



## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КЕРАМОПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ТОРЦЕВЫХ УПЛОТНЕНИЙ

Б.Крит<sup>1</sup>, Н.Морозова<sup>2</sup>, И.Рыжиков<sup>3</sup>,  
В.Савва<sup>4</sup>, О.Сомов<sup>1</sup>, И.Суминов<sup>1</sup>,  
А.Эпельфельд<sup>1</sup> / [bkrit@mail.ru](mailto:bkrit@mail.ru)

Повышение долговечности и надежности технологического оборудования и инструмента с учетом экономических и экологических факторов непосредственно связано с триботехническими характеристиками сопрягаемых деталей (износостойкостью, коэффициентом трения, схватыванием, заеданием и т.п.). Решение этой задачи возможно только на базе глубоких, научно обоснованных подходов, одним из которых следует считать инженерию поверхности [1]. В статье рассматривается использование "гибридной" технологии поверхностного синтеза композиционных наноструктурированных керамополимерных покрытий для изготовления торцевых уплотнений высокоточных, долговечных, маломоментных быстровращающихся механизмов.

**И**нженерия поверхности (surface engineering) – относительно новое направление в науке и технологии, включающее как традиционные, так и инновационные способы модифицирования поверхности изделий. Инженерия поверхности охватывает многие области современного материаловедения и базируется на процессах формирования поверхностных слоев с необходимыми свойствами непосредственно в материале-основе, а также нанесения различными методами прочно связанных с ним слоев другого, как правило, композиционного материала со свойствами, отличающимися от свойств основы. Интерес к поверхностному модифицированию обусловлен также тем, что в большинстве случаев именно характеристики поверхности в комбинации со свойствами материала-основы определяют свойства изделия

## NANOSTRUCTURED POLYMER CERAMIC COATINGS FOR SEALING ENDS

B.Krit<sup>1</sup>, N.Morozova<sup>2</sup>, I.Ryzhikov<sup>3</sup>, V.Savva<sup>4</sup>,  
O.Somov<sup>1</sup>, I.Suminov<sup>1</sup>, A.Epelfeld<sup>1</sup> /  
[bkrit@mail.ru](mailto:bkrit@mail.ru)

An increase in the durability and reliability of the process equipment and tools with regard to economic and environmental factors is directly related to the tribological properties of mating parts (wear resistance, friction factor, setting, seizing etc.). The problem can be solved only through the deep and science-based approaches, one of which should be considered surface engineering [1]. The article discusses the use of the hybrid technology of the surface synthesis of nanostructured composite ceramic-polymer coatings to manufacture of end seals of high-precision, durable, low-torque and fast-running mechanisms.

**S**urface engineering is a relatively new trend in science and technology including both traditional and innovative ways of modifying the surface of products. Surface engineering covers many areas of modern material sciences and is based on the processes designed to generate surface layers with the required properties directly in the substrate material and coat by connecting through various methods of firmly associated other layers usually of composite material with properties differing from those of the substrate. An interest in surface modification is also due to the fact that in most cases the surface characteristics in combination with the properties of the substrate material determine the product properties in general. In addition, surface modification is more attractive as compared with methods for changing the bulk properties of materials and products from the economic point of view [2].

<sup>1</sup> МАТИ (Российский государственный технологический университет им. К.Э. Циолковского).

<sup>2</sup> Российская медицинская академия последипломного образования.

<sup>3</sup> Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН.

<sup>4</sup> ООО "Сана-тек".

<sup>1</sup> MATI (Russian State Technological University n.a. K.E.Tsiolkovsky)

<sup>2</sup> Russian Medical Academy of Postgraduate Education

<sup>3</sup> Institute for Theoretical and Applied Electromagnetics RAS

<sup>4</sup> Sana-tek LLC



в целом. Кроме того, модифицирование поверхности представляется более привлекательным по сравнению со способами изменения объемных характеристик материалов и изделий с экономических позиций [2].

### **ФОРМИРОВАНИЕ ТОРЦЕВЫХ УПЛОТНЕНИЙ: ТЕХНОЛОГИИ И ПРОБЛЕМЫ**

Разработки новых экологически чистых технологий модифицирования для формирования многофункциональных поверхностных слоев и покрытий, защищающих и упрочняющих металлические изделия, – актуальные задачи современной науки и техники. Примером подобного подхода может служить инженерия сопрягаемых поверхностей при создании торцевых уплотнений. Торцевым уплотнением называют герметизирующее устройство контактного типа, которое используют в машинах и механизмах для разделения полостей высокого и низкого давлений. Обычно оно выполнено в виде пары трения торцевых поверхностей двух деталей, одна из которых установлена на роторе, а вторая – на статоре (корпусе) устройства. Торцевым уплотнением также является разновидность упорных подшипников скольжения с парой трения, для функционирования которых необходим подвод смазки в пространство между трущимися поверхностями. Отличие торцевых уплотнений от обычных упорных подшипников по характеру работы состоит в том, что трущаяся пара торцевых уплотнений должна работать в условиях перепадов давления, а в качестве смазки в подавляющем большинстве случаев используется уплотняемая среда. Торцевые уплотнения являются наиболее эффективным и долговечным типом уплотняющих устройств вращающихся валов насосов, других машин и имеют существенные преимущества по качеству герметизации и сроку службы по сравнению, например, с сальниковыми уплотнениями [3].

