

создания чистых помещений в соответствии с международными стандартами ИСО-14644 [10]. Фильтрация является одним из подходов, который необходим для улавливания частиц в рабочей зоне. Предлагаются фильтры второй степени F5–F9 (EN 779), эффективность которых определяется степенью удаления частиц размером 0,4 мкм.

Также в рамках технического контроля требуется организованная естественная вентиляция с аэрацией и дефлекторами, поддающаяся регулировке. При выполнении лабораторных исследований необходимо использовать вытяжные шкафы, применять средства индивидуальной защиты (верхняя одежда, перчатки, маски).

Лечебно-профилактические мероприятия с использованием препаратов антиоксидантного ряда (витаминов С, Е и А) приводят к значительной нормализации и стабильности всей гемостатической системы в целом. У лиц, проходивших курсы антиоксидантной терапии, по сравнению с теми, кто не получал эти препараты, отмечена более низкая активность ПОЛ (переносного окисления липидов).

## ВЫВОДЫ

1. Показатели механоактивации порошка оксида алюминия зависят от степени дефектности поверхности порошка, обусловленной методом его получения.

2. Разработаны корректировочные мероприятия для снижения экологических рисков и обеспечения безопасного содержания наночастиц  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в среде (воздухе) рабочей зоны.

*Работа поддержана РФФИ*

*«Оценка потенциальных рисков воздействия нанодисперсных порошков металлических и неметаллических соединений на окружающую среду и персонал» (проект № 11-08-00374).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н. Н., Бирюков Ю. А., Росляк А. Т. и др. // Докл. Академии наук. 2004. Т. 397, № 3. С. 337.
2. Анциферов В. Н., Малинин В. И., Порозова С. Е., Крюков А. Ю. // Космический вызов века. Т. 2. Перспективные материалы и технологии: Наноконposites / Под ред. А. А. Берлина и И. Г. Оссовского. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2005. С. 47–58.
3. Анциферова И. В., Порозова С. Е., Кульметьева В. Е., Рянов И. В. // Огнеупоры и техн. керамика. 2008. № 1. С. 29.
4. Анциферова И. В. // Там же. 2012. № 12. С. 3.
5. Oberdorster E., Zhu S., Blickey T. M. et al. // Carbon. 2006. Vol. 44. P. 1112.
6. Duffin R., Tran L., Brown D. et al. // Inhalation Toxicology. 2007. Vol. 19. P. 849.
7. Ryman-Rasmussen J. P., Riviere J., Monteiro-Riviere N. A. // Toxicology Sci. 2006. Vol. 91, № 1. P. 159.
8. Neal A. L. // Ecotoxicology. 2008. Vol. 17. P. 362.
9. Анциферова И. В. // Защита окруж. среды в нефтегаз. комплексе. 2012. Т. 14, № 2. С. 54.
10. ГОСТ ИСО 14644-1-12002. Междурядный стандарт «Чистые помещения и связанные с ними контролируемые среды».

УДК 621.793 : 620.17 : 620.18

# ТВЕРДЫЕ ИЗНОСОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ $\text{TiAlSiCN}/\text{MoSeC}$ С НИЗКИМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ТРЕНИЯ ПРИ КОМНАТНОЙ И ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2013 г. **А. В. Бондарев, Ф. В. Кирюханцев-Корнеев, Д. В. Штанский**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

**А. В. Бондарев** – аспирант, инженер Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (499) 638-44-42. E-mail: abondarev88@gmail.com.

**Ф. В. Кирюханцев-Корнеев** – канд. техн. наук, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) МИСиС, ст. науч. сотр. НУЦ СВС. Тел.: (495) 638-46-59. E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

**Д. В. Штанский** – докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры ПМиФП, гл. науч. сотр. НУЦ СВС. Тел.: (499) 236-66-29. E-mail: shtansky@shs.misis.ru.

Методом магнетронного распыления сегментных СВС- и спрессованных порошковых мишеней были получены покрытия  $\text{TiAlSiCN}$  и  $\text{TiAlSiCN}/\text{MoSeC}$ . Методами рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, просвечивающей электронной микроскопии и оптической спектроскопии тлеющего разряда изучены структура и состав покрытий. Основу

покрытия TiAlSiCN составляла ГЦК-фаза с размером кристаллитов < 15 нм, при распылении сегментов TiAlSiCN и MoSeC в соотношении 3 : 1 происходит уменьшение размера кристаллитов, в соотношении 2 : 2 – аморфизация. Также в покрытиях TiAlSiCN/MoSeC обнаружена фаза MoSe<sub>2</sub>. По результатам наноиндентирования твердость покрытий TiAlSiCN составляла 40 ГПа, покрытий TiAlSiCN/MoSeC – 28 и 12 ГПа при соотношениях 3 : 1 и 2 : 2 соответственно. Коэффициент трения покрытий TiAlSiCN при комнатной температуре составлял 0,75, после введения MoSeC он снижался до 0,05, также повышалась износостойкость покрытий. При трибологических испытаниях покрытий TiAlSiCN/MoSeC с непрерывным нагревом низкий коэффициент трения (< 0,1) сохранялся до 300 °С.

**Ключевые слова:** антифрикционные наноструктурные покрытия, магнетронное распыление, высокотемпературная трибология, высокая твердость.

