



Сагалович А. В.¹, Кононыхин А. В.¹, Попов В. В.¹, Олейник А. К.², Григорьев А. В.¹, Сагалович В. В.¹

¹ ПАО «ФЭД». Украина, г. Харьков

² ГП «Завод им. Малышева». Украина, г. Харьков

ИЗУЧЕНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МНОГОСЛОЙНЫХ Mo-C ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ГАЗОФАЗНЫМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Анотація

Розроблений процес нанесення багатосарових Мо-С покриттів методом газозазного осадження з використанням металорганічних сполук. Покриття наносили на термооброблену сталь технічного призначення X12Ф1 з високим класом чистоти обробки поверхні (>10). Середня швидкість нанесення покриття – 50 мкм/год. Трибологічні випробування Мо-С покриттів свідчать про перспективність розроблених покриттів для підвищення зносостійкості та зниження коефіцієнта тертя ковзання пар тертя прецизійних вузлів агрегатобудування.

Abstract

The deposition of multilayered coatings Mo-C by CVD method on the steel parts with high class of cleanness of surface (>10). are investigated. The average deposition rate of coatings – 50 μm/h.

Tribological studies the friction and wear characteristics of sliding friction in conditions of boundary lubrication of Mo-C multilayered CVD coatings show, that coatings have low friction coefficients (0.075–0.095) at loads up to 2.0 kN and showed high resistance to wear and are effective in increasing the stability of the pair to bores cuffing teasers for precision friction pairs of hydraulic units.

Введение

Повышение функциональных свойств деталей путем использования защитных покрытий является на сегодняшний день очень распространенным технологическим инструментом. Упрочняющие, износостойкие, коррозионностойкие и др. функциональные покрытия широко применяются в промышленности.

Все возрастающие требования к повышению долговечности и эффективности различных вновь создаваемых деталей и механизмов, работающих в условиях трения, резко увеличивают требования к поиску новых материалов, работающих в условиях фрикционного контакта, и их триботехническим характеристикам. Сложность и комплексный характер этих требований стимулируют постоянный поиск новых материалов и технологий их получения. Особенно

остро проблема создания новых высокоэффективных износостойких материалов стоит перед современными отраслями машиностроения – авиастроением, агрегатостроением, судостроением, ракетной и космической техникой.

Одними из методов нанесения покрытий являются газозазные методы осаждения (CVD – Chemical Vapor Deposition), в основе которых лежит пиролиз металлосодержащих соединений, находящихся в газообразном состоянии [1]. Относительная простота осуществления технологических процессов, отсутствие высоких требований к вакууму (зачастую процессы проходят при атмосферном давлении), большие скорости нанесения покрытий (до миллиметров в час), возможность нанесения равномерных качественных покрытий на сложнопрофильные, в том числе на внутренние поверхности с большим значением соотношения L/d , делают эти методы весьма перспективными для нанесения функциональных покрытий [1–5].

Однако следует отметить, что до сих пор применение подобных методов для получения упрочняющих, износ- и коррозионностойких покрытий было ограниченным. С точки зрения практического применения, представляет интерес разработка процессов получения газозазных функциональных покрытий на сложнопрофильных прецизионных поверхностях высокого класса чистоты обработки (выше 10 класса) и оценки возможности применения таких покрытий в качестве кандидатных материалов для пар трения в прецизионных узлах авиационного агрегатостроения.

Методики проведения исследований

Получение покрытий Мо-С проводили путем термического разложения металлосодержащего соединения – гексакарбонила молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Разработку процесса проводили на газозазном блоке установки, предназначенной для проведения CVD-процессов, описанной нами в [8].

Процесс нанесения покрытия контролировали с помощью температуры образца, рабочего давления в камере, способа испарения карбонила молибдена.

Для нагрева образцов применяли ВЧ-индуктор с рабочей частотой 3 МГц и эффективной мощностью ~0,2 кВт. Давление регулировали, динамически

изменяя скорость откачки вакуумной системы, в пределах 2,6...13 Па (0,02...0,1 Торр).

Для проведения металлографических анализов на образцы нанесены многослойные и микрослойные покрытия на основе системы Мо-С.