Во многих случаях повышение долговечности пар трения достигают за счет получения различными методами на сопрягаемых поверхностях достаточно толстых (более 30 мкм) защитных оксидных слоев. В последнее время для этой разновидности инженерии поверхности все шире применяются методы плазменного воздействия в электролитах – сравнительно нового вида электрохимической обработки поверхности преимущественно металлических материалов [4]. Модифицирование с участием электролитной плазмы микроразрядов

### **FORMATION OF END SEALS, TECHNOLOGIES AND PROBLEMS**

Development of new environmentally friendly technologies for the creation of multi-functional modification of surface layers and coatings protecting and reinforcing metal products are the relevant issues of modern science and technology. An example of this approach is the engineering of mating surfaces in the creation of sealing ends. A mechanical seal of the contact type is used in machines and mechanisms for separating the cavities of high and low pressures. Usually it is in the form of a pair of friction surfaces of mechanical seals of two parts, one of which is mounted on the rotor, and the other one on the stator (housing) of the device. A mechanical seal is also a kind of thrust bearings with a friction pair for the operation of which lubrication needs to be supplied into the space between the rubbing surfaces. The difference between mechanical seals and conventional thrust bearings in the nature of operation is that the rubbing pair of mechanical seals should operate under pressure drops, and in most cases a sealing medium is used as a lubricant. Mechanical seals are the most effective and durable type of sealing media of the rotating shafts of pumps and other machines, and have significant benefits in terms of the quality of sealing and durability as compared for example with gland seals [3].

In many cases, increasing the durability of friction pairs is achieved by a variety of methods of formation on the mating surfaces of rather thick (more than 30  $\mu\text{m}$ ) protective oxide layers. Recently, for this variety of engineering surfaces increasingly used are the methods of plasma exposure in electrolytes, a relatively new type of the electrochemical surface treatment of mainly metal materials [4]. Modifying with an electrolyte plasma micro-discharges allows synthesising on valve group metals surfaces (Al, Mg, Ti, Zr, Nb, Ta and some others, during the anodic oxidation of which the oxide films with unipolar conduction in the metal-oxide-electrolyte system are formed on the surface) the nanostructured oxide composite layers, which in many respects are superior to the coatings created in other ways [5]. A combination of functional properties (high hardness, wear and corrosion resistance, electrical insulation properties etc.) makes it possible to use the modified products in many industries. However, during the development and application of this process it should be taken into account that the residual and through-porosities in the modified



позволяет синтезировать на поверхности металлов вентильной группы (Al, Mg, Ti, Zr, Nb, Ta и некоторых других, при анодном окислении которых на поверхности образуются оксидные пленки с униполярной проводимостью в системе металл-оксид-электролит) наноструктурированные оксидные композитные слои, которые по многим показателям превосходят покрытия, сформированные иными способами [5]. Сочетание ряда функциональных свойств (высокая твердость, износо- и коррозионная стойкость, электроизоляционные свойства и др.) делает возможным использование модифицированных изделий во многих отраслях промышленности. Однако при разработке и применении данного технологического процесса необходимо учитывать, что его неотъемлемой особенностью является остаточная сквозная пористость в модифицированном слое, которая необходима для реализации физико-химических механизмов, приводящих к плазмообразованию и синтезу требуемых оксидных фаз. В случае, когда не ставится задача формирования на поверхности пористой структуры (например, для удержания смазки или для теплозащиты), пористость следует рассматривать как недостаток, существенно снижающий характеристики материалов и изделий и не позволяющий в полной мере достичь необходимых результатов модифицирования [6]. Для регулирования остаточной пористости (вплоть до ее полного устранения), а также придания поверхности окончательных потребительских свойств, применяют различные виды дополнительной обработки. Среди таких можно отметить пропитку или наполнение открытых пор различными веществами (органическими и неорганическими жидкостями, полимерами, расплавами металлов); оплавление; механическую обработку и т.п., которые способны "запечатать" открытые поры и существенно расширить области применения оксидированных деталей.

Рассмотрим особенности использования одного из плазменно-электролитических методов – микродугового оксидирования (МДО) в сочетании с газофазной депозитной полимеризацией (ГДП) [6] для заполнения остаточной открытой пористости. Подобное объединение способов модифицирования положено в основу разработки новой, "гибридной" технологии поверхностного синтеза композиционных наноструктурированных керамополимерных

layer, which are necessary for the physicochemical mechanisms leading to plasma formation and synthesis of the desired oxide phases, are an integral feature of the process. In a case when forming a porous structure on the surface (for example, to retain grease or ensure thermal protection) is not an objective, the porosity should be considered as a disadvantage which significantly reduces the material and product characteristics not allowing to fully achieve the desired modification results [6]. To regulate the residual porosity (including its complete elimination) and give the surface the consumer properties, various kinds of additional processing take place. Among these it can be mentioned impregnation or filling of open pores with various substances (organic and inorganic liquids, polymers, metal melts); fusion; mechanical processing etc., which can seal the open pores and significantly extend the application of oxidised parts.

