



УДК 621.793 (045)

**Бабак В.П.<sup>1</sup>, Щепетов В.В.<sup>1</sup>, Астахов Е.А.<sup>2</sup>**<sup>1</sup> Институт технической теплофизики НАНУ. Украина, г. Киев<sup>2</sup> Институт электросварки им. Е.О. Патона НАНУ. Украина, г. Киев

## НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ИЗНОСА

*Исследовано трение и износ детонационных наноконпозиционных покрытий Cr–Si–В, обоснован выбор наноконпозиции и ее оптимальный состав для напыления износостойких покрытий, нагруженных трением в условиях высоких температур. Отмечено, что положительное воздействие на структуру, свойства и качество многокомпонентных покрытий оказывают легирующие элементы при определенных концентрациях, а также технологические параметры напыления.*

*Показано, что кремний и бор способствуют образованию сложно-легируемых соединений, обладающих повышенным сопротивлением износу. При нагрузке 10,0 МПа и скорости скольжения до 3,0 м/с покрытия системы Cr–Si–В проявляют устойчивую структурную приспособляемость, обеспечивающую минимизацию параметров трения и изнашивания. Металлографический анализ и профилографирование образцов свидетельствуют о том, что на поверхностях трения отсутствуют заметные повреждения, а отдельные очаги схватывания локализируются в тонкопленочных поверхностных слоях.*

*Установлено, что высокая адгезия, физико-механические характеристики и сопротивление износу покрытий Cr–Si–В в условиях повышенных температур соответствуют аналогичным свойствам жаропрочных высоколегируемых сплавов. Современными физико-химическими методами анализа изучены структура и свойства тонкопленочных поверхностных структур.*

*Установлено, что сочетание механических и физико-химических характеристик обеспечивает широкие возможности использования покрытий Cr–Si–В для увеличения сопротивления износу и защиты деталей, которые эксплуатируются в условиях трения.*

*Ключевые слова:* детонационное покрытие; износостойкость; поверхностный слой; структурная приспособляемость; легирование.

Противоречие между техническими возможностями микроразмерных структур конструкционных материалов и экономическими потребностями общества решилось созданием принципиально нового класса материалов – нанокристаллических.

Область исследования когнитивных технологий поиска прикладных решений получения наноструктурных композиций является наиболее быстроразвивающейся в триботехническом материаловедении, поскольку свертонкодисперсная структура обуславливает существенное увеличение, а в отдельных случаях – коренное изменение эксплуатационных свойств. Наноразмерные упрочняющие покрытия – вершина эволюции триботехнического материаловедения. Совместно с компьютерными технологиями и биотехнологиями нанотехнологии составляют научно-прикладной фундамент технологического прогресса первой половины нашего века.

**Цель работы** – обобщение экспериментальных и теоретических результатов исследований трибостойкости наноконпозиционных детонационных покрытий, напыленных разработанными нанофазными порошковыми композитами системы Cr–Si–В.

### Методика исследований

Для детонационно-газового напыления использовали наноконпозиционные порошки, полученные методом механохимического синтеза с помощью лабораторного аттритора типа «ИЭС-1-0,5». Для устранения налипания порошка на стенки камеры и оптимизации процесса сфероидизации в процессе синтеза композиционных частиц в шихту добавляли в незначительных количествах стеарат цинка.

Созданные композиционные покрытия, содержащие микро- и наноразмерные фазы, содержат структуру, унаследованную от продуктов механохимического синтеза [1,2]. Методом микроиндентирования измерены механические свойства разработанных покрытий и данными нормированных механических показателей подтверждено, что структурное состояние, обусловленное продуктами механохимического синтеза, относится к области микронаноконпозитов.

Изучение качества поверхностных слоев, в которых протекают процессы активации при нагружении трением, влияющие на интенсивность механо-

химических реакций, осуществляли с помощью комплексной методики физического анализа, включающей металлографию (оптический микроскоп «Неофот-32» с приставкой), дюрметрический анализ (твердомер М-400 фирмы LECO при нагрузке 0,249 и 0,496Н), растровую электронную микроскопию (сканирующий электронный микроскоп JSM-840), рентгеноструктурный фазовый анализ (дифрактометр ДРОН-УМ1 с монохроматизированным излучением  $\text{CuK}_\alpha$ ).

