

УДК 629.083

## САМОЗМАЩУВАЛЬНІ СКЛОКОМПОЗИЦІЙНІ НАНОПОКРИТТЯ

В. П. БАБАК<sup>1</sup>, Н. М. ФІАЛКО<sup>2</sup>, В. В. ЩЕПЕТОВ<sup>1</sup>, С. Д. ХАРЧЕНКО<sup>1</sup>,  
Я. М. ГЛАДКИЙ<sup>3</sup>, С. С. БИСЬ<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Інститут загальної енергетики НАН України, Київ;

<sup>2</sup> Інститут технічної теплофізики НАН України, Київ;

<sup>3</sup> Хмельницький національний університет

Досліджено характеристики тертя та зношування розроблених наноструктурних склокомпозиційних самозмащувальних покриттів, структурні складники яких якісно впливають на графітизацію та забезпечують формування поверхневого шару  $\alpha$ -графіту, що мінімізує контактні параметри. Виявлено позитивну роль склофази – алюмоборосилікату, що змінює триботехнічні властивості покриттів. Встановлено, що підвищити адгезійну міцність можна, формуючи під час напилювання поверхневий шар зі склоподібного силікату натрію. Констатовано, що інтеркаляція графітового шару частинками підповерхневої зони суттєво не змінює триботехнічні характеристики. Розроблені наноструктурні склокомпозиційні покриття мають поліпшені антифрикційні властивості у всьому навантажувально-швидкісному діапазоні випробувань.

**Ключові слова:** *тертя, зношування, інтенсивність зношування, склокомпозит, наноструктура.*

The friction and wear characteristics of the developed nanostructured glass-composite self-lubricating coatings, the structural components of which have a qualitative effect on the graphitization process and ensure the production of an  $\alpha$ -graphite surface layer that minimizes contact parameters, are investigated. The positive role of the glass phase in the form of aluminoborosilicate, which affects the tribological properties of coatings, has been established. It is established that an increase in adhesive strength is achieved due to the formation of a surface layer of glassy sodium silicate during spraying. It is stated that the intercalation of the graphite layer by the particles of the subsurface zone does not affect the tribotechnical characteristics of the coatings. The developed nanostructured glass-composite coatings demonstrate high anti-friction characteristics throughout the entire load-speed range of tests.

**Keywords:** *friction, wear, wear intensity, glass composite, nanostructure.*

**Вступ.** Вивчення природи поверхні матеріалів та цілеспрямованої зміни її стану, щоб надати їм заданих фізико-хімічних властивостей, – у центрі уваги дослідників уже тривалий час. Зокрема, вдосконалюють методи хіміко-термічної обробки [1], нанесення відновлювальних та захисних покриттів [2, 3], формування на поверхні нанокристалічних структур, які підвищують зносотривкість [4, 5], опір утомі [6] та захищають матеріал від проникнення водню [7]. Тут чільне місце займають покриття, що містять тверді мастила, – одні з інноваційних та найперспективніших антифрикційних матеріалів, висока якість яких особливо відчутна в умовах, де традиційні рідкі мастила неефективні. Їх використовують у різних галузях техніки для змащування прецизійних авіаційних механізмів і запобігання заїдань різьбових з'єднань [8].

Нижче досліджено наноструктурні склокомпозиційні самозмашувальні покриття з підвищеною антифрикційністю, яка зумовлена склофазою з алюмоборосилікату і структурно вільного карбиду магнію, а також структурними складниками, що сприяють графітизації.

**Матеріали та методи випроб.** Серед газотермічних покриттів, близьких за структурно-фазовим складом, найвищі експлуатаційні характеристики притаманні детонаційно-газовим. Тому під час досліджень застосували технологію детонаційно-газового напилення наноструктурних порошків складу SiC–Ni–Cu–Al–Si–C з рівномірним розподілом в них алюмоборосилікатної склофази ( $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ ). В отриману наносклокомпозицію додавали структурно вільний нанокарбід магнію ( $\text{MgC}_2$ ), перемішували, забезпечуючи його рівномірний розподіл у порошковій суміші для напилення. Усі складники порошкових матеріалів брали з мінерально-сировинної бази України.

