостоять этим видам износа.

В случае невозможности применения жидких и пластичных смазочных материалов, например, при эксплуатации изделий при низких температурах (ниже температуры застывания масел и смазок), при высоких температурах (более 650°C), при работе в вакууме, в условиях ионизирующих излучений, недоступности поверхностей трения для периодического подвода к ним смазочного материала, применяются антифрикционные (трибологические) покрытия. Отличительной особенностью таких покрытий является их слоистая структура, что обеспечивает повышенную способность к скольжению из-за облегченности взаимного сдвига слоев и высокую несущую способность при нагружении по нормали к слоям. К таким покрытиям предъявляются следующие требования:

- минимальная толщина, для того, чтобы при деформации и износе покрытия не изменялись геометрия и зазор в паре трения;
- минимальное сопротивление при напряжениях сдвига (среза);
- высокая адгезия к подложке;
- высокое сопротивление износу, зависящее от перечисленных выше свойств и, в частности, от адгезии покрытия к подложке;
- стабильные химические свойства;
- высокая жаропрочность;
- высокая теплопроводность для обеспечения отвода тепла от поверхности трения.

Исходя из вышеизложенного к износостойким тонкопленочным покрытиям, применяемым для повышения ресурса деталей и инструмента, работающих в условиях трения и износа металл по металлу, целесообразно относить покрытия:

- с твердостью более 11 ГПа (так как обычные стали и сплавы после термообработки или химико-термической обработки или после нанесения гальванического хрома имеют твердость 5-10 ГПа, а твердость большинства абразивных материалов не превышает 11 ГПа);

- с максимальной химической инертностью (отсутствию взаимодействия с окружающими средами, контртелами в условиях повышенных температур удовлетворяют большинство веществ с ковалентной и ионной химической связью);

- температуроустойчивые (температуростойкие), то есть сохраняющие свои свойства при температурах до 1100°C (следует отметить, что большинство износостойких тонкопленочных покрытий, осаждаемых PVD и CVD технологиями, способны без изменения свойств эксплуатироваться только при температурах менее 600-900°C);

- с модулем упругости близким к модулю упругости подложки (модуль упругости большинства сталей, на которые наносятся износостойкие покрытия, составляет порядка 200-220 ГПа);

- технология нанесения которых обеспечивает создание в поверхностном слое именно подложки сжимающих остаточных напряжений (с учетом технологической наследственности все детали и инструмент на завершающей стадии их изготовления проходят шлифовальную операцию, характеризующуюся созданием в поверхностном слое негативных

растягивающих технологических напряжений, способствующих усилению влияния дефектов на границе подложка-покрытие в условиях усталостного износа).

Вышеназванным требованиям к покрытиям отвечают тугоплавкие соединения кремния и бора, которые относятся к материалам с ионной и ковалентной связями. В табл. 1 приведены сравнительные характеристики хорошо изученных бинарных однофазных твердых соединений на основе карбидных и боридных соединений в сравнении с алмазом и нитридом титана [1-3].

Наличие высокой энергии связи в решетке SiC способствует реализации таких особенностей, как высокая температура плавления, низкая окисляемость, очень слабая химическая активность, высокая противорадиационная стойкость, большая механическая твердость, высокая стабильность параметров во времени, малая скорость процессов самодиффузии и диффузии подавляющего числа примесей. SiC по твердости уступает лишь алмазу, нитриду и карбиду бора. При этом твердость SiC относительно слабо зависит от температуры. SiC является одним из наиболее химически стойких из известных в настоящее время материалов, что обуславливается его высокой энергетической прочностью и наличием на поверхности очень тонкой пленки SiO<sub>2</sub>. При комнатной температуре SiC не реагирует с щелочами, солями, окислами, концентрированными и разбавленными кислотами. Исключение составляет ортофосфорная кислота и смесь азотной и плавиковой кислот.