Let us consider the features of using of one of plasma electrolytic methods, micro-arc discharge oxidation (MDO) in combination with vapor deposition polymerization (VDP) [6] to fill the residual open porosity. Such an integration of the modification methods provides the basis for developing a new hybrid technology of surface synthesis of the composite nanostructured ceramic-polymer coatings proven for the manufacture of mechanical seals of high-precision, durable and rapidly rotating low-torque mechanisms. The use of the MDO layer of the VDP process for filling the pores opens up new surface engineering opportunities because fundamentally new nanostructured ceramic polymer-composite coatings are created on the surface of materials as a result of such combined treatment.

#### **EQUIPMENT AND METHODS OF CREATION AND EVALUATION OF THE OXIDE LAYER PARAMETERS**

As a material for the production of prototypes chosen was a deformable thermally hardenable aluminium alloy D16 (3.8–4.9% Cu; 1.2–1.8% Mg; 0.3–0.9% Mn) commonly used in the industry. A synthesis of the nanostructured oxide-ceramic surface MDO layers was carried out on the MDO-100 unit of the MATI [4,5]. Oxidation was carried out in an alkaline silicate electrolyte (9 g/l  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  + 2 g/l NaOH) in the anode-cathode mode with a ratio of anode and cathode currents  $I_c/I_a = 1$  and the total current density of 10 A/dm<sup>2</sup> for 1–300 min.

The pores of the MDO layer with a polymer material (poly-para-xylylene) were filled on a



покрытий, опробованной для изготовления торцевых уплотнений высокоточных, долговечных, маломоментных быстровращающихся механизмов. Использование для наполнения открытых пор МДО-слоя ГДП-процесса открывает новые возможности инженерии поверхности, так как в результате подобной комбинированной обработки на поверхности материалов формируются принципиально новые наноструктурированные керамополимерные композиционные покрытия.

### ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ФОРМИРОВАНИЯ И ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ ОКСИДНОГО СЛОЯ

В качестве материала для изготовления опытных образцов был выбран деформируемый, термически упрочняемый алюминиевый сплав Д16 (3,8–4,9% Cu; 1,2–1,8% Mg; 0,3–0,9% Mn), широко применяемый в промышленности. Синтез поверхностных наноструктурированных оксидо-керамических МДО-слоев проводили на установке МДО-100 МАТИ им. К.Э. Циолковского [4, 5]. Оксидирование выполняли в силикатно-щелочном электролите (9 г/л  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  + 2 г/л NaOH) в анодно-катодном режиме при соотношении катодного и анодного токов  $I_k/I_a = 1$  и суммарной плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup> в течение 1–300 мин.

Наполнение пор МДО-слоя полимерным материалом (поли-пара-ксилиленом) проводили на технологической установке газовой депозитной полимеризации, разработанной в Институте теоретической и прикладной электродинамики РАН. Поли-пара-ксилилен – ароматический полимер, который формируется в виде тонкопленочного высокоадгезионного покрытия толщиной от 10 нм до 100 мкм на поверхности субстратов различной природы. Установка для реализации ГДП-процесса состоит из трех последовательно соединенных нагреваемых зон и реактора полимеризации объемом 40 л. В зону сублимации предварительно загружается исходный димер парациклофана (ПЦФ) и установка вакуумируется до давления в реакторе полимеризации около 1 Па. В результате нагрева зоны сублимации до 150°C происходит возгонка ПЦФ, и его пары попадают в пиролизную зону (600–700°C), где каждая молекула ПЦФ распадается на две молекулы параксилена. Проходя через зону промежуточного охлаждения (200°C), молекулы параксилена попадают в реактор полимеризации, где они конденсируются на относительно холодной (25°C) поверхности и полимеризуются с образованием пленки поли-пара-ксилилена. Пленка формируется одновременно на всей поверхности

vapor deposition polymerization unit developed at the Institute for Theoretical and Applied Electromagnetics RAS. Poly-para-xylylene is an aromatic polymer created as a thin-film highly adhesive coating with a thickness from 10 nm to 100  $\mu\text{m}$  on the surface of substrates of various nature. The installation for the VDP process consists of three series-connected heated areas and a polymerisation reactor with a volume of 40 litres. In the area of sublimation is pre-loaded the paracyclophane dimer and the installation is vacuumized to a pressure in the polymerisation reactor of about 1 Pa. As a result of heating of sublimation area up to 150°C sublimation of paracyclophane dimer occurs, and its vapours get into the pyrolysis zone (600–700°C), where each paracyclophane dimer molecule splits into two para-xylylene molecules. Passing through the intermediate cooling zone (200°C) para-xylylene molecules get into a polymerisation reactor where they condense on the relatively cold (25°C) surfaces and are polymerised with a creation of a poly-para-xylylene film. The film is created simultaneously on the entire surface of the substrate irrespective of its profile, and creates a layer of uniform thickness. The polymer coating has the same good quality on the sharp edges, in holes and crevices, open pores, cracks and other hard-to-reach places.

The thickness of the modified layer was measured using an eddy-current thickness gauge BT-201 which is designed for fast, accurate and non-destructive testing the thickness of non-metallic coatings applied to a metal non-magnetic base (aluminium, copper, titanium etc.). To measure microhardness the Leitz micro-durometer with the Vickers diamond indenter were used. The load on the indenter was 50 g. To determine the porosity of the oxide composite layers was applied the methodology developed at the Department of the Materials-Processing Technology with High-Energy Streams of MATI and described in [5].

