

Е.В. Торская¹, А.М. Морозов¹, В.Н. Малышев², Т.И. Муравьева¹

¹Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук,
г. Москва, Россия, torskaya@mail.ru

²Российский государственный университет нефти и газа (национальный
исследовательский университет) имени И.М. Губкина, г. Москва, Россия

ТРЕНИЕ И ИЗНОС МДО-ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КВАЗИКРИСТАЛЛАМИ Al-Cu-Fe

Аннотация

Модификация керамических МДО-покрытий, разработанных для узлов трения, является трендом современных исследований, направленных на улучшение трения и износа. В данной работе представлены керамические покрытия, сформированные на алюминиевом сплаве AlZn5.5MgCu методом микродугового оксидирования (МДО) в одностадийном технологическом процессе с включениями квазикристаллов Al-Cu-Fe. Также использовалась технология втирания квазикристаллов в поверхность покрытия при финишной полировке. Испытания на трение и износ с последующим анализом поверхности и поперечных сечений методом СЭМ-микроскопии показали, что квазикристаллы влияют на структуру покрытия и фрикционные характеристики. Добавление небольшого количества модификатора в электролит, а также технология втирания позволяют снизить коэффициент трения и скорость износа по сравнению с чисто керамическими покрытиями. Большее количество модификатора дает отрицательный результат.

Ключевые слова: керамические МДО-покрытия; квазикристаллы Al-Cu-Fe; коэффициент трения; износ; сканирующая электронная микроскопия

Введение

В последние годы материаловеды уделяют повышенное внимание квазикристаллам в связи с их потенциальной возможностью повышать некоторые свойства материалов, используя их в качестве добавок, в частности, для снижения коэффициента трения и повышения износостойкости [1]. При этом эффективно применение квазикристаллов в покрытиях, получаемых различными методами, например, высокоскоростным газовым распылением [2], электронно-лучевым физическим осаждением из пара (PVD) [3], плазменным напылением [4] и др. Свойства получаемых покрытий с включениями квазикристаллов существенно улучшаются, в частности, заметно снижается коэффициент трения [5].

Для повышения износостойкости и триботехнических свойств поверхности алюминиевых сплавов в последние десятилетия успешно используется метод микродугового оксидирования (МДО) [6]. Одним из достоинств технологии МДО является возможность формирования покрытий из электролитов-суспензий [7], содержащих, помимо компонентов необходимых для воспроизведения процесса, твердую фазу в виде мелкодисперсных или наноразмерных частиц различной природы, например, оксидов, карбидов, боридов, нитридов металлов [8]. Влияние твердой фазы весьма существенно проявляется как на свойствах формирующегося покрытия, так и влияет на производительность процесса формирования.

Целью настоящей работы является изучение влияния твердой фазы в виде мелкодисперсных частиц квазикристаллов системы Al-Cu-Fe, на свойства МДО-покрытий, в особенности на его триботехнические характеристики.

Методы и материалы

Для исследования использовали образцы покрытий, сформированные методом микродугового оксидирования на алюминиевых сплавах. Были выбран высокопрочный алюминиевый сплав В95 системы Al-Mg-Zn. Модификация покрытий заключалась в добавлении в базовый электролит мелкодисперсных частиц квазикристаллов системы Al-Cu-Fe производства Nanoson LLC [9]. Образцы размерами Ø24x8 мм предварительно притирались на чугуновой плите с контролем плоскостности, очищались от загрязнений, промывались и высушивались на воздухе.

Подготовка электролита включала приготовление слабощелочного базового электролита, состоявшего из 2 г/л KOH + 9 г/л Na₂SiO₃·9H₂O + 6 г/л Na₆P₆O₁₈, в который добавляли различное количество частиц квазикристаллов (5, 10 и 15 г/л). В каждом из приготовленных электролитов с квазикристаллами формировали не менее 4 образцов для проведения исследований.

Процесс формирования покрытий проводили в электролитической ванне, выполненной из нержавеющей стали с рубашкой охлаждения емкостью 2 литра, которая служила противоэлектродом. Процесс длился в течение 60-70 минут при плотности тока 10 А/дм² с использованием источника питания конденсаторного типа [10,11], обеспечивающего анодно-катодный режим формирования с соотношением катодного и анодного токов I_c/I_a = 1,0 – 1,3.

