

УДК 621.793.79

DOI: 10.12737/article_5a313b64412fb3.98021038

А.А. Ситников, д.т.н., **А.В. Собачкин**, к.т.н.,
В.И. Яковлев, к.т.н., **М.В. Логинова**, к.т.н.,
А.П. Свиридов, аспирант
(ФГБОУ ВО Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,
656038, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, 46)
E-mail: anicpt@rambler.ru

Особенности структурного состояния механокомпозитов на основе алюминия для газодетонационного напыления покрытий*

Исследована морфология порошковой композиционной смеси, содержащей алюминий, углеродные структуры и карбид бора, после механической активации в планетарной шаровой мельнице. Установлено, что после 7 мин механической обработки средний размер порошковых частиц составляет порядка 100 мкм, что является приемлемым для газодетонационного напыления. Элементный анализ показал, что окисления компонентов в процессе механической активации не происходит.

Ключевые слова: композиционный материал; алюминий; углерод; фуллерен; газодетонационное напыление.

A.A. Sitnikov, D. Eng., **A.V. Sobachkin**, Can. Eng.,
V.I. Yakovlev, Can. Eng., **M.V. Loginova**, Can. Engl.,
A.P. Sviridov, Post graduate student

(FSBEI HE Polzunov State Technical University of Altay, 46, Lenin Avenue, Barnaul, Russia, 656038)

Peculiarities in mechano-composite structural state based on aluminum for gas detonation sputtering

Structural peculiarities of a powder composite mixture on the basis of aluminum and dispersion carbon structures intended for gas-detonation sputtering for an anti-friction purpose are investigated in the paper. As initial materials there was used an aluminum powder, carbon powder, boron carbide powder, powder slurry consisting of fullerenes C60 and ultra-dispersion diamonds in a certain ratio. The powder mixture obtained was subjected to a mechanical activation with the aid of a planetary ball mill of AGO-2S type. According to the results of the morphological analysis it was established that a composite mixture possesses a layer structure characteristic for powder mixtures subjected to a mechanical activation in the course of a long period of time. A mean size of obtained mechano-composite particles makes about 100...150 mkm.

An X-ray structural investigation of a composite powder mixture formulations 70%Al+30%C+B4C and 70%Al + 30%C60 (total %) + B4C after mechanical activation revealed that boron carbide contributes well to the amorphization of a composite powder mixture. It is also established that after mechano-activation of the "Al+C+B4C" powder mixture during 4 min carbon transforms to an X-ray amorphous state to which testifies the presence of amorphous "halo" at small angles and carbon peaks disappeared completely. There is no carbon dissolution in aluminum and chemical compounds are not formed.

Keywords: composite material; aluminum; carbon; fullerene; gas detonation sputtering.

При работе и эксплуатации машин значительная доля энергетических потерь приходится на трение, в результате чего

*Часть исследований выполнялась в рамках государственного Задания № 11.1085.2017/4.6 на НИОКР Министерства образования и науки РФ.

возрастают финансовые затраты. Разрушение узлов и агрегатов в большинстве случаев начинается с приповерхностных слоев.

Поэтому огромное значение уделяется работам по получению принципиально новых антифрикционных материалов, в том числе

покрытий с антифрикционными свойствами, которые бы обеспечивали бесперебойную работу тяжело нагруженных изделий [1, 2].

На сегодняшний момент хорошо исследованы разнообразные износостойкие покрытия, полученные с применением как керамических, так и металлокерамических композиционных материалов. Однако при работе в режиме сухого трибологического трения подобные покрытия обладают высоким коэффициентом трения, что повышает расход энергии и приводит к нежелательному нагреву в области контакта. При этом из-за высокого коэффициента трения резко увеличивается износ пары трения [2].

Снизить негативное влияние недостатков используемых в настоящее время материалов можно с помощью применения композитов на основе металлической матрицы с упрочнителями в виде высоко модульных армирующих частиц [3]. Наиболее широко распространены композиционные материалы с алюминиевой матрицей и упрочнителями в виде частиц оксидов, нитридов, карбидов, волокон бора, графита и т.п. По сравнению с традиционными алюминиевыми сплавами алюмоматричные композиционные материалы обладают более высокой удельной прочностью, жесткостью, при этом показатели электро- и теплопроводности сохраняются или незначительно снижаются, что позволяет успешно использовать алюмоматричные композиты в ряде отраслей техники [4].