TiAlSiCN and TiAlSiCN/MoSeC coatings have been produced by magnetron sputtering of segmented SHS- and compacted powdered targets. The structure and composition of the coatings have been investigated by X-ray phase analysis, X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy, transmission electron microscopy, and light spectroscopy. The base of TiAlSiCN coating composes of FCC-phase with crystallites of < 15 nm in size; in sputtering of TiAlSiCN and MoSeC segments in 3 : 1 ratio, decrease of crystallites size takes place and in 2 : 2 ratio does the amorphisation. MoSe<sub>2</sub> phase is found also in TiAlSiCN/MoSeC coatings. It follows from the results of nanoindentation that hardness of TiAlSiCN coatings is 40 GPa, TiAlSiCN/MoSeC coatings – 28 GPa and 12 GPa at 3 : 1 and 2 : 2 ratios respectively. The coefficient of friction of TiAlSiCN coatings is 0,75 at ambient temperature, after introduction of MoSeC it drops to 0,05; wear resistance of coatings raises as well. In tribological tests of TiAlSiCN/MoSeC coatings with continuous heating, low coefficient of friction (< 0,1) is unchanged up to 300 °C.

**Key words:** antifriction nanostructural coatings, magnetron sputtering, high-temperature tribology, high hardness.

## ВВЕДЕНИЕ

Во многих механических системах материалы подвергаются одновременным трению и износу, что приводит к значительным энергетическим потерям и снижает эффективность работы машин, оборудования и инструмента. Использование жидкосмазочных материалов, особенно в жестких условиях эксплуатации (высокая температура, агрессивная среда, вакуум и т. д.), ограничено, кроме того, во многих случаях требуется уменьшить или устранить их опасное воздействие на окружающую среду. Твердые покрытия на основе карбидов, нитридов и боридов переходных металлов находят широкое применение для улучшения эксплуатационных свойств различных пар трения в механических устройствах, режущего и обрабатывающего инструмента, изделий машиностроения и медицинской техники [1]. Тем не менее эти покрытия, как правило, имеют высокий коэффициент трения, поэтому его снижение без потери твердости и износостойкости является одной из ключевых инженерно-технических задач. (К примеру, более высокие режущие свойства при фрезеровании высокохромистой стали показал режущий инструмент с покрытием с более низким коэффициентом трения при прочих сходных механических характеристиках [2].)

Одним из путей решения этой проблемы является разработка наноконпозиционных покрытий, в которых каждая структурная составляющая играет свою определенную роль. Данный подход был успешно реализован при создании самоадаптирующихся наноконпозиционных покрытий типа «хамелеон». Твердые фазы (нитриды, карбиды или бориды) обеспечивают высокую износ-

стойкость при повышенных нагрузках, а мягкая составляющая (a-C, WS<sub>2</sub>, a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a-BN) значительно уменьшает коэффициент трения контактной пары [3]. Например, введение в состав покрытия TiCrBN фазы WSe<sub>x</sub> позволило снизить коэффициент трения с 0,5 до 0,2–0,25 при неизменных твердости и износостойкости [4].

Ранее нами были разработаны наноконпозиционные покрытия в системе TiAlSiCN с уникальной структурой типа «гребенки», обладающие исключительно высокой термической стабильностью. Их твердость возросла с 41 до 49 ГПа после вакуумного отжига при 1000 °С, после чего уменьшалась всего до 37 ГПа после термической обработки при 1300 °С [5]. Кроме того, у покрытий данной структуры и состава был комплекс других важных характеристик, таких как высокая стойкость к циклическим и ударно-динамическим нагрузкам, износостойкость, жаро- и коррозионная стойкость [5, 6].

К наиболее известным материалам, применяемым в качестве самосмазывающейся твердой фазы, относятся графит и дихалькогениды Mo и W. Целью данной работы было получение покрытий в системе TiAlSiCN/MoSeC с высокими твердостью и износостойкостью, однако низким коэффициентом трения при комнатной и повышенной температурах.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для осаждения покрытий использовали сегменты мишеней TiAlSiCN и MoSeC. Дискровая мишень TiAlSiCN диаметром 120 мм была изготовлена методом СВС-компактирования с применением экзо-

термических смесей порошков титана, углерода, алюминия и нитрида кремния, после чего она была разрезана на 4 одинаковых сегмента методом электроэрозионной резки [7]. Сегменты MoSeC были изготовлены из смеси порошков MoSe<sub>2</sub> и C в отношении 1 : 1 методом холодного прессования.

Магнетронное распыление композиционной мишени, состоящей из сегментов TiAlSiCN и MoSeC, проводили в газовой среде Ar + 15 % N<sub>2</sub>. Расстояние между подложкой и мишенью составляло 100 мм. В качестве подложек для осаждения покрытий были использованы пластины монокристаллического кремния (100), жаропрочного никелевого сплава ХН65ВМТЮ и твердого сплава марки ВК6. Подготовка подложек включала механическую полировку (никелевый и твердый сплавы) и поверхностную очистку ионами аргона Ar<sup>+</sup> в вакуумной камере непосредственно перед нанесением покрытий.