После формирования покрытий образцы промывались в проточной воде, высушивались сжатым воздухом и повторно притирались на чугуновой плите с применением алмазной пасты АСМ 40/28 ПОМГ ГОСТ 25593-83 и керосина до получения шероховатости поверхности не хуже Ra=2,5 мкм. В качестве альтернативы использования квазикристаллов в электролите для образцов покрытий, сформированных без модификатора, квазикристаллы втирались в поверхность при финишной обработке.

Таким образом, было получено пять вариантов образцов с МДО покрытиями (Табл. 1): покрытия без модификатора (1), покрытия с тремя различными концентрациями квазикристаллов в электролите (0.5, 1.0 и 1.5 процентов для образцов 2-4 соответственно), покрытия с квазикристаллами, нанесенными при финишной обработке методом втирания (5).

Таблица 1 – Основные свойства образцов с МДО-покрытиями

№ образца	Концентрация квазикристаллов, g·L ⁻¹	Электролит	Шероховатость, Ra мкм
1	0	2 g·L ⁻¹ KOH + 9 g·L ⁻¹ Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O + 6 g·L ⁻¹ Na ₆ P ₆ O ₁₈	1.4 ± 0.4
2	5		1.0 ± 0.2
3	10		1.2 ± 0.2
4	15		1.1 ± 0.1
5	втирание		0.6 ± 0.1

Трибологические свойства МДО-покрытий изучались в условиях сухого трения по схеме «шарик-диск» на трибометре UMT-3 (CETR (Td Bruker), США); все испытания проводились в соответствии с ASTM G99 [ASTMG99-05 Стандартный

метод испытаний на износ с использованием прибора «шарик-диск», Американское общество по испытаниям и материалам, 2004]. Фотография пары трения представлена на Рис. 1. Шарик из карбида вольфрама диаметром 10 мм имеет твердость 72 HRC. К нему прикладывалась нормальная нагрузка $P = 10$ Н. Скорость скольжения составляла $V = 0,2$ м/с; радиус дорожки износа (номинальный) составлял $R = 9$ мм. Покрытия испытывались на пути трения $S = 1000$ м при комнатной температуре $T \sim 23$ °С и относительной влажности 45...50%.



Рисунок 1 – Фотография диска с МДО-покрытием и WC-шариком в держателе

Исследование морфологии и элементного состава поверхности образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) FEI Quanta 650. Данный прибор оснащен аналитическим оборудованием EDAX, включающем энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализатор EDS. В работе был использован детектор обратноотраженных электронов с ускоряющим напряжением до 20 кВ. Так как исследуемые керамические МДО покрытия являются диэлектриками и имеют низкую стабильность под воздействием пучка электронов, при работе был выбран специальный низковакуумный режим микроскопа. В этом режиме в качестве рабочей среды использовался разреженный водяной пар при давлении 15-20 Па. Использование данного режима позволило избежать металлизацию поверхности. Поверхность образцов с МДО покрытиями и шариков (контртел) изучали как в исходном состоянии, так и после трибологических испытаний. Также для идентификации механизмов изнашивания проводили исследования срезов (шлифов) образцов после испытаний.

Результаты и обсуждение

На Рис. 2 представлены типичные кривые зависимости коэффициента трения от времени. Следует отметить, что для всех образцов существует установившийся режим, характеризующийся постоянным коэффициентом трения. Во время стадии приработки его значение растет от 0.2-0.3 до 0.8-1.2 в зависимости от вида модификации покрытия.

В Табл. 2 представлены результаты измерения установившегося коэффициента трения и объемного износа. Можно отметить корреляцию между величиной коэффициента трения и износом (за исключением образца 4).