Антифрикційні властивості покриттів оцінювали під час тертя кільцевих зразків за торцевою схемою в умовах розподіленого контакту в безперервному режимі ковзання за навантаження 10 МПа. Обираючи середовище, швидкість та навантаження, враховували максимальне наближення процесів тертя до реальних умов контактної взаємодії. Крім того, порівнювали їх антифрикційні характеристики з аналогічними, отриманими за випробувань покриттів типу ВК15 та покриттів, напилених легованим порошком ніхрому.

Для вивчення процесів у контактних з'єднаннях, що визначають інтенсивність поверхневих реакцій і трибофізичних явищ, використовували оптичний мікроскоп Неофот-32 з приставкою та рентгенівський електронний мікроаналізатор Camscan 4DW з програмою розподілення хімічних елементів. Фазовий склад поверхневих шарів встановлювали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 з монохроматизованим  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванням.

Адгезійну міцність покриттів підвищували, наносячи на робочу поверхню підшар зі склоподібного силікату натрію  $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_2$  [9].

**Результати досліджень.** Контактна взаємодія поверхонь – це послідовний кооперативний вплив як зовнішніх чинників, так і внутрішніх перетворень, які не узгоджені яких проявляється у кількісних закономірностях та визначає їх упорядкований причинний взаємозв'язок. За результатами взаємодії покриттів під навантаженням тертям побудували (рис. 1) усереднені функціональні залежності інтенсивності зношування та коефіцієнтів тертя, які змінюються в часі та стабілізуються після припрацювання у полі швидкостей ковзання за постійного навантаження 10 МПа. У всьому діапазоні випробувань за монотонно зростаючої швидкості ковзання мінімальні значення інтенсивності зношування та відповідні коефіцієнти тертя притаманні наноструктурним склокомпозиційним покриттям (криві 1 і 1'). Структура наносклокомпозицій, що визначає їх властивості, складається практично з тонкодисперсної суміші – твердих розчинів і, здебільшого, інтерметалідних з'єднань та склофази. Стабільність хімічного складу і незмінність режимів технологічного напилення зумовлюють стійкість структури покриттів, відносна щільність яких досягає 99%. Поперечний переріз наносклокомпозиційного покриття подано на рис. 2. Металографічним аналізом встановили, що напилюваний шар квазіупорядкований, ламелеподібний та щільно прилягає до матеріалу основи, повністю копіюючи рельєф поверхні, при цьому скупчення оксидів компонентів, як і шлакові забруднення, фактично відсутні, а дефектів у вигляді пор та тріщин не зафіксували.

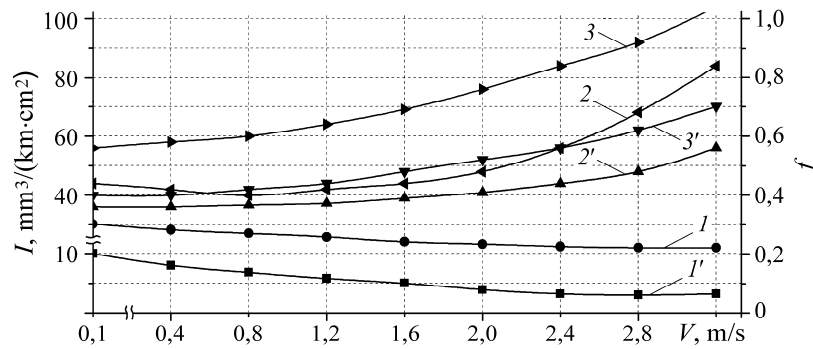


Рис. 1. Залежність інтенсивності зношування (криві 1–3) та коефіцієнта тертя (криві 1'–3') від швидкості ковзання покриттів SiC–Ni–Cu–Al–Si–C + склофаза + MgC<sub>2</sub> (криві 1, 1'), WC–Co (криві 2, 2') та Ni–Cr–Al–B (криві 3, 3'); P = 10 МПа.