Осаждение покрытий осуществляли при следующих значениях технологических параметров процесса. При распылении мишеней на магнетрон подавалось импульсное питание с частотой 50 кГц, ток магнетрона составлял 2 А, общее давление в вакуумной камере поддерживалось на уровне 0,2 Па, напряжение смещения на подложке было –50 В, температура подложек поддерживалась постоянной в диапазоне 300–350 °С. Химический состав и профиль распределения элементов по глубине покрытий после термической обработки определяли методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на установке PROFILER-2 (Horiba Jobin Yvon). Также химический состав устанавливали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с помощью установки РНІ-5500 (Physical Electronics) Морфологию покрытий изучали на сканирующем электронном микроскопе S-3400N (Hitachi). Структуру и фазовый состав покрытий исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре «Bruker D8» с использованием монохроматизированно-

го CuK<sub>α</sub>-излучения и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-200CX (JEOL). Спектры комбинационного рассеяния покрытий были получены на спектрометре LABRAM HR800 (Horiba Jobin Yvon), оборудованном лазером с длиной волны излучения 514 нм. Твердость, модуль упругости и упругое восстановление определяли с помощью нанотвердомера (CSM Instruments) по методу Оливера–Фарра [8, 9] с применением индентора Берковича. Коэффициент трения скольжения и приведенный износ покрытий измеряли посредством высокотемпературной машины трения (CSM Instruments) по схеме «шарик–диск» при нагрузке 1 Н и линейной скорости 10 см/с. В качестве контртела использовали шарики из спеченных Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и WC–Co диаметром 6 мм. Трибологические испытания образцов с покрытием также проводили при непрерывном нагреве со средней скоростью 18 град/мин до температуры 400 или 500 °С. Для измерения профиля дорожек износа после испытаний применяли оптический профилометр «Wyko-NT110» (Veeco).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе были исследованы 3 группы покрытий, полученных при распылении мишеней с различной комбинацией сегментов TiAlSiCN и MoSeC: 4 : 0, 3 : 1 и 2 : 2. Химический состав покрытий, определенный методом ОЭСТР, представлен в табл. 1. Видно, что с увеличением количества сегментов MoSeC происходит закономерное повышение абсолютных содержаний молибдена и селена в покрытии при сохранении величины их отношения друг к другу. Доля углерода во всех трех покрытиях остается постоянной, а остальных элементов (Ti, Al и N) – уменьшается по мере роста числа сегментов MoSeC. По данным ОЭСТР, все элементы, входящие в состав покрытий, распределены равномерно по толщине покрытия.

Таблица 1. Состав покрытий и режимы их осаждения

Покрытие	Доля MoSeC	t <sub>подг</sub> , °С	f, кГц	Концентрация, ат.%						
				Ti	Al	Si	C	N	Mo	Se
1	0	350	50	32	15	7	20	27	0	0
2	1/4			26	8	6	21	18	12	9
3	1/2			18	6	4	19	16	20	17

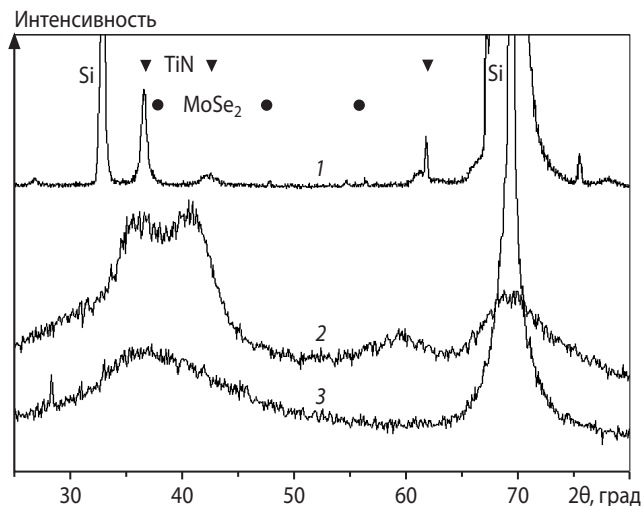


Рис. 1. Рентгенограммы покрытий 1–3

Результаты РФА покрытий TiAlSiCN и TiAlSiCN/MoSeC приведены на рис. 1. У первого на дифрактограмме отчетливо наблюдаются линии (111), (200) и (220) от ГЦК-фазы на основе (Ti, Al)(C, N).

При формировании покрытия происходит частичное замещение атомов титана на атомы алюминия в узлах металлической подрешетки ГЦК-фазы. Размер кристаллитов в покрытии TiAlSiCN, вычисленный по формуле Селякова–Шерера исходя из полуширины пиков, составляет 5–15 нм. На дифрактограмме покрытия, полученного при распылении мишени TiAlSiCN/MoSeC в соотношении сегментов 3 : 1, также присутствуют пики от ГЦК-фазы, однако отмечаются существенное уширение линий и их смещение в сторону меньших значений углов  $2\theta$ . Такое уширение линий, по-видимому, связано с уменьшением размера зерен и степени их кристалличности. Это согласуется с результатами работы [10], в которой уширение пиков объяснялось уменьшением размера зерен в

покрытии TiSiN/MoS<sub>x</sub> при увеличении содержания молибдена до 10–14 %. Размер кристаллитов в покрытии 2, рассчитанный путем аппроксимации пиков (111) и (200), составляет порядка 2 нм. Также нельзя исключить суперпозицию пиков ГЦК-фазы с наиболее интенсивной линией от фазы MoSe<sub>2</sub> при  $2\theta = 37,9^\circ$  [11]. На рентгенограмме покрытия 3 наблюдается только широкий максимум в диапазоне углов  $2\theta = 30\div 45^\circ$ , свидетельствующий об образовании аморфной структуры. Отметим, что пиков, соответствующих гексагональному или кубическому карбидам молибдена, в покрытиях 2 и 3 не обнаружено, что также согласуется с ранее полученными результатами в системе Mo–Se–C [12].

