

## СТРУКТУРА И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО НИТРИДОПЛАЗМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Гальченко Н. К., Кашина Е. Е., Белюк С. И.

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г.Томск, Россия,  
Vca@mail2000.ru*

Представлены результаты исследований структур и свойств металлокерамических покрытий в системах  $Al_2O_3 - Cr_xN_y$ ,  $Al_2O_3 - Mo_2N$ , полученных методом плазменного напыления на медные подложки. Показано, что в процессе напыления формируются градиентные структуры покрытий. Определены оптимальные составы покрытий, которым соответствует максимальные значения микротвёрдости и износостойкости. Установлено, что наименьшим коэффициентом трения при износе в паре трения с контртелом из ШХ15 обладает покрытие  $Al_2O_3-30\%вес.Cr_2N$ .

### Введение

В области упрочнения и восстановления деталей актуальной задачей является создание на их поверхности фрикционных покрытий с широким диапазоном свойств, способных надёжно работать при высоких скоростях трения и нагрузках, в условиях повышенных температур и агрессивных сред. Одним из наиболее перспективных методов нанесения покрытий, получивших широкое применение, является способ плазменного напыления. Существующая проблема в данной технологии – повышение прочности сцепления с основным металлом и снижение пористости покрытий – может быть решена внесением дополнительного источника тепла помимо термического воздействия плазменной струи, что позволяет увеличить степень нагрева наплавляемых частиц и сформировать более плотные и прочно сцеплённые с основой покрытия. Особый интерес для получения защитных покрытий представляет система  $Al_2O_3-Me_xN_y$  ( $Me_xN_y$  – нитриды металлов VI-VIII группы) [1]. Экспериментально установлено, что при введении нитридов в плазменную струю происходит их разложение с высокой скоростью, при этом выделяется тепло рекомбинации атомов азота в молекулу и увеличивается теплосодержание двухфазного потока с учётом затрат энергии на их разложение. Таким образом, совмещение высокотемпературного процесса получения плазменных покрытий с целевыми химическими превращениями можно рассматривать как один из методов получения новых металлокерамических материалов покрытия.

### Материалы и методика эксперимента

В настоящей работе по нитридоплазменной технологии реализована возможность напыления оксидных покрытий систем  $Al_2O_3-Cr_2N$ ,  $Al_2O_3-CrN$ ,  $Al_2O_3-Mo_2N$ .

Для нанесения покрытия использовали смесь порошков исходных компонентов дисперсностью менее 40 мкм, которую гранулировали гидростатическим прессованием с последующим дроблением и выделением фракции 65-100 мкм. Режимы напыления:  $U = 40В$ ,  $I = 400А$ ; плазмообразующий газ – транспортирующий газ аргон; расход плаз-

мообразующего газа –  $2\text{ м}^3/\text{ч}$ ; расход порошка –  $60\text{ г/мин}$ ; дистанция напыления –  $100\text{--}120\text{ мм}$ ; оборудование – плазменная установка УПУ –  $8\text{ М}$  и плазматрон ПП-25. Ввод порошка осуществлялся под срез сопла плазматрона. Покрывать наносили на подложки из меди с промежуточным подслоем из сплава  $\text{H85Ю15}$ , плазмообразующим газом служил  $\text{Ar} + \text{N}_2$ . Трибологические свойства покрытий были проведены при различной температуре ( $25^\circ\text{C}$ ) на машине трения по схеме «неподвижный индентор из ст. ШХ15 - вращающийся диск» при скорости вращения  $v = 8\text{ см/сек}$ , нагрузке  $P = 600\text{ г}$ .

