

## ФРИКЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ТЕРМОДИФФУЗИОННОЙ ОБРАБОТКОЙ, СО СТАЛЬЮ

<sup>1</sup>О.К. Яцкевич, <sup>1</sup>О.Г. Девойно, <sup>1</sup>М.А. Кардаполова

<sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет  
г. Минск, Республика Беларусь

*Исследованы особенности трения и изнашивания окисных керамических покрытий  $Al_2O_3 - Mo$  и  $Al_2O_3 - B$  при трении скольжения по стали. Установлены механизмы изнашивания покрытий при помощи оптического и растрового электронного микроскопов с возможностью микрорентгеноспектрального анализа. Показано, что слой переноса на композиционных керамических покрытиях зависит от физических свойств модифицирующей фазы (Mo, B). Пришли к выводу, что окисные пленки  $MoO_3$  и  $B_2O_3$  на керамических поверхностях и  $Fe_2O_3$  на поверхности стального диска выступают в роли защитного слоя, предохраняя поверхности керамических покрытий и стального контртела от износа.*

**Ключевые слова:** оксид алюминия, термодиффузионная обработка, керамические покрытия, плазменное напыление, износостойкость, коэффициент трения, слои переноса

## FRICIONAL INTERACTION CERAMIC COATINGS ON THE BASE OF ALUMINUM OXIDE, MODIFIED BY THERMAL DIFFUSION, WHITH STEEL

<sup>1</sup>O.K. Yatskevich, <sup>1</sup>O.G. Devojno, <sup>1</sup>M.A. Kardapolova

<sup>1</sup>Belarusian National Technical University  
Minsk, Republic of Belarus

*The friction and wear characteristics of oxide ceramic coatings  $Al_2O_3 - Mo$  and  $Al_2O_3 - B$  in sliding contact with steel were examined. Operating wear mechanisms were determined using optical and scanning electron microscopes with an energy-dispersive X-ray attachment. It was shown that the transfer layer on composite ceramic surfaces depends on the physical properties of the second phase materials (Mo, B). It was concluded that oxide films  $MoO_3$  and  $B_2O_3$  on the ceramic surfaces and  $Fe_2O_3$  on the surface of steel disk act as a form of protec-*

*tion against wear, leaving most of the original ceramic and steel surfaces undamaged.*

**Keywords:** aluminum oxide, thermal diffusion modification, ceramic coatings, plasma spraying, wear resistance, friction coefficient, transfer layer

**E-mail:** scvdmed@bntu.by

### **Введение**

Одним из наиболее перспективных направлений развития современного машиностроения является применение в узлах трения деталей с износостойкими керамическими покрытиями, способными сохранять свою работоспособность в тяжелых условиях (высокие температуры и агрессивные среды), при которых металлические покрытия теряют свои свойства. Изучению триботехнических характеристик керамических материалов уделяется значительное внимание [1–3]. Одним из основных направлений в данной области является изучение характеристик пар трения керамика – металл, в связи со значительно меньшими величинами износа, чем для пар керамика – керамика [4]. Кроме того, как показано в работах [5] при трении в паре керамика – керамика испытания останавливаются при скоростях выше 1 м/с вследствие катастрофического разрушения поверхностей трения. При использовании в качестве контртела стального элемента можно повысить верхний предел скоростей скольжения до 10–15 м/с. Основной причиной является высокая теплопроводность стали, что снижает уровень контактных температур.

В паре керамика – металл имеют место процессы переноса металла и его оксидов на поверхность керамики с образованием так называемого слоя переноса (transfer layer), который выполняет защитную функцию, увеличивая износостойкость керамики при высоких скоростях скольжения [4].

Однако, при увеличении нагрузки и температуры в зоне трения происходит схватывание поверхностей, сопровождающееся срывом трибопленок и выкрашиванием частиц керамики. На поверхности стального контртела в таких случаях возникают борозды и глубокие царапины, как следствие микрорезания металла более твердой керамикой. Отмечается также невозможность проведения испытания в контакте с незакаленными, обладающими пониженной твердостью стальными контртелами из-за возникающих задиров, приводящих к катастрофическому износу покрытий [6].

Иная специфика износа характерна для пар металл – композиционное керамическое покрытие, содержащее вторую пластичную металлическую фазу [7], для которых отмечено значительное уменьшение величины износа стального контртела. В данном случае показано, что происходило снижение интенсивности переноса металла со стального диска на поверхность керамики, однако детального исследования пленок на поверхности элементов пары трения не проводилось, что дало хотя бы частичное представление о трибохимических процессах.