Результаты РФА полностью соотносятся с данными просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 2 представлены электронограммы покрытий 1–3. Видно, что при повышении содержания Mo и Se (покрытие 2) происходит уширение линий ГЦК-фазы, подтверждающее уменьшение размера зерен и снижение степени кристалличности структуры. При распылении сегментной мишени с соотношением 2 : 2 результаты ПЭМ свидетельствуют о формировании преимущественно аморфной структуры покрытий.

Детальные структурные исследования покрытия TiAlSiCN выполнены в работе [5]. Показано, что столбчатые зерна основной фазы (Ti, Al)(C, N) окружены тонкими аморфными прослойками, в которых обнаруживаются связи C–N, C=C, Si–C, Si–Si и Si–N.

Для более детального изучения фазового состава покрытия 2 проведены дополнительные структурные исследования методами рамановской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для идентификации пиков от селенида молибдена осуществлена предварительная съемка порошка

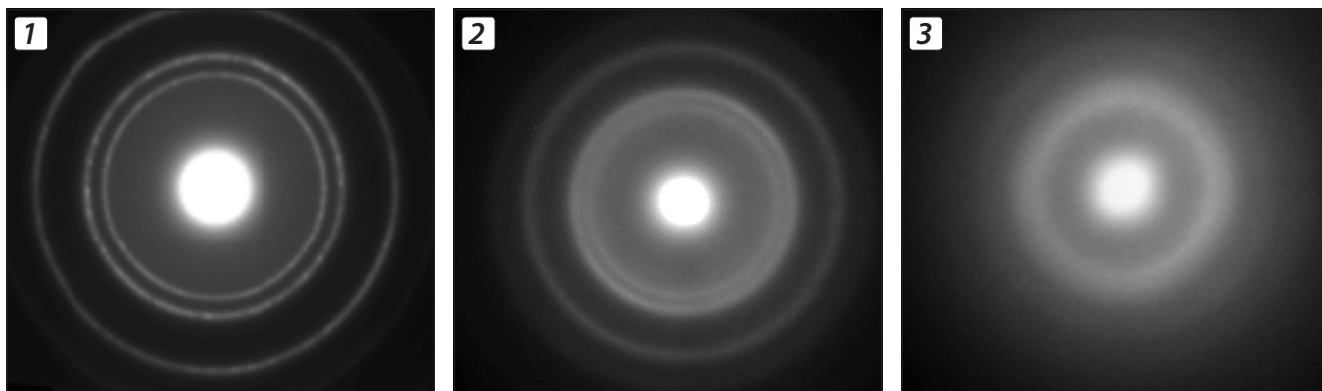


Рис. 2. Электронограммы покрытий 1–3

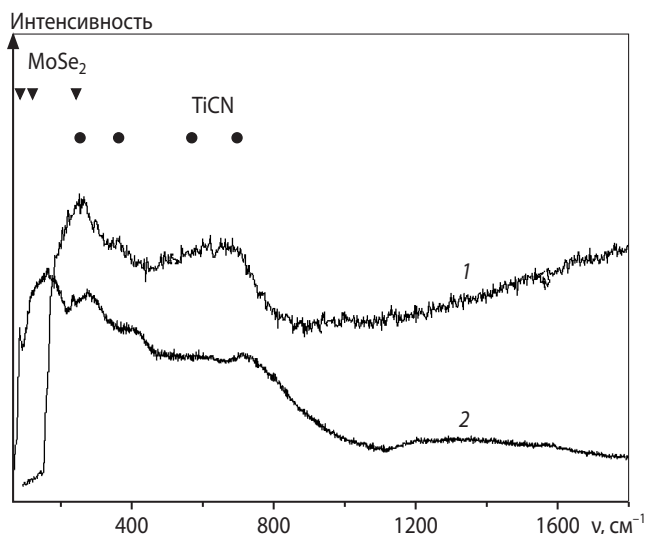


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния покрытий 1 и 2

MoSe<sub>2</sub>. Наблюдаемые пики от MoSe<sub>2</sub> в положениях 84, 120, 250 см<sup>-1</sup> обозначены на спектре комбинационного рассеяния (СКР), представленном на рис. 3. На СКР покрытия 1, приведенного в качестве образца сравнения, видны два широких дублета в положениях 255 (TA), 362 (LA), 568 (TO) и 697 см<sup>-1</sup> (LO), соответствующие фазе TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> [13, 14]. В спектре покрытия 2 дополнительно появляется пик при  $\nu = 100 \div 200$  см<sup>-1</sup>, который, по-видимому, связан с присутствием фазы MoSe<sub>2</sub>. Отметим, что добавление углерода в состав MoSe<sub>2</sub> может приводить к смещению и уширению пиков из-за частичной деградации связей [11]. Уширение спектра в области от 800 до 1000 см<sup>-1</sup> может быть обусловлено частичным окислением поверхности покрытия [15]. В области  $\nu = 1100 \div 1800$  см<sup>-1</sup> на спектре покрытия 2 заметен широкий максимум низкой интенсивности, наличие которого может быть объяснено присутствием свободного углерода.