Известно, что при переходе к наноразмерному состоянию материалы обладают особой структурой и начинают проявлять уникальные физико-механические свойства, значительно превосходящие характеристики макро- и микро материалов. Одним из распространенных способов получения наноструктурных композиционных материалов являются методы механической активации, к достоинствам которых относится возможность тонкого регулирования свойств, структуры и фазового состава материалов за счет изменения типа и концентрации упрочняющей фазы [5].

Среди таких потенциальных упрочнителей, как наноразмерные оксиды, карбиды, нитриды, вискерсы и другие, особое положение занимают углеродные наноструктуры (УНС): фуллерены C₆₀, наноалмазы и графены, свойства которых интенсивно исследуют в последние годы. Эти объекты обладают высокими значениями тепло- и электропроводности, сверхупругостью, что может обеспечить получение композиционных наноматериалов с

уникальным комплексом физико-механических свойств [6].

Перспективной технологией, позволяющей наносить разнообразные материалы на поверхности деталей, является детонационно-газовое напыление, к преимуществам которого относится высокая прочность сцепления покрытий с изделием, низкая пористость покрытия и незначительное термическое воздействие на напыляемую металлическую основу [7].

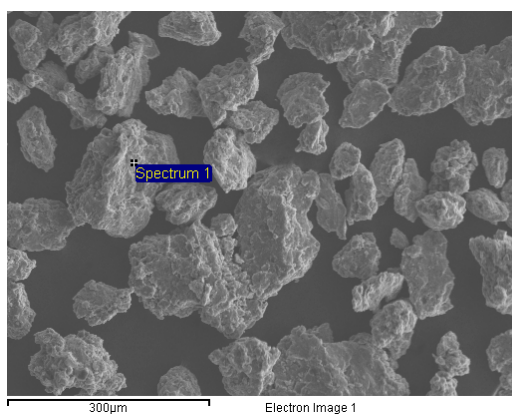
Таким образом, разработка методов получения алюмоматричных композиционных материалов, упрочненных УНС, технологии нанесения покрытий из таких материалов и исследование структуры и свойств является актуальной задачей, представляющей научный и практический интерес [8].

В работе [7] авторами получен механокомпозит на основе алюминия с аморфной структурой углеродного компонента. Аморфная структура характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении атомов, благодаря чему в ней нет кристаллической анизотропии, отсутствуют границы блоков, зерен и другие дефекты структуры, типичные для поликристаллических материалов. На термическую стабильность аморфных сплавов оказывает наибольшее влияние кремний и бор, наибольшей прочностью и износостойкостью обладают сплавы с бором и углеродом.

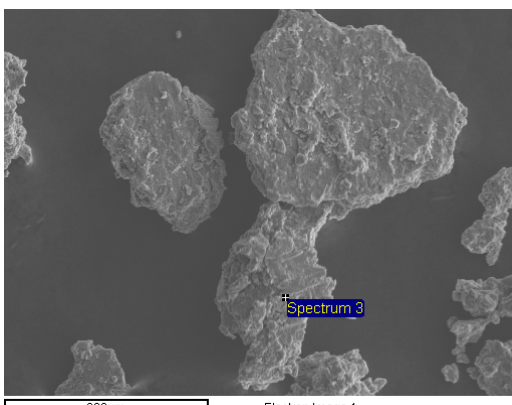
Кроме того, в настоящее время одним из перспективных способов улучшения функциональных характеристик алмазоподобных покрытий является их легирование карбидообразующими металлами за счет образования в их матрице ультрадисперсных карбидных включений. Использование в качестве карбидообразующих переходных металлов хрома, вольфрама и молибдена при легировании алмазоподобных покрытий должно способствовать высоким противозносным и антифрикционным свойствам, как это было отмечено, например, в работе [9] для алмазоподобных покрытий, допированных хромом.

Поэтому в настоящей работе в состав исходной порошковой смеси дополнительно вводилось некоторое количество карбида бора (порядка 1,0...1,5 % по объему смеси). Карбид бора вводится в смесь также для улучшения физико-механических свойств покрытий.