Триботехнические свойства покрытий оценивались при трении модельных образцов по торцевой схеме в отсутствие смазки в условиях распределенного контакта. Испытания проводились в режиме непрерывного скольжения при нагрузке 10,0 МПа, толщина покрытий после доводки составляла 0,15-0,25 мм, шероховатость  $R_a=0,63-0,32$ .

Испытания детонационных нанокomпозиционных покрытий проводили по программе, включающей определение триботехнических параметров в зависимости от изменений скорости скольжения, при этом по аналогичной программе исследовались микроразмерные покрытия, напыленные вольфрамсодержащим порошком типа ВК15 и легированным порошком на основе никеля. Положения, обосновывающие сопротивление изнашиванию испытываемых покрытий, рассматривались с позиций структурно-энергетической теории [3].

### Результаты исследований

Главными факторами, от которых зависят закономерности, определяющие протекание процессов

трения и изнашивания, являются внешние воздействия. Они обуславливают степень и градиенты упругопластической деформации, температуру, уровень активирования, ряд производных явлений и в конечном счете определяют ведущий вид изнашивания.

Данные испытаний, представляющие функциональную зависимость интенсивности изнашивания исследуемых покрытий от скорости скольжения, представлены на рис. 1. Максимальным сопротивлением износу обладают нанокomпозиционные покрытия (кривая 1) для них минимальные показатели изнашивания практически постоянны во всем диапазоне испытаний, для которого ведущим является нормальный механохимический износ.

Характерные для механохимического изнашивания микрофотографии поверхностей трения нанокomпозиционных покрытий, напыленных нанокomпозиционными порошками системы Cr-Si-B, представлены на рис. 2. Металлографический анализ свидетельствует, что поверхность трения имеет достаточную чистоту и характеризуется отсутствием следов повреждаемости, отдельные участки контактного взаимодействия, возникающие в данных условиях трения, локализуются в тонких поверхностных слоях и аннигилируют в процессе аккомодации зернограницного скольжения. Профилограммы поверхностей трения нанокomпозиционных покрытий представлены на рис. 3.

Их анализ позволяет заключить, что при трении скольжения топография определяется ведущим видом износа, и свидетельствует о формировании равновесной шероховатости, которая является

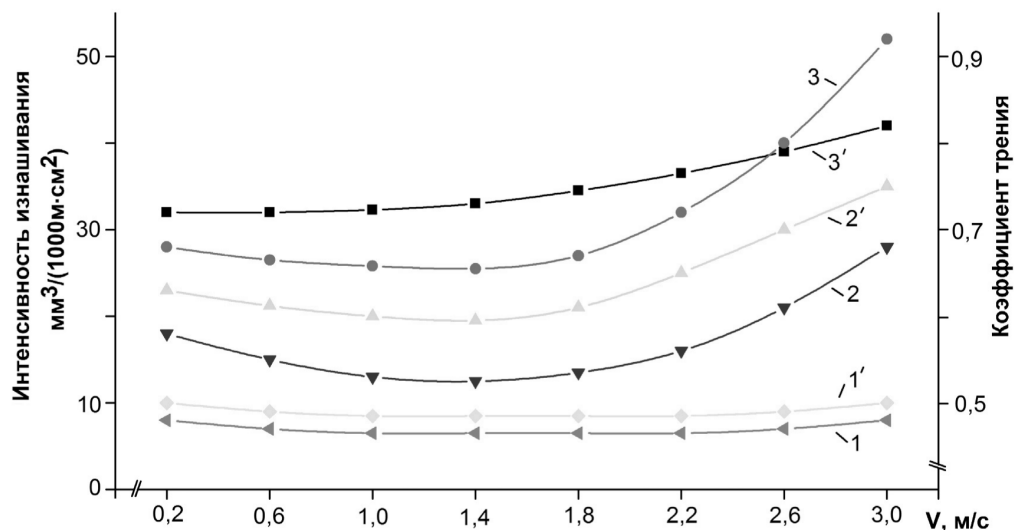
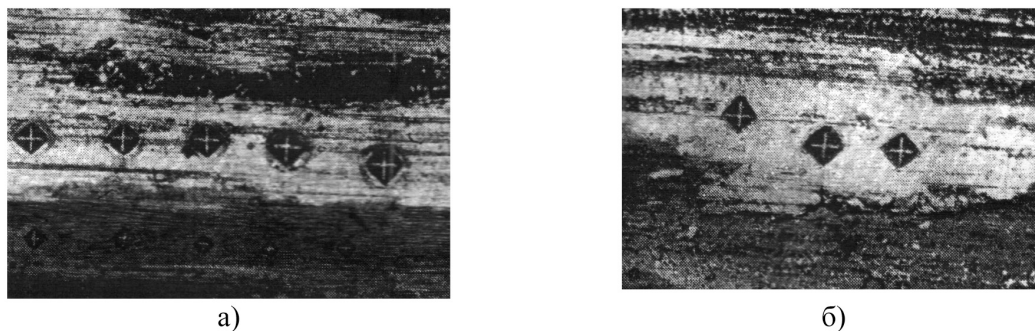
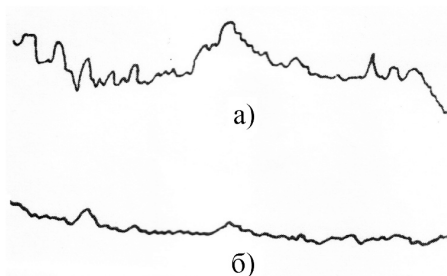