Результаты исследования покрытия 2 методом РФС свидетельствуют о наличии связи титана с азотом и углеродом. Часть кремния связана с азотом (энергия связи 101,6 эВ), а часть – находится в свободном состоянии, на что указывает наличие пика при  $E_{CB} = 199,4$  эВ. Алюминий, главным об-

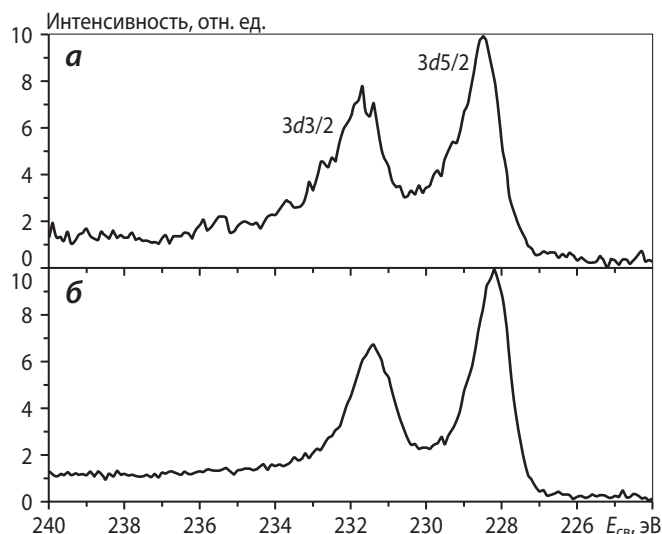


Рис. 4. Спектры Mo3d до травления (а) и после (б)

разом, связан с азотом и, частично, с углеродом и примесным кислородом. Положения пиков Mo3d при  $E_{CB} = 228,5$  и  $231$  эВ означают, что молибден химически связан с селеном (рис. 4). Пик на спектре селена Se3d в положении  $E_{CB} = 54,2$  эВ (рис. 5) соответствует фазе MoSe<sub>2</sub> [16, 17].

Результаты измерения механических и трибологических свойств покрытий представлены в табл. 2.

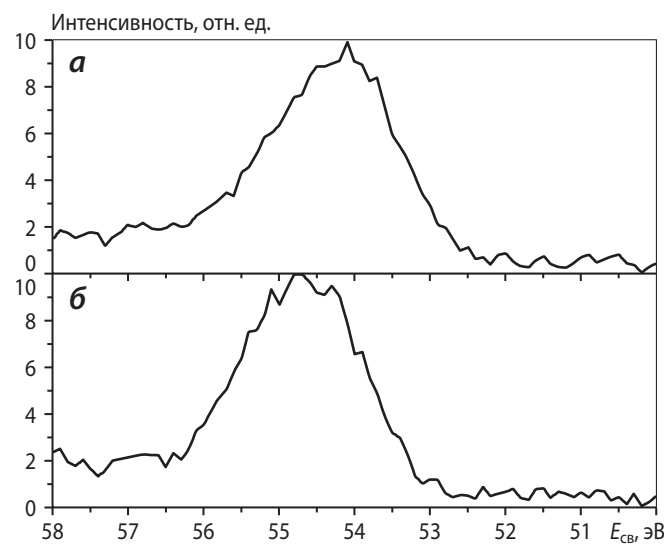


Рис. 5. Спектры Se3d до травления (а) и после (б)

Таблица 2. Механические и трибологические свойства покрытий

Покрытие	H, ГПа	E, ГПа	W, %	Приведенный износ, мм <sup>3</sup> /(Н·м)	
				Контртело Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Контртело WC-Co
1	39,6±3,2	399,4±65,1	64	3,9·10 <sup>-5</sup>	4,9·10 <sup>-5</sup>
2	27,9±3,3	280,9±32,6	59	1,2·10 <sup>-6</sup>	-
3	11,5±1,4	146,5±12,6	45	1,7·10 <sup>-6</sup>	3,3·10 <sup>-7</sup>

Покрытие TiAlSiCN имеет высокую твердость  $H = 40$  ГПа и модуль упругости  $E = 400$  ГПа. С ростом содержания Mo и Se твердость покрытий снижается с 40 до 28 (соотношение сегментов 3 : 1) и 12 ГПа (соотношение сегментов 2 : 2). Упругое восстановление ( $W$ ) уменьшается не так резко – с 64 до 45 %, несмотря на значительное падение механических свойств при добавлении Mo, Se, C. Снижение твердости обусловлено повышением объемной доли аморфной фазы и формированием фазы  $MoSe_2$  с низкими механическими свойствами. Так, известно, что твердость покрытий  $MoSe_2$  составляет  $\sim 0,5$  ГПа, а добавка углерода позволяет увеличить этот показатель до 4 ГПа [18].