Материал образцов — закаленная сталь X12Ф1, 56...61 HRC, широко используемая в производстве прецизионных узлов трения авиационного агрегатостроения. Образцы размером $10 \times 10 \times 10$ полировали до шероховатости 10 класса ($R_a = 0,063$ мкм) по заводским технологиям до требуемых геометрических параметров (неплоскостность $\leq 0,001$ мм, шероховатость $R_a = 0,08$ мкм).

Металлографические исследования образцов с покрытиями структуры и свойств рабочих поверхностей (микрошлифы, твердость покрытия, определение геометрии поверхности после покрытия) проведены с использованием методов металлографического, химического, рентгеноструктурного и микро-рентгеноспектрального анализов, измерения микро-

Для воспроизводимости результатов испытаний на износ контролировалось сопряжение торцевых поверхностей по величине контактной площади: не менее 90 % рабочей поверхности каждого образца.

В процессе трибологических испытаний регистрировали:

— значения силы трения $F_{тр}$, нормальная нагрузка N , контактное давление P , по величине которых судили о механических потерях в трибосистемах;

— температуру элементов непрерывно регистрировали в реальном масштабе времени испытаний в непосредственной близости (1 мм) от зоны трения, с применением скользящей термопары. Коэффициенты трения определялись как $f = F_{тр} / N$.

Результаты

В табл. 1 приведены основные параметры процесса нанесения и характеристики полученных CVD-покрытий.

Таблица 1

Параметры процесса нанесения и характеристики CVD-покрытий

№ образца	Температура образца, °С	Экспозиция, мин	Микротвердость H_v , кг/мм ²	Толщина h , мкм	Обработка
23	430	10	2500	15	Доводка алмазной пастой ACM7/3 со съемом припуска 0,004–0,006 мм до восстановления плоскостности. После доводки $h = 5...10$ мкм
24	360	10	1800	10	
25	290	10	2500	10	

твердости, шероховатости поверхностей трения. Металлофизические исследования полученных покрытий выполнены на растровом электронном микроскопе JSM T-300.

Трибологические испытания антифрикционных, износных свойств и схватывания образцов с покрытиями проведены на машине трения 2070 СМТ-1 по схеме «кубик — ролик» при ступенчатом нагружении (через 200 Н), при ступенчатом нагружении в интервале нагрузок 1–20 МПа по методикам, описанным в [6, 7]. Линейные скорости скольжения — 1,3 м/сек. Время испытаний в каждом цикле — 150 сек. Рабочая жидкость — топливо ТС-1, ГОСТ 10227-86.

Для проведения трибологических испытаний на основные образцы — кубики из стали X12Ф1 с твердостью 56...61 HRC (НВ ~ 900) с рабочими плоскостями, притертыми алмазной пастой до требуемых геометрических параметров (неплоскостность $\leq 0,001$ мм, шероховатость $R_a = 0,08$ мкм), нанесены многослойные и микрослойные покрытия на основе системы Мо-С. Параметры CVD-процесса нанесения покрытия на исследуемые образцы приведены в табл. 1. После нанесения газофазного покрытия образцы полировали алмазной пастой ACM7/3 со съемом припуска 0,004–0,006 мм до восстановления плоскостности.

На растровом электронном микроскопе JSM T-300 проведены металлофизические исследования полученных образцов. На рис. 1 показан внешний вид покрытия Мо-С (поперечный шлиф) с отмеченными зонами анализа, примерный химический состав анализируемых зон приведен в табл. 2.

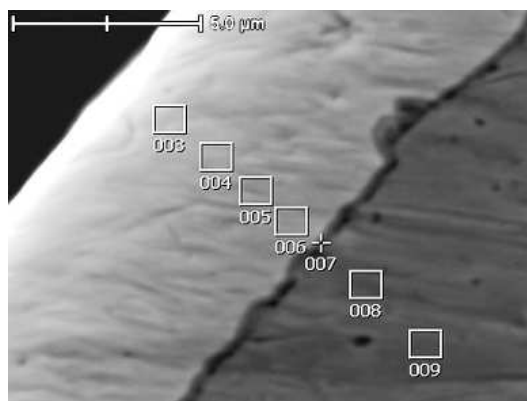


Рис. 1. Внешний вид покрытия Мо-С на образце с отмеченными зонами анализа. Толщина покрытия ~ 10 мкм