Таблица 1

Свойства твердых соединений на основе Si и B, алмаза и TiN

Материал	Плотность, Г/см <sup>3</sup>	Температура плавления, °С	Твердость, ГПа	Модуль Юнга, ГПа	Коеф. термич. расш., 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>	Коеф. преломления, n	Энтальпия образования, кДж/моль
SiC	3,22	2760	26	480	5,3	2,48	-72
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3,13	1900	17,2	210	2,5-7,0	2,05	-744
SiO <sub>2</sub>	2,2	1713	12	50-100	0,5	1,46	-911
B <sub>4</sub> C	2,52	2400	30-40	441	4,5		-62,7
c-BN	3,48	2730	50	660	2,5-4,7	2,12	
TiN	5,40	2950	25	590	9,4		-337,7
C (алмаз)	3,52	3800	80	910	1,0	2,42	

Нитрид кремния (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) также обладает комплексом ценных химических и физико-механических свойств: исключительной химической стойкостью к кислотам, солевым и ряду металлических расплавов, стойкостью к окислению, термоударам, жаропрочностью, высокой твердостью, низким коэффициентом термического расширения и высоким электросопротивлением.

SiO<sub>2</sub> - это один из основных компонентов не только для микроэлектроники, но и для некоторых форм жизни. У множества форм растительной и животной жизни клеточная мембрана и внешняя твердая оболочка (экзоскелет) сформированы из чистого SiO<sub>2</sub>. Кремний и кислород - два самых распространенных элемента в земной коре: SiO<sub>2</sub> составляет около 95% земной коры [4].

В последнее десятилетие активно проводятся исследования

тонкопленочных покрытий на основе соединений кремния и бора, обеспечивающие кардинально новые свойства поверхностного слоя упрочняемых изделий.

Для получения покрытий из соединений кремния в основном используются методы химического осаждения (CVD - процессы), реализуемые при температурах порядка 1000°C, а также низкотемпературные методы напыления при атмосферном давлении с использованием высокочастотной плазмы [5]. Покрытия SiO<sub>2</sub> осаждаются из плазмы паров силана SiH<sub>4</sub> и кислородсодержащего газа или разложением тетраэтоксилана в кислородной плазме; покрытия SiC получают разложением в плазме метилтрихлорсилана в аргоноводородной среде или за счет абляции кварцевых стержней в атмосфере аргона, барботируемого через спирт [5]; покрытия Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> получают путем взаимодействия тетрахлорида кремния или силана с аммиаком [6]. Покрытия, наносимые с использованием CVD процессов, в основном, имеют кристаллическое строение. Подобные покрытия, осаждаемые с использованием более низкотемпературных PVD процессов, обеспечивает получение полимероподобных, аморфных или аморфно-кристаллических покрытий.

Последнее десятилетие характеризуется повышенным интересом к CVD кремнийсодержащим покрытиям, например, SiC [7-10], Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [11], SiO<sub>2</sub> [12-13], алмазоподобного SiC [14-18].

Особенное развитие получают тройные и четверные системы, осаждаемые за счет плазмохимического разложения специальных кремнийорганических соединений. Свойства данных покрытий (механическая прочность, химическая стойкость, твердость, теплопроводность, коэффициент термического расширения, электрическое сопротивление, коэффициент трения), обусловленные наличием химических связей между всеми атомами, имеют уникальные характеристики, которые можно изменять, варьируя их химический состав и технологию нанесения, в широком диапазоне. К таким покрытиям относятся, например, SiCN [19-35], SiOCN [36-38], SiOCNB [39] и др.

Технология ФПУ может обеспечивать нанесение всех подобных вышеперечисленных покрытий на основе соединений кремния и бора с различным содержанием элементного состава при минимальных энергозатратах.