Рис. 1. Зависимость интенсивности изнашивания (1, 2, 3) и коэффициент трения (1', 2', 3') от скорости скольжения покрытий: 1, 1' – нанокomпозиционная система Cr-Si-B; 2, 2' – типа ВК15 (WC-Co); 3, 3' – на основе никеля (Ni-Cr-Al-B).



**Рис. 2.** Поверхности трения покрытия Cr-Si-B, характерные для нормального механохимического износа ( $P = 10$  МПа,  $\times 280$ ): а)  $V = 0,5$  м/с, б)  $V = 1,5$  м/с.



**Рис. 3.** Профилограммы поверхностей трения покрытия Cr-Si-B (ВУх1000; ГУх40): а – в условиях приработки  $V = 0,1$  м/с; б – топография при нормальном износе  $V = 1,5$  м/с.

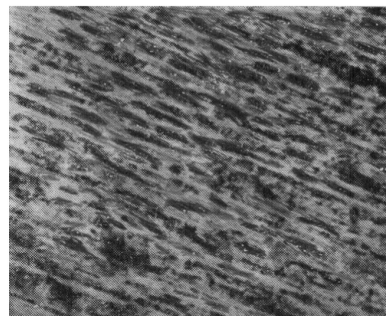
оптимальной для конкретных условий трения, обеспечивая минимальное изнашивание, и воспроизводится во всем диапазоне нормальной работы. Таким образом, стационарный процесс изнашивания характеризуется устойчивой равновесной шероховатостью.

С целью изучения состояния поверхностного слоя, в котором протекают процессы активирования при трении, влияющие на интенсивность оксидирования и схватывания, был использован электронографический анализ, выполненный на установке ЭРМ-100. На рис. 4. приведена электронограмма от поверхности трения нанокomпозиционных покрытий, фиксирующая изменение тонкой структуры и показывающая, что в надповерхностном слое происходит диспергирование с измельчением кристаллов, о чем свидетельствует наличие максимумов интенсивностей на диффузных ореолах. Из теории дифракции известно, что диффузные ореолы образуются в случаях, когда исследуемый объект имеет ультрадисперсную структуру, при этом наличие текстурных максимумов свидетельствует о направленной ориентации элементов ультрадисперсной структуры, которая состоит из ориентированных в направлении трения кристаллов с высоким совершенством структуры и размерами порядка нескольких межатомных. Описанная модель строения отвечает не только результатам экспериментальных исследований процессов де-

формации при нагружении трением, но и находится в соответствии с современными представлениями о природе ультрадисперсного состояния кристаллических твердых тел [4].



**Рис. 4.** Электронограмма от поверхности трения покрытия Cr-Si-B



**Рис. 5.** Электронно-микроскопическая поверхность трения покрытия Cr-Si-B ( $V = 2,5$  м/с,  $P = 10$  МПа:  $\times 20000$ )

При исследовании характера и закономерностей структурной сингулярности, обуславливающей сопротивление изнашиванию наноразмерных покрытий, изучено распределение элементов по толщине. Анализ проводили при диаметре зонда 2, 10 мкм и полученные с помощью прямых методов результаты показали наличие диффузионной зоны до 20–25 мкм и переменную по сечению концентрацию элементов, входящих в состав покрытия. При этом сопоставление отпечатков, снятых в погло-

щенных электронах и рентгеновских лучах, не позволило однозначно отождествить полученную наноконпозиционную структуру, которая характеризуется локальной неоднородностью распределения химических элементов по глубине. Полученные расхождения в химическом составе подтверждают наличие нанокристаллической структуры, что совпадает с теоретической интерпретацией природы наноструктурных систем [5].