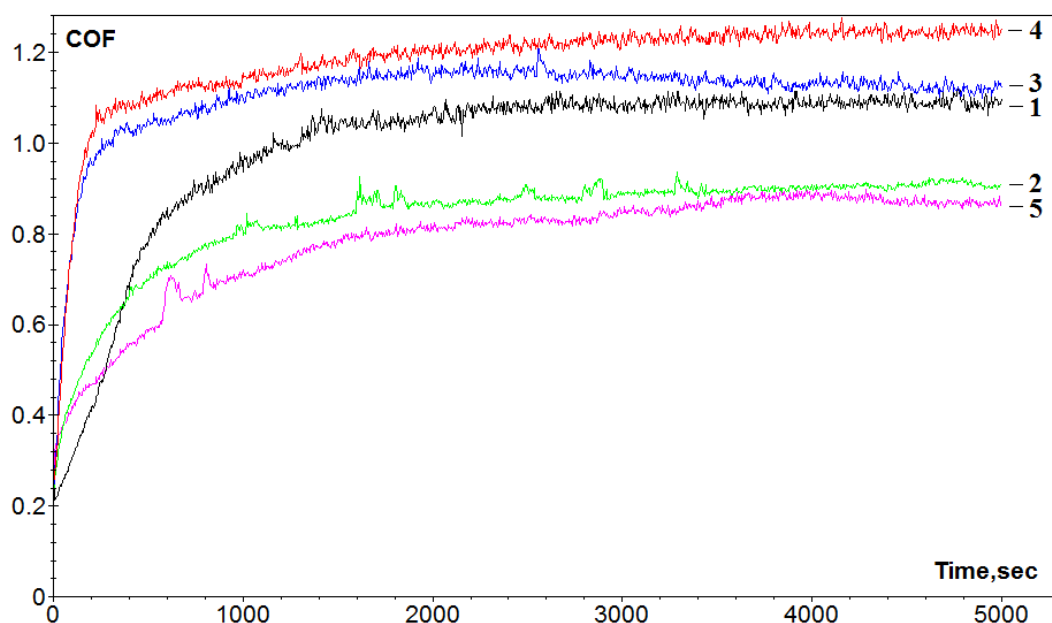


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента трения (COF) от времени испытания, где 1, 2, 3, 4 и 5 – номера образцов

Таблица 2 – Результаты трибологических испытаний

№ образца	Коэффициент трения	Измеренные потери объема диска мм ³
1	1.10 ± 0.03	0.434 ± 0.020
2	1.03 ± 0.08	0.131 ± 0.024
3	1.13 ± 0.04	0.481 ± 0.089
4	1.17 ± 0.06	0.310 ± 0.007
5	0.92 ± 0.03	0.024 ± 0.001

Электронномикроскопические исследования исходных поверхностей, проведенные на всех образцах с МДО покрытиями, показали, что их поверхности имеют характерную пористость. На Рис. 3 в качестве примера представлены образцы 1 (без квазикристаллов), 4 (с максимальным содержанием квазикристаллов) и 5 (втирание квазикристаллов). Проведенные исследования показали, что поры существенно различаются своей конфигурацией и размером (примерно от 2 до 15 мкм). Отмечено, что образцы 1 (Рис.3 а) и 2 (с минимальным содержанием квазикристаллов) имеют схожий характер и наиболее разрыхленную поверхность с большим количеством мелких пор. Поверхности образцов 3 и 4 менее рыхлые, при этом образец 4 (Рис.3 б) характеризуется самой высокой сплошностью. Исходная поверхность образца 5 (Рис.3 в) несколько отличается от предыдущих – на ней заметны более гладкие области, обусловленные втиранием в нее квазикристаллов. На фотографиях выделены участки, на которых проводили рентгеноспектральный анализ (Табл. 3). Из полученных результатов следует, что квазикристаллы концентрируются внутри пор.