Fig. 1. Dependence of wear intensity (curves 1–3) and friction coefficient (curves 1'–3') on sliding speed of coatings SiC–Ni–Cu–Al–Si–C + glass phase + MgC<sub>2</sub> (curves 1, 1'), WC–Co (curves 2, 2') and Ni–Cr–Al–B (curves 3, 3'); P = 10 MPa.

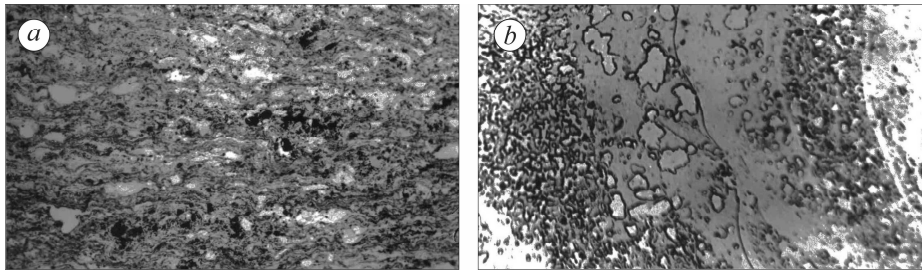


Рис. 2. Структура покриття: а – за збільшень у 120 разів; б – у 5000.

Fig. 2. Coating structure: a –  $\times 120$ ; b –  $\times 5000$ .

Розроблений склокомпозит є антифрикційним матеріалом з ультрадрібно-дисперсною структурою. Вважають, що пружно-пластична деформація визначає розвиток зовнішнього тертя, і крім того, на нашу думку, сприяє утворенню градієнтної структури. Тому еволюція структури за контактних взаємодій має чіткі масштабні рівні, де процеси взаємообумовлені. Пошарова картина пластичної деформації, отримана на рентгенівському електронному мікроаналізаторі, дає можливість розкрити основні закономірності формування масштабної структури та встановити рівномірні переходи від дисперсної полікристалічної фрагментованої структури на поверхні через проміжні текстуровані шари до вихідної кристалічної, властивої глибинному матеріалу. У досліджуваному покритті з наближенням до поверхні тертя і зростанням контактного тиску та інтенсивності деформування структура поступово змінюється на ультрадисперсну (рис. 3). При цьому високі контактні стискальні та зсувні напруження створюють умови для реалізації в приповерхневому шарі матеріалу покриття значних пластичних деформацій, які і зумовлюють формування ультрадисперсних структур.

Це дає підставу виділити в структурі після триботехнічного навантаження приповерхневу зону, де внаслідок деформаційних процесів, що розвиваються в мікрооб'ємах негомогенно, формується специфічний шар, в якому структурно-термічна активація обумовлює комплекс фізико-хімічних взаємодій, що визначають супутні та домінуючий види зношування. Приповерхнева зона структурно-неоднорідна (дрібнодисперсна).

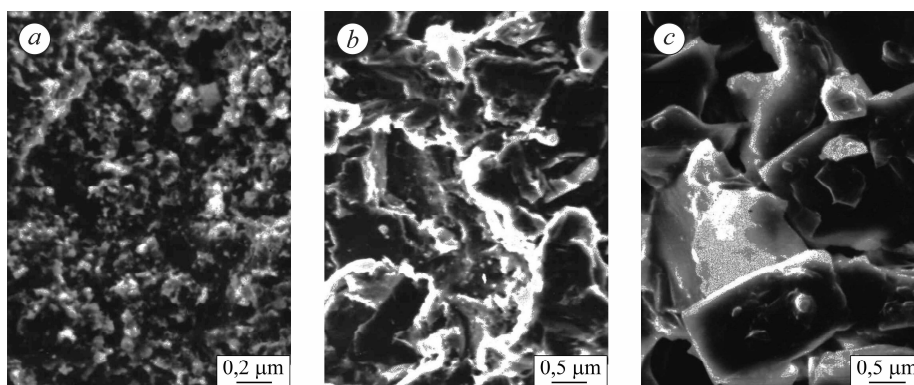


Рис. 3. Зміна структури наносклокомпозиційного покриття з віддаленням від поверхні тертя в шарі завтовшки  $\sim 6 \mu\text{m}$ : *a* – приповерхнева зона; *b* – проміжний шар; *c* – недеформована структура.