Целью данной работы является установление структурных особенностей порошковой композиционной смеси (на основе алюминия и дисперсных углеродных структур), предназначенной для газодетонационного напыления покрытий антифрикционного назначения.

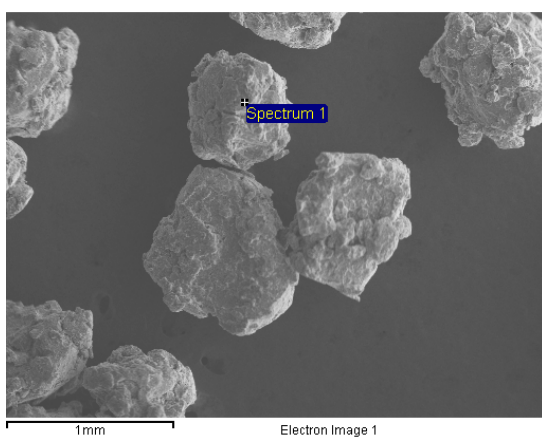


| Спектр 1 (в микроточке) | |
|----------------------------|-----------|
| Элемент | Весовой % |
| B | 6,26 |
| C | 23,85 |
| Al | 67,89 |

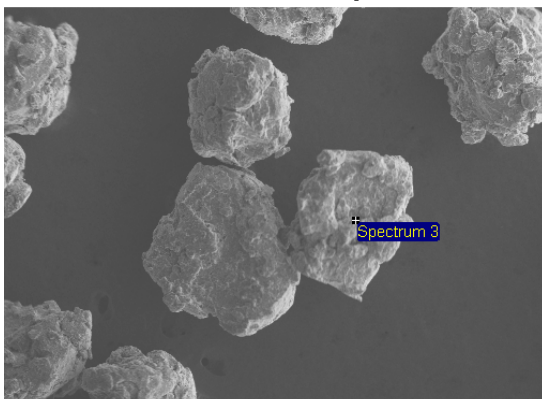


| Спектр 3 (в микроточке) | |
|----------------------------|-----------|
| Элемент | Весовой % |
| B | 0,00 |
| C | 16,34 |
| Al | 83,66 |

Рис. 1. Энергодисперсионный анализ порошковой композиционной смеси состава 70% Al + 30% C (об. %) + В₄С после 7 мин механоактивационной обработки



| Спектр 1 (в микроточке) | |
|----------------------------|-----------|
| Элемент | Весовой % |
| B | 6,75 |
| C | 16,34 |
| Al | 76,19 |



| Спектр 3 (в микроточке) | |
|----------------------------|-----------|
| Элемент | Весовой % |
| B | 2,40 |
| C | 32,54 |
| Al | 63,37 |

Рис. 2. Энергодисперсионный анализ порошковой композиционной смеси состава 70% Al + 30% C₆₀ (об. %) + В₄С после 7 мин механоактивационной обработки