Важно отметить, что зарождение в России использования плазмохимических процессов с применением электродуговой плазмы и малогабаритных плазмохимических реакторов для осаждения тонкопленочных покрытий на основе соединений кремния относится еще к 80 годам прошлого столетия [40-44]. В это же время создавались и отдельные элементы оборудования для нанесения таких покрытий [45-48], а также получены основные патенты на способы их осаждения [49-52].

Оценка отечественного и зарубежного опыта нанесения тонкопленочных покрытий из кремнийсодержащих соединений позволила для ФПУ выбрать технологические летучие жидкие препараты на основе органических и неорганических материалов, например, высокомолекулярных кремнийорганических соединений типа полиорганосилоксанов.

В табл. 2 приведены основные типы покрытий, наносимых методом ФПУ

Таблица 2. Основные типы и области применения покрытий

Покрытие	Материал	Области применения
Pateks	X-SiOCN	Инструмент, штампы, пресс-формы, ножи, пилы, калибры, фильеры. Резьбонакатной и гайконарезной инструмент, ножи бесцентрошлифовальных станков, детали трубопроводной арматуры, оборудование табачного, швейного и консервного производств. Отличные антиадгезионные свойства, смазывающая способность, диэлектрические характеристики.
SuperPateks	B-SiOCN	Вырубные, гибочные, чеканочные, вытяжные штампы, инструмент для холодной высадки, клеймения, упаковки, тиснения, таблеточных машин, холодновысадочный инструмент, ножи для резки бумаги, картона, кожи, хлебрезательных машин, зубчатые колеса и шестерни, детали экструдеров, винтовых насосов. Повышенная твердость и стойкость к окислению.
MultiPateks	H-SiOCN	Литейные формы для прессования, оснастка для стеклоформирующих машин, инструмент для нарезания резьбы, горячей высадки, обработки труднообрабатываемых материалов, гильзы цилиндров, поршневые кольца, чехлы термопар. Высокая жаростойкость, теплостойкость, износостойкость.
TriboPateks	Y-SiOCN	Золотниковые и плунжерные пары, подшипники качения, детали типа валиков, кулачков, направляющих, фиксаторов, прижимов, толкателей, штифтов, работающие в условиях смазки. Покрытие с низким коэффициентом трения, минимальной длительностью приработки, обеспечивающее уменьшение температуры в зоне трения.
BioPateks	AgX-SiOCN	Медицинские инструменты, детали имплантационного назначения ортопедии, травматологии и стоматологии. Высокая биосовместимость, бактерицидность, стойкость к коррозионно-электрохимическому воздействию биожидкостей.
DLC Pateks	a-C:H-SiOCN	Подшипники качения, детали торцовых уплотнений, червячных редукторов, лабиринтные уплотнения, защитные втулки подшипников скольжения, направляющие аппараты и рабочие колеса погружных насосов, резьба насосно-компрессорных труб и соединительных муфт. Отличные трибологические характеристики.

#### Литература

1. Тот Л. Карбиды и нитриды тугоплавких соединений. М. Изд-во Мир, 1974. -296 с.
2. Самсонов Г.В., Виноцкий И.М. Тугоплавкие соединения. М., Металлургия, 1976, - 560 с.
3. Weimer A.W. Carbide, Nitride and Boride Materials: Synthesis and Processing. London. – 1997
4. Гриценко В.А. Структура границ раздела кремний/оксид и нитрид/оксид. Успехи физических наук. - 2009, т. 179, №9, - С. 921-930
5. Тополянский П.А., Соснин Н.А. Упрочнение деталей, технологической оснастки и инструмента с помощью дуговой и высокочастотной плазмы. Электротехническое производство. Науч.-техн. достиж. и перед. опыт. - 1991. № 2. - С. 24-27

6. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. Химия высоких энергий. М. Химия, 1988, 368 с.
7. Silicon Carbide - Materials, Processing and Applications in Electronic Devices. Edited by Dr. Moumita Mukherjee. - 2011. - 546 p.
8. Тарала В.А. Влияние условий осаждения на состав и структуру пленок карбида кремния. Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. - т. 13, № 3. - С. 348-357
9. Филонов К.Н., Курлов В.Н., Классен Н.В., Кудренко Е.А., Штейнман Э.А. Особенности свойств наноструктурированных карбидокремниевых пленок и покрытий, полученных новым способом. Известия РАН. Серия физическая, 2009, т. 73, № 10. - С. 1457-1459
10. Andrievski R.A. Synthesis, structure and properties of nanosized silicon carbide. Rev.Adv.Mater.Sci. 22 (2009), s. 1-20
11. Панов В.С. Структура и свойства износостойкого покрытия из Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на твердосплавный режущий инструмент. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент - техника и технология его изготовления и применения. - К.: ИСМ НАНУ, 2003. Вып. 14. - 2011. С 437-441
12. Pfuch A., Cuhar R. Deposition of SiO<sub>x</sub> thin films by microwave induced plasma CVD at atmospheric pressure. 2004 Surface & Coatings Technol. 188, 134-140
13. Zhu X., Arefi-Khonsari F., Petit-Etienne C., Tatoulian M. Open air deposition of SiO<sub>2</sub> films by an atmospheric pressure line-shaped plasma. Plasma Process. Polym. 2005, 2, 407-413
14. Борисова А.С., Васильева Н.Д., Попов А.И., Шупегин М.Л. Электронная и сканирующая зондовая микроскопия металлсодержащих алмазоподобных нанокompозитов. Вестник МЭИ. 2004. Вып. 5. - С. 82 - 84
15. Пархоменко Ю.В., Малинкович М.Д., Скрылева Е.А., Шупегин М.Л. Технология получения, структура и свойства металлсодержащих нанокompозитов с кремний-углеродной матрицей. Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2005. №3. - С. 12-16
16. Белогорохов А.И., Додонов А.М., Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н., Смирнов А.П., Шупегин М.Л. Исследование молекулярной структуры матрицы алмазоподобных кремний-углеродных нанокompозитов. Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2007. № 1. - С. 69 - 71
17. Горшунов Б.П., Шупегин М.Л., Иванов В.Ю. Инфракрасная спектроскопия алмазоподобных кремний-углеродных пленок. Журнал технической физики. - 2008. - Т. 78, № 5. - С. 111-115
18. Шупегин М.Л. Осаждение пленок металлсодержащих нанокompозитов с кремний-углеродной матрицей. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. №2, т. 79. - С. 28-32
19. Bielinski D.I., Wrobel A.M. Mechanical and Tribological Properties of Thin Remote Microwave Plasma CVD a-Si:N:C Films from a Single-Source Precursor. Tribology Lett. - 2002. - V. 13. - P. 71-76
20. Pettersson M., Berlind T., Schmidt S., Jacobson S., Hultman L., Persson C., Engqvist H. Structure and composition of silicon nitride and silicon carbon nitride coatings for joint replacements. Surface and Coatings Technology, v. 235, 25 Nov. 2013, 827-834
21. Huran J., Valovic A., Kucera M., Kleinova A., Kovacova E., Bohacek P., Sekacova M. Hydrogenated amorphous silicon carbon nitride films prepared by PECVD technology: properties. Journal of Electrical Engineering, v. 63, 2012, №5, 333-335
22. Pettersson M., Tkachenko S., Schmidt S., Berlind T., Jacobson S., Hultman L., Engqvist H., Persson C. Mechanical and tribological behavior of silicon nitride and silicon carbon nitride coatings for total joint replacements. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. v. 25, 2013, Sent., 41-47
23. Демин В.Н., Смирнова Т.П., Борисов В.О., Грачев Г.Н., Смирнов А.Л., Хомяков М.Н. Физико-химические свойства пленок карбонитрида кремния, полученных с

помощью лазерной плазмы из гексаметилдисилазана. Физика и химия стекла. 2015 Т. 41, №2. - С.232-236

24. Румянцев Ю.М., Чагин М.Н., Косинова М.Л., Кузнецов Ф.А. Синтез тонких пленок карбонитрида кремния из гексаметилдисилазана в реакторе с индуктивно связанной плазмой. Неорган. материалы. 2015, Т. 51. № 9. - С. 974–980.