Результаты микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализов покрытий Cr–Si–B позволили однако классифицировать их структуру как тонкий конгломерат (до 80% объема), который состоит из обогащенных бором ультрадисперсных включений со средним размером порядка 6-10 нм (типа  $\text{Cr}_5\text{B}_3$ , CrB,  $\text{Cr}_3\text{B}_4$ ,  $\text{CrB}_2$ ). Структуру включений определяют атомы бора, образующие жесткие подрешетки с выраженными связями Cr–Si–B; выявлен также твердый раствор на основе ромбоэдрической решетки – В. Кроме того, установлены как боридная фаза типа  $(\text{Cr, Si})_4\text{B}_5$ , имеющая равномерные зерна, так и боросилицид хрома, соответствующий формуле  $\text{Cr}_2\text{B}_2\text{Si}$ , интерметаллидные частицы силицидов типа CrSi,  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_3$ , а также бориды кремния  $\text{SiB}_4$ ,  $\text{SiB}_6$  в вязкой двухфазной хромо-борокремниевой матрице.

Триботехнические характеристики покрытий формируют, во-первых, структура и фазовый состав, во-вторых, качество образующихся при трении поверхностных пленок. Изучение состава и свойств которых является основной задачей физико-химического анализа и имеет важное прикладное и научное значение для устойчивого обеспечения нормальных механохимических процессов.

Для получения всесторонней информации при изучении тонких поверхностных слоев, в которых протекают процессы структурно-термического активирования, дополнительно был использован метод вторично-ионной масс-спектропии (ВИМС). Данный метод позволил проанализировать изменение микроструктуры в тонких поверхностных слоях, установить природу фаз, их кристаллическую структуру и параметры элементарной ячейки, необходимые для идентификации фаз и состава в пределах области их однородности.

Полученные результаты позволяют обобщить, что поверхностные пленки, экранирующие адгезионное взаимодействие в зоне трибоконтакта, имеют мелкодисперсное строение и состоят из смеси фаз композиционного покрытия и продуктов их взаимодействия с кислородом воздуха. По стехиометрическому составу они представляют собой сложный трудноактивируемый комплекс в виде мелкодисперсной смеси оксидов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и сложных фаз типа силицидо-оксидов  $\text{CrSi}_2\text{O}_4$  и хроматов  $\text{SiCrO}_2$ , которые в условиях контактных давлений и температур, обуславливающих механо-

химическое легирование, образуют тонкопленочные гетерогенные термоустойчивые поверхностные структуры [6]. Кроме того, концентрационные максимумы микрорентгеновских спектров указывают на вероятность существования твердых растворов типа  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ . Наличие термически устойчивого борного ангидрида  $\text{B}_2\text{O}_3$  (который образуется при взаимодействии высших боридов хрома и кислорода окружающей среды и является химически активной формой борной кислоты) превращает оксид хрома в метаборат типа  $\text{Cr}(\text{BO}_2)_2$ . В результате образуется вязкая плотная «глазурь», которая препятствует адгезионно-молекулярному взаимодействию (выполняя роль твердой смазки), способствуя аккомодации зернограничного скольжения. Таким образом, формирование вторичных структур обусловлено фазовым и химическим составом поверхностного слоя, с микротвердостью 19-21 ГПа (при исходной  $16 \pm 0,5$  ГПа). Это связано с влиянием механических и тепловых импульсов, а также диффузией легирующих элементов и атмосферного кислорода, вызывающих фазовые превращения, перераспределения структурных составляющих и образование при трении высокодисперсной гетерогенной квазиравновесной износостойкой структуры. Рентгеноструктурный анализ исследуемых поверхностей трения подтвердил, что только при нормальном механохимическом износе поверхностные вторичные структуры являются продуктом взаимодействия материала покрытия с кислородом воздуха. Следует отметить, что по своему строению тонкопленочные объекты близки к дисперсно-упрочненному композиционному материалу. Как известно, такие материалы обладают уникальным сочетанием высокой пластичности и прочности, которые отличаются высокой стабильностью во времени [7].