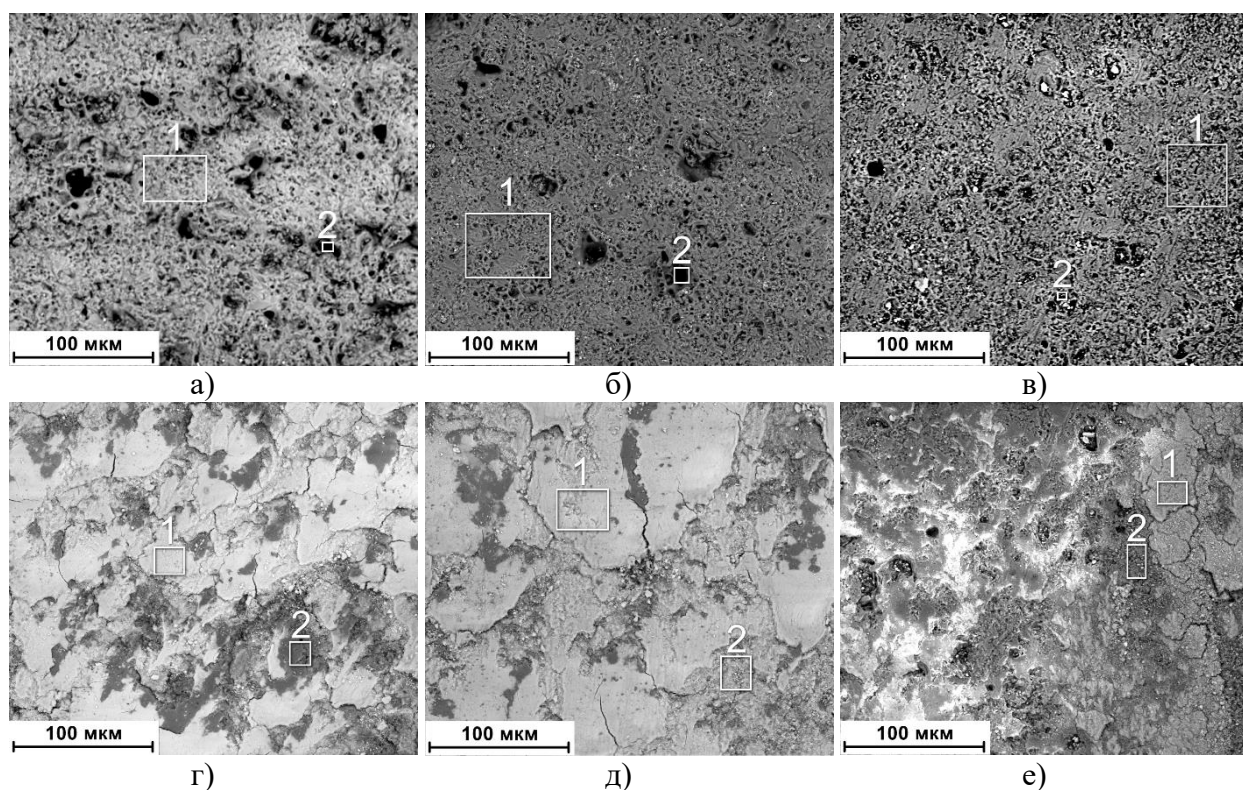


Рисунок 3 – СЭМ-изображение поверхности исследуемых образцов до (а, б, в) и после (г, д, е) трибологических испытаний: а), г) образец 1; б), д) образец 4; в), г) образец 5

Таблица 3– Химический состав выделенных областей на поверхности образцов до и после трибологических испытаний (в масс. процентах)