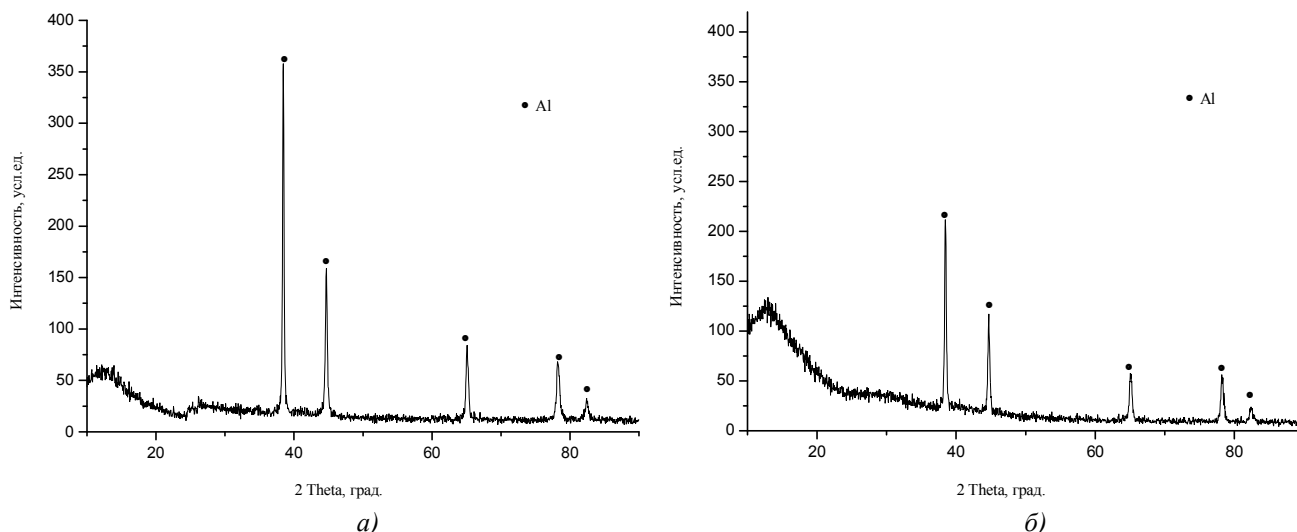


Рис. 3. Дифрактограмма порошковой композиционной смеси:

а – состав 70% Al + 30% C + B₄C после 7 мин механической активации; *б* – состав 70% Al + 30% C₆₀ + B₄C после 7 мин механической активации

Объекты и методы исследования

В качестве исходных материалов для получения порошковых композиционных смесей использовали порошок алюминия марки АД0, порошок углерода марки ПМ-15, порошок карбида бора, порошкообразную суспензию, состоящую из фуллеренов C₆₀ и ультрадисперсных алмазов в определенной пропорции. Фракционный состав всех исходных порошковых компонентов находился в пределах 40...100 мкм, фуллерен находился в наноструктурном состоянии (порядка 50 нм).

Выбранные компоненты смешивались в требуемых соотношениях. Полученная порошковая смесь подвергалась механической активации с помощью планетарной шаровой мельницы АГО-2С. Выбор данного способа воздействия на материалы обусловлен необходимостью создания композиционной порошковой смеси.

Подбор компонентов порошковой смеси обусловлен рядом факторов [10]:

- необходимостью обеспечить химическое сродство материала покрытия к материалу основы (поршня). Поскольку поршень изготавливается из силумина, то в качестве матрицы композиционной смеси логично выбрать алюминий.

- необходимостью обеспечить низкие коэффициенты трения в паре трения поршень–цилиндр. Для выполнения этого требования с учетом анализа современного состояния вопроса был выбран перспективный материал – фуллерен C₆₀.

Результаты и их обсуждение

Морфология и элементный состав композиционной смеси 70 % Al + 30 % C (об. %) с дополнительным введением в состав порядка 1,0...1,5 % карбида бора представлена на рис. 1. Видимых отличий от композиционной смеси без карбида бора не наблюдается [10]. Композиционная смесь обладает слоистой структурой, характерной для порошковых смесей, подверженных механической активации в течение продолжительного времени. Как видно на приведенном изображении, карбид бора распределен по частицам механокомпозита неравномерно.

Морфология и элементный состав композиционной порошковой смеси 70 % Al + 30 % C₆₀ (об. %) + B₄C после воздействия механической активации приведены на рис. 2.

Дифрактограммы композиционной порошковой смеси состава 70 % Al + 30 % C + B₄C и состава 70 % Al + 30 % C₆₀ (об. %) + B₄C после механической активации представлены на рис. 3, *а* и *б*, соответственно, на которых видно, что карбид бора хорошо способствует аморфизации композиционной порошковой смеси.

В табл. 1 приведено сравнение параметров экспериментальных и эталонных дифракционных максимумов алюминия состава 70 % Al + 30 % C + B₄C и состава 70 % Al + 30 % C₆₀ (об. %) + B₄C (снято на CuKα-излучении (λ = 1,5418 Å), соответствует рис. 3).

Как видно из рис. 3, после механоактивационной обработки порошковой смеси

«Al+C+V₄C» в течении 7 мин углерод полностью переходит в рентгеноаморфное состояние, о чем свидетельствует наличие аморфного «галло» на малых углах и полностью исчезнувшие пики углерода. Однако растворения

углерода в алюминии не происходит (на дифрактограмме пики алюминия узкие, симметричные, без смещения, параметр решетки сохраняется, что подтверждается данными табл. 1), химических соединений также не образуется.