На рис. 5. представлена электронная фотография поверхностной структуры покрытия. Характер распределения дисперсных включений – строчечный, ориентированный в направлении силовых воздействий при нагружении трением, что является подтверждением формирования износостойких поверхностных структур по механизмам самоадаптации [8].

С энергетической точки зрения, данную трансформацию вторичных структур можно рассматривать в качестве адекватных элементарных механизмов адаптации поверхностных слоев в процессе структурной приспособляемости системы трения. Так, с одной стороны, вследствие статистических закономерностей фазообразования, фрагментация вторичных структур на различных участках контактных поверхностей не совпадает, но их аддитивное распределение представляет собой устойчивое структурно-временное состояние, а с другой – формирование структуры поверхностно-

го слоя не является индетерминированным, а управляется минимальными принципами диссипативных процессов [9].

Таким образом, при исследовании процессов, протекающих при трении, установлено, что

интенсивность изнашивания испытываемой наноструктурной системы Cr–Si–B определяется как структурой, представляющей нанодисперсную смесь тугоплавких соединений и достаточно пластичную матрицу, так и свойствами, характером образующихся поверхностных пленок, которые по данным микрорентгеноспектрального анализа, представляют собой сложноактивируемый комплекс оксидных структур. При этом, по мнению авторов, образование вторичных структур можно представить как процесс механического легирования, включающего диспергирование материалов поверхностей, разлом дисперсоида с частицами оксидов, интерметаллидов и преобразования образовавшихся ультрадисперсных фаз на поверхностях трения под действием локальных температур и давлений в новую ультрадисперсную структуру. Отличительная особенность которой заключается в том, что в частицах малых размеров поверхностные слои атомов создают избыточное давление [10], что существенно искажает кристаллическую решетку, влияет на энергию активирования и в конечном итоге образовавшаяся структура характеризуется комплексом новых свойств, определяющих высокое сопротивление износу трущейся пары. Характер изменения коэффициентов трения наносистемы Cr–Si–B согласуется с установленными закономерностями трения и изнашивания, их стабильность при повышении скорости свидетельствует о высоких эксплуатационных возможностях покрытий.

В покрытии вольфрамсодержащего сплава типа ВК-15 при нагружении трением образуются легколетучие оксиды  $WO_2$  и  $WO_3$ , что затрудняет образование защитных оксидных поверхностных структур, и оксиды удаляются из контактной зоны при сравнительно низких температурах, оказывая слабое экранирующее действие при повышенных скоростях скольжения.

Проведенные исследования свидетельствуют о целесообразности продолжения испытаний детонационных покрытий наносистемы Cr–Si–B с целью их применения для повышения износостойкости и долговечности деталей, работающих в условиях трения.

В заключении отметим, что дальнейшие испытания наноструктурных композиционных покрытий, разработанных на базе отечественных сырьевых ресурсов, направлены на всесторонние исследования их прочности и антифрикционных характеристик; изучение возможностей применения в экстремальных условиях с целью решения теоретических и прикладных задач определения их технико-экономических ограничений и реализации эксплуатационных свойств в готовых изделиях.

### Литература

- [1] Декл. пат. України на кор. мод. № 65010. Композиційний зносостійкий матеріал на основі Cr-Si-B для поверхневого зміцнення деталей; С22С 29/14 /С.Д. Недайборщ, В.В. Щепетов, О.В. Харченко та ін. – № у 2011 04995; Заявл. 20.04.2011; Опубл. 25.11.2011, Бюл. №22. – 4 с.
- [2] Декл. пат. України на кор. мод. № 107776. Композиційний антифрикційний матеріал на основі дибориду марганцю; С22С29/14 (2006.01)/ Бабак В.П., Щепетов В.В., Астахов Є.А. та ін.- № а 2014 06919; Заявл. 20.06.2014; Опубл. 10.02.2015, Бюл. №3. – 5 с.
- [3] Костецкий Б.И. Поверхностная прочность материалов при трении / Б.И. Костецкий, И.Г. Носовский, А.К. Караулов и др.// – К.: Техника, 1976. – с. 296.
- [4] Glaiter. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure /Acta mater. 200, v. 48, p. 1-29.
- [5] Yang Q., Zhao L. Microstructure, mechanical and tribological properties of novel multi-component nanolayered nitride coatings// Surf. and Coat. Technol.2005, v. 200. – p. 170-177.
- [6] Veprek S., Argon A. Towards the understanding of mechanical properties of super- and ultrahard nanocomposites// J. Vac. Sci Technol. 2002, v. B20 (2). p. 650-664.
- [7] Veprek S. The search for novel, superhard materials// J. Vac. Sci Technol. 1999, v. A17(5). – p. 240-257.
- [8] Бершадский Л.И. Энтропийно-энергетический подход к проблеме самоорганизации трибосистем// Трение, знос и смазочные материалы. М. 1989, т. 2. – с. 282-287.
- [9] Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. – 280 с.
- [10] Уайт Р. Дальний порядок в твердых телах/ Р. Уайт, Т. Джебелл // – М.: Мир, 1990. 440 с.