Fig. 3. Changes in the structure of the nanoglass-composite coating with increasing distance from the friction surface in a layer  $\sim 6 \mu\text{m}$  thick: *a* – near-surface zone; *b* – intermediate layer; *c* – undeformed structure.

Як свідчать результати мікрорентгеноспектрального аналізу (МРСА), виконаного на установці CamebaxSX, основними складниками наносклокомпозиції є карбід кремнію нестехіометричного складу, вздовж меж зерен якого розташовані силікатні з'єднання, серед яких переважають включення, що відповідають діоксиду кремнію. У карбідній структурі роль дисперсно зміцнених компонентів виконують розподілені межами оксиди  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та інтерметалідні включення у вигляді сферичних нанозерен. Але поліпшені термомеханічні властивості карбіду SiC дискредитує значна крихкість. Виявили, що твердий розчин заміщення, який утворюють Al і SiC, несуттєво спотворює кристалічні ґратки карбіду, оскільки атоми Al та Si різняться вкрай мало, внаслідок чого мікротвердість не змінюється, а пластичність зростає. Аналогічно на склад SiC впливають мідь та нікель, що формують тверді розчини заміщення шляхом заміни атомів кремнію. Формування фаз у покритті визначають не тільки співвідношення компонентів, температура, дисперсність, але й їхня дефектність та зовнішні умови. Безперечно, що трибохімічна взаємодія відбувається, коли молекули отримують необхідну енергію активації, а ендотермічні реакції взагалі неможливі без цього. Взаємодія SiC з Mg, який утворюється під час термічного розкладання структурно вільного карбіду магнію в умовах припрацювання, залежить від температури процесу і супроводжується формуванням силіциду та ацетиленіду магнію, який під впливом термомеханічної взаємодії сприяє через проміжний трикарбід димагнію утворенню графіту ( $2\text{SiC} + 5\text{Mg} \rightarrow 2\text{Mg}_2\text{Si} + \text{MgC}_2$ ,  $\text{MgC}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{C}_3 \rightarrow \text{Mg} + \text{C}$ ). Слід зауважити, що алюміній як каталізатор сприяє розпаду карбіду магнію. Ініціюють розкладання карбідного графіту структурні перетворення у твердій фазі внаслідок теплових впливів. Визначають якісний рівень термомеханічної карбідної графітизації, імовірно, не тільки дисперсність структурних складників, питомий тиск, робоча температура, а й температура в контактній зоні, елементи, що ініціюють розпад, а також навколишнє середовище, внутрішні чинники, пов'язані зі складом матеріалу, його структурою, дефектами тощо. На рис. 4 наведено топографії поверхонь тертя, отримані за швидкостей ковзання 0,8 та 0,15 m/s. Антифрикційний шар графіту покриває практично всю робочу поверхню, збільшуючи фактичну площу контакту і знижуючи питоме навантаження внаслідок збільшення опорної довжини через заповнення та вирівнювання мікронерівностей і закріплення графітових мікрочастинок у мікровпадинах. Контактна зона, що охоплює

приповерхневий шар (початковий масштабний рівень), який відокремлює матеріал покриття від антифрикційної плівки з полідисперсними частинками графіту, деформована, і за результатами МРСА, виконаного на установці MAP-3 (діаметр зонда 1  $\mu\text{m}$ ), містить тонкодисперсні гетерогенні фазові сполуки компонентів. Серед них – нікель, який на плямах фактичного контакту з досягненням температури 450...500°C залежно від дисперсності та зовнішніх впливів в умовах локального високотемпературного поля взаємодіє з SiC, утворюючи силіциди нікелю. В результаті відновлюється вуглець, який трансформується у вигляді твердої фази елементарних полідисперсних колоній графіту, об'єднаних у поверхневу структуру.