Таким образом, исследование механизма переноса при трении пары стальное контртело- композиционное покрытие даст более полную информацию о специфике триботехнического взаимодействия. В данной работе проведены испытания плазменных покрытий  $Al_2O_3 - 6-8\%Mo$  и  $Al_2O_3 - 8-10\%W$  при трении по стали, изучены образующиеся вторичные структуры и их влияние на работоспособность указанных пар. Высокий уровень механических свойств плазменных покрытий на основе порошков оксида алюминия, модифицированного молибденом и бором термодиффузионной обработкой (низкая пористость, высокая когезионная прочность и прочность сцепления с основой) дает основания для применения данного типа покрытий в узлах трения.

## Методика исследований

Исходные порошки на основе оксида алюминия для плазменного напыления образцов были модифицированы молибденом  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 6-8\% \text{ Mo}$  (60–80 мкм) и бором  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 8-10\% \text{ B}$  (40–60 мкм) [8].

Испытания проведены при различных условиях нагружения в условиях сухого трения на машине трения типа Amsler A – 135 по схеме ролик (закаленная сталь 45) – плоский образец с покрытием. Механическую обработку керамических покрытий перед триботехническими испытаниями производили шлифованием алмазным кругом. Образцы имели одинаковую шероховатость в пределах Ra 0,8–1,6 мкм с целью устранения влияния качества поверхностного слоя на интенсивность износа покрытий и время их приработки с контртелом. Очищенные от механических загрязнений образец и контртело обезжиривали бензином. Скорость скольжения в паре трения составила 0,46–12 м/с, удельное давление 0,5– 45 МПа. Для получения сравнимых между собой значений износа при различных скоростях скольжения количество оборотов контртела было постоянным, что соответствовало пути трения 1000 м. В каждом эксперименте с помощью компьютера записывали момент силы трения, который затем пересчитывали в коэффициент трения.

Образцы и контртела до и после износа взвешивали при помощи аналитических весов с точностью измерения 0.1 мг. При определении относительной износостойкости покрытий из модифицированных порошков в качестве эталона принимали покрытие из чистого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Получаемые значения износа достоверны только при указанных выше размерах керамических образцов и контртел. То есть полученные в результате испытаний данные отражают качественную картину для приведенных пар трения, а конкретные количественные зависимости относятся к данным условиям испытаний. Величина разрушения керамики и стали зависит от конкретной скорости и нагрузки, а также в значительной мере от развиваемой в контакте температуры. Влияние размеров образцов, имеющих отличающиеся величины теплоотода на величину износа, требует отдельных исследований.

Металлографический анализ и исследование элементного состава поверхностей трения проводилось при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA II (Чехия) с использованием энергодисперсионной приставки типа InCa 350 Cambridge Instrument GB для микрорентгеноспектрального анализа.

## Обсуждение результатов

Разработанные порошковые материалы, модифицированные бором и молибденом методом термодиффузионной обработки, позволяют получать плазменные керамические покрытия с высокой прочностью сцепления до 26–27 МПа при незначительном снижении микротвердости до 10–12 ГПа. Результаты испытаний на износ (рис. 1) указывают на высокие триботехнические свойства плазменных покрытий  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}$  и молибденом  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Mo}$ . Большая износостойкость этих покрытий объясняется повышением пластичности покрытий при незначительном уменьшении микротвердости.

Поскольку, величина износа – это комплексное понятие, то необходимо учитывать результаты оценки интенсивности износа и стального контртела (рис. 1), которая на несколько порядков больше величины износа самого покрытия. Как видно из представленных данных, наименьшие значения износа имеет покрытие  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 8\% \text{ Mo}$ , что может быть объяснено наличием тонких пленок оксида железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) на поверхности стального диска и оксида молибдена ( $\text{MoO}_3$ ) на керамическом покрытии, снижающих коэффициент трения и предотвращающих схватывание. Наличие оксида молибдена на поверхности трения подтверждается данными микрорентгеноспектрального анализа (рис. 2).

