

УДК 621.794.61

**А.И. КОМАРОВ**, канд. техн. наукзаведующий лабораторией технологии модифицирования конструкционных сплавов<sup>1</sup>

E-mail: al\_kom@tut.by

**В.И. КОМАРОВА**, канд. физ.-мат. наукведущий научный сотрудник<sup>1</sup>

E-mail: komarova@inmash.bas-net.by

**П.С. ЗОЛОТАЯ**младший научный сотрудник<sup>1</sup>

E-mail: polina.zolotaya@gmail.com

<sup>1</sup>Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь*Поступила в редакцию 03.05.2017.*

## ПОВЫШЕНИЕ ТРИБОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРШНЕВОГО СПЛАВА АК12М2МГН КЕРАМИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ ГРАФЕНОПОДОБНЫМ УГЛЕРОДОМ

*На основе разработанных научно-методологических принципов создания электролитов-суспензий, включающих нерастворимые твердые наночастицы различной природы, осуществлено модифицирование керамических покрытий (КП), формируемых микродуговым оксидированием (МДО) на силумине, содержащем до 13 мас.% Si, графеноподобным углеродом (ГУ). Установлено, что ГУ, введенный в базовые силикатно-щелочные электролиты с концентрацией 250–1000 мг/л, интенсифицирует микроплазменные процессы, о чем непосредственно свидетельствует увеличение толщины КП в 1,2–1,5 раза. Одновременно с этим участие ГУ в процессе формирования покрытий приводит к увеличению в 2–3 раза содержания в них корунда и, как следствие, к росту микротвердости с 16 ГПа до 24 ГПа. Показано также, что при включении ГУ-наночастиц в состав покрытия обнаруживается значительное их влияние на триботехнические характеристики — снижение коэффициента трения при нагрузках 20–50 МПа в 1,3–2 раза, интенсивности изнашивания — в 1,3–2,3 раза.*

**Ключевые слова:** микродуговое оксидирование, модифицирование, графеноподобный углерод, микротвердость, износостойкость, коэффициент трения

**Введение.** Алюминий и его сплавы широко применяются для создания различных конструкций машин и механизмов. Это обусловлено его свойствами, среди которых высокая прочность в сочетании с малой плотностью, коррозионная стойкость и способность к изменению формы путем литья, давления и резания. Большое значение имеет возможность соединения деталей из алюминиевых сплавов в различные конструкции с помощью сварки, пайки, склеивания и других способов, а также способность к нанесению защитных и декоративных покрытий. Кроме того, алюминиевые сплавы немагнитны, отличаются отсутствием искробразования, гладкостью поверхности и высокой морозостойкостью, хорошей тепло- и электропроводностью. Однако ужесточение условий эксплуатации техники и агрессивность применяемых технологических сред приводит к тому, что износостойкость и коррозионная стойкость рабочих поверхностей деталей из алюминиевых сплавов не позволяет обеспечить требуемую долговечность.

Способы улучшения или модифицирования поверхности изделий начинают успешно конкурировать с методами создания материалов с заданными функциональными свойствами. Одним из перспективных способов упрочнения рабочих поверхностей деталей, восстановленных или изготовленных из алюминиевых сплавов, является МДО. Однако достигнутый уровень технологических характеристик процесса и свойств покрытий в ряде случаев не удовлетворяет предъявляемым требованиям. Это касается возможности получения качественного покрытия на высококремнистых алюминиевых сплавах, и некоторыми компаниями они вообще не рассматриваются в качестве объекта для микроплазменной обработки. В ряде работ, например [1–7], эти задачи решены использованием в МДО-процессе углеродных наноматериалов (УНМ) — наноалмазов [1, 2], фуллеренов [3, 4], саж, являющихся продуктами их производства [5], аморфного наноглерода, полученного электроразрядной обработкой углеводородных

жидкостей [6]. Углеродные наноматериалы привлекают к себе повышенное внимание благодаря своим необычным свойствам и перспективе их эффективного применения в различных областях промышленности. Существенное значение имеет поверхностная структура УНМ, на их поверхности постоянно присутствуют функциональные группы, способствующие внедрению этих частиц в оксидный слой и приданию ему новых функциональных свойств [7].