### Результаты эксперимента и их обсуждение

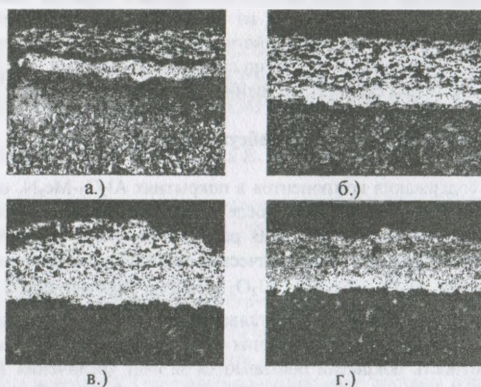
Пределы содержания компонентов в покрытиях  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Me}_x\text{N}_y$  определялись экспериментально, исходя из их качества после напыления, достижения максимальных значений твёрдости и износостойкости. В работе приведены сравнительные результаты исследований структуры и триботехнических характеристик металлокерамических покрытий в системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_x\text{N}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MoN}_2$ , которые после плазменного напыления имели толщину  $\leq 700\text{ мкм}$ . Металлографический анализ напыленных покрытий показал, что с увеличением содержания нитридов в исходной смеси однородность структур и плотность покрытий повышаются за счёт увеличения доли металлической составляющей в связи с их диссоциацией в плазменной струе, благодаря чему повышается теплосодержание двухфазного плазменного потока.

Эксперимент выявил общие закономерности в формировании структур исследуемых в работе систем после напыления. Так, при содержании в исходной смеси  $5\text{--}15\%$  вес. нитридов (остальное  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) формируются слоистые структуры покрытий с пониженной плотностью. Такие структуры обычно формируются из маловязких частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , имеющих достаточную для их деформации при ударе о подложку скорость, и определяются условиями теплоотвода: чем выше скорость отвода в подложку, тем более слоистые у покрытий структуры. С повышением содержания нитридов повышается тепловыделение химических реакций между компонентами смеси в плазменной струе, приводящее к увеличению теплосодержания плазменного потока, что приводит к снижению скорости кристаллизации покрытия на подложке. При этом меняется характер формируемых структур. Покрытия исходного состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 30\%\text{ вес. Me}_x\text{N}_y$  приобретают смешанную структуру (слоистые участки чередуются с зернистыми). У покрытия с  $70\%$  вес. нитридов  $\text{CrN}$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{Mo}_2\text{N}$  – структура преимущественно зернистая. В качестве примера на рис. 1 представлены микроструктуры покрытий системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{N}$ .

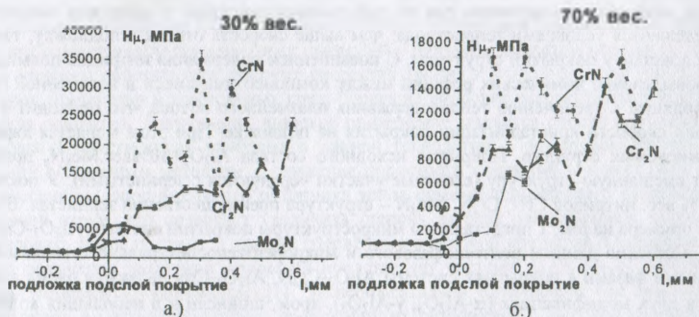
Согласно данным рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов, основными фазами в покрытиях системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CrN}$  являются оксид алюминия в двух модификациях ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), хром, шпинели и в небольших количествах фазы  $\text{CrN}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$ . В покрытиях  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Mo}_2\text{N}$  – дополнительно присутствуют фазы  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ . Наличие в структуре алюминия, никеля и шпинелей  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , вероятно, является результатом частичной диссоциации оксида алюминия и взаимодействия в процессе напыления элементов материала подслоя  $\text{H85Ю15}$  и покрытия. Металлографический анализ показал, что в процессе напыления формируются градиентные покрытия, в которых оксиды и другие соединения концентрируются в приповерхностных зонах покрытий.