Обр.	Уч-к	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	K	Mn	Fe	Cu	W	Zn
1, до	1	13.28	48.91	3.13	0.58	4.93	22.46	3.20	3.12	0.04	-	-	0.14	0.21
	2	46.91	33.06	3.84	0.48	6.89	2.35	2.41	3.03	0.13	-	-	0.28	0.62
	весь	18.16	42.99	3.72	0.71	16.51	9.96	3.86	3.14	0.12	-	-	0.16	0.67
1, после	1	5.70	48.98	0.83	0.64	18.51	6.23	2.72	1.17	0.15	0.25	0.23	13.96	0.63
	2	7.17	53.41	0.38	0.96	17.92	5.68	2.58	1.00	0.11	0.22	0.21	9.85	0.51
	весь	3.27	43.12	1.93	0.51	21.77	6.86	3.33	1.81	0.10	0.27	0.28	15.67	1.08
4, до	1	6.59	46.79	0.91	1.01	29.33	10.25	1.86	1.67	0.12	0.75	0.46	0.08	0.18
	2	11.53	9.56	1.22	0.52	14.75	2.43	0.68	0.78	0.85	34.20	6.38	5.53	11.57
	весь	9.95	42.28	3.39	0.76	21.97	10.90	3.97	2.60	0.10	1.96	1.10	0.19	0.83
4, после	1	4.86	56.01	0.65	1.10	18.53	7.76	2.92	1.19	0.06	0.44	0.34	5.80	0.34
	2	2.17	38.55	2.66	0.64	23.07	7.50	3.76	2.29	0.17	0.81	1.05	15.70	1.63
	весь	2.57	44.16	2.24	0.60	21.37	8.27	3.30	1.72	0.13	0.76	0.83	13.03	1.02
5, до	1	10.39	52.06	0.00	1.41	30.43	3.31	1.73	0.43	0.02	0.05	0.04	0.05	0.08
	2	43.47	27.89	0.04	2.59	16.08	0.69	0.54	0.25	0.06	3.94	3.88	0.34	0.23
	весь	13.59	47.28	1.09	1.42	27.41	5.00	1.86	1.39	0.06	0.19	0.27	0.08	0.36
5, после	2	6.17	41.04	1.11	0.86	28.06	4.96	1.58	1.44	0.13	0.34	0.61	12.35	1.35
	3	9.91	43.75	0.59	2.06	33.94	3.42	1.61	1.16	0.24	0.31	0.56	1.49	0.96
	весь	5.01	46.66	0.72	0.98	32.06	5.03	1.67	1.01	0.11	0.20	0.29	5.29	0.97

После трибологических испытаний на поверхности образцов происходят существенные изменения (Рис.3 г,д,е). Морфология поверхности становится более сглаженной, поскольку при трении в зоне контакта формируется трибопленка, скрывающая поры. Данная пленка имеет трещины по всей поверхности дорожки трения. Проведенный химический анализ (Табл. 3) показал, что в ее составе содержатся химические элементы, соответствующие карбиду вольфрама, которые в процессе трения переносятся с контртела.

Также исследовалась поверхность шариков после испытаний. Размер изношенного пятна полностью коррелирует с величиной объемного износа. На границе пятна износа были зафиксированы частицы, содержащие алюминий. Но, в целом, можно утверждать, что квазикристаллы на поверхность контртела не переносятся.

В работе было установлено, что влияние модифицирования керамических покрытий квазикристаллами на процессы трения и износа является неоднозначным, что связано с двумя факторами: изменением структуры керамики при добавлении квазикристаллов в электролит, а также с наличием на контактной поверхности квазикристаллов, снижающих трение. Для устранения первого фактора использована технология втирания квазикристаллов в поверхность при финишной обработке. При такой технологии квазикристаллами заполняются только поверхностные поры разного размера, но исключается их влияние на состав и структуру покрытия. Если сопоставить количество модификатора в порах и в целом на поверхности с величиной установившегося коэффициента трения, то можно сделать вывод, что небольшая концентрация позволяет снизить коэффициент трения по сравнению с базовым керамическим покрытием. Это образцы 2 и, особенно, 5 (Рис. 2). В случае образца 5 снижение коэффициента трения также связано с уменьшением шероховатости за счет дополнительной обработки поверхности квазикристаллами (R_a образца 1 составила 1,4 мкм, а для образца 5 – 0,6 мкм). Это хороший результат, так как позволяет минимизировать расход довольно дорогого модификатора. С ростом концентрации квазикристаллов в электролите покрытия демонстрируют рост коэффициента трения.

В начале процесса приработки все покрытия показывают сравнительно низкое трение. С появлением частиц износа коэффициент трения увеличивается. Установившееся состояние обычно характеризуется устойчивым объемом третьего тела. В нашем случае, как показывают результаты химического анализа, трибопленка состоит из продуктов износа шариков. Чем больше коэффициент трения, тем больше на поверхности карбида вольфрама (см. Табл. 3), причем в виде прерывистой пленки. Чем ниже коэффициент трения, тем больше на поверхности покрытия участков без пленки. На свободных участках обнаружены химические элементы, соответствующие квазикристаллам. Учитывая, что контакт шарика с покрытием происходит через трибопленку, важно выявить механизм износа покрытий. Результаты исследования поперечных сечений показывают, что в покрытии имеются микротрещины, связанные с порами (см. Рис. 4).