Собственно покрытие представляет собой смесь чистого молибдена и карбида молибдена. Результаты исследований показали достаточно высокую сте-

Таблица 2

Примерный химический состав анализируемых зон

№ точки	Si	Cr	Fe	Ni	Mo	C	Всего, %
003	–	–	–	–	97,0	3,0	100
004	–	–	–	–	96,5	3,5	100
005	–	–	2,21	–	94,79	3,0	100
006	–	–	3,17	–	94,83	2,0	100
007	–	10,13	22,67	9,90	55,31	2,0	100
008	0,21	6,85	92,13	–	–	0,8	100
009	0,34	7,13	91,73	–	–	0,8	100

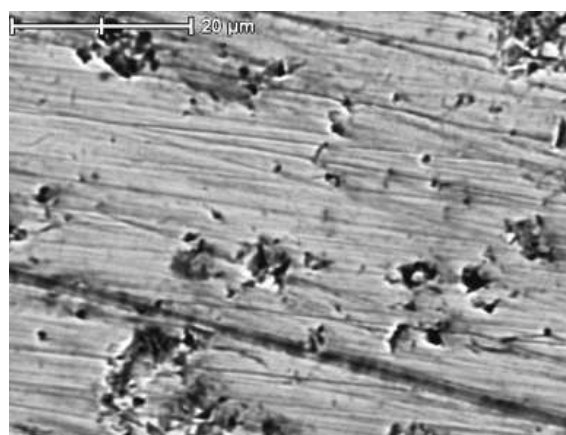


Рис. 2. Микрорельеф поверхности образца 24 после полировки

пень совпадения фазового состава материала-основы — стали X12Ф1 (зона 009).

На рис. 2 приведен микрорельеф поверхности покрытия после полировки.

Результаты трибологических испытаний представлены в табл. 3 и на рис. 3–5.

При проведении трибологических испытаний основное внимание было уделено изучению поведения разработанных покрытий в трибосопряжениях со сталью. Как видно из полученных данных, а так-

же по результатам выполненных нами ранее трибологических исследований [9, 10], наилучшие трибологические показатели в паре с метизной теплоустойчивой сталью ЭИ415 (20Х3МВФ) зафиксированы именно для покрытий Мо-С.

Хорошие трибологические свойства обнаруживают покрытия Мо-С при трении в парах с твердыми и очень твердыми покрытиями, которые уже нашли применение для пар трения в прецизионных узлах авиационного агрегатостроения [9, 10].

Таблица 3

Коэффициенты трения образцов в процессе трибологических испытаний

Ролик	Кубик	Приложенная нагрузка, кН						
		0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
MoN <i>t</i> = 1,5 мкм, 2200HV	Mo-C (23)	0,14	0,13	0,127	0,13	0,124	0,12	0,12
	Mo-C (24)	0,15	0,16	0,16	0,157	0,152	0,127	0,107
	Mo-C (24)	0,13	0,11	0,133	0,122	0,108	0,105	0,101
	Mo-C (25)	0,14	0,15	0,153	0,148	0,146	0,145	0,134
	Mo-C:H (26)	0,16	0,145	0,143	0,147	0,15	0,148	0,147
<i>n</i> (Ti-Al-N) <i>t</i> = 1,5 мкм, 3500HV	Mo-C (23)	задир						
	Mo-C (24)	0,18	0,17	0,193	0,175	0,16	0,15	–
	Mo-C (25)	задир						
	Mo-C:H (26)	0,09	0,09	0,097	0,105	0,102	–	–
То же, приработан отдельно	Mo-C (25)	0,16	0,18	0,167	0,157	0,152	0,157	0,153
То же, приработан отдельно	Mo-C (23)	0,12	0,12	0,12	0,125	0,126	0,125	0,12
20Х3МВФ, цементация, ≥ 88HRN15	Mo-C (23)	0,14	0,14	0,143	0,135	0,128	0,123	0,12
	Mo-C (24)	0,14	0,14	0,137	0,137	–	–	–
	Mo-C (25)	0,11	0,125	0,127	0,122	0,132	0,127	0,12
	Mo-C:H (26)	0,14	0,11	0,123	0,123	0,132	–	–
20Х3МВФ, приработан отдельно	Mo-C (24)	0,14	0,14	0,133	0,13	0,126	0,123	0,123