1. Сравнение параметров экспериментальных и эталонных дифракционных максимумов Al

| (HKL) | Экспериментальные значения Al для состава 70% Al + 30% C + V ₄ C | | Экспериментальные значения Al для состава 70% Al + 30% C ₆₀ (об. %) + V ₄ C | | Эталонные значения Al по (4-787) Natl. Bur. Stand (U.S.), Circ.539, Swanson, Tatge., I, 11, 1953 (База данных порошковой дифрактометрии PD Win 3.0) | |
|-------|---|-------|---|-------|---|-------|
| | 2Theta, град. | d, Å | 2Theta, град. | d, Å | 2Theta, град. | d, Å |
| (111) | 38,42 | 2,341 | 38,40 | 2,342 | 38,47 | 2,338 |
| (200) | 44,67 | 2,026 | 44,66 | 2,027 | 44,73 | 2,024 |
| (220) | 65,09 | 1,432 | 65,10 | 1,431 | 65,13 | 1,431 |
| (311) | 78,18 | 1,221 | 78,20 | 1,221 | 78,22 | 1,221 |
| (222) | 82,42 | 1,169 | 82,42 | 1,169 | 82,43 | 1,169 |

Объяснить исчезновение пиков углерода можно следующим.

Алюминий более пластичен, частицы графита чувствительнее к механическим нагрузкам. Можно предположить, что механоактивированная смесь представляет собой механокомпозит Al – C, представляющий собой слоистую структуру, состоящую из частиц алюминия, на которых распределен тонкий слой рентгеноаморфного углерода. Данная гипотеза подтверждается данными электронной микроскопии (см. рис. 1, 2).

Из анализа морфологии и дифрактограмм механокомпозитов, полученных при различном времени механической активации и различного состава, были выделены наиболее перспективные составы для дальнейшего напыления и исследования:

1) состав № 1: композиционная порошковая смесь 70 % Al + 30 % C₆₀ + V₄C после 7 мин механической активации;

2) состав № 2: композиционная порошковая смесь 70 % Al + 30 % C + V₄C после 7 мин механической активации.

Выводы:

1. Морфология смесей составов 70% Al + 30% C (об. %) + V₄C и 70% Al + 30% C₆₀ (об. %) + V₄C после 7 мин механоактивационной обработки имеет выраженную слоистую структуру, отдельных частиц исходной шихты (алюминия и углерода) в составе композици-

онной порошковой смеси после механической активации не обнаружено. Средний размер получившихся частиц механо-композита составляет порядка 100...150 мкм, что является приемлемым для детонационного напыления.

2. Анализ элементного состава композиционных порошковых смесей позволяет констатировать, что окисления алюминия в процессе механической обработки не происходит.

3. С учетом морфологии и энергодисперсионного анализа механокомпозитов, полученных при различных временах механической активации и различного состава, были выделены наиболее перспективные составы для дальнейшего напыления и исследования:

а) состав № 1: композиционная порошковая смесь 70 % Al + 30 % C₆₀ + V₄C после 7 мин механической активации;

б) состав № 2: композиционная порошковая смесь 70 % Al + 30 % C + V₄C после 7 мин механической активации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Sobachkin, A.V., Sitnikov, A.A., Sviridov, A.P. Evaluation of wear resistance of products on the basis of mechanically activated materials // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Т. 698. – P. 374–377.

2. Hogmark, S., Jacobson, S., Larsson, M. Design and evaluation of tribological coatings // Wear. – 2000. – V. 246. – P. 20–33.

3. Собачкин, А.В., Яковлев, В.И., Ситников, А.А.

Применение методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механоактивационной обработки для создания новых наплавочных материалов // Заготовительные производства в машиностроении. – 2012. – № 9. – С. 17–22.

4 Mitterer, C., Lenhart, H., Mayrhofer, P.H., Kathrein, M. Sputter-deposited Al–Au coatings // *Intermetallics*. – 2004. – Vol. 12. – P. 579–587.

5. Yakovlev, V.I., Loginova, M.V., Sobachkin, A.V., Dong, Ya., Guriev, A.M. The obtaining of mechanically alloyed nanostructured layered composites and detonation coatings // *Effect of external influences on the strength and plasticity of metals and alloys : Book of the International seminar articles*. – 2015. – P. 108.