Развитие микротрещин вследствие концентрации напряжений приводит к отслоению и удалению элемента приповерхностного слоя. По фотографиям внутри и снаружи дорожки трения видно, что поверхность покрытия на дорожке трения становится менее ровной. Эффект блеска на дорожке трения, наблюдаемый визуально, связан с наличием трибопленки. На Рис. 4 представлены фотографии сечений покрытий 4 и 5, которые существенно различаются по величине коэффициента трения и объемному износу. В случае покрытия 5 существенных различий в структуре покрытия под дорожкой трения и вдали от нее не наблюдается. В покрытии 4 наблюдается тенденция к слиянию пор и образованию трещин, идущих от поверхности. При таком механизме износа важна величина силы трения, так как она создает на поверхности растягивающие напряжения, благоприятные для развития трещин. За исключением образца 4, износ коррелирует с коэффициентом трения. Покрытие образца 4 более износостойкое, чем образцы 1 и 3; коэффициент

трения у него выше, а износ меньше. Вероятно, это связано с влиянием максимального количества модификатора в электролите на структуру материала.

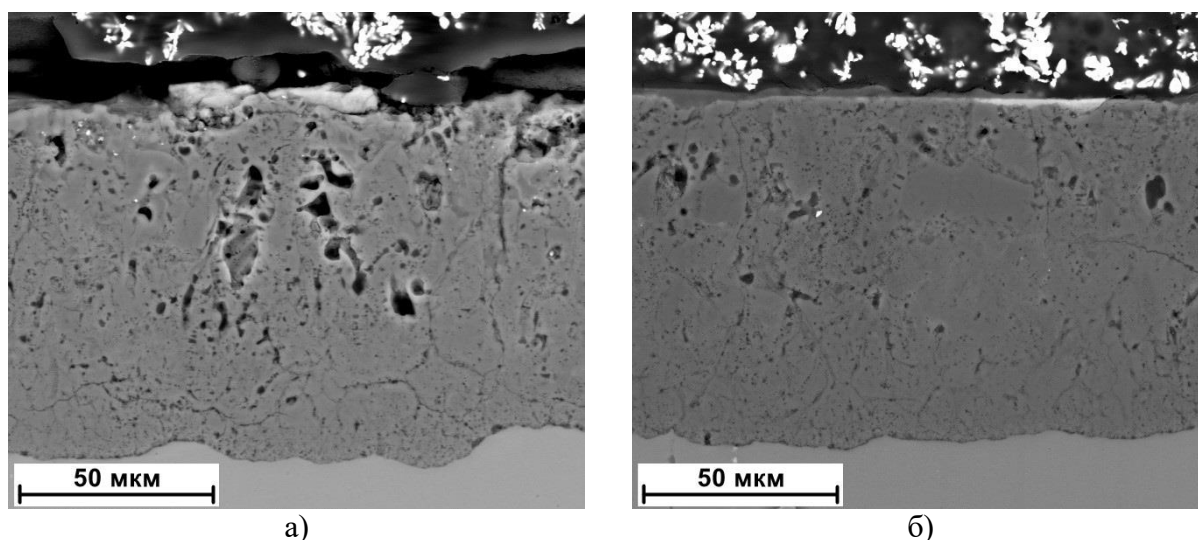


Рисунок 4 – СЭМ-изображения срезов (поперечных сечений) образцов под следами износа: а) образец 4; б) образец 5