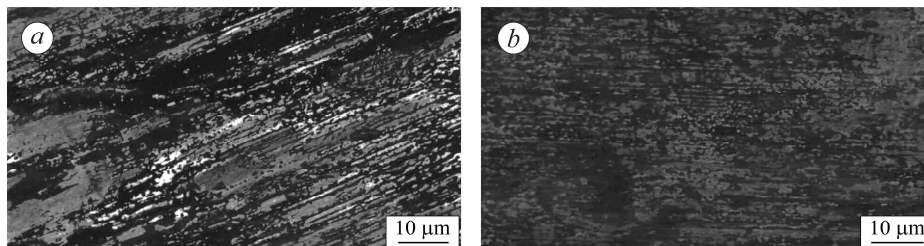


Рис. 4. Топографія поверхні тертя для формування графітової плівки за швидкостей ковзання 0,8 м/с (а) і 1,5 (б).

Fig. 4. Topography of the friction surface during formation of a graphite film for sliding speed 0.8 m/s (a) and 1.5 (b).

Але домінує під час утворення антифрикційного поверхневого шару, що складається з графіту, карбід магнію. Питома робота зношування, характерна для початку припрацювання, становить до 10  $\text{kJ/mm}^3$ , що необхідна і достатня умова для ініціювання термічного розпаду  $\text{MgC}_2$ , внаслідок якого формується вуглець у вигляді твердої фази. Використовуючи природну здатність хімічних елементів до графітизації через формування карбідного графіту, отримали якісний антифрикційний шар, що визначає експлуатаційні властивості покриттів.

Під час структурно-фазового дослідження склокомпозиційних покриттів зафіксували інтерметалідні сполуки типу  $\text{NiAl}$  і  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ , при цьому твердість моноалюмініду, який є високотемпературною фазою, становить, найімовірніше, до 3,8 GPa. Також зафіксували упорядкований твердий розчин на основі моноалюмініду нікелю, який містить ~ 20...25 mass% Al, що зумовлює підвищену пластичність. За результатами елементного та рентгенофазового аналізів встановили твердий розчин нікелю в міді, однак, їх сполук не спостерігали. Виявили тверді розчини Ni в Si і Si в Ni та їх інтерметаліди  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{NiSi}_2$ , а також невелику кількість колоній твердих розчинів Si в Cu.

Порошки алюмоборосилікатного скла з дисперсністю 25...30  $\mu\text{m}$  під час механохімічного та термомеханічного оброблень сприяли не тільки збереженню початкових складників, а й формуванню нових стійких сполук з твердих розчинів  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{SiO}_2$  з ромбічною сингонією, близькою до структури силіманиту. Найімовірніше, – це нижчий муліт внаслідок взаємодії продуктів окиснення початкових компонентів. Тут привертають увагу компоненти, що утворюють тугоплавкі оксиди металів, зокрема, оксиди Al та Si. Зафіксували також  $\text{V}_2\text{O}_3$ , який внаслідок часткового окиснення увійшов до складу твердого розчину  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3$ .

Склоподібний складник впливає на якість матеріалу покриття. Тому експериментально визначили оптимальний склад склокомпозицій, за якого підвищуватиметься жаро- та хімічна тривкість, проявлятиметься висока когезійна міцність, збільшуватиметься щільність наноскладників, тріщиностійкість і за значного опору корозії забезпечуватиметься висока адгезія (більше 127 MPa) з матеріала-

ми різної хімічної природи. Крім того, силікатний бар'єрний шар перешкоджає взаємній дифузії структуроутворювальних частинок покриття та підкладки.