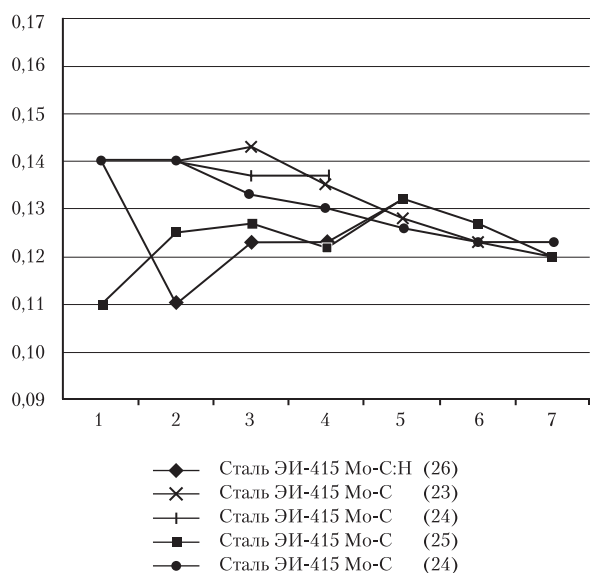


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения от нагрузки для пары трения Мо-С/сталь

При трении кубиков с Мо-С покрытиями по роликам, покрытым Мо-N, также наблюдаются довольно низкие антифрикционные параметры.

Ролики с очень твердыми покрытиями типа Ti-Al-N обнаруживают более высокие коэффициенты трения, есть случаи задира покрытия Мо-С.

В табл. 4 приведены результаты оценки следов приработки в испытанных парах трения после трибологических испытаний.

Отмечено, что при использовании уже приработанных роликов коэффициенты трения получаются самыми минимальными, случаи задира покрытия Мо-С при этом отсутствуют.

Проведенные трибологические испытания Мо-С покрытий свидетельствуют о перспективности разработанных покрытий для выбора оптимальных конструкций покрытий для пар трения («сталь — покрытие» и «покрытие — покрытие») с повышенной износостойкостью и низким коэффициентом трения в прецизионных узлах авиационного агрегатостроения.

Выводы

1. Разработан процесс нанесения многослойных покрытий Мо-С покрытий методом газофазного осаждения с использованием металлоорганических соединений. Получены многослойные композиционные покрытия на основе системы Мо-С. Проведена оптимизация процессов нанесения качественных прочносцепленных покрытий на опытных образцах. Измерены характеристики покрытий (микротвердость, фазовый состав, шероховатость, твердость основы).

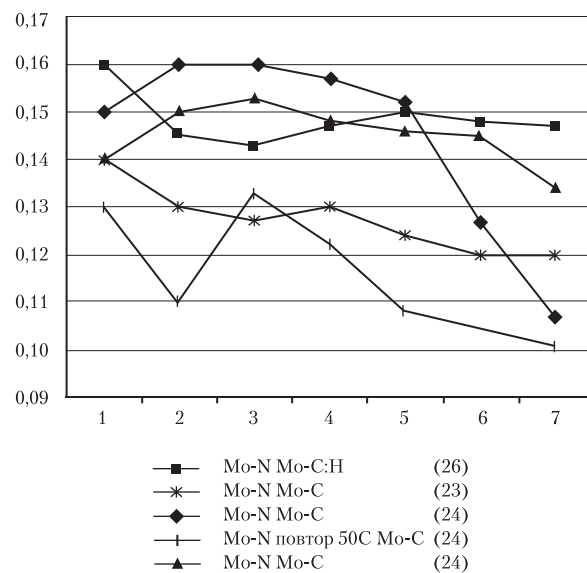


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения от нагрузки для пары трения Мо-С/ Мо-N