В качестве добавки к электролиту был опробован графеноподобный углерод. Сам по себе графен обладает высокой электро- и теплопроводностью. Подвижность носителей заряда в графене чрезвычайно велика и составляет порядка  $10^5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ , что на два порядка выше, чем подвижность носителей в чистом кристаллическом кремнии. Кроме того, эффективный модуль упругости графеновых листов и их прочность на разрыв сопоставима с этими же характеристиками углеродных нанотрубок. Графеновая масса успешно испытана в качестве наполнителя полимеров, как материал для создания прозрачных электропроводящих структур и функциональных элементов наноэлектроники [8].

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния графеноподобного углерода, введенного в базовые силикатно-щелочные электролиты, на структурообразование и трибомеханические свойства сформированных на сплаве АК12М2МгН керамических покрытий.

**Материалы и методика исследования.** В качестве матричного сплава для микродугового оксидирования был выбран алюминий-кремниевый сплав (силумин) АК12М2МгН (11–13 Si; 0,8–1,3 Mg; 0,3–0,6 Mn; 0,8–1,3 Ni; 0,8 Fe; 0,2 Cr; 0,05–0,20 Ti; 1,5–3,0 Cu; 0,1 Pb; 0,5 Zn; 0,02 Sn, Al — ост., здесь и далее мас.%), широко используемый для изготовления поршней ДВС. Микроплазменная обработка этого силумина проводилась в анодно-катодном режиме на разработанной в Объединенном институте машиностроения НАН Беларуси установке электрохимической микроплазменной обработки (УЭМПО) в силикатно-щелочном электролите — базовом (4 г/л  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 2 г/л КОН) и с добавками наночастиц графеноподобного углерода с варьированием его концентрации  $C$  в широком диапазоне — 125, 250, 350, 500, 750, 1000 мг/л.

Получение ГУ [8, 9] включает две основные стадии: низкотемпературную интерколляцию аммиакатов щелочных металлов в межслоевое пространство кристаллов графита и взрывной гидролиз внедрения полученного соединения. Гидролиз аммиакатов щелочных металлов сопровождается выделением большого количества газообразных продуктов, что приводит к расщеплению графита на слои по несколько нанометров толщиной. Данный углеродный наноматериал не содержит

структурных дефектов, связанных с окислением графита, что повышает его прочность. Он не содержит карбоксильных и фенольных групп, но в то же время имеет некоторое количество аминогрупп, придающих материалу щелочной характер. Это обстоятельство обеспечивает устойчивость суспензий в используемых нами щелочных электролитах. Можно ожидать так же, что функционализация графитовых листов аминогруппами повышает химическое сродство последнего к оксиду алюминия.

Структурно-фазовое состояние КП изучалось на поперечных шлифах методами рентгеноструктурного и металлографического анализов. Рентгеноструктурные исследования проводились на автоматизированном комплексе на базе дифрактометра ДРОН-3М в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с применением вторичной монохроматизации рентгеновского пучка посредством пошаговой ( $0,1^\circ$ ) съемки с продолжительностью в каждой точке 20 с. Для получения информации о структуре покрытия в отдельных слоях осуществлялось механическое послойное удаление КП от поверхности к основе с последующем РФА в каждом слое. Морфология структурных составляющих образцов КП изучалась на микроскопах МИМ-8, JX-200E. ДюрOMETРИЧЕСКИЙ анализ проводился на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,20; 0,49 Н в зависимости от исследуемого участка.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Выбранный в качестве основы для образования КП сплав АК12М2МгН характеризуется гетерогенной структурой, включающей дендриты  $\alpha$ -твердого раствора, эвтектику и интерметаллиды (железо- и медьсодержащие). Частицы кремния и интерметаллиды оказывают тормозящее действие на процесс образования покрытий [1]. На рисунке 1 приведены СЭМ-изображение ГУ и микроструктуры базового покрытия и модифицированного ГУ для концентраций 250–1000 мг/л.

Анализируя приведенные данные, можно отметить пористую структуру ГУ, составленную из тонких слоев графена, беспорядочно ориентированных друг относительно друга (см. рисунок 1 а).

Обращаясь к микроструктурам КП, видно, что воздействие ГУ на микроплазменный процесс проявляется прежде всего в его интенсификации, на что непосредственно указывает увеличение толщины  $\delta$  КП (см. рисунок 1 в–е) относительно базового (см. рисунок 1 б). Наибольший рост толщины ( $\delta = 185 \text{ мкм}$ ) достигается при концентрации ГУ в электролите  $C = 500 \text{ мг/л}$ , против  $\delta = 110 \text{ мкм}$  для базового покрытия. Однако при дальнейшем увеличении концентрации следует снижение толщины  $\delta$ . Но в то же время при  $C = 1000 \text{ мг/л}$  покрытие остается в 1,3 раза толще, чем базовое, и составляет 140 мкм.