Поверхнева зона, що безпосередньо прилягає до поверхні тертя і відокремлює матеріал покриття від антифрикційного шару з полідисперсними частинками графіту, є найтоншою (кілька мікрометрів). Тиск у ній нерівномірний і будова ділянок розтягальних і стискальних напружень, які неминучі в умовах деформації гетерогенних фаз, близька до конгломерату тонкодисперсних (квазіаморфних) структур розмірами 5...15 nm, які є механічними сумішами, безкисневими та оксидними з'єднаннями структуротвірних компонентів. Вплив пластичної деформації пов'язаний не лише з диспергуванням поверхневої зони, але й з накопиченням дефектів, що змінюють її фізико-хімічні властивості, у тому числі реакційну здатність, та впливають на інтенсивність хімічних реакцій у твердій фазі. При цьому теплопровідність тонкодисперсного конгломерату, що має підвищену пористість і формує приповерхневу зону, нижча, ніж суцільного матеріалу, тому температура розігріву тонкодисперсних фрагментів зони перевищує температуру ділянок поверхні. Вона стимулює фізико-хімічні процеси, зокрема, реакційну дифузію структуротвірних частинок на атомно-молекулярному рівні, що сприяє проникненню кінетично активних складників дисперсної зони через послаблення зв'язку між поліареновими площинами у міжшаровий простір графіту та утворенню інтеркальованого графіту.

Методом рентгенівського мікроаналізу встановили, що інтеркалювальними елементами в системі підповерхнева зона–графіт на початковому етапі є йони  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ , що хаотично проникають у міжшаровий простір графітової матриці. За швидкості ковзання більше 3 m/s у шаруватій системі графіту виявили інтеркаляцію бінарних молекулярних сполук цих елементів із киснем. Їх інтеркаляцію супроводжують послідовні повторювані стадії, які зі зміною триботехнічних параметрів є зворотними зі специфічним перетворенням структури – насамперед збільшенням відстані між шарами внаслідок різних типів міжшарових дефектів та проникнення інтеркалянтів. Зауважимо, що на сьогодні відсутня загальна модель інтеркалювання, що пояснює електрохімічний механізм синтезу шаруватих систем. Енергетично інтеркаляцію, що охоплює зворотні топотаксіальні хімічні реакції, можна розглядати як адекватний механізм самоорганізації поверхневих шарів під час структурної пристосованості системи тертя. Встановили, що кількісні зміни під час інтеркаляції графітового шару не впливають на якісні значення триботехнічних параметрів.

У розроблених антифрикційних наноструктурних склокерамічних самозмащувальних покриттях, які містять карбід магнію і складники, що сприяють поверхневій графітизації, відсутні дорогі і дефіцитні компоненти. Вони відповідають вимогам екологічної безпеки і найефективніші для підвищення експлуатаційної надійності вузлів тертя під час зміцнення та відновлення рухомих деталей механізмів управління, опор ковзання, важільних деталей, високошвидкісних та термонавантажених спряжень, де традиційні мастила не бажані. Розроблений наноструктурний склокомпозиційний порошок придатний для зміцнення та відновлення зношених деталей будь-якими технологічними методами.

### **ВИСНОВКИ**

Наведено результати дослідження характеристик тертя та зношування розроблених наноструктурних склокомпозиційних самозмащувальних покриттів типу SiC–Ni–Cu–Al–Si–C, що містять додатково склофазу  $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3$  та структурно вільний карбід магнію  $MgC_2$ . Визначено роль алюмоборосилікатної склофазу у формуванні склокомпозицій. Вивчено утворення антифрикційного тонкоплівкового шару графіту, що є продуктом твердофазного розпаду карбиду магнію, в умовах термомеханічного впливу. Встановлено закономірності проце-