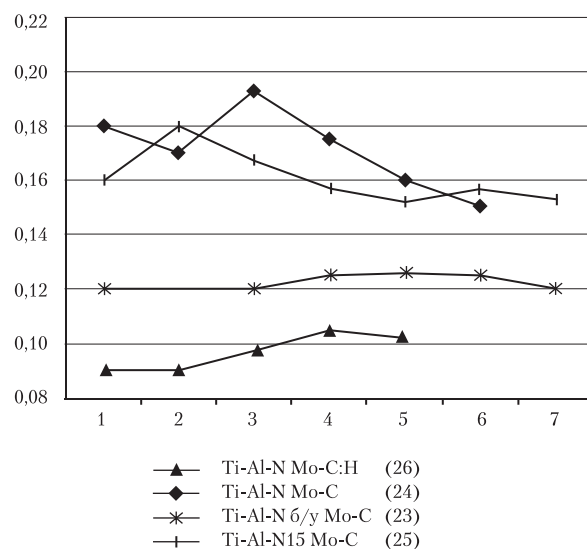


Рис. 5. Зависимость коэффициента трения от нагрузки для пары трения Мо-С/ Ti-Al-N

2. Металлографические исследования подтверждают возможность низкотемпературного нанесения качественных высокотвердых покрытий Мо-С в разработанном CVD-процессе, при этом обеспечивается хорошая адгезия к материалам подложки (сталь Х12Ф1) без снижения прочностных характеристик стали и без ухудшения класса чистоты исходной поверхности.

3. Получены многослойные и нанослойные покрытия на образцах для трибологических испытаний и проведены трибологические испытания образцов с покрытиями.



Оценка следов приработки на образцах после трибологических испытаний

№	Ролик (покрытие)	Результаты испытаний
Кубик Мо-С (№ 23) $t \approx 15$ мкм, 2500HV; после притирки алмазной пастой $h \approx 10$ мкм		
1	20X3МВФ, цементация, $\geq 88\text{HRN}15$	Кубик имеет след приработки с параметрами (определено по профилограмме): глубина $\approx 0,4$ мкм; ширина $\approx 0,6$ мм. Ролик имеет нормальный след приработки, визуально признаков износа не имеется
2	Мо-N $t = 1,5$ мкм, 2200HV	Кубик имеет след приработки с параметрами (определено по профилограмме): глубина $\approx 0,5$ мкм; ширина $\approx 0,8$ мм. Ролик имеет нормальный след приработки, визуально признаков износа не имеется
3	n (Ti-Al-N) $t = 1,5$ мкм, 3500HV	На кубике 2 очага схватывания, расположенные вблизи ребер кубика, основной след приработки с параметрами (определено по профилограмме): глубина $\approx 3,4$ мкм; ширина ≈ 1 мм. Ролик имеет две кольцевых борозды, ответных очагам схватывания на кубике
3а	n (Ti-Al-N) приработан отдельно, $t = 1,5$ мкм, 3500HV	Кубик имеет след приработки с параметрами (определено по профилограмме): глубина $\approx 1,2$ мкм; ширина $\approx 0,8$ мм. Ролик имеет нормальный след приработки, визуально признаков износа не имеется
Кубик Мо-С (№ 24) $t \approx 10$ мкм, 1800HV; после притирки алмазной пастой $h \approx 5$ мкм		
4	20X3МВФ, цементация, $\geq 88\text{HRN}15$	Кубик имеет мощную выработку шириной ≈ 7 мм. Ролик имеет кольцевые следы переноса материала кубика
5	Мо-N $t = 1,5$ мкм, 2200HV	Кубик имеет след приработки. Ролик имеет нормальный след приработки, визуально признаков износа не имеется
5а		Кубик имеет след приработки с параметрами (определено по профилограмме): глубина ≈ 18 мкм; ширина $\approx 1,8$ мм. Ролик имеет нормальный след приработки, визуально признаков износа не имеется
6	n (Ti-Al-N) $t = 1,5$ мкм, 3500HV	Кубик имеет след приработки с параметрами (определено по профилограмме): глубина ≈ 19 мкм; ширина $\approx 1,9$ мм. Ролик имеет нормальный след приработки, визуально признаков износа не имеется
6а	20X3МВФ, цементация, $\geq 88\text{HRN}15$, приработан отдельно	Кубик имеет след приработки с параметрами (определено по профилограмме): глубина $\approx 0,4$ мкм; ширина $\approx 0,5$ мм. Ролик имеет нормальный след приработки, визуально признаков износа не имеется
Кубик Мо-С (№ 25) $t \approx 10$ мкм, 2000...2500HV; после притирки алмазной пастой $h \approx 5$ мкм		
7	20X3МВФ, цементация, $\geq 88\text{HRN}15$	Кубик имеет след приработки с параметрами (определено по профилограмме): глубина $\approx 0,3$ мкм; ширина $\approx 0,5$ мм. Ролик имеет нормальный след приработки, визуально признаков износа не имеется
8	Мо-N $t = 1,5$ мкм, 2200HV	Визуально покрытие на кубике внутри следа изношено до основы. Кубик имеет след приработки с параметрами (определено по профилограмме): глубина $\approx 4,4$ мкм; ширина ≈ 1 мм. Ролик имеет нормальный след приработки, визуально признаков износа не имеется
9	n (Ti-Al-N) $t = 1,5$ мкм, 3500HV	На кубике 2 очага схватывания, расположенные вблизи ребер кубика, на этой же грани кубика образовались трещины на покрытии. Ролик имеет две кольцевых борозды, ответных очагам схватывания на кубике
9а	n (Ti-Al-N), приработан отдельно	На данной грани кубика, вдоль следа приработки с обеих сторон, имеется слущивание покрытия, параметры следа приработки (определено по профилограмме): глубина ≈ 19 мкм; ширина ≈ 2 мм. Ролик имеет нормальный след приработки, визуально признаков износа не имеется