Отличительным признаком покрытий, полученных на силумине АК12М2МгН, является по-

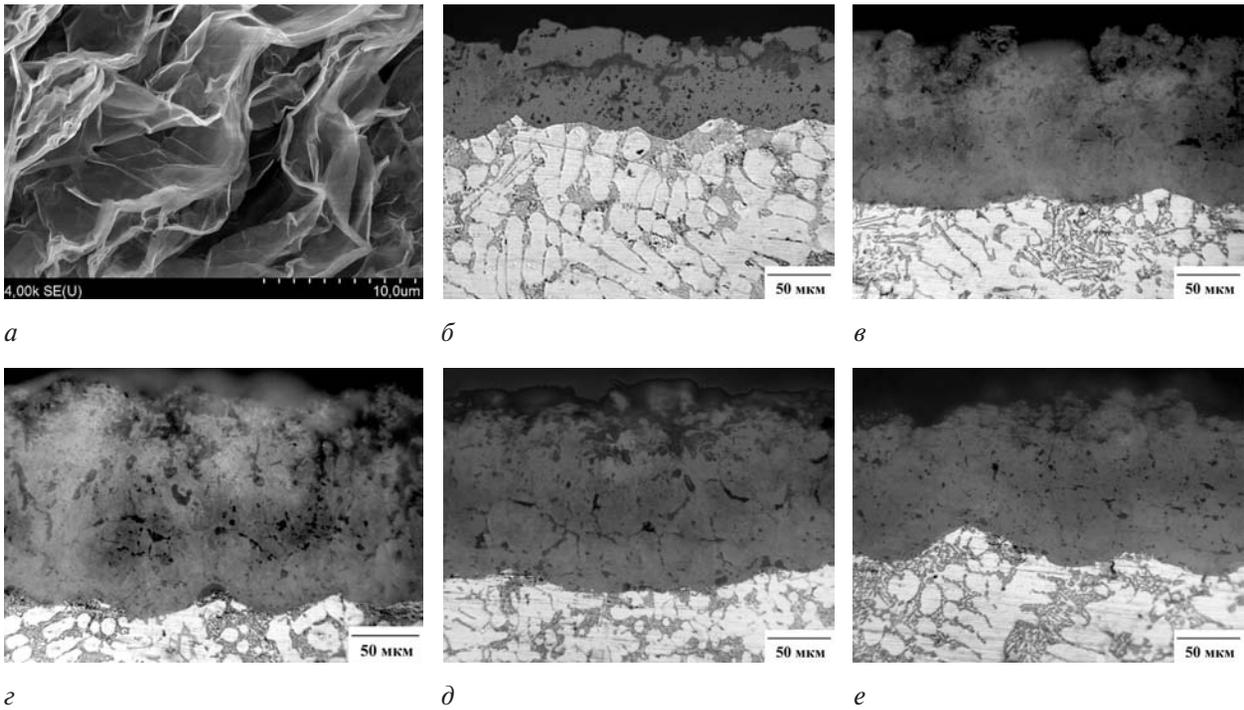


Рисунок 1 — СЭМ-изображение ГУ (а) и микроструктуры базового (б) и модифицированного графеном (в–е), покрытия, созданного на сплаве АК12М2МгН при различных концентрациях ГУ в электролитах: в — 250 мг/л; г — 500 мг/л; д — 750 мг/л; е — 1000 мг/л

ристость и неравномерность толщины в различных структурных составляющих сплава. При этом в зонах твердого раствора регистрируется эффект прорастания КП вглубь основы по сравнению с зонами эвтектики. Следствием этого является формирование развитой границы раздела основа–КП, что способствует повышению адгезионной прочности покрытия.

