ЭЛЕКТРОИСКРОВЫЕ Fe-Al-C-MoS2 ПОКРЫТИЯ НА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ AISI 304

А.А. Бурков, П.Г. Чигрин, М.А. Кулик

Институт материаловедения Хабаровского НЦ ДВО РАН (г. Хабаровск) burkovalex@mail.ru

ELECTRIC SPARK Fe-Al-C-MoS₂ COATINGS ON AISI 304 STAINLESS STEEL

A.A. Burkov, P.G. Chigrin, M.A. Kulik

Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Materials Science, Khabarovsk Scientific Center, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (Khabarovsk) burkovalex@mail.ru

DOI: 10.2250/PFARE.2019.113-116

Трибологические явления играют существенную роль в безопасности, надежности и эффективности практически всех инженерных конструкций, машин и агрегатов. Для трибологических взаимодействий только скорость износа является параметром, который в отличие от твердости, вязкости, модуля упругости и т.д., не является неотъемлемым свойством материалов. Улучшение триботехнических свойств нержавеющих сталей может быть достигнуто путем создания защитных покрытий с повышенной твердостью, а также введением в структуру покрытия антифрикционных соединений. Недостатком первого способа является образование абразивных частиц в области трения, приводящее к повышенному износу контртел. Внедрение в структуру покрытия сухих смазок позволяет избежать эффекта абразивного износа. В настоящее время наибольшее распространение получили сухие смазки на основе MoS₂ в силу его низкой стоимости и высокой устойчивости к окислению. Так в работе [1] Cu/Cu-MoS₂ покрытия были получены электроискровым осаждением на быстрорежущей стали при использовании в качестве электрода медной трубки заполненной MoS₂. Другим подходом для формирования антифрикционных покрытий на сплавах является создание развитой поверхности, которая заполняется частицами MoS₂. Для этого используют лазерное текстурирование или нанесение пористого керамического оксидного слоя на металле. Лазерное текстурирование поверхности сплава с последующим нанесением MoS₂ и графеноподобного углерода полировочной тканью было выполнено в статье [2]. В работе [3] керамическое покрытие наносили на стальную подложку методом плазменного напыления. Пористый керамический слой заполняли дисульфидом молибдена методом гидротермального синтеза. При этом частицы дисульфида молибдена формируются непосредственно в порах из маточного раствора, что обеспечивает высокую заполняемость смазки в покрытии. Общим недостатком использования керамического слоя является плохая адгезия керамики с металлом и образование абразивных керамических частиц в процессе трения, что вызывает повышенный износ контртел.

В настоящей работе впервые предложен метод повышения площади поверхности нержавеющей стали посредством селективного травления электроискрового интерметаллидного Fe-Al покрытия в растворе щелочи. Нанесение C/MoS₂ в пористую структуру осуществлялось in situ гидротермальным синтезом в растворе прекурсоров из глюкозы, тиомочевины и молибдата натрия.

Приготовление интерметаллидных Fe-Al покрытий осуществлялось методом электроискровой обработки в смеси гранул из железа и алюминия. Гранулы были изготовлены в форме цилиндров длиной 4±1 мм из прутков алюминиевого сплава 1188 и стали 3 диаметром 4±0,5 мм. Из этих гранул

были сформированы пять смесей с разной концентрацией металлов (табл. 1). Покрытия осаждали на образцы в форме цилиндров диаметром 12 мм и высотой 10 мм из нержавеющей стали AISI 304. Установка и режимы осаждения покрытий в среде гранул подробно описана в работе [4]. Покрытия осаждались в течение 10 минут. Фазовый состав полученных покрытий изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в Сu-Кα излучении. В целях идентификации линий рентгенограмм применялся программный пакет PDWin (НПП «Буревестник»).

Травление образцов выполнялось в 20% растворе гидроксида калия в течение 3 часов. Гидротермальный синтез аморфного углерода и дисульфида молибдена проводился в два этапа по известной методике [3]. Образцы помещались в гидротермальную бомбу из нержавеющей стали с фторопластовой вставкой и заливались 10% раствором глюкозы. Синтез проводился при температуре 160°C в течение 6 часов. Образцы и реактор промывались в дистилированной воде, высушивали и заливали 2% раствором молибдата натрия и 3,5% тиомочевины. Синтез проводился при температуре 220°C в течение 48 часов. Структура покрытий исследовалась при помощи растрового электронного микроскопа (СЭМ) Sigma 300 VP, оснащенного микрорентгеноспектральным анализатором (MPA) INCA Energy.

и обозначение образцов						
Обозначение	Содержание, at. %					
образцов	Al	Fe				
A20	20	80				
A40	40	60				
A60	60	40				
A80	80	20				
A100	100	0				

		Таблица .	1
Состав	смесей	гранул	

Износостойкость покрытий согласно стандарту ASTM G99 – 04 исследовалась при сухом трении скольжения с применением контртел в виде дисков из быстрорежущей стали P6M5 на скорости 0,47 м/с при нагрузке 10 Н. Время испытания составляло 600 с. Износ измерялся по изменению массы образцов с чувствительностью 0,1 мг.