Результаты трибологических испытаний покрытий при комнатной температуре приведены на рис. 6. Все они имели стабильно низкий коэффициент трения и короткий период приработки ( $< 25$  м), за исключением покрытия 2, испытанного в паре с шариком из  $Al_2O_3$ , у которого период приработки составлял 100 м, а коэффициент трения был нестабильным.

Введение Mo и Se уменьшает коэффициент трения более чем на порядок по сравнению с базовым

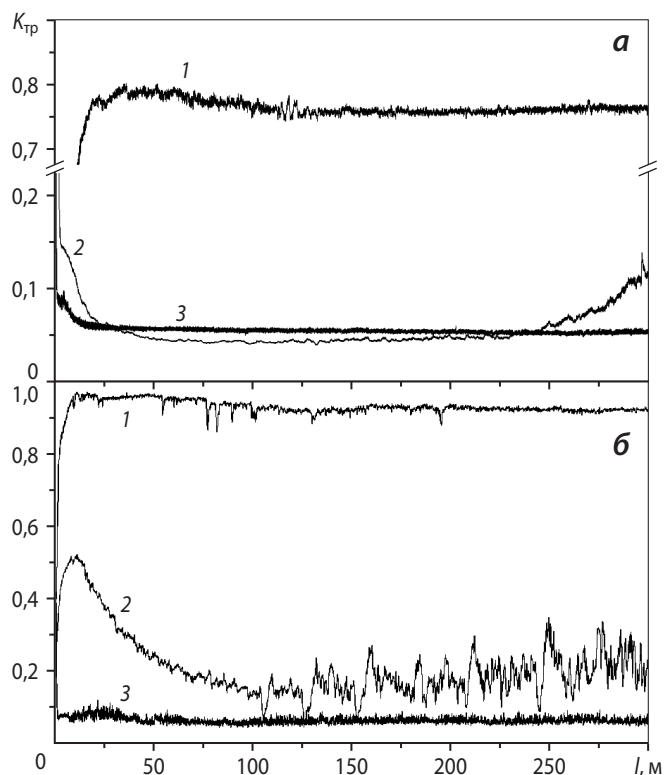


Рис. 6. Коэффициент трения покрытий 1–3 в паре с шариком WC–Co (а) и  $Al_2O_3$  (б) в зависимости от дистанции пробега

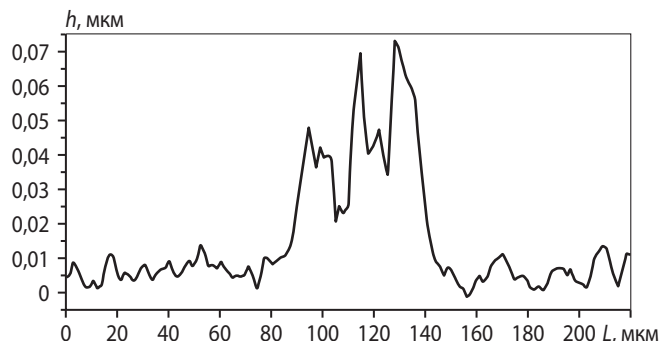


Рис. 7. 2D-профиль дорожки износа покрытия 2

покрытием TiAlSiCN (с 0,75 до 0,05). Важно отметить, что помимо низкого коэффициента трения покрытия TiAlSiCN/MoSeC показали более высокую износостойкость (см. табл. 2). Так, по данным оптической профилометрии (2D- и 3D-изображения профилей дорожек износа), на покрытии 2 износ фактически отсутствовал (контролю WC–Co). На поверхности покрытия наблюдается тонкий трибослой толщиной до 50 нм (рис. 7).

Приведенный износ покрытия 3, испытанного в паре трения с шариком WC–Co, также был ниже, чем у покрытия TiAlSiCN, на 2 порядка, несмотря на наименьшую твердость. Вероятно, образующийся трибослой, содержащий фазу  $MoSe_2$ , играет роль твердой смазки и защищает поверхность от преждевременного износа. Износостойкость покрытий TiAlSiCN/MoSeC, испытанных в паре трения с шариком  $Al_2O_3$ , также возрастала на порядок, однако была ниже, чем в паре трения с шариком из твердого сплава. Наилучшие трибологические характеристики покрытия 3 с рентгеноаморфной структурой можно объяснить максимальным содержанием Mo и Se. Высокие контактные напряжения Герца и локальное увеличение температуры в зоне трибоконтакта могут приводить к формированию ориентированных кристаллитов фазы селенида молибдена и, как следствие, к снижению коэффициента трения [19, 20].

Анализ литературных данных показывает, что по своим механическим и трибологическим характеристикам покрытие TiAlSiCN/MoSeC превышает ряд нанокomпозиционных покрытий, в которых в качестве твердой смазки применялись фазы  $WSe_2$ ,  $MoS_2$  и свободный углерод. Так, с точки зрения величины коэффициента трения при комнатной температуре ( $< 0,1$ ), покрытие TiAlSiCN/MoSeC (№ 2) превосходило покрытие TiCrBN/ $WSe_2$  (0,2–0,25) при сопоставимой величине твердости: 27 ГПа

(TiAlSiCN/MoSeC) и 30 ГПа (TiCrBN/WSe<sub>2</sub>). [4]. Покрытия в системе TiN/MoS<sub>2</sub> также уступали покрытиям TiAlSiCN/MoSeC по своим механическим и трибологическим характеристикам ( $H = 14 \div 20$  ГПа,  $K_{тр} > 0,1$ ) [21]. Для покрытий TiC и TiN, содержащих свободный углерод, при  $H = 8 \div 20$  ГПа коэффициент трения был в диапазоне 0,1–0,25, а приведенный износ составлял  $10^{-5} - 10^{-7}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м) [22].