Характер неоднородности структур по глубине слоя исследуемых покрытий отражают значения микротвёрдости, представленные на рис.2. Из рисунка видно, что максимальные значения  $H_c$  ( $35000\text{ МПа}$ ) в покрытиях с  $30\%$   $\text{CrN}$  приходятся на середину слоя; на поверхности покрытий твёрдость резко падает до значений  $H_c = 17000\text{ МПа}$ . У покрытий  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Mo}_2\text{N}$  наблюдается равномерное повышение микротвёрдости от подложки к поверхности. При повышении в исходной смеси содержания нитри-

дов хрома до 70% вес. твёрдость покрытий на поверхности снижается  $\approx$  до 12000-14000 МПа, а у покрытий с 70%  $\text{Mo}_2\text{N}$  - повышается до 7000 МПа.



**Рис.1.** Микроструктура плазменных покрытий в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{N}$ , X200  
 а)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{N}$ (5% вес.)  $\gamma = 8,52 \text{ гр/см}^3$       в)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{N}$ (30% вес.)  $\gamma = 8,65 \text{ гр/см}^3$   
 б.)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{N}$ (15% вес.)  $\gamma = 9 \text{ гр/см}^3$       г.)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{N}$ (70% вес.)  $\gamma = 9,44 \text{ гр/см}^3$



**Рис.2.** Распределение микротвёрдости по сечению образца  
 а.)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CrN, Cr}_2\text{N, Mo}_2\text{N}$  (30% вес.);  
 б.)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CrN, Cr}_2\text{N, Mo}_2\text{N}$  (70% вес.).

Сравнительные результаты трибологических испытаний показали, что наилучшим комплексом свойств обладают покрытия с нитридами хрома  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Установлено, что при содержании 30 %  $\text{Cr}_2\text{N}$  покрытие характеризуется меньшим участком приработки, самыми низкими из всех составов значениями интенсивности износа ( $I_h = 0,4$ ) и коэффициента трения ( $K_{\text{тр}} = 0,4$ ) (рис.3, табл.1). Повышенные триботехнические характеристики металлокерамических покрытий, содержащих  $\text{Cr}_2\text{N}$ , обусловлены более однородной структурой, минимальной пористостью (до 7 %), наличием явно выраженной пере-

ходной зоны с плавным распределением микротвердости между подложкой и покрытием, и присутствие в контактной зоне шпинелей  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , играющих роль смазки.

Эти факторы обеспечивают меньший линейный износ покрытия.

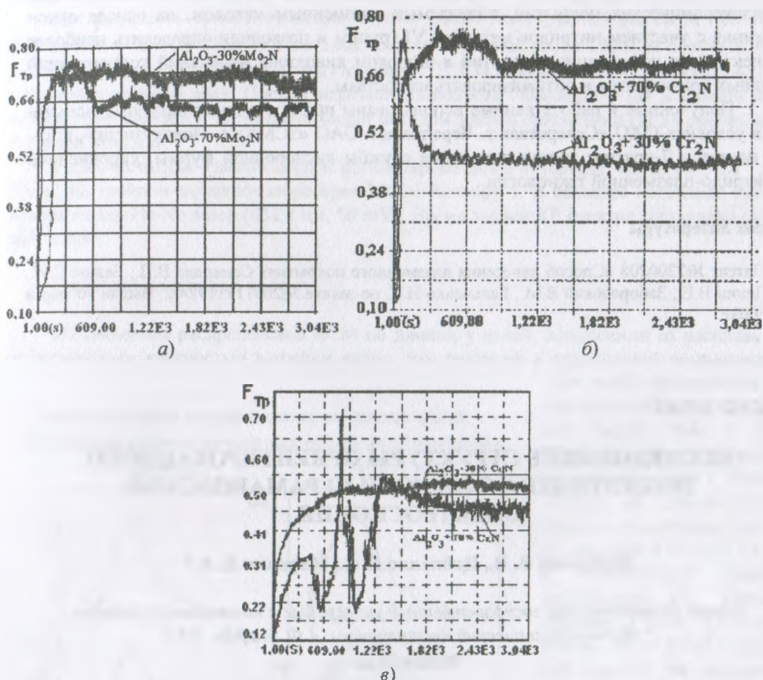


Рис.3. Распределение коэффициента трения в покрытиях:  
а.)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Mo}_2\text{N}$ ; б.)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{N}$ ; в.)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CrN}$ .