Результаты и обсуждение

МРС анализ покрытий показал, что изменение состава Fe – Al смеси гранул позволяет изменять состав покрытий (рис. 1). Так, повышение содержания алюминия в смеси гранул с 20 до 100 ат.% приводит к его увеличению в составе покрытий с 32 до 74 ат.%. При этом содержание железа сокращается в три раза. Отклонения состава покрытий от состава смеси гранул объясняется более высокой электроискровой эрозией алюминиевых гранул по сравнению с железными из-за различия в температурах плавления. С другой стороны, когда используются только алюминиевые гранулы, железо подожки неизбежно участвует в формировании покрытия. Кроме того, как показали наши предыдущие исследования материал стального контейнера также может вносить железо на поверхность гранул и подложки до 4 ат.%. Результаты рентгенофазового анализа Fe-Al покрытий показывают преобладание интерметаллидов Fe-Al (рис. 16). Причем с ростом содержания алюминия в смеси гранул состав интерметаллидов изменяется в сторону обогащения алюминием от FeAl до Fe₁₄Al₈₆ и даже свободного алюминия.

В процессе травления образцов с интерметаллидными покрытиями в растворе КОН происходило удаление алюминия согласно реакции:

 $2KOH + 2Al + 6H_2O = 2K[Al(OH)_4] + 3H_2$



Рис. 1. Состав покрытий: *а* – по данным МРС анализа; *б* – результаты рентгенофазового анализа в зависимости от концентрации алюминия в смеси гранул.

В связи с этим, алюминий из интерметаллидов переходит в раствор в виде тетрагидроскоалюмината калия, частично покидая покрытие. Поэтому вполне ожидаемо, что с ростом содержания алюминия в покрытиях снижалась масса образцов в результате их травления (рис. 2). СЭМ изображение поперечного сечения покрытия A100 показано на рис. 3. На нем отчетливо виден слой из интерметаллидов Fe-Al (табл. 2) с поперечными трещинами, доходящими до подложки и пустотами.



Рис. 2. Уменьшение массы образцов в результате травления в растворе гидроксида калия.



Рис. 3. Типичное СЭМ изображение покрытия A100 после нанесения: С/MoS₂. I – эпоксидная смола; II– Fe-Al покрытие; III - подложка. Точками обозначены места MPC сканирования.

Таблица 2

Результаты МРС анализа областей сканирования покрытия А100, согласно рис. 3

Место ска-	Концентрация, ат. %								
нирования	С	0	Al	S	Cr	Fe	Mo	Mn	Ni
1	—		74.13	_	3.69	20.43	—	0.42	1.33
2	27.94	29.56	12.54	12.23	1.08	8.23	8.43	_	_
3	33.44	26.59	3.7	16.05	1.07	8.42	10.38	—	0.35

Пустоты и трещины с повышенной шириной возникли в результате травления интерметаллидного покрытия. Трещины служили основными каналами, посредством которых электролит проникал вглубь покрытия. При этом наибольшее скопление пустот и наиболее широкие трещины наблюдаются на наиболее темных участках покрытия, имеющих повышенное содержание алюминия.





После гидротермального синтеза трещины и пустоты заполнились аморфным углеродом и сульфидом молибдена. Серый слой на поверхности интерметаллидного покрытия толщиной 5-10 мкм также состоит из C/MoS₂. В составе серого слоя также наблюдаются: алюминий, железо, кислород и хром. Кислород указывает на формирование оксидов железа алюминия и хрома в результате травления и автоклавирования. С другой стороны, в качестве побочного продукты синтеза MoS₂ возможно формирование сульфидов железа.

Результаты испытания Fe-Al-C-MoS₂ покрытий и нержавеющей стали AISI 304 на износ в условиях сухого скольжения показаны на рис. 4.

Скорость износа образцов с покрытиями находилась в пределах от 1,8 до 9×10^{-5} мм³/Нм. Это меньше, чем у стали AISI 304, в 4,5 – 22,5 раза.

Лучшие свойства ожидаемо продемонстрировали покрытия, приготовленные в среде гранул с наибольшим содержанием алюминия, которые после травления щелочью обладали наибольшей пористостью и, как следствие, содержащие больше компонента C-MoS₂.

Благодарности

Работа выполнена за счет средств гранта Правительства Хабаровского края (распоряжение от 10 июня 2019 г. № 476-рп).

^{1.} Cao, T. The friction and wear behavior of $Cu/Cu-MoS_2$ self-lubricating coating prepared by electrospark deposition / T. Cao, S. Lei, M. Zhang // Surface and Coatings Technology. – 2015. – V. 270. – P. 24-32.

^{2.} Arenas, M.A. Tribological behaviour of laser textured Ti6Al4V alloy coated with MoS₂ and graphene. / M.A. Arenas, J.I. Ahuir-Torres, I. García, H. Carvajal, J. de Damborenea // Tribology International. – 2018. – V. 128. – P. 240-247.

^{3.} Li, S. YSZ/MoS₂ self-lubricating coating fabricated by thermal spraying and hydrothermal reaction. / S. Li, X. Zhao, Y. An, D. Liu, H. Zhou, J. Chen // Ceramics International. -2018. - V.44. - P.17864-17872.

^{4.} Burkov, A.A. Formation of WC-Co coating by a novel technique of electrospark granules deposition / A.A. Burkov, S.A. Pyachin // Materials and Design. – 2015. – V. 80. – P. 109–115.