25. Файнер Н.И., Косяков В.И. Фазовый состав тонких пленок карбонитрида кремния, полученных плазмохимическим разложением кремнийорганических соединений. Журн. структур. химии. 2015. Т.56, № 1. - С. 165-176

26. Файнер Н.И., Немкова А.А. Оптические свойства пленок карбонитрида кремния, полученных плазмохимическим разложением кремнийорганических веществ. Химия высоких энергия. 2015. Т. 49, № 4. - С. 308-317

27. Шаяпов В.Р., Надолинный В.А., Кожемятченко С.И., Румянцев Ю.М., Файнер Н.И. Структурные дефекты в пленках  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$ , полученных плазмохимическим осаждением из паров гексаметилдисилазана. ЖСХ, 2015, 56, №6, - С. 1118-1123

28. Demin V.N., Smirnova T.P., Borisov V.O., Grachev G.N., Smirnov A.L., Khomyakov M.N. The laser plasmochemical synthesis of hard protective SiCN films. Surface Engineering, 2015. V. 31. № 8. P. 628-633

29. Ermakova E., Mogilnikov K., Rumyantsev Yu., Kichay V., Maximovskii E., Semenova O., Kosinova M. Study of Cu diffusion behavior in carbon rich SiCN:H films deposited from trimethylphenylsilane. Thin Solid Films. 2015. V. 588. - P. 39-43

30. Ermakova E., Rumyantsev Y., Shugurov A., Panin A., Kosinova M. Multifunctional  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  films prepared by plasma enhanced CVD at an elevated temperature using trimethylphenylsilane and  $\text{NH}_3$  mixture. Appl. Surf. Sci. 2015. V. 339. - P. 102-108

31. Шаяпов В.Р., Хомяков М.Н., Румянцев Ю.М. Исследование методами сканирующей зондовой микроскопии и наноиндентирования пленок карбонитрида кремния, полученных плазмохимическим газофазным осаждением из гексаметилдисилазана. Письма о материалах. 2014. Т. 4, № 2. - С. 114-116

32. Ермакова Е.Н., Косинова М.Л., Румянцев Ю.М., Алферова Н.И., Кожемятченко С.И., Юшина И.В., Кузнецов Ф.А. Синтез и характеристика пленок на основе фаз системы Si-C-N, полученных из смеси бис(триметилсилил)этиламина и гелия. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2013. Т. 10, № 2. - С. 233-240

33. Файнер Н.И., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М., Кеслер В.Г., Максимовский Е.А., Аюпов Б.М., Кузнецов Ф.А. Синтез диэлектрических пленок карбонитрида кремния с улучшенными оптическими и механическими свойствами из тетраметилдисилазана. Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 1. - С. 114-129

34. Файнер Н.И., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М., Кеслер В.Г., Аюпов Б.М., Рахлин В.И., Воронков М.Г. Трис(диэтиламино)силан – новое вещество-предшественник для получения слоев карбонитрида кремния. Физика и химия стекла. 2012. Т. 38, № 1. - С. 22-38

35. Файнер Н.И. От кремнийорганических соединений-предшественников – к многофункциональному карбонитриду кремния. Журн. общ. химии. 2012. Т. 82, № 1. - С. 47-56

36. Файнер Н.И., Плеханов А.Г., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А., Шаяпов В.Р. Пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния. ч. I. Химический и фазовый состав. Физика и химия стекла. 2014. Т. 40, № 5. - С. 749-758