Tribological sample tests were performed on the upgraded friction machine CMT-1 equipped with a test unit for testing the friction pairs. The unit operates as follows (fig.1): a movable ring sample (1) with a thickness of 10 mm mounted in a holder and rotated at a pre-determined speed; non-movable ring sample (2) with a thickness of 12 mm mounted in the opposite holder having a force measuring sensor; recording samples is provided with a clamp (3). In the tests were recorded the slip speed, friction factor and load on the sample. The sliding speed was measured by the photosensor, the force of friction and friction load by means of strain gauges. To process signals from the recording sensors was developed the system



субстрата, независимо от ее профиля, и образует однородный по толщине слой. Полимерное покрытие имеет одинаково хорошее качество на острых краях и кромках, в отверстиях и щелях, открытых порах, трещинах и иных труднодоступных местах.

Толщину модифицированного слоя измеряли с помощью вихретокового толщиномера ВТ-201, который предназначен для быстрого, точного и неразрушающего контроля толщины неметаллических покрытий, нанесенных на металлическое немагнитное основание (алюминий, медь, титан и др.). Для измерения микротвердости в работе был использован микротвердомер Leitz с алмазным индентором Виккерса. Нагрузка на индентор составляла 50 г. Для определения пористости оксидных композитных слоев применяли методику, разработанную на кафедре ТОМПВЭ МАТИ им. К.Э.Циолковского и подробно описанную в работе [5].

Трибологические испытания образцов проводили на модернизированной машине трения СМТ-1, оснащенной испытательным блоком для тестирования пар трения. Установка работает следующим образом (рис.1): подвижный кольцевой образец (1) толщиной 10 мм устанавливается в обойму и вращается с заданной скоростью; неподвижный кольцевой образец (2) толщиной 12 мм устанавливается в противоположную обойму, имеющую силоизмерительный датчик; фиксация образцов обеспечивается струбиной (3). При испытаниях регистрировали скорость скольжения, коэффициент трения, нагрузку на образец. Скорость скольжения измеряли с помощью фотодатчика, силу трения и нагрузку – с помощью тензодатчиков. Для обработки сигналов с регистрирующих датчиков была разработана система сбора данных на базе специальных программного и аппаратного обеспечения компании National Instrument. Коэффициент трения рассчитывали по формуле:

$$f = \frac{F}{N},$$

где  $N$  – нормальная нагрузка, Н;  $F$  – сила трения на среднем диаметре, Н.

Расчетная зависимость для интенсивности изнашивания:

$$f = \frac{1}{S_{\text{тр}}},$$

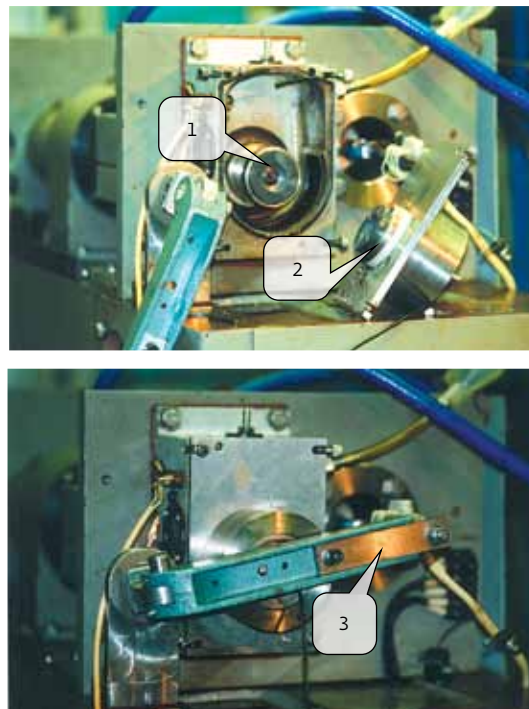


Рис.1. Схема проведения трибологических испытаний  
Fig.1. Tribological tests scheme

for data collection, which is based on the special software and hardware of the National Instrument. The friction factor was calculated by the formula:

$$f = \frac{F}{N},$$

where  $N$  – normal load, N;  $F$  – friction force on the mean diameter, N.

The calculated ratio for the wear rate:

$$f = \frac{1}{S_{\text{тр}}},$$

where  $l$  – linear wear, mm;  $S_f$  – sliding distance, mm.

The samples were tested in terms of friction and wear at a specific load of 0.5 MPa without lubrication, thus simulating the extreme conditions for using mechanical seals.

#### GROWTH KINETICS, MICROHARDNESS AND POROSITY OF THE OXIDE LAYER

Fig.2 shows the kinetic dependence of the thickness of the oxide-ceramic layer during MDO. It should be noted almost a linear increase in the thickness of



где  $l$  – линейный износ, мм;  $S_{тр}$  – путь трения, мм.

Испытания образцов на трение и износ проводили при удельной нагрузке 0,5 МПа без смазки, имитируя тем самым экстремальные условия эксплуатации торцевых уплотнений.