Посредством рентгеноструктурного анализа был определен фазовый состав керамических покрытий (рисунок 2 а): высокотемпературная модификацией  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (корунд), низкотемпературная фаза  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , шпинель  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ , муллит). Оксид  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет тригональную решетку с параметрами  $a = 0,4758$  нм,  $c = 1,2991$  нм и характеризуется, как известно, наиболее высокими физико-механическими свойствами по сравнению с другими оксидами алюминия. Фаза  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  обладает гранецентрированной кубической решеткой с периодом  $a = 0,79326$  нм. Муллит

относится к орторомбической сингонии, периоды которой равны:  $a = 0,75456$  нм,  $b = 0,76898$  нм,  $c = 0,28542$  нм.

Проведенные комплексные исследования показали, что подобный фазовый состав наблюдается во всех слоях анализируемых КП. Различие состоит лишь в изменении соотношения между содержанием этих фаз. Для образцов с различным содержанием графеноподобного углерода был проведен сравнительный анализ содержания преобладающих модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (см. рисунок 2 б). Увеличение содержания фазы  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в модифицированных КП по сравнению с покрытием без добавления ГУ свидетельствует о повышенной энергии микроплазменных процессов.

Таким образом, введение графеноподобного углерода в микроплазменный процесс обеспечивает формирование покрытия с высоким содержанием корунда, что повышает значение микротвердости до  $H_\mu = 20$ – $24$  ГПа в слое 30–80 мкм

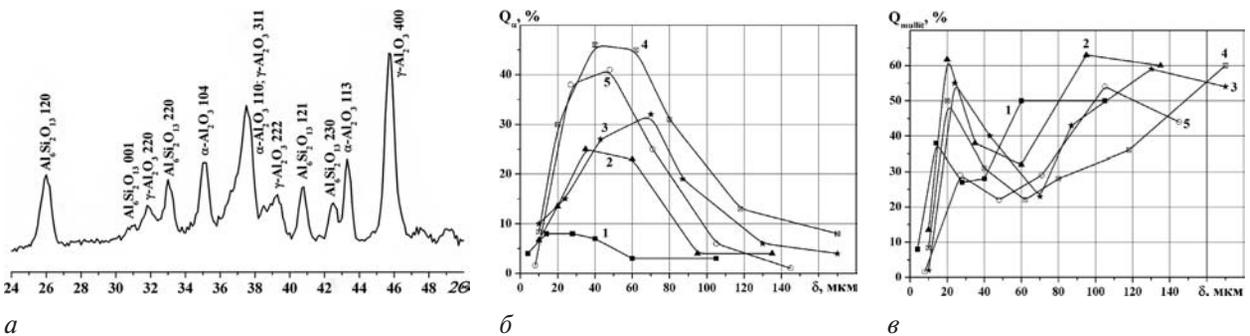


Рисунок 2 — Фрагмент дифрактограммы слоя КП на глубине 68 мкм от основы, сформированного в электролите-суспензии с концентрацией ГУ 250 мг/л (а) и распределение содержания  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (б) и  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  (в) по толщине покрытий д: 1 — без добавок; 2 — 250 мг/л; 3 — 500 мг/л; 4 — 750 мг/л; 5 — 1000 мг/л

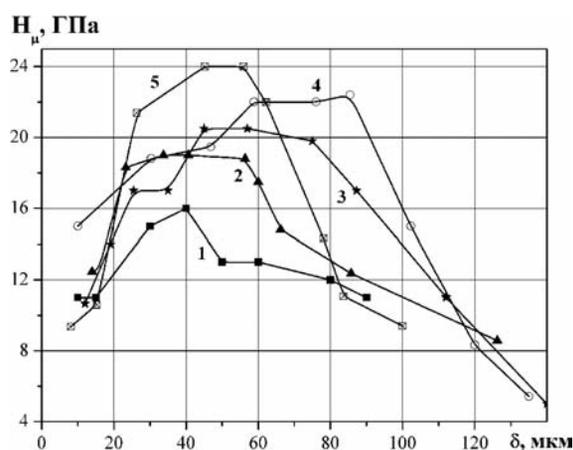


Рисунок 3 — Распределение микротвердости по толщине покрытий  $\delta$ : 1 — без добавок; 2 — 250 мг/л; 3 — 500 мг/л; 4 — 750 мг/л; 5 — 1000 мг/л

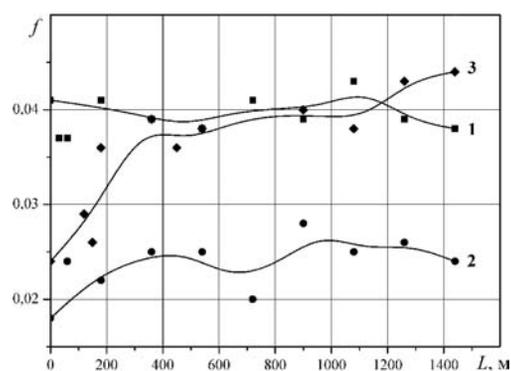
(рисунок 3). Наблюдаемое снижение значения микротвердости по мере продвижения к поверхности КП объясняется увеличением его пористости и содержания муллита.

