

УДК 539.6+541.64+681.3.06

МНОГОСЛОЙНОЕ АНТИФРИКЦИОННОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ ЛУБРИКАЦИИ В ТЯЖЕЛОНАГРУЖЕННЫХ УЗЛАХ ТРЕНИЯ¹

*Колесников И. В.², Белый А. В.³, Мясникова Н. А.⁴, Мясников Ф. В.⁵,
Кравченко Ю. В.⁶, Новиков Е. С.⁷*

THE MULTILAYERED ANTIFRICTION NANOSTRUCTURED COVERING FOR LUBRICATION IN THE
HIGH-GRAVITY LOADED FRICTION UNITS

Kolesnikov I. V., Byeli A. V., Myasnikova N. A., Myasnikov Ph. V., Kravchenko Y. V., Novikov E. S.

In article principles of creation of a multilayered self-greased covering for high-gravity loaded friction units consisting of a power layer and a composite antifriction nanostructured layer are examined. Purposeful search of materials and nanosized additives is spent; ways of a layers drawing are discussed.

Keywords: nanostructured covering, nanosized additives, durability, wear resistance.

Результаты фундаментальных исследований в области трения нашли свое отражение на практике в создании различного рода металлополимерных сопряжений и узлов трения, применяющихся в силу целого ряда достоинств и на железнодорожном транспорте. Широкое их использование ограничивается, однако, недостаточным пониманием закономерностей процессов изнашивания полимера и влияния продуктов деструкции на механические характеристики металлического контртела на микрохимическом уровне. Именно объекты молекулярного и атомного уровней определяют процессы, протекающие на поверхности трибоконтакта [1]. В этой связи выяснение особенностей поведения поверхностных слоев трибоконтакта — одна из центральных задач в триботехнике, поскольку тонкие поверхностные слои три-

босопряжения во многом определяют износостойкость узла трения. Исследованию поверхности трения уделяется особое внимание, так как в поверхностных слоях, участвующих в трении, происходит существенная перестройка структуры материала, появляются «вторичные структуры» как результат самоорганизации при трении.

В последнее время авторами проводятся работы по созданию многослойных антифрикционных самосмазывающихся наноструктурированных покрытий для тяжело нагруженных узлов трения [2]. Использование таких покрытий имеет ряд преимуществ: существенно увеличивается долговечность узла, исключается или значительно сокращается количество повторных нанесений смазочного материала, устраняется загрязнение окружающей среды нефтепродук-

¹Работа выполнена при поддержке РФФИ (11-08-12087-офи_м, 11-08-90447-Укр_ф_а, 11-08-13152-офи-м-2011-РЖД).

²Колесников Игорь Владимирович, канд. техн. наук, доцент кафедры теоретической механики Ростовского государственного университета путей сообщения; e-mail: kolesnikoviv@rgups.ru.

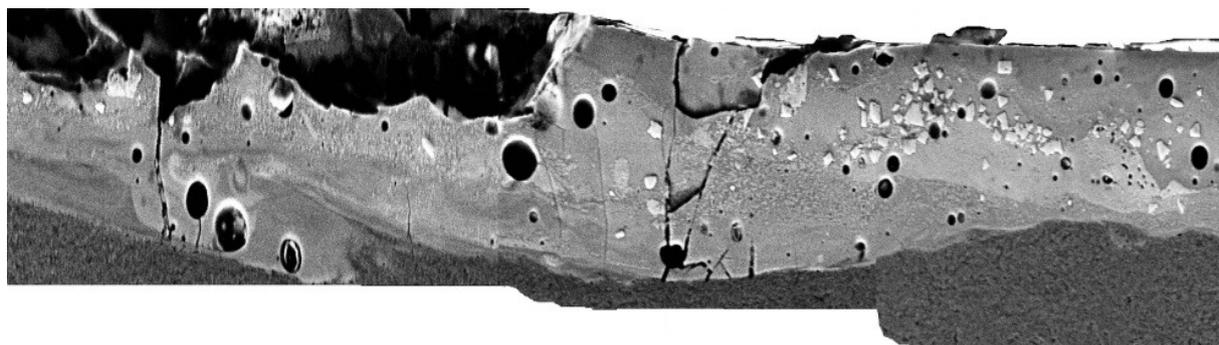
³Белый Алексей Владимирович, член-корреспондент НАН Беларуси, д-р техн. наук, профессор, заместитель директора, заведующий отделом пучковых и плазменных технологий Физико-технического института НАН Беларуси; e-mail: vmo@tut.by.

⁴Мясникова Нина Алексеевна, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры теоретической механики Ростовского государственного университета путей сообщения; e-mail: myasnikova@rgups.ru.

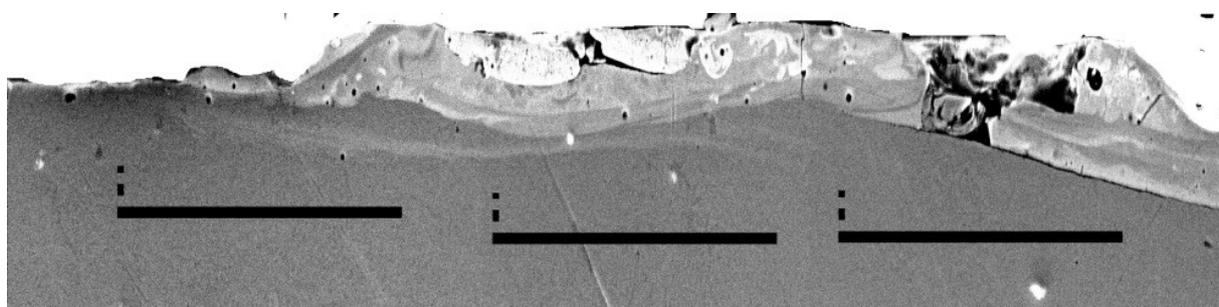
⁵Мясников Филипп Васильевич, ассистент кафедры теоретической механики Ростовского государственного университета путей сообщения; e-mail: zzzk@ Rambler.ru.

⁶Кравченко Юрий Владимирович, аспирант кафедры теоретической механики Ростовского государственного университета путей сообщения; e-mail: 2323651@mail.ru.

⁷Новиков Евгений Сергеевич, аспирант кафедры теоретической механики Ростовского государственного университета путей сообщения; e-mail: bj_979@yahoo.com.



а)



б)

Рис. 1. Изображение в электронном микроскопе во вторичных электронах 2-х различных участков торца наплавки ВК6 на рельсовой стали: а — участок наплавки, не подвергавшийся трению, б — участок после трения (маркер — 100 мкм)

тами. При трибосопряжении таких покрытий основную нагрузку берет на себя металл подложки (силовой каркас), а высокие антифрикