

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ПОЛИВИЛИДЕНФТОРИДА

<sup>1</sup>Горох Г.Г.\*, <sup>2</sup>Тураходжаев Н.Д., <sup>1</sup>Лозовенко А.А., <sup>1</sup>Федосенко В.С., <sup>1</sup>Иджи М.М.

\*E-mail: gorokh@bsuir.by

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь;

<sup>2</sup>Ташкентский Государственный Технический Университет, Ташкент, Узбекистан.

*Разработаны методики формирования пористых матриц анодного оксида алюминия при помощи анодирования Ta/Al биметаллических систем на алюминиевых пластинах. Исследованы различные техники заполнения нанопористых матриц функциональными полимерными материалами, такими как поливинилиденфторид (ПВДФ). В работе представлены исследования трибологических характеристик при помощи наноиндентирования и скретч-тестирования поверхностного слоя полученных материалов. Получены данные о коэффициенте пластичности, модулю Юнга, микротвердости нового композитного материала.*

**Ключевые слова:** нанопористый оксид алюминия, полимерные композитные покрытия, поливинилиденфторида, коэффициент трения.

### Введение

Одной из ведущих тенденций современной техники является использование материалов и изделий, структурированных на наномасштабном уровне. В научной литературе описаны закономерности изменения физико-механических характеристик нанопористых матриц после заполнения пор. В частности, экспериментально установлена возможность снижения коэффициента трения исследуемых пористых покрытий при использовании в качестве наполнителя антифрикционных полимеров [1,2,3]. Для получения наноструктурированных покрытий наиболее подходящими являются пористые матрицы анодного оксида алюминия АОА [4,5]. При этом следует учитывать, что увеличение степени заполнения (объемного содержания полимерной компоненты) может снизить эффективную прочность покрытия.

В работе описаны методы формирования пористых матриц из модифицированного АОА на алюминиевых пластинах, адаптированных к нанесению полимерных покрытий. Апробированы различные методы формирования функциональных

### RESEARCH OF TRIBOLOGIC CHARACTERISTICS OF COMPOSITE COATINGS BASED ON NANOPOROUS ALUMINA AND POLYVILIDENE FLUORIDE

**Gorokh G.G., Turakhodjaev N.D., Lozovenko A.A., Fedosenko V.S., Iji M.M.**

*Methods of nanoporous alumina formation by anodizing the Ta/Al system on aluminium plates were developed. Techniques of filling porous matrices with polyvidelene fluoride (PVDF) were studied. The paper presents the results of nanoindentation research and scratch tests, which provides data about coefficient of plasticity, Young's modulus, penetration depth of the nanoindenter and microhardness at a given indenter penetration depth of new composite material.*

**Keywords:** nanoporous anodic alumina, polymer-containing composite, polyvinylidene fluoride, friction coefficient.

слоев из полимерных материалов на пористых матрицах и исследованы их трибологические характеристики. Проведены исследования важных для трибоматериаловедения микромеханических характеристик поверхностного слоя до и после трения, необходимых для прогнозирования износостойкости и выяснения механизма их износа, а именно: коэффициент пластичности, модуль Юнга, глубина проникновения наноиндентора и восстановления исследуемой поверхности при скретч-тестировании поверхностного слоя материала на заданной глубине и длине сканирования, а также микротвёрдость при заданной глубине проникновения индентора.

### Материалы и методы

В качестве пористых матриц для нанесения функциональных покрытий использовали низкопрофильные матрицы АОА, сформированные в 0,4 М растворе винной кислоты, полученные анодированием тонкопленочной системы Ta/Al [6] толщиной 0,3/1,5 мкм на алюминиевой фольге толщиной 120 мкм. Электрохимическое анодирование образцов осуществляли в две стадии в гальваностатическом режиме при  $j = 6 \text{ mA/cm}^2$ .

Напряжения стационарного роста пор составляло 210 В. Электрические режимы анодирования задавали с помощью системного источника питания постоянного тока Keysight N5751A, регистрацию и мониторинг in situ параметров процесса электрохимического анодирования проводили с помощью цифрового мультиметра Keysight 34470A, соединенного посредством USB с персональным компьютером с установленным программным обеспечением Bench Vue [1].

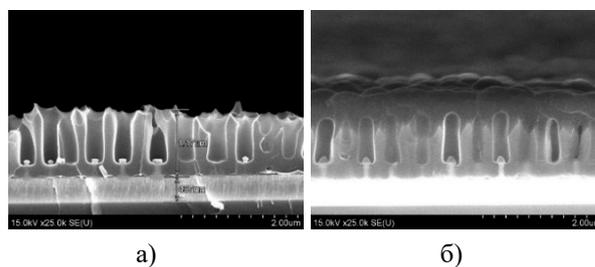
В качестве наполнителя использовали раствор поливинилденфторида (ПВДФ) марки Ф2МД в диметилформамиде. Состав ПВДФ представлял собой тягучую жидкость, которую предварительно растворяли в диметилформамиде в пропорции 1:3, тщательно размешивали, давали отстояться, чтобы вышли пузырьки и наносили на матрицу дозатором с объемом капли 0,1 мл от одной до пяти капель. После центрифугирования при  $v \approx 3000$  об/мин в течение 20 с образцы подвергали многостадийной сушке и термообработке. Морфологию поверхности и поперечные сколы полученных структур изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) Hitachi S4-800 при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Трибологические и механические свойства полимерсодержащих анодных оксидных композитных пленок проводили с использованием Nano Scratch Tester (NST) и Ultra Nano Hardness Tester (UNHT) CSM Instruments. Скретч-тестером путем линейного царапания кантилевером ST-322 с алмазным наконечником радиусом 2 мкм,двигающимся вдоль поверхности структуры со скоростью 0,01 мм/с, при возрастающей нагрузке на конце кантилевера от 0,1 до 50 мН со скоростью 1 мН/с проводили измерения силы трения, коэффициента трения, устойчивости поверхности, глубины проникновения кантилевера относительно исходной толщины пленки от нагрузки.

Наноиндентирование осуществлялось с применением трехгранных алмазных инденторов Берковича. Опыты проводились при максимальных нагрузках  $P_{max}$  – 10, 30 и 50 мН. Процедура заключалась в нагружении индентора до  $P_{max}$  со скоростью 20 мН/мин и выдержке в течение 30 с и последующей разгрузке. Для каждого значения  $P_{max}$  для исследуемого образца выполнялось по 5 уколов для определения среднего значения микротвердости и модуля упругости. Анализ диаграмм наноиндентирования проводили по методике Оливера-Фарра [7].

## Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены СЭМ изображения сечения исходной матрицы АОА, а также исследуемых пленок с пленками ПВДФ. Толщина матрицы АОА составляла 1,2 мкм, под ней окисленный слой тантала толщиной 440 нм. После нанесения ПВДФ на поверхности АОА формируется тонкая пленка толщиной порядка 380–450 нм, заполняющая поры АОА. Поверхность пленки равномерная, полимер частично заполнил внутренний объем пор и остался на поверхности. Наблюдается вытягивание полимера в порах. Слой ПВДФ уплотняется над матрицей АОА, общая толщина составляет около 1,65 мкм, наблюдается возвышение полимера над порами.



а) б)  
Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения поверхности исходной матрицы АОА (а), а также матрицы АОА с нанесенным на нее слоем ПВДФ объемом 0,5 мл центрифугированием при  $v \approx 3000$  об/мин в течение 20 с (б)

На рис. 2 представлены полученные в процессе испытаний графические интерпретации диаграммы увеличения нагрузки  $F=f(h)$  и кинетические диаграммы, которые дают информацию о работе  $F_{pl}$  индентора на преодоление сопротивления материала и работе  $F_{el}$  материала на восстановление своих свойств. По этим данным определялась степень пластичности по формуле  $\epsilon_{pl} = (F_{pl} - F_{el})/F_{pl}$  и контактная жесткость  $S$ . Измерения проведены в десяти характерных участках поверхности исследуемого композита.

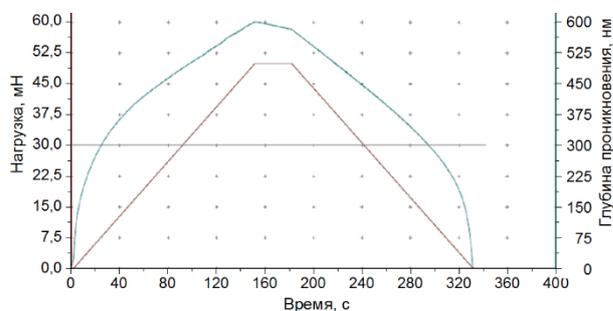


Рис. 2. Диаграмма изменения нагрузки  $F$  (1) и глубины проникновения индентора  $h$  (2) от времени воздействия анодированной системы Ta/Al на алюминии с ПВДФ

На рис. 3 представлено графическое изображение кинетической диаграммы при микродавливании индентора в матрицу АОА с нанесенным на нее слоем ПВДФ, характеризующее процесс нагрузки (площадь под ветвью нагрузки) и разгрузки (площадь под ветвью разгрузки).

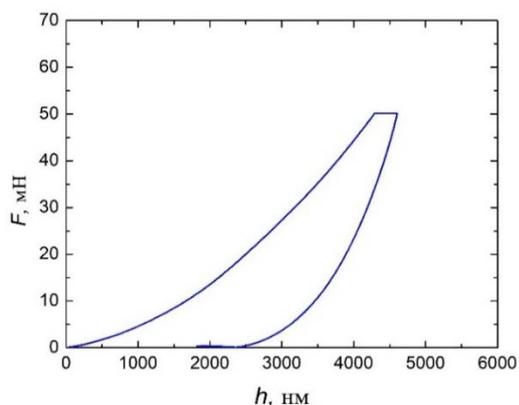


Рис. 3. Кинетическая диаграмма непрерывного микродавливании индентора в зависимости от глубины indentирования анодированной системы Ta/Al на алюминии с ПВДФ

Диаграммы дают возможность определять микромеханические свойства поверхностного слоя материала при динамической индентации. В процессе скретч-тестирования при нагрузке на индентор 100 мН коэффициент трения для анодированной системы Ta/Al с нанесенным слоем ПВДФ изменяется от 0 до 1,28. Характер изменения глубины проникновения и восстановления индентора при скретч-тестировании при нагрузке на индентор 100 мН свидетельствует о высокой релаксационной способности композита после воздействия. Перемещение индентора Берковича выполнено в наиболее характерных местах материала. Анализ поверхности скретч-тестированных участков подтверждает механохимический механизм изнашивания нанопористых матриц АОА/ $Ta_2O_5$  с внедренным ПВДФ. Длина сканирования  $L$  составляет 0,8 мм. Измерения проведены в семи характерных участках поверхности исследуемого композита после проведения трибологических испытаний. Установлено, что с увеличением нагрузки износ анодированной системы Ta/Al на алюминии с нанесенным ПВДФ растёт от 0,003 (при 10 МПа) до 0,042 г (при 40 МПа). Высокая износостойкость обусловлена хорошими релаксационными свойствами композита – 38,91 %. Представленные величины износа при различных нагрузках показывают, что в процессе трения матриц АОА с внедренным ПВДФ, имеет место нормальное механохимическое (окислительное) изнашивание ( $0 < P \leq P_{кр}$ ), поскольку удельные нагрузки в

меньшей степени влияют на изменения скоростей процессов как окисления, так и восстановления [7].

В данном случае это влияние связано, в основном, с изменением величины и интенсивности пластической деформации поверхностного слоя матриц АОА заполненных ПВДФ.

#### Заключение

Высокая износостойкость полиамидных композитов указывает на целесообразность их использования для повышения ресурса широкой номенклатуры деталей машин и механизмов отраслевого машиностроения. Получены абсолютные значения важных для триболоматериаловедения микромеханических характеристик поверхностного слоя нанокompозита. Результаты исследований подтверждают высокие микромеханические свойства наноструктурированных композитов. Эти данные могут быть использованы для разработки инженерных методов прогнозирования их ресурса работы, расчета прочности, жесткости, износостойкости, напряженно-деформированного состояния, долговечности триболоматериалов деталей машин, работающих в условиях контактного взаимодействия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (договор № Ф21УЗБГ-003).*

- [1] Morris. D. G. Mechanical Behaviour of Nanostructured Materials // Materials science foundations. – 1998. – № 2. – С. 26-84.
- [2] Горох Г.Г., Шилько С.В., Лозовенко А.А., Иджи М.М., Рябенко Т.В., Захлебаева А.И. Полимерсодержащие нанокompозитные покрытия для изделий машиностроения // Труды международной научно-технической конференции “Машиностроение и техносфера XXI века”. – 2020. – Р. 45-49.
- [3] Lei Y., Cai W., Wilde. G. Highly ordered nanostructures with tunable size, shape and properties: A new way to surface nanopatterning using ultra-thin alumina masks // Prog. Mater. Sci. – 2007. – V. 52. – №. 4. – P. 465-698.
- [4] Юров В.М. и др. Некоторые вопросы механических свойств наночастиц и наноматериалов // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 12-2. – С. 349-353.
- [5] Gorokh G.G., Pashechko M.I., Borc J.T., Lozovenko A.A., Kashko I.A., Latos A.I. Matrix coatings based on anodic alumina with carbon nanostructures in the pores / Applied surface science. – 2018. – V. 43. – P. 829-835
- [6] Плескачевский Ю.М., Горох Г.Г., Казаченко В.П., Плиговка А.Н., Шилько С.В., Таратын И.А., Хатько В.В. Исполнительные элементы МЭМС на основе композиционных интеллектуальных материалов с матрицами из пористых и вертикальных наноструктур // Приборостроение–2016: материалы 9-ой Международной конференции. – 2016. – С. 360-362.
- [7] Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W. C. Oliver, G. M. Pharr // Journal of materials research – 1992. – № 6. – P. 1564-1583.