Babak V.P.<sup>1</sup>, Shchepetov V.V.<sup>1</sup>, Astakhov E.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute for Technical Thermal Physics, National Academy of Science of Ukraine. Ukraine, Kiev

<sup>2</sup>E.O. Paton Institute for Electric Welding, National Academy of Science of Ukraine. Ukraine, Kiev

## NANOCOMPOSITE COATINGS FOR WEAR PROTECTION

*It was investigated the friction and wear of detonation nanocomposite coatings Cr-Si-B, the choice nanocomposition and its optimal content for spraying of wear-resistant coatings loaded with friction under high-temperature conditions are justified. It is noted that the alloying elements at definite concentrations and technological parameters of spraying have positive influence on structure, properties and quality assurance of multicomponent coatings.*

*It is shown that the introduction of silicon and boron promote the formation of hard-alloy compounds with increased wear resistance. The obtained results show that for the coatings of Cr-Si-B system at loading 10.0 MPa and sliding speed to 3.0 m/s the stable performance of structural adaptability, which provides the friction and wear parameters minimization, is demonstrated. The metallographic analysis and strip chart recording of specimens indicate that the friction surfaces are characterized with the absence of visible defects; the separate cold-welded regions are located in thin-film surface layers.*

*Established that high adhesion, physical and mechanical characteristics and wear resistance of coatings Cr-Si-B in high temperatures correspond to properties of high heat resisting alloys. The thin-film surface structures pattern and properties were investigated with the help of modern physical and chemical methods of analysis.*

*It was determined that the combination of mechanical, physical and chemical properties of the investigated coatings Cr-Si-B to increase the wear resistance and protection components exploited in conditions of friction.*

Keywords: detonation coating; wear resistance; surface layer; structural adaptability; alloying.

## References

- [1] Patent for a utility model 65010 Ukraine. Durable composite material based on Cr-Si-B for surface hardening; C22C 29/14/S.D.Nedayborsch, V.V.Schepetov, O.V.Kharchenko and others – № u2011 04995; Appl. 20.04.2011; Publish. 25.11.2011, Bulletin №22. – 4 p.
- [2] Patent for a utility model 107776 Ukraine. Antifriction composite material based on manganese diboride; C22C29 / 14 (2006.01) / Babak V.P., Schepetov V.V., Astakhov E.A. and others – № and 2014 06919; Appl. 20/06/2014; Publish. 02.10.2015, Bull. №3. – 5 p.
- [3] Kostecki B.I. The surface strength of materials in friction /B.I. Kostecki, I.G. Nosovskii, A.K.Karaulov and other // – K. : Technique, 1976. – p. 296.
- [4] Glaiter. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure /Acta mater. 200, v. 48, – p.1-29.
- [5] Yang Q., Zhao L. Microstructure, mechanical and tribological properties of noval multi-component nanolayered nitride coatings// Surf. and Coat. Technol. 2005, v. 200. – p. 170-177.
- [6] Veprek S., Argon A. Towards the understanding of mechanical properties of super- and ultrahard nanocomposites// J.Vac. Sci Technol. 2002, v. B20(2). – p. 650-664.
- [7] Veprek S. The search for novel, superhard materials// J.Vac. Sci Technol. 1999, v. A17(5). – p. 240-257.
- [8] Bershadskiy L.I. Electron-energy approach to the problem of tribosystems self-organization// Friction, wear and lubricants. M. 1989, t. 2. – p. 282-287.
- [9] Glensdorf P., Prigozhin I. Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations. M. Mir, 1973. – p. 280
- [10] Yait R. Distant order in solid bodies/ R.Uayt, T.Dzhebell // – Moscow: Mir, 1990. – 440 c.