В процессе триботехнических испытаний в режиме граничного трения при небольшой нагрузке  $p = 20$  МПа коэффициент трения пары «оксидокерамика — сталь 65Г» довольно низкий и практически не меняется в течение всего пути:  $f = 0,04$  для образца без добавок и образца с концентрацией ГУ  $C = 500$  мг/л,  $f = 0,025$  для  $C = 250$  мг/л. При повышении нагрузки до 30 МПа можно наблюдать стадию приработки первые 400 метров для всех исследуемых концентраций добавки графеноподобного углерода. На начальных стадиях пути трения коэффициент резко падает от 0,085 и 0,070 до 0,045 и 0,035 соответственно для  $C = 0$  и 500 мг/л (рисунок 4).

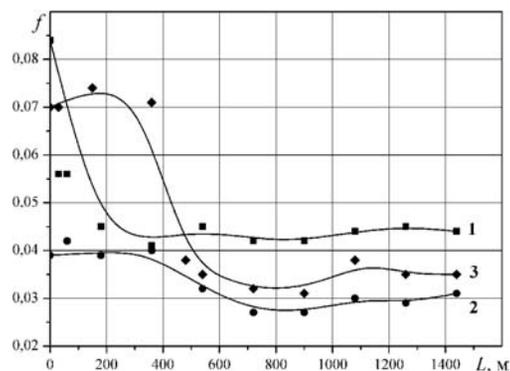
Для трех давлений образцы, модифицированные ГУ концентрацией  $C = 250$  мг/л, показывают наименьший коэффициент трения  $f$ , но высокие нагрузки в 50 МПа раскрывают повышенные триботехнические характеристики покрытий, сформированных в электролите с концентрацией добавки 500 мг/л.

Снижение коэффициента трения оксидокерамики при модифицировании можно объяснить повышенным содержанием корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и проникновением частиц графеноподобного углерода в покрытие в процессе его формирования. Модифицированное покрытие обладает также более высоким сопротивлением изнашиванию по сравнению с немодифицированным (см. рисунок 4 з). Так, согласно полученным результатам, износостойкость покрытия, содержащего частицы графеноподобного углерода, возрастает в 1,3–2,3 раза.

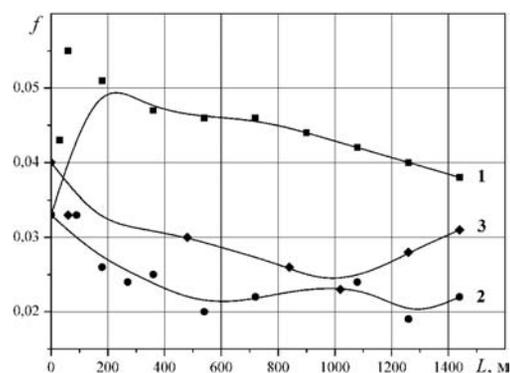
**Заключение.** В результате выполненных систематических исследований установлено, что введение добавки «графеноподобный углерод» в силикатно-щелочной электролит приводит к интенсификации процесса МДО и повышению



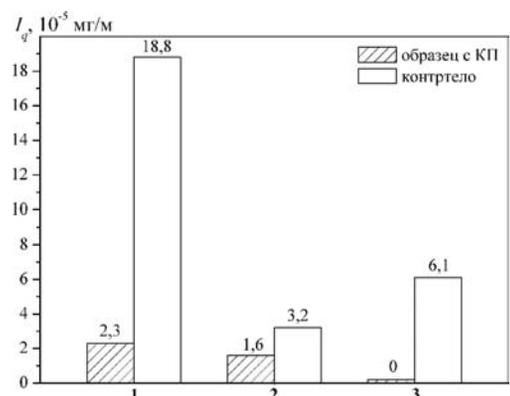
а



б



в



з

Рисунок 4 — Зависимость коэффициента трения КП на сплаве АК12М2МгН от пути трения при нагрузках:  $p = 20$  МПа (а),  $p = 30$  МПа (б),  $p = 40$  МПа (в) — и изменение интенсивности износа (з) образцов и контрол для различной концентрации ГУ (1 — без добавок, 2 — 250 мг/л, 3 — 500 мг/л)