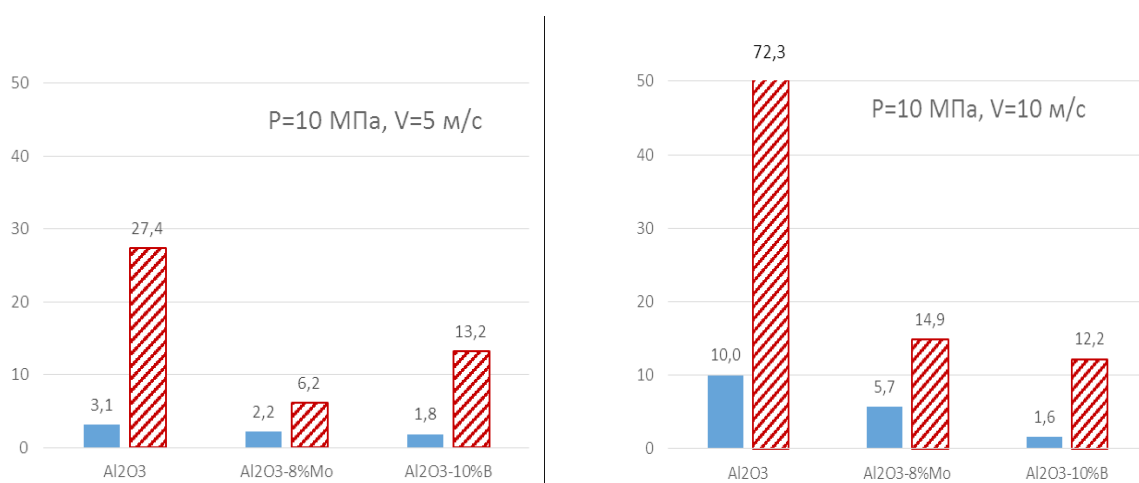


Рис. 1. Интенсивность износа покрытий  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Mo}$  и стального контртела

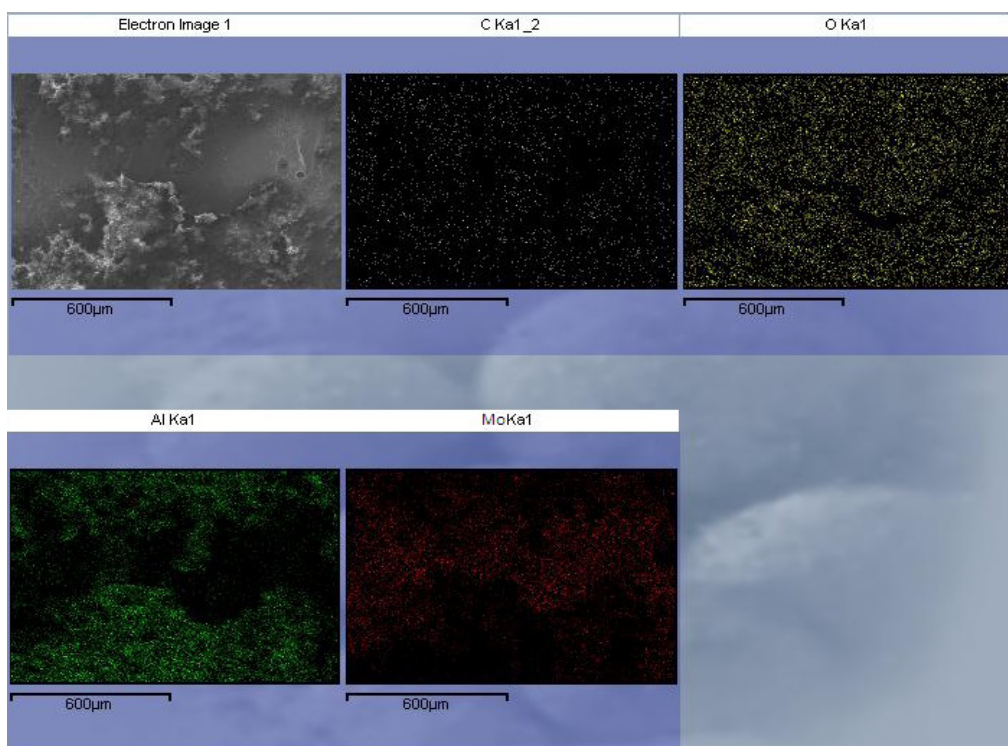


Рис. 2. Электронное изображение и распределение элементов на поверхности трения покрытия  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Mo}$

При увеличении скорости скольжения в паре трения происходит значительное повышение температуры и интенсификация износа как для покрытий из исходного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так и у покрытий  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Mo}$ . Оксид молибдена может образовываться в процессе окисления при относительно низких температурах, а при температуре  $550\text{ }^\circ\text{C}$  улетучивается, что приводит к весовым потерям покрытия и выкрашиванию керамических частиц. Данное явление изучено для композиционной керамики на основе оксида алюминия [9]. Присутствие зерен оксида алюминия в зоне трения, выступающих в роли абразива, провоцирует увеличение температуры и интенсификацию износа стального диска.