Заключение

В результате использования технологии с добавлением квазикристаллов в электролит при формировании МДО-покрытий получены керамические покрытия, содержащие квазикристаллы в порах. Структура покрытий зависит от содержания модификатора в электролите. Технология втирания квазикристаллов в поверхность чистых керамических покрытий также приводит к концентрации квазикристаллов в порах без изменения структуры материала. Установлено, что наименьшее количество квазикристаллов является оптимальным для снижения трения и износа (по сравнению с покрытиями с нулевым и относительно высоким содержанием модификатора в электролите, 1 и 1,5 процента). На процессы трения и износа существенное влияние оказывает трибопленка, которая состоит из продуктов износа шарика, материалом которого является карбид вольфрама. Механизм износа покрытий - хрупкое разрушение на микроуровне с последующим отрывом частиц от поверхности.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2024-535 от 23.04.2024).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huttunen-Saarivirta, E. Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe alloys: a review / E. Huttunen-Saarivirta // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – V. 363. - P. 150-170.
2. Wolf, W. Wear and corrosion performance of Al-Cu-Fe-(Cr) quasicrystalline coatings produced by HVOF. / W. Wolf, G.Y. Koga, R. Schulz, S. Savoie, C.S. Kiminami, C. Bolfarini and W.J. Botta // *J.Therm.Spray Technol.* – 2020. – V. 29. - P.1195.
3. Sales, M. Effect of the addition of crystalline beta-phase in Al-Cu-Fe quasicrystalline coatings on their tribological properties. / M. Sales, A. Merstallinger, A. Ustinov, S.S. Polishchuk, T.V. Melnichenko // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – V. 201. - №14. - P. 6206-6211.

4. Bigoni, D. Temperature dependence of the tribological properties of laser-melted Al-Cu-Fe quasicrystalline plasma sprayed coatings. / D. Bigoni, D. Capuani // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2005. – V. 351. - №3. - P.280-287.
5. Shao, T. Tribological Behavior of plasma sprayed Al-Cu-Fe +Sn quasicrystalline composite coatings. / T. Shao, X. Cao, E. Fleury, D.H. Kim, M. Hua, D. Se // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2004. – V. 334-335. - P. 466-470.
6. Markov, G.A. Chemical Composition, Structure, and Morphology of Microplasma Coatings. / G.A. Markov, A.I. Slonova, O.P. Terleeva // *Prot. Met.* – 1997. – V. 33. - №3. - P. 257-262.
7. Malyshev, V.N. Formation of wear-resistant compositional MAO-coatings containing a dispersed phase. / V.N. Malyshev, K.M. Zorin // Open Science Publishing. Raleigh, North Carolina, USA. – 2019. 217 p. (in Russian)
8. Malyshev, V.N. Features of microarc oxidation coatings formation technology in slurry electrolytes. / V.N. Malyshev, K.M. Zorin // *Applied Surface Science*. – 2007. – V. 254. - №5. - P.1511-1516.
9. <https://quasicrystal.eu/>
10. Malyshev, V.N. Effective electrochemical transformation method of valve metals surface layer into high-tensile ceramic coating. / V.N. Malyshev // In Book: *Chemical Reactions on Surfaces*. Editor J.I.Duncan and A.B. Klein. Nova Science Publishers Inc. NY, USA. – 2008. - Chapter 7. - P.211-262.
11. Malyshev, V.N. Neue Anwendungs-moeglichkeiten fuer Aluminium. / V.N. Malyshev // *Metalloberflaeche*. - 2006. - V.1-2. - P.28-29.

E.V. Torskaya¹, A.M Morozov¹, V.N. Malyshev², T. I. Muravyeva¹

¹ Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics RAS;
Moscow, Russia, torskaya@mail

²National University of Oil and Gas “Gubkin University”; Moscow, Russia

FRICITION AND WEAR OF MAO-COATINGS MODIFIED WITH QUASICRYSTALS Al-Cu-Fe

Abstract

Modification of ceramic MAO coatings developed for friction units is a trend in modern research aimed at improving friction and wear. This paper presents ceramic coatings formed on aluminum alloy AlZn5.5MgCu by microarc oxidation (MAO) in a single-stage technological process with inclusions of Al-Cu-Fe quasicrystals. The technology of rubbing quasicrystals into the coating surface during finishing polishing was also used. Friction and wear tests followed by surfaces and cross-sections analysis by SEM microscopy showed that quasicrystals affect the coating structure and friction characteristics. Adding a small amount of modifier to the electrolyte, as well as rubbing in the technology, can reduce the friction coefficient and wear rate compared to purely ceramic coatings. A larger amount of modifier gives negative result.

Keywords: ceramic MAO-coatings; Al-Cu-Fe quasicrystals; friction coefficient; wear; scanning electron microscopy