### КИНЕТИКА РОСТА, МИКРОТВЕРДОСТЬ И ПОРИСТОСТЬ ОКСИДНОГО СЛОЯ

На рис.2 представлена кинетическая зависимость изменения толщины оксидокерамического слоя в процессе МДО. Следует отметить практически линейное нарастание толщины в исследуемом временном интервале (300 мин) со средней скоростью 0,6 мкм/мин. Однако, скорость роста как дифференциальная характеристика колеблется в довольно широком диапазоне от 0,4 до 1,1 мкм/мин. Это, по-видимому, связано с особенностями механизма оксидирования и, прежде всего, с различным влиянием температурно-временных характеристик микродугового разряда на состав, структуру и свойства покрытия на разных стадиях процесса МДО.

На рис.3 представлены зависимости микротвердости  $H_\mu$  и сквозной пористости  $P_c$  от толщины МДО-покрытия. Изменение микротвердости МДО-покрытий с ростом их толщины можно объяснить следующим образом. При толщине покрытия около 50 мкм создаются условия для начала формирования рабочей части модифицированного слоя [4, 5]. Утолщение модифицированного слоя до примерно 100 мкм сопровождается повышением микротвердости более чем в 3 раза (со стабилизацией на уровне около 900 кг/мм<sup>2</sup>) благодаря синтезу в покрытии высокотемпературной фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд), обладающей высокой твердостью. По мере дальнейшего роста толщины МДО-слоя начинается утепление его рабочей части наружным технологическим субслоем, что сопровождается более полным протеканием высокотемпературного полиморфного превращения

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{1200^\circ\text{C}} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и увеличением микротвердости до примерно 1700 кг/мм<sup>2</sup> при толщине покрытия около 150 мкм.

На кривой, иллюстрирующей зависимость сквозной пористости от толщины МДО-покрытий (рис.3), можно выделить два минимума:

- на уровне 3–4% для МДО-покрытий толщиной около 100 мкм;

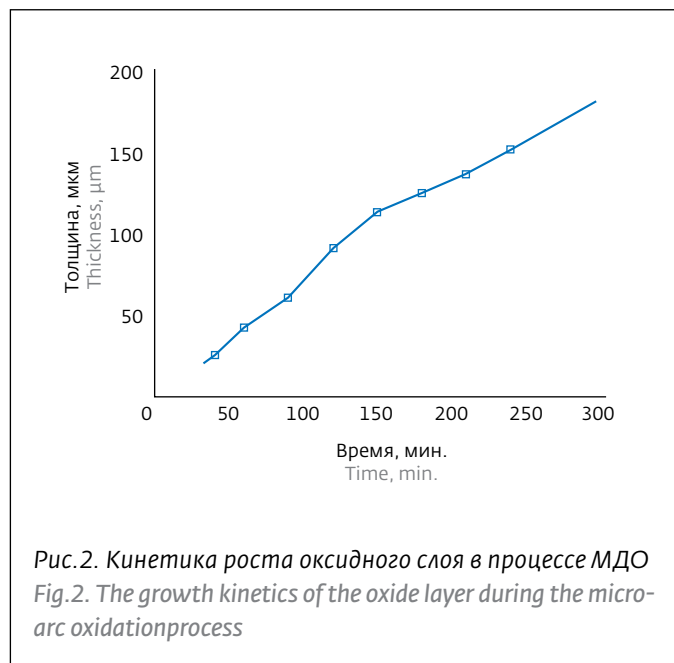


Рис.2. Кинетика роста оксидного слоя в процессе МДО

Fig.2. The growth kinetics of the oxide layer during the micro-arc oxidation process

the tested time interval (300 min), with an average rate of 0.6 μm/min. However, the growth rate as a differential characteristic varies within a fairly wide range from 0.4 to 1.1 μm/min. This is apparently due to the peculiarities of the oxidation mechanism and, above all, due a different effect of the temperature and time characteristics of the micro-arc discharge on the composition, structure and properties of the coating at different stages of MDO.