Таблица.1. Параметры износа в паре трения

Параметры	$\text{Al}_2\text{O}_3$ + 30%CrN	$\text{Al}_2\text{O}_3$ + 70%CrN	$\text{Al}_2\text{O}_3$ + 30%Cr <sub>2</sub> N	$\text{Al}_2\text{O}_3$ + 70%Cr <sub>2</sub> N	$\text{Al}_2\text{O}_3$ + 30%Mo <sub>2</sub> N	$\text{Al}_2\text{O}_3$ + 70%Mo <sub>2</sub> N
Удельный износ покрытия, $10^{-4}$ ( $\text{мм}^3 \times \text{Н}$ )/ м	0,9607	0,9444	0,6529	1,691	9,248	2,926
Коэффициент износа	min-0,148 max-0,548 cp-0,500	min-0,121 max-0,808 cp-0,475	min-0,117 max-0,774 cp-0,465	min-0,109 max-0,787 cp-0,691	min-0,117 max-0,794 cp-0,692	min-0,102 max-0,815 cp-0,649
Площадь унесённого материала покрытий, $\text{мм}^2$	11532	11366	7837	20300	111000	35116
Погрешность, %	0,049	0,116	0,057	0,080	0,116	0,080

## Выводы

1. Результаты исследований послужили основой для разработки износостойких металлокерамических покрытий, получаемых плазменным методом, на основе окиси алюминия с участием нитридов металлов VI группы и позволили определить наиболее перспективные композиции покрытий в широком диапазоне изменений концентраций исходных компонентов и оптимизировать их составы.

2. Полученные в работе данные использованы при проведении натуральных испытаний в условиях ОАО «Северсталь г. Череповец и ОАО «ЗСМК» г. Новокузнецк», которые показали 7-кратное увеличение срока службы кислородной фурмы, упрочнённой по нитридо-плазменной технологии.

## Список литературы

1. Патент №2200208 «Способ нанесения плазменного покрытия» Самарцев В.П., Белюк С.И., Панин В.Е., Заборовский В.М., Гальченко Н.К. по заявке №2001111192/02. Выдан 10 марта 2003г.

УДК 667.017.42

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С ПОМОЩЬЮ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Васильева В. В., Цобкалло Е. С., Мархин В. А.\*

*Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна*

*\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, РАН*

[ests@sutd.ru](mailto:ests@sutd.ru)

Известно, что частично-кристаллические полимеры являются сложными гетерогенными системами. В то время как кристаллические области в них могут быть хорошо охарактеризованы с помощью различных структурных методов, изучение строения аморфных областей крайне затруднено из-за сложности их организации. Но именно строение аморфных прослоек определяет многие физико-механические свойства ориентированных полимеров. Поэтому поиск методов, позволяющих определить строение аморфных областей, является актуальной задачей.

Одним из эффективных способов исследования ориентированной структуры полимера является низкочастотная Рамановская спектроскопия [1-4]. Рамановская полоса низкой частоты, или продольная акустическая мода (ПАМ), является результатом продольных колебаний всех транс-последовательностей молекулярной цепи полимера. Анализ подобного спектра позволяет получить уникальную информацию не только о существовании выпрямленных сегментов молекул (ВСМ) с длиной ( $L$ ) от единиц до сотен нм, но также находить весовую функцию распределения ВСМ по длинам  $G_{MW}$  в исследуемых образцах. Цель данной работы состоит в изучении с помощью метода низкочастотной рамановской спектроскопии влияния молекулярной массы и кратности