37. Файнер Н.И., Плеханов А.Г., Румянцев Ю.М., Юшина И.В., Шаяпов В.Р., Кичай В.Н. Пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния. ч. II. Физико-химические и функциональные свойства. Физика и химия стекла. 2014. Т.40, № 6. - С. 837-845

38. Голубенко А.Н., Файнер Н.И., Титова Е.Ф. Пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния. ч. III. Термодинамическое моделирование системы Si-C-N-O-H. Физика и химия стекла. 2015. Т.41, № 3. С. 449-456

39. Hoffmann, P. Chapter 21. Compilation on Synthesis, Characterization and Properties of Silicon and Boron Carbonitride Films / P. Hoffmann, N. Fainer, M. Kosinova, O. Baake, W.

Ensinger. Silicon Carbide - Materials, Processing and Applications in Electronic Devices (Ed. by M. Mukherjee), InTech. - 2011. - P. 487-546

40. Райчук Д.Ю., Ермаков С.А., Соснин Н.А., Тополянский П.А. Поверхностное упрочнение стали методом плазменной закалки с нанесением покрытия карбида кремния. Повышение качества, надежности и долговечности изделий из конструкционных, жаропрочных, порошковых и инструментальных сталей и сплавов. Л., ЛДНТП. 1986. - С. 73-77

41. Ермаков С.А., Соснин Н.А., Тополянский П.А. Опыт плазменного нанесения тонкопленочных кремнийуглеродосодержащих покрытий. Применение прогрессивных процессов газотермического напыления в промышленности. Методические рекомендации. Л., ЛДНТП. 1989. - С. 31-35

42. Соснин Н.А., Тополянский П.А., Ермаков С.А. Плазменно-дуговое упрочнение деталей машин. Машиностроитель. 1989. № 4. - С. 32-33

43. Соснин Н.А., Тополянский П.А., Ермаков С.А. Повышение стойкости деталей машин и инструмента методом плазменно-дугового упрочнения. Станки и инструмент. 1990. №11. - С. 38-39

44. Тополянский П.А., Соснин Н.А., Ермаков С.А. Малогабаритное оборудование для финишного плазменного упрочнения штампов и инструмента. Автоматизированные и современные технологии. 1995. № 9. - С.2-3

45. Тополянский П.А., Стеклов Г.М. Устройство автономного охлаждения для установок газотермического напыления. Сварочное производство. 1991. № 1. - С. 23

46. Тополянский П.А., Соснин Н.А. Нанесение износостойких покрытий с использованием установки плазменной сварки УПС – 301. Сварочное производство. 1989. № 5. - С. 30-31

47. Тополянский П.А. Комплекс газотермического напыления защитных и упрочняющих покрытий. Сварочное производство. 1990. № 12. - С. 25-26

48. Тополянский П.А., Стеклов Г.М. Устройство для подачи порошковых материалов при газотермическом напылении. Сварочное производство. 1989. №7. - С. 27

49. Бакман Л.Л., Белов В.И., Тополянский П.А. и др. Способ химико-термической обработки стальных изделий. А.с. СССР № 1220377, кл. С 23 с 8/00, С 23 с 4/10, заяв. 26.04.84

50. Райчук Д.Ю., Соснин Н.А., Ермаков С.А., Тополянский П.А. Способ нанесения покрытия на основе кремния. А.с. СССР № 1485669, кл. С23 с 16/32, 16/50, заяв. 08.01.87

51. Рабинович Г.Е., Ермаков С.А., Тополянский П.А. и др. Способ химико-термической обработки стальных изделий. А.с. СССР № 1750266, кл. В 22f 3/24, С 23с 8/36, заяв. 24.04.91, опуб. БИ №27-1992

52. Рабинович Г.Е., Ермаков С.А., Тополянский П.А. и др. Способ химико-термической обработки изделий из твердого сплава. А.с. СССР № 1793004, кл. В 22f 3/24, С 23с 8/36, заяв. 17.04.91, опуб. 7.02.93 г., БИ №5-1993