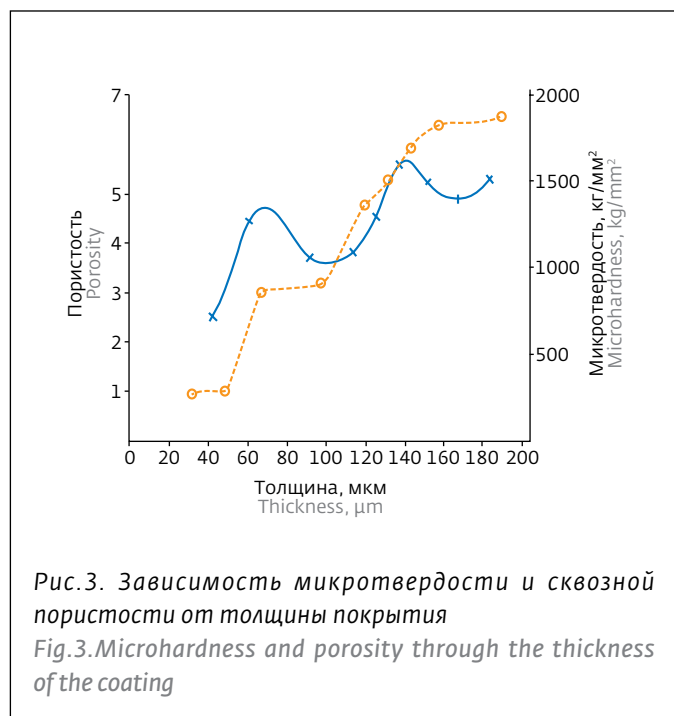


Рис.3. Зависимость микротвердости и сквозной пористости от толщины покрытия

Fig.3. Microhardness and porosity through the thickness of the coating

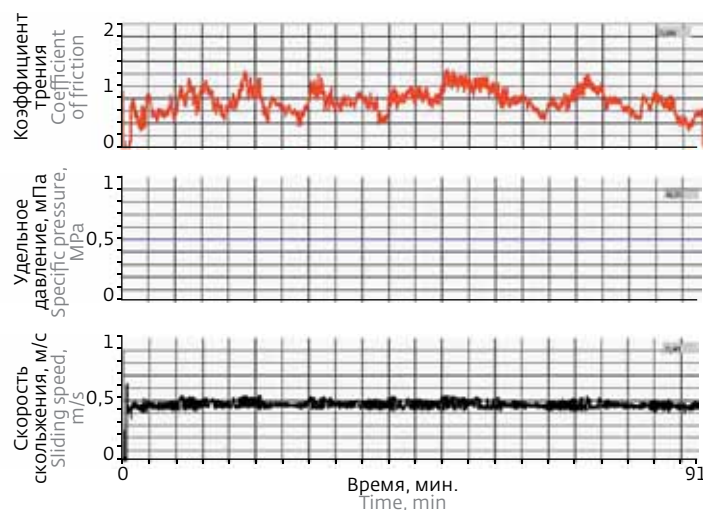


Рис.4. Параметры и типичный внешний вид образцов после трибологических испытаний пары трения оксидокерамика – оксидокерамика

Fig.4. Parameters and typical appearance of the samples after tribological testing of a friction pair oxide ceramics – oxide ceramics

- на уровне 5–6% для покрытий толщиной 150–180 мкм.

Здесь важно отметить неперенное наличие сквозной пористости на любой стадии процесса МДО.

Наполнение пор МДО-покрытий поли-пара-ксилиеном методом ГДП позволяет существенно снизить величину сквозной пористости [6].

### ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

С точки зрения трибологического приложения, представляют интерес оксидокерамические МДО-покрытия толщиной 150–180 мкм [5]. Им свойственны наибольшие значения микротвердости и сравнительно невысокая сквозная пористость, которая может быть сведена практически к нулю (в пределах погрешности измерений) путем наполнения поли-пара-ксилиеном. Поэтому дальнейшие исследования проводили на образцах с покрытиями, имевшими исходную сквозную пористость 5–6% при толщине МДО-слоя около 170 мкм.

Трибологическим испытаниям подвергали пары образцов с различным характером модифицирования поверхности:

- оксидокерамика (МДО-покрытие) – оксидокерамика;
- оксидокерамика – керамополимер (МДО-покрытие с наполнением остаточной

Fig.3 shows the dependence of microhardness  $H_\mu$  and through-porosity  $P_s$  on the MDO coating thickness. Changing the microhardness of MDO coatings with an increase in their thickness can be explained as follows. When the coating thickness is about 50  $\mu\text{m}$ , the conditions are established to start creating the working part of the modified layer [4, 5]. Thickening the modified layer up to about 100  $\mu\text{m}$  is accompanied by an increase in the microhardness by more than 3 times (with stabilisation at about 900  $\text{kg}/\text{mm}^2$ ) due to the synthesis in coating of the high-temperature phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (aluminium oxide) having a high hardness. With further increase in the thickness of the MDO layer begins the heat insulation of its working part with an outer sublayer, which is accompanied by a more complete high-temperature polymorphic

transformation  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{1200^\circ\text{C}} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and increasing of microhardness to about 1,700  $\text{kg}/\text{mm}^2$  at a coating thickness of about 150  $\mu\text{m}$ .

On the curve showing the dependence of the through-porosity on the thickness of such MDO coatings (fig.3), we can distinguish two minima:

- at the level 3–4% for MDO coatings with a thickness of about 100  $\mu\text{m}$ ;
- at the level 5–6% for coatings with a thickness of 150–180  $\mu\text{m}$ .

In this context it is important to point to the necessary through-porosity at any stage of MDO.

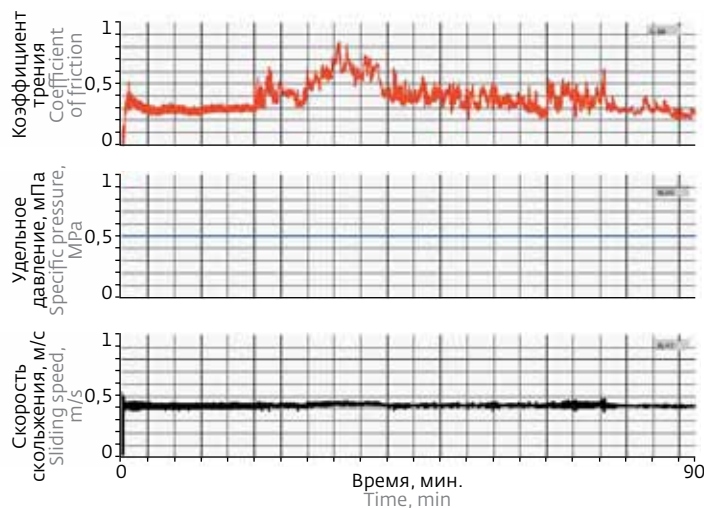


Рис.5. Параметры и типичный внешний вид образцов после трибологических испытаний пары трения оксидокерамика – керамополимер

Fig.5. Parameters and typical appearance of the samples after tribological testing of a friction pair oxide ceramics – ceramic-polymer

пористости поли-пара-ксилиленом методом ГДП);

- керамополимер – керамополимер.

Для каждого из перечисленных сочетаний было испытано по 5 пар образцов.

На рис.4 представлены результаты испытаний пары трения оксидокерамика – оксидокерамика. Средняя интенсивность изнашивания МДО-покрытия вращающихся (тонких) образцов составила  $I_1 = 17,0 \cdot 10^{-8}$  мм/мм, а неподвижных –  $I_2 = 13,9 \cdot 10^{-8}$  мм/мм. Среднее значение коэффициента трения составило  $f = 0,60$ . Следует отметить существенную осцилляцию значений коэффициента трения в течение испытаний.

На рис.5 представлена типичная диаграмма, соответствующая испытаниям пары трения оксидокерамика – керамополимер. В процессе данного эксперимента на подвижных образцах было покрытие из оксидокерамики, на неподвижных – керамополимер. Покрытие на подвижных образцах истиралось практически до подложки, при этом величина износа была значительно выше по сравнению с неподвижными образцами. Средняя интенсивность изнашивания покрытия на вращающихся образцах составляла  $I_1 = 10,5 \cdot 10^{-8}$  мм/мм, а на неподвижных –  $I_2 = 0,88 \cdot 10^{-8}$  мм/мм. Среднее значение коэффициента трения после окончательной приработки (примерно 40 мин) составило  $f = 0,26$ .

Filling the pores of MDO coatings of poly-para-xylylene by VDP can significantly reduce the amount of through-porosity [6].

### TRIBOLOGICAL PROPERTIES

From the tribological point of view, the oxide-ceramic MDO coatings with a thickness of 150–180  $\mu\text{m}$  can be of interest [5]. They are characterised by the highest values of microhardness and relatively low through-porosity, which can be reduced to almost zero (within the measurement error) by filling with poly-para-xylylene. Therefore, further research was carried out on the samples with coatings of the initial through-porosity of 5–6% at the thickness of the MDO layer of about 170  $\mu\text{m}$ .

The pairs of samples with different nature of surface modification were subjected to the tribological tests:

- oxide ceramics (MDO coating) – oxide ceramics;
- oxide ceramics – ceramic-polymer (MDO coating with filling the residual porosity with poly-para-xylylene through the VDP method);
- ceramic-polymer – ceramic-polymer.

For each of these combinations five pairs of samples were tested.

Fig.4 shows the test results of the friction pair oxide ceramics – oxide ceramics. The average wear rate of the MDO coating of the rotating (thin) samples was  $I_1 = 17,0 \cdot 10^{-8}$  mm/mm, and fixed –  $I_2 = 13,9 \cdot 10^{-8}$  mm/mm. The average friction factor was  $f = 0,60$ . There should

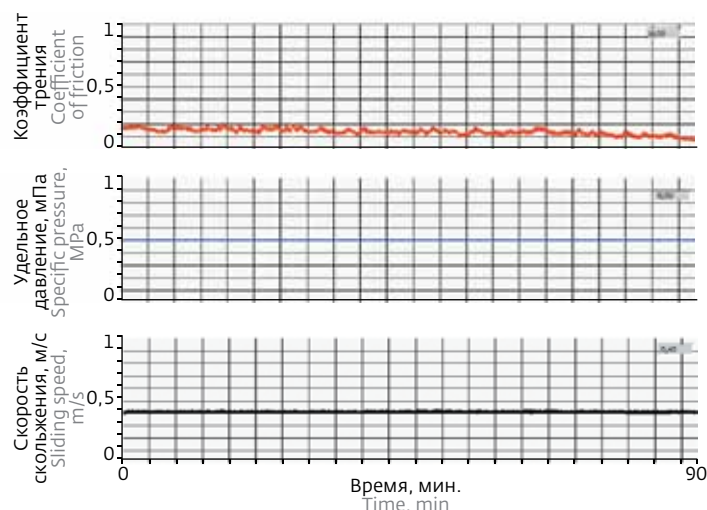


Рис.6. Параметры и типичный внешний вид образцов после трибологических испытаний пары трения керамополимер – керамополимер

Fig.6. Parameters and typical appearance of the samples after tribological testing of a friction pair ceramic-polymer – ceramic-polymer

Рис.6 иллюстрирует результаты испытаний пары трения керамополимер – керамополимер. Средняя интенсивность изнашивания покрытия на вращающихся образцах составила  $I_1 = 6,18 \cdot 10^{-8}$  мм/мм, а на неподвижных –  $I_2 = 0,83 \cdot 10^{-8}$  мм/мм. Среднее значение коэффициента трения составило  $f = 0,08$ . Это позволяет отнести пару трения керамополимер – керамополимер к разряду антифрикционных, поскольку  $f \leq 0,15$  [5].