Высокотемпературные трибологические испытания проводились с использованием контртела Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так как этот материал химически инертен и не претерпевает изменений механических свойств при повышенных температурах (рис. 8).

Было установлено, что покрытие TiAlSiCN имеет высокие значения коэффициента трения (0,75–1,1) во всем исследованном температурном интервале 25–500 °С.

Коэффициент трения покрытия 2 оставался низким до  $t = 100$  °С, после чего начинал возрастать и при  $t = 300 \div 400$  °С сравнивался с покрытием 1. Таким образом, температурный интервал работы покрытия 2 ограничен диапазоном 25–100 °С. Коэффициент трения покрытия 3 начинал увеличиваться только при нагреве свыше 300 °С. Отметим, что стабильно низкий коэффициент трения (~0,1) в диапазоне  $t = 25 \div 300$  °С также наблюдали в покрытии TiN/MoS<sub>2</sub> [23]. Использование данных нанокпозиционных покрытий при повышенных температурах ограничено в связи с окислением самосмазывающихся компонентов MoS<sub>2</sub> и MoSe<sub>2</sub>. Так, значения коэффициентов трения покрытий MoS<sub>2</sub> и MoSe<sub>2</sub> резко возрастали при повышении температуры выше 300 °С [24]. Применение покрытий MoSeC, обладающих невысокой твердостью (< 5 ГПа), но более низким коэффициентом трения по сравнению с TiAlSiCN/MoSeC (< 0,05), также ограничено температурой 300 °С [25].

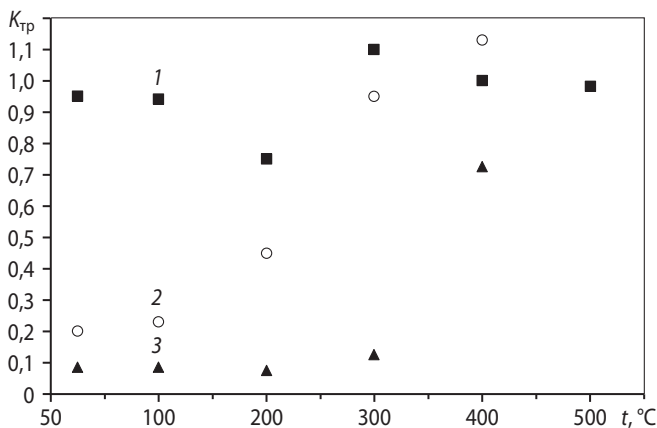


Рис. 8. Результаты трибологических испытаний покрытий 1–3 при нагреве

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Покрытия TiAlSiCN/MoSeC были получены методом магнетронного распыления композиционных мишеней, состоящих из сегментов TiAlSiCN и MoSeC в соотношении 3 : 1 и 2 : 2. Добавление сегментов мишени MoSeC приводит сначала к появлению в составе покрытия TiAlSiCN дополнительных фаз, MoSe<sub>2</sub> и свободного углерода (соотношение сегментов 3 : 1), а потом к формированию аморфной структуры (2 : 2). При этом коэффициент трения при комнатной температуре снижался более чем на порядок по сравнению с базовым покрытием TiAlSiCN (с 0,75 до 0,05). При распылении 1 и 2 сегментов мишени MoSeC твердость покрытий TiAlSiCN/MoSeC уменьшалась с 40 ГПа (TiAlSiCN) до, соответственно, 28 и 12 ГПа. В зависимости от материала контртела значения приведенного износа покрытий TiAlSiCN/MoSeC оказались на 1–2 порядка ниже, чем у базового покрытия TiAlSiCN. Согласно результатам высокотемпературных трибологических испытаний, рабочий интервал температур нанокпозиционного покрытия TiAlSiCN/MoSeC с низким содержанием Mo и Se, при котором материал еще демонстрирует антифрикционные характеристики, составляет 25–100 °С. Увеличение содержания Mo и Se в покрытии приводит к расширению этого интервала (при сохранении низкого уровня коэффициента трения) до 300 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке  
Министерства образования и науки РФ  
(госконтракты 11.519.11.3001 и 14.513.11.0051).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Леваишв Е. А., Штанский Д. В. // Успехи химии. 2007. № 76 (5). С. 501.
2. Shtansky D. V., Kuptsov K. A., Kiryukhantsev-Korneev Ph. V. et al. // Surf. Coat. Technol. 2011. Vol. 205. P. 4640.
3. Muratore C., Voevodin A. A. // Annu. Rev. Mater. Res. 2009. Vol. 39. P. 297.
4. Shtansky D. V., Sheveyko A. N., Sorokin D. I. et al. // Surf. Coat. Technol. 2008. Vol. 202. P. 5953.