6. Wei, Q. Narayan, J. Superhard diamond-like carbon: preparation, theory, and properties // *International Materials Reviews*. – 2000. – Vol. 45. – P. 133–164.

7. Собачкин, А.В., Яковлев, В.И., Ситников, А.А., Логинова, М.В., Иванов, С.Г., Свиридов, А.П. Газодетонационные покрытия юбки поршня двигателя внутреннего сгорания на основе алюмоматричного углеродсодержащего композиционного материала // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2016. – № 7 (139). – С. 34–38.

8. Собачкин, А.В., Яковлев, В.И., Ситников, А.А., Логинова, М.В., Иванов, С.Г., Свиридов, А.П. Особенности формирования покрытий из алюмоматричного углеродсодержащего композиционного материала при газодетонационном напылении // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2015. – Т. 12. – № 4. – С. 444–449.

9. Хрущов, М.М., Марченко, Е.А., Левин, И.С., Дубравина, А.А., Букалов, С.С., Тарелкин, Ю.А. Наноконструктивная структура и трибологические свойства алмазоподобных покрытий, легированных хромом // *Вестник научно-технического развития*. – 2014. – №80. – С. 24–31.

10. Собачкин, А.В., Ситников, А.А., Яковлев, В.И., Свиридов, А.П. Порошковые алюмоматричные композиции для газодетонационного напыления покрытий // *Ползуновский альманах*. – 2017. – № 3. – Т.1. – С. 115–119.

REFERENCES

1. Sobachkin, A.V., Sitnikov, A.A., Sviridov, A.P. Evaluation of wear resistance of products on the basis of mechanical

ly activated materials // *Applied Mechanics and Materials*. – 2015. – Vol. 698. – P. 374–377.

2. Hogmark, S., Jacobson, S., Larsson, M. Design and evaluation of tribological coatings // *Wear*. – 2000. – V. 246. – P. 20–33.

3. Sobachkin, A.V. Yakovlev, V.I., Sitnikov, A.A. Application of methods of self-propagating high-temperature synthesis and mechano-activation processing for new filler creation // *Pre-production in Mechanical Engineering*. – 2012. – No.9. – pp. 17-22.

4. Mitterer, C., Lenhart, H., Mayrhofer, P.H., Kathrein, M. Sputter-deposited Al–Au coatings // *Intermetallics*. – 2004. – Vol. 12. – P. 579–587.

5. Yakovlev, V.I., Loginova, M.V., Sobachkin, A.V., Dong, Ya., Guriev, A.M. The obtaining of mechanically alloyed nanostructured layered composites and detonation coatings // *Effect of external influences on the strength and plasticity of metals and alloys : Book of the International seminar articles*. – 2015. – P. 108.

6. Wei, Q. Narayan, J. Superhard diamond-like carbon: preparation, theory, and properties // *International Materials Reviews*. – 2000. – Vol. 45. – P. 133–164.

7. Sobachkin, A.V., Yakovlev, V.I., Sitnikov, A.A., Loginova, M.V., Ivanov, S.G., Sviridov, A.P. Piston skirt gas detonation coatings of internal combustion engines based on aluminum-matrix carbon-containing composite material // *Strengthening Technologies and Coatings*. – 2016. – No.7. (139). – pp. 34-38.

8. Sobachkin, A.V., Yakovlev, V.I., Sitnikov, A.A., Loginova, M.V., Ivanov, S.G., Sviridov, A.P. Peculiarities in formation of aluminum-matrix carbon-containing composite material coatings at gas detonation sputtering // *Fundamental Problems of Modern Material Science*. – 2015. – Vol. 12. – No.4. – pp. 444-449.

9. Khrushchov, M.M., Marchenko, E.A., Levin, I.S., Dubravina, A.A., Bukalov, S.S., Tarelkin, Yu.A. Nano-composite structure and tribological properties of diamond-like coatings alloyed with chromium // *Bulletin of Scientific Technical Development*. – 2014. – No.80. – pp. 24-31.

10. Sobachkin, A.V., Sitnikov, A.A., Yakovlev, V.I., Sviridov, A.P. Powder aluminum composites for gas detonation sputtering // *Polzunov Anthology*. – 2017. – No.3. – Vol.1. – pp. 115-119.

Рецензент д.т.н. В.В. Иванайский