Для апробации полученных экспериментальных результатов было изготовлено торцевое уплотнение, герметизирующее выходной конец вала ротора многосекционного центробежного насоса для перекачки воды, и проведены его натурные испытания (рис. 7). Сопрягаемые детали были обработаны методом МДО с последующим наполнением остаточных открытых пор оксидокерамического слоя поли-пара-ксилиеном (пара трения керамополимер – керамополимер). Частота вращения вала приводного двигателя составляла 3 тыс. об/мин, давление воды в зоне уплотнения – до 16 кгс/см<sup>2</sup>.

Результаты испытаний показали, что момент вращения при запуске составил 0,011 Н·м, осевой люфт в зоне сопряжения – менее 0,001 мм. При эксплуатационных испытаниях в течение 200 час уплотнение сохраняло полную герметичность (отсутствие протечки).

be noted significant oscillation values of the friction factor during the test.

Fig.5 shows a typical diagram corresponding to the friction test of the pair oxide ceramics – ceramic-polymer. In the course of this experiment the moving samples were coated with oxide ceramics, the fixed ones with ceramic-polymer. The coating on the movable samples was rubbed nearly to the substrate, and the wear amount was significantly higher compared with the fixed samples. The average wear rate of the coating on the rotating samples was  $I_1 = 10,5 \cdot 10^{-8}$  мм/мм, and on the fixed ones  $I_2 = 0,88 \cdot 10^{-8}$  мм/мм. The mean friction factor after the final run-in (approximately 40 minutes) was  $f = 0,26$ .

Fig.6 demonstrates the results of tests of the friction pair ceramic-polymer – ceramic-polymer. The average wear rate of coating on the rotating samples was  $I_1 = 6,18 \cdot 10^{-8}$  мм/мм, and the fixed ones  $I_2 = 0,83 \cdot 10^{-8}$  мм/мм. The average value of the friction factor was  $f = 0,08$ . This makes it possible to attribute the friction pair ceramic-polymer – ceramic-polymer to the anti-friction category because  $f \leq 0,15$  [5].

For testing the obtained experimental results a mechanical seal was made to seal the outlet end of the rotor shaft of a multi-centrifugal pump for pumping water, and its full-scale tests was conducted (fig.7). The mating parts were treated by the MDO method followed by filling the open residual pores of the oxide-layer with poly-para-xylylene (friction pair



### ПЕРСПЕКТИВЫ "ГИБРИДНОЙ" ТЕХНОЛОГИИ

В заключение можно сделать вывод о том, что наилучшие результаты для исследованных пар трения получены в случае контактирующих керамополимерных поверхностей. Представляет интерес довольно значительная разница в интенсивности износа для подвижных и неподвижных образцов для всех изученных сочетаний тела и контртела. Возможно, это связано с методикой и оборудованием для испытаний, использовавшихся при проведении эксперимента.

Что касается разработанной "гибридной" технологии поверхностного синтеза композиционных наноструктурированных керамополимерных покрытий, то полученные результаты свидетельствуют о перспективности ее использования для инженерии поверхности при создании, в том числе, торцевых уплотнений высокоточных, долговечных, маломоментных быстровращающихся механизмов.

*Исследование выполнено при поддержке РФФИ (научный проект № 13-08-12038 офи\_м) и ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы" (ГК № 14.513.11.0034).*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Сулов А.Г. Инженерия поверхности деталей. – М.: Машиностроение, 2008, 320 с.
2. Крит Б.Л. Ионно-лучевая модификация материалов. – Очерки по физико-химии и материаловедению, М.: Интермет инжиниринг, 1998, с. 278–290.
3. Мельник В.А. Торцовые уплотнения валов: справочник. – М.: Машиностроение, 2008, 321 с.
4. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). – М.: Экомет, 2005, 368 с.
5. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. В 2-х томах. – М.: Техносфера, 2011, т. 2, 512 с.
6. Белова Е.А., Гусев А.В., Крит Б.Л., Майлян К.А., Рыжиков И.А., Сорокин В.А. Повышение свойств МДО-слоев методом VDP. – Физика и химия обработки материалов, 2009, № 6, с. 49–54.



Рис.7. Торцевое уплотнение для герметизации выходного конца вала ротора центробежного насоса  
Fig.7. Mechanical seal for sealing the output shaft of the rotor of a centrifugal pump

ceramic-polymer – ceramic-polymer). The rotation rate of the drive motor was 3,000 rpm, water pressure in the seal area is up to 16 kg/cm<sup>2</sup>.

The test results showed that the torque at startup was 0.011 N·m, the axial play at the conjugation area is less than 0.001 mm. During the performance tests for 200 hours the seal retained the full tightness (no leaks).

### PROSPECTS FOR THE HYBRID TECHNOLOGY

In conclusion, it can be stated that the best results for the examined pairs of friction were obtained in the case of the contacting ceramic polymer surfaces. Interesting is a rather significant difference in the rate of wear of moving and stationary samples for all the examined combinations of body and counterbody. Perhaps this is due to the testing method and equipment used in the experiment.

With regard to the developed hybrid technology of the surface synthesis of the nanostructured composite ceramic-polymer coatings, the results indicate the prospects of its use for surface engineering during the creation of high-precision mechanical seals, durable, fast-moving and low-torque mechanisms.

*The study was supported by RFBR (research project No.13-08-12038) and the Federal targeted programme for research and development in priority areas of development of the Russian scientific and technological complex for 2007-2013 (SC No. 14.513.11.0034)*