5. Shtansky D. V., Kuptsov K. A., Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., Sheveiko A. N. // Ibid. 2012. Vol. 206. P. 4840.
6. Kuptsov K. A., Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., Sheveiko A. N., Shtansky D. V. // Ibid. 2013. Vol. 216. P. 273.
7. Леваишов Е. А., Погочев Ю. С., Рогачев А. С. и др. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2010. № 3. С. 26.
8. Oliver W. C., Pharr G. M. // J. Mater. Res. 1992. Vol. 7. P. 1564.
9. Pharr G. // Mater. Sci. 1998. Vol. 253. P.151.
10. Ding X., Zeng X. T., Goto T. // Surf. Coat. Technol. 2005. Vol. 198. P. 432.
11. Polcar T., Evaristo M., Stueber M., Cavaleiro A. // Surf. Coat. Technol. 2008. Vol. 202. P. 2418.
12. Polcar T., Cavaleiro A. // Ibid. 2011. Vol. 206. P. 686.
13. Dreiling I., Haug A., Holzschuh H., Chasse T. // Ibid. 2009. Vol. 204. P. 1008.
14. Escobar-Alarcon L., Camps E., Romero S. et al. // Appl. Phys. A. 2010. Vol. 101. P. 771.
15. Voevodin A. A., Zabinski J. S. // Wear. 2006. Vol. 61. P. 1285.
16. Fominski V. Yu., Romanov R. I., Gusarov A. V., Celis J.-P. // Surf. Coat. Technol. 2007. Vol. 201. P. 7813.
17. Mallouky A., Bernede J. C. // Thin Solid Films. 1988. Vol. 158. P. 285.
18. Polcar T., Evaristo M., Colac R. et al. // Acta Mater. 2008. Vol. 56. P. 5101.
19. Matthews D. T. A., Ocelik V., Bronsveld P. M., De Hosson J. Th. M. // Ibid. P. 1762.
20. Voevodin A. A., O'Neill J. P., Zabinski J. S. // Surf. Coat. Technol. 1999. Vol. 116. P. 36.
21. Gilmore R., Baker M. A., Gibson P. N. et al. // Ibid. 1998. Vol. 108–109. P. 345.
22. Martínez-Martínez D., López-Cartes C., Fernández A., Sánchez-López J. C. // Ibid. 2008. Vol. 203. P. 756.
23. Bae Y. W., Lee W. Y., Besmann T. M. et al. // Mater. Sci. Eng. 1996. Vol. 209. P. 372.
24. Kubart T., Polcar T., Kopecky L. et al. // Surf. Coat. Technol. 2005. Vol. 193. P. 230.
25. Polcar T., Evaristo M., Stueber M., Cavaleiro A. // Wear. 2009. Vol. 266. P. 393.

УДК 621.791.3 : 621.793.3

## ТЕРМОДИФУЗИОННОЕ МЕДНЕНИЕ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ В РАСПЛАВАХ СОЛЕЙ

© 2013 г. **Б. Н. Гузанов, Г. В. Минеев**

Российский государственный профессионально-педагогический университет (РГППУ), г. Екатеринбург  
Уральский институт государственной противопожарной службы (Ури ГПС) МЧС России, г. Екатеринбург

**Б. Н. Гузанов** – докт. техн. наук, зав. кафедрой материаловедения, технологии контроля в машиностроении и методики профессионального обучения РГППУ (620012, г. Екатеринбург, ул. Машиностроителей, 11).  
Тел.: (343) 327-19-64. E-mail: guzanov\_bn@mail.ru.

**Г. В. Минеев** – ст. препод. кафедры общетехнических дисциплин Ури ГПС МЧС России (620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22). E-mail: mineev\_gleb@mail.ru.

Экспериментально определены оптимальные параметры термодиффузионного меднения хромоникелевых сталей в расплаве солей состава  $\text{CuCl-KCl-ZnCl}_2$ . Толщина покрытия зависит от температурно-временного режима обработки и контролируется конкурирующими процессами растворения поверхностного слоя и встречного осаждения меди. В результате выполненных комплексных металлофизических исследований показано, что на поверхности образцов формируется медное покрытие требуемой морфологии с заданными технологическими свойствами.

**Ключевые слова:** термодиффузия, меднение, сталь, расплав, покрытие, химический состав.

The optimum parameters of thermal-diffusion copper plating of chromium-nickel steels in salt melt of the  $\text{CuCl-KCl-ZnCl}_2$  composition are experimentally found. The coating thickness is dependent of temperature-time mode of processing and controlled by competing processes of dissolution of the surface layer and oncoming copper deposition. As a result of completed complex metal-physical researches it is shown that copper coating of required morphology with specified technological properties is formed on the surface of samples.

**Key words:** thermal diffusion, copper-plating, steel, melt, coating, chemical composition.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время во многих отраслях техники широко применение находят разнообразные и довольно ответственные изделия, получаемые соединением деталей из разнородных материалов. Для изготовления таких изделий в ряде случаев целесообразно использовать пайку, которая при соблюдении определенных условий позволяет достичь требуемых служебных свойств паяного

шва. Как показано в работах [1, 2], весьма важным здесь является формирование на одной из спаиваемых поверхностей специального технологического покрытия, по составу и свойствам аналогичного противоположной поверхности. Только в этом случае становится возможным образование непрерывной структурной связи в процессе растворения и диффузии припоя между спаиваемыми поверхностями, что способствует их надежному сцеплению при кристаллизации шва.