Однако, надо отметить, что покрытия  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Mo}$  имеют большую износостойкость при нагрузках, соответствующих 30–40 МПа и скорости до 1–2 м/с, что может быть объяснено сохранением оксидных пленок на поверхности покрытия, выступающих в роли твердой смазки.

Наличие оксидов на поверхности выявлено и в случае трения стального диска по керамическому покрытию  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}$  (рис. 3). Бор, содержащийся в прилегающих к зоне трения слоях, способен окисляться с образованием  $\text{B}_2\text{O}_3$ , в отличие от  $\text{MoO}_3$  он не летуч, плавится при температуре 325–450 °С.

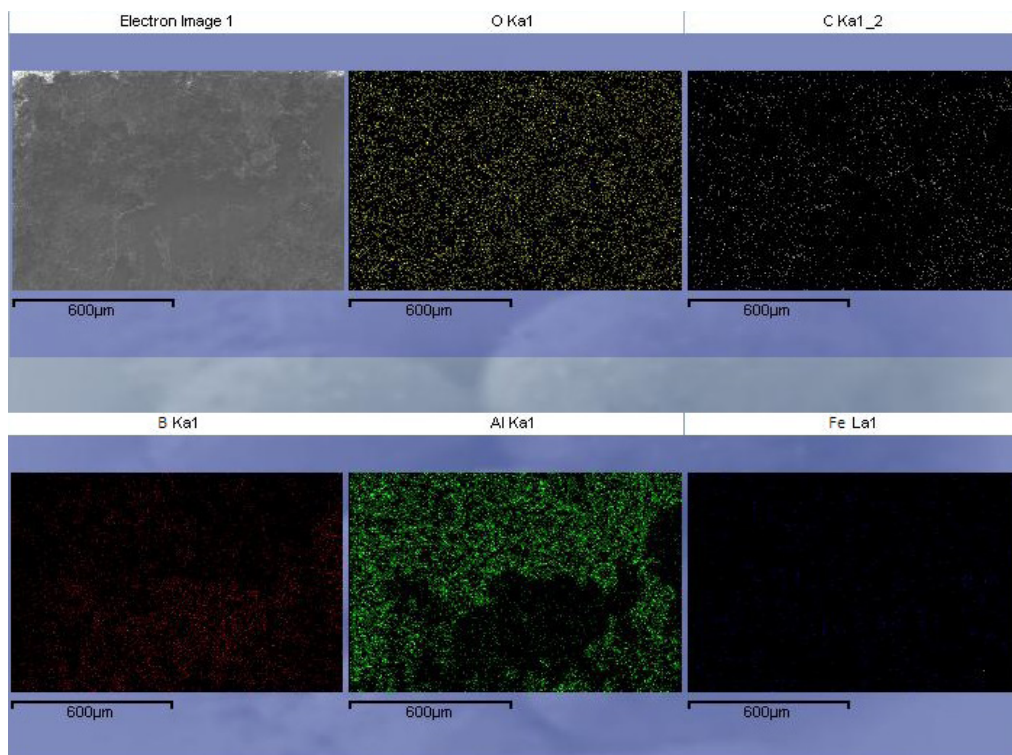


Рис. 3. Электронное изображение и распределение элементов на поверхности трения покрытия  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}$

В процессе трения на участках фактического контакта при высоких температурах в результате термотрибохимических процессов происходит освобождение введенных модифицирующих добавок в активной форме (в виде атомов и ионов). При их взаимодействии с поверхностями металлов образуются защитные пленки оксидов с низким сопротивлением сдвигу. Этим объясняется защита от схватывания материалов трущихся поверхностей и снижение износа.

Присутствие стабильной пленки  $\text{B}_2\text{O}_3$  обеспечивает при повышении скорости в паре трения незначительное увеличение степени износа как самого покрытия, так и стального диска. В данном случае трение осуществляется по оксидным пленкам бора на поверхности покрытия и оксиду железа, на поверхности контртела.

Для экспериментальной проверки полученных теоретических результатов относительно антифрикционных характеристик покрытий из модифицированного оксида алюминия были проведены исследования коэффициента трения для составов  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 6-8\% \text{ Mo}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 8-10\% \text{ B}$  и получены зависимости его изменения от величины давления, диапазон варьирования которого составил 5–45 МПа при постоянной скорости 1,95 м/с (рис. 4), а также от скорости (0,5–12 м/с) при постоянном давлении 1 МПа (рис. 5).

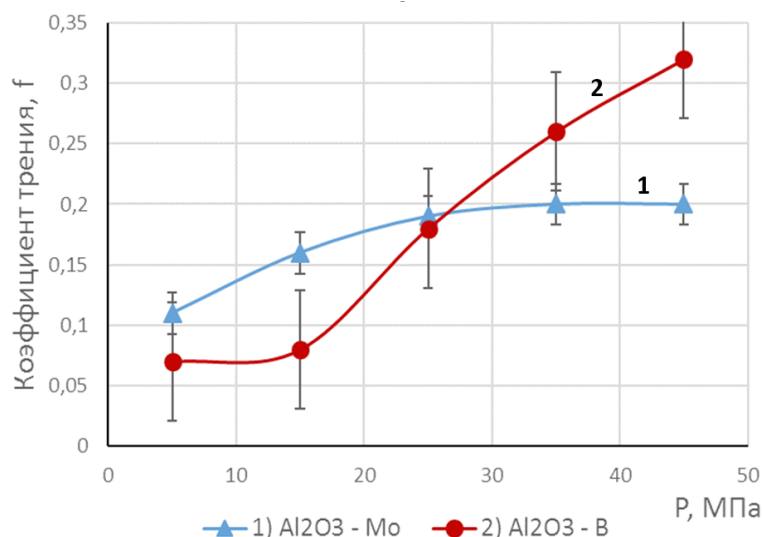


Рис. 4. Влияние нагрузки в паре на коэффициент трения покрытий  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Mo}$  по стали

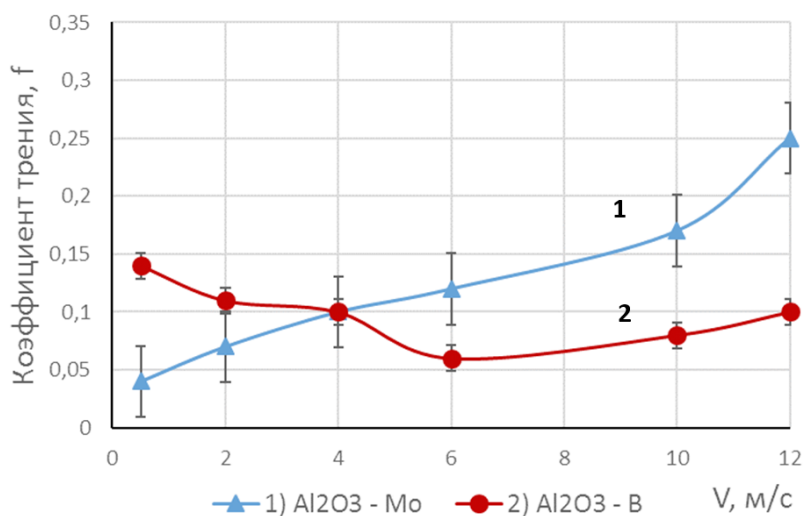


Рис. 5. Влияние скорости скольжения в паре на коэффициент трения покрытий  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Mo}$  по стали

Как отмечается в работе [5] при скоростях 2–6 м/с износ происходит при адгезионном взаимодействии между оксидной керамикой и сталью и характеризуется высокими значениями коэффициента трения и интенсивности изнашивания. В случае покрытия  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}$  наличие трибопленок способствует снижению коэффициента трения и его относительной стабильности с ростом скорости при постоянном давлении 1 МПа (рис. 5, кривая (2)).

### Заключение

Исследование трибологических характеристик плазменных покрытий из модифицированной керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 6-8\% \text{ Mo}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 8-10\% \text{ B}$  показало, что величина их износа меньше величины износа покрытий из исходного оксида алюминия, что

объясняется образованием тонких пленок  $V_2O_3$  и  $MoO_3$ , выступающих в роли твердых смазок и изменяющих характер износа с адгезионного на трение по пленкам. В то же время происходит снижение интенсивности переноса металла со стального диска на поверхность керамического покрытия, тем самым обеспечивается уменьшение износа контртела.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов, А.П. Трибологические свойства тугоплавких оксидов и неметаллических соединений при высоких температурах / А.П. Семенов // Трение и износ. – 2008. – Т.29. – №5. – с.531 – 549.
2. Bolelli, G. Wear behaviour of thermally sprayed ceramic oxide coatings / G.Bolelli [et al.]. //Wear. – 2006. – Т. 261. – №. 11–12. – С. 1298–1315.
3. Fernandez, J. E. . Sliding wear of a plasma-sprayed  $Al_2O_3$  coating / J. E. Fernandez [et al.] //Wear. – 1995. – Т. 181. – С. 417–425.
4. Stachowiak, G. W. Metallic film transfer during metal-ceramic unlubricated sliding / G. W. Stachowiak, G.B. Stachowiak, A. W. Batchelor // Wear. – 1989. – Т. 132. – №. 2. – С. 361–381.
5. Савченко, Н. Л. Трение и износ керамики на основе  $ZrO_2 \cdot 2VO_3$  в условиях высокоскоростного скольжения по стали / Н. Л. Савченко, К. М. Пятова, С. Н. Кульков //Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2007. – №. 1.– С. 84–88.
6. Ковальченко, А. М. Влияние скорости скольжения на износ пары керамика–сталь при трении без смазки / А. М. Ковальченко [и др.] // Проблемы тертя та зношування. – 2011. – №. 56.–с. 220–237.
7. Schepokat, S. Sliding wear of  $Cr-Al_2O_3-ZrO_2$  and  $Mo-Al_2O_3-ZrO_2$  composites / S.Schepokat [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – Т. 25. – №. 6. – С. 837–845.
8. Девоино, О.Г. Формировании керамических покрытий из диффузионно-легированного оксида алюминия / О. Г. Девоино, М.А. Кардаполова, О.К. Яцкевич // Вестник БрГТУ. Машиностроение.–2017. – №4. – С.36–40.
9. de Portu, G. Wear behaviour of  $Al_2O_3-Mo$  and  $Al_2O_3-Nb$  composites / G.de Portu [et al.] //Wear. – 2007. – Т. 262. – №. 11–12. – С. 1346–1352.

#### REFERENCES

1. Semenov A.P. Tribologicheskie svoystva tugoplavkikh oksidov i nemetallicheskih soedinenij pri visokih temperaturah [Tribological properties of refractory oxides and nonmetallic compounds at high temperatures]. Trenie i iznos. . 2008. V.29. №5. pp. 531 – 549. (in Russian)
2. Bolelli G. [et al.] Wear behaviour of thermally sprayed ceramic oxide coatings / Wear, 2006, V. 261, №. 11–12. pp. 1298–1315.
3. Fernandez J. E. [et al.] Sliding wear of a plasma-sprayed  $Al_2O_3$  coating / Wear, 1995, V. 181, pp. 417–425.
4. Stachowiak G. W., Stachowiak G. B., Batchelor A. W. Metallic film transfer during metal-ceramic unlubricated sliding / Wear, 1989, V. 132, №. 2, pp. 361–381.
5. Savchenko N. L. [et al.] Trenie i iznos keramiki na osnove  $ZrO_2 \cdot 2VO_3$  v uslovijah visokoskorostnogo skolzenia po stali [Friction and wear of ceramics based on  $ZrO_2 \cdot 2VO_3$  under high-speed sliding conditions for steel]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matemetika i mehanica. – 2007. – №. 1.– p. 84–88. (in Russian)
6. Kovalchenko A.M [et al.] Vlijaniye skorosti skolzenia na iznos pari keramika-ctal pri trenii bez smazki [Effect of sliding speed on the wear of a ceramic-steel pair in friction without lubrication]. Problemi trenia i iznosa. 2011, №. 56. pp. 220–237. (in Russian)
7. Schepokat S. [et al.] Sliding wear of  $Cr-Al_2O_3-ZrO_2$  and  $Mo-Al_2O_3-ZrO_2$  composites / Journal of the European Ceramic Society. 2005. V. 25. №6, pp. 837–845.
8. Devojno O.G. [et al.] Formirovanie keramicheskikh pokritij iz diffuzionno-legirovannogo oksida alumina [Formation of ceramic coatings from diffusion-doped alumina ]. Vestnik BGTU. Mashinostroenie, 2017, №4, pp. 36–40. (in Russian)
9. de Portu G. [et al.] Wear behaviour of  $Al_2O_3-Mo$  and  $Al_2O_3-Nb$  composites / Wear. 2007, V. 262, №. 11–12, pp. 1346–1352.

*Статья поступила в редакцию в окончательном варианте 27.04.18*