сів тертя, високі експлуатаційні характеристики досліджуваних покриттів, стабільність їх роботоzдатності під час випробувань. Оцінено механізм і основні чинники, які впливають на якість термодинамічної графітизації. Виявлено, що утворення карбідного графіту ініціюють структурні перетворення в твердій фазі, обумовлені тепловим впливом. Вивчено хімічну взаємодію наноструктурних складників Ni, Al, Si, Cu під час формування гетерогенного дрібнодисперсного покриття. Досліджено синтез поверхневої плівки графіту в результаті топотаксіальних реакцій. Встановлено природу інтеркалянтів у графітовій матриці і зауважено, що зворотні топотаксіальні хімічні реакції в твердій фазі – один із механізмів самоорганізації поверхневих шарів під час тертя в умовах структурної пристосованості. Результати досліджень доповнюють фундаментальні уявлення про формування і будову антифрикційних поверхневих структур на основі полідисперсного графіту. Вони є основою для підвищення антифрикційності детонаційних покриттів і відкривають перспективи для модифікації поверхонь тертя під час створення конкурентоздатних триботехнічних покриттів.

1. *Student M. M. and Pohrelyuk I. M.* Modification of the surface of aluminum and titanium alloys aimed at the improvement of their wear resistance and tribological characteristics / *Materials Science*. – 2021. – **57**, № 3. – P. 377–247. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00552-z>
2. *The effect of electrolyte composition on the plasma electrolyte oxidation and phase composition of oxide ceramic coatings formed on 2024 aluminium alloy / V. M. Posuvailo, V. V. Kulyk, Z. A. Duriagina, I. V. Kovalchuk, M. M. Student, and B. D. Vasylyv / Archives of Mater. Sci. and Eng.* – 2020. – **105**, № 2. – P. 49–55. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0014.5761>
3. *Influence of the composition of electrolyte for hard anodizing of aluminum on the characteristics of oxide layer / M. M. Student, I. M. Pohrelyuk, V. M. Hvozdettskyi, H. H. Veselivska, K. R. Zadorozhna, R. S. Mardarevych, and Y. V. Dzioba / Materials Science*. – 2021. – **57**, № 2. – P. 240–247. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00538-x>
4. *Mechanical fabrication methods of nanostructured surfaces / H. Nykyforchyn, V. Kyrlyiv, O. Maksymiv, and O. Zvirko // Handbook of modern coating technologies. Fabrication methods and functional properties*. – Amsterdam, Elsevier, 2021. – P. 25–67. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-06047-4>
5. *Gurey V. and Hurey I.* The Effect of the hardened nanocrystalline surface layer on durability of guideways // *Adv. Manufacturing Proc. Inter Partner 2019. Lecture Notes in Mechanical Eng.* – Springer, Cham, 2020. – P. 63–72. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-40724-7\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-030-40724-7_7)
6. *Serviceability of 60KH2M roll steel with surface nanostructure / V. I. Kyrlyiv, B. P. Chaikovs'kyi, O. V. Maksymiv, A. V. Shal'ko, P. Ya. Sydor // Materials Science*. – 2017. – **52**, № 6. – P. 848–853. <https://doi.org/10.1007/s11003-017-0030-x>
7. *Hydrogen permeability of the surface nanocrystalline structures of carbon steel / H. M. Nykyforchyn, E. Lunarska, V. I. Kyrlyiv, and O. V. Maksymiv // Materials Science*. – 2015. – **50**, № 5. – P. 67–73. <https://doi.org/10.1007/s11003-015-9774-3>
8. *Babak V. P., Shchepetov V. V., and Nedaiborshch S. D.* Wear resistance of nanocomposite coatings with dry lubricant under vacuum // *Наук. вісник Нац. гірничого ун-ту*. – 2016. – № 1. – С. 47–52. [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvngu\\_2016\\_1\\_9](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvngu_2016_1_9)
9. *Babak V. P., Shchepetov V. V., and Harchenko S. D.* Antifriction nanocomposite coatings that contain magnesium carbide // *J. of Friction and Wear*. – 2019. – **40**, № 6. – P. 593–598. <https://doi.org/10.3103/S1068366619060035>

Одержано 11.04.2022