4. Показана возможность послеоперационной обработки покрытий промышленными методами без потери функциональных качеств покрытий.

5. Проведенные трибологические испытания обнаруживают высокие трибологические характеристики Мо-С покрытий и свидетельствуют о перспективности разработанных покрытий для выбора оптимальных конструкций покрытий для пар трения («сталь — покрытие» и «покрытие — покрытие») с повышенной

износостойкостью и низким коэффициентом трения в прецизионных узлах авиационного агрегатостроения.

Литература

1. Иванов В.Е. Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы. / [В.Е. Иванов, Е.П. Нечипоренко, В.М. Криворучко, В.В. Сагалович]. // М. — Атомиздат. — 1974.

2. Белозерский Н.А. Карбонилы металлов. // М. — Металлургиздат. — 1958.

3. Wen-Cheng J. Wei and Ming-Hung Lo. Processing and Properties of (Mo, Cr) Oxycarbides from MOCVD // Appl. Organometallic Chemistry. — 1998. — V. 12. — P. 201–220.

4. Скудин В.В., Стрельцов С.Г. Получение мембран методом химического осаждения из газовой фазы в реакторе с «холодными» стенками // Крит. технологии. Мембраны. — 2007. — № 2 (34). — С. 22–33.

5. Douard A., Maury F. ea. Reactivity of $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in atmospheric pressure CVD-processes for the growth of various metallurgical coating // Rev. Adv. Mater. Sci. — 2007. — V. 15. — P. 24–32.

6. Любченко А.П. Исследование износа вакуумно-плазменных покрытий из TiN при трении на металлических материалах / А.П. Любченко, А.К. Олейник, В.М. Мацевитый и др. // Трение и износ. — 1981. — № 6. — С. 29–31.

7. Дудник С.Ф. Исследование характеристик трения и износа ионноплазменных покрытий, полученных на алюминиевом сплаве / [С.Ф. Дудник, А.В. Сагалович, В.В. Сагалович и др.]. // Физическая инженерия поверхности. — 2004. — Т. 2. — С. 110–114.

8. Сагалович О.В. Установка Avinit для нанесения богатшарових функціональних покриттів [О.В. Сагалович, О.В. Кононихін, В.В. Попов та ін.]. // Физическая инженерия поверхности. — 2010. — Т. 8. — С. 336–347.

9. Сагалович А.В. Исследования трибологических характеристик многокомпонентных многослойных покрытий типа Avinit / А.В. Сагалович, В.В. Сагалович, А.В. Кононыхин и др. // Вестник ХНАДУ. — 2011. — Т. 53.

10. Sagalovych A. The Tribological Investigation of Multicomponent Multilayered Ion-plasma Coatings Avinit / A. Sagalovych, V. Sagalovych, A. Kononyhin ea. // Proc. 12th Intern. Conf. on Tribology SERBIA-TRIB'11. — Kragujevac. — Serbia. 11–13 May 2011.