триботехнических свойств керамических покрытий. Добавка обеспечивает увеличение толщины модифицированных покрытий на сплаве АК12М-2МгН в 1,2–1,5 раз по сравнению с немодифицированными ГУ покрытиями и повышение содержания высокотемпературной модификации оксида алюминия  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в 2–3 раза. Это определяет высокие прочностные свойства модифицированного графеном керамического покрытия. Покрытия, сформированные с добавлением ГУ с концентрацией 750 мг/л обладают наилучшим фазовым составом, а увеличение концентрации до 1000 мг/л позволяет достичь микротвердости 24 ГПа, что в 1,5 раза выше микротвердости КП без добавок.

Исследованы триботехнические свойства модифицированных графеноподобным углеродом оксидокерамических покрытий в зависимости контактного давления. Показано, что добавление ГУ в процесс МДО приводит к увеличению износостойкости керамических покрытий в 1,3–2,3 раза и повышению триботехнических свойств.

#### Список литературы

1. Комаров, А.И. Создание износостойких упрочняющих покрытий микродуговым оксидированием, непосредственной и последующей модификацией углеродными наноматериалами / А.И. Комаров, П.А. Витязь, В.И. Комарова // Перспективные технологии / под ред. В.В. Клубовича. — 2011. — Гл. 6. — С. 114–148.
2. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение / П.А. Витязь [и др.]; под ред. П.А. Витязя. — Минск: Беларус. навука, 2013. — 381 с.
3. Komarov, A.I. The role of fullerene soot in structure formation of MAO-coatings / A.I. Komarov, P.A. Vityaz, V.I. Komarova // Nanomechanics Science and Technology: An International Journal. — 2013. — Vol. 4, No. 4. — Pp. 289–297.
4. Особенности формирования износостойких слоев на поверхности модифицированного фуллеренами МДО-покрытия при трении / П.А. Витязь [и др.] // Трение и износ. — 2011. — Т. 32, № 4. — С. 313–325.
5. Роль фуллеренсодержащих саж в структурообразовании МДО-покрытий / П.А. Витязь [и др.] // Наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. ст. / ИТМО НАН Беларуси. — Минск, 2014. — С. 3–12.
6. Витязь, П.А. Влияние наноразмерных частиц углерода на формирование структуры и свойств микродуговых керамических покрытий на сплавах алюминия / П.А. Витязь, А.И. Комаров, В.И. Комарова // Докл. НАН Беларуси. — 2013. — Т. 57, № 2. — С. 96–101.
7. Витязь П.А. Роль наноуглерода в формировании структуры и свойств микродуговых керамических покрытий на сплавах алюминия / П.А. Витязь, А.И. Комаров, В.И. Комарова // Докл. НАН Беларуси. — 2013. — № 5. — С. 96–101.
8. Новиков, В.П. Низкотемпературный способ получения графена / В.П. Новиков, С.А. Кирик // Письма в «Журнал технической физики». — 2011. — Т. 37, вып. 12. — С. 44–49.
9. Новиков, В.П. Низкотемпературный синтез и модификация наноструктурированного углерода / В.П. Новиков, С.А. Кирик // Актуальные проблемы: материалы IV междунар. науч. конф. физики твердого тела. — Минск, 2009. — С. 154–157.

KOMAROV Aleksander I., Ph. D. in Eng.

Head of the Laboratory of Modification Techniques of Structural Materials<sup>1</sup>

E-mail: al\_kom@tut.by

KOMAROVA Valentina I., Ph. D. in Phys.-Math.

Leading Researcher<sup>1</sup>

E-mail: komarova@inmash.bas-net.by

ZOLOTAYA Polina S.

Junior Researcher<sup>1</sup>

E-mail: polina.zolotaya@gmail.com

<sup>1</sup>Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

Received 03 May 2017.

## IMPROVEMENT OF TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF THE PISTON ALLOY AK12M2MgN BY CERAMIC COATING MODIFIED BY GRAPHENE-LIKE CARBON

*Based on our scientific and methodological principles of creating electrolyte suspensions, which include insoluble, solid nanoparticles of a different nature, the graphene-like carbon (GC) modification of ceramic coatings (CC) formed by microarc oxidation (MAO) on silumin containing up to 13 wt.% Si was carried out. It is established that the GC, introduced into basic silicate-alkaline electrolytes with a concentration of 250–1000 mg/l, intensifies microplasma processes, which is directly confirmed by an increase in the thickness of the CC by 1,2–1,5 times. At the same time, the participation of the GC in the process of coating formation leads to an increase in the content of corundum 2–3 times and, as a consequence, to the microhardness growth up to 24 GPa instead of 16 GPa for unmodified CC. It is also shown that when the GC-nanoparticles are included in the coating composition, their significant influence on the tribotechnical characteristics is revealed: a decrease in the coefficient of friction at loads of 20–50 GPa 1,3–2 times, wear rate 1,3–2,3 times.*

**Keywords:** microarc oxidation, modifying, graphene-like carbon, microhardness, wear resistance, friction coefficient

## References

1. Komarov A.I., Vitjaz P.A., Komarova V.I. Sozdanie iznosostojkikh uprochnjajushchih pokrytij mikrodogovym oksidirovanem, neposredstvennoj i posledujushhej modifikaciej uglerodnymi nanomaterialami [Creation of wear-resistant hardening coatings by microarc oxidation with direct and subsequent modification by carbon nanomaterials]. *Perspektivnye tehnologii* [Advanced technologies], 2011, vol. 6, pp. 114–148.
2. Vitjaz P.A. [et al.] *Nanoalmaz detonacionnogo sinteza: poluchenie i primenenie* [Nanodiamonds of detonation synthesis]. Minsk, Belaruskaya Navuka, 2013, 381 p.
3. Komarov A.I., Vitjaz P.A., Komarova V.I. The role of fullerene soot in structure formation of MAO-coatings. *Nanomechanics Science and Technology: An International Journal*, 2013, vol. 4, no. 4, pp. 289–297.
4. Vitjaz P.A., Komarov A.I., Komarova V.I., Kuznecova T.A. Osobennosti formirovanija iznosostojkikh sloev na poverhnosti modifirovannogo fullerenami MDO-pokrytija pri trenii [Features of the formation of wear-resistant layers on the surface of the MDO-coating modified by fullerenes in friction]. *Trenie i iznos* [Friction and wear], 2011, vol. 32, no. 4, pp. 313–325.
5. Vitjaz P.A. [et al.] Rol' fullerensoderzhashchih sazha v strukturoobrazovanii MDO-pokrytij [The role of fullerene-containing soot in the formation of MDO coatings] *Nanostruktury v kondensirovannyh sredah* [Nanostructures in Condensed Media], 2014, pp. 3–12.
6. Vitjaz P.A., Komarov A.I., Komarova V.I. Vlijanie nano-razmernih chastic ugleroda na formirovanie struktury i svojstv mikrodogovyh keramicheskikh pokrytij na splavah aluminija [Effect of nanoscale carbon particles on the formation of the structure and properties of microarc ceramic coatings on aluminum alloys]. *Doklady NAN Belarusi* [Reports of the National Academy of Sciences of Belarus], 2013, vol. 57, no. 2, pp. 96–101.
7. Vitjaz P.A., Komarov A.I., Komarova V.I. Rol' nanougleroda v formirovanii struktury i svojstv mikrodogovyh keramicheskikh pokrytij na splavah [Role of nanocarbon in the formation of the structure and properties of microarc ceramic coatings on aluminum alloys]. *Doklady NAN Belarusi* [Reports of the National Academy of Sciences of Belarus], 2013, no. 5, pp. 96–101.
8. Novikov V.P., Kirik S.A. Nizkotemperaturnyj sposob poluchenija grafena [Low-temperature method for the production of graphene]. *Pisma v ZhTF* [Technical Physics Letters], 2011, vol. 37, no. 12, pp. 44–49.
9. Novikov V.P., Kirik S.A. Nizkotemperaturnyj sintez i modifikacija nanostrukturovannogo ugleroda [Low-temperature synthesis and modification of nanostructured carbon]. *IV Mezhdunar. nauch. konf. "Aktualnye problemy fiziki tverdogo tela"* [IV Intern. Sci. Conf. "Actual problems of solid state physics"]. Minsk, 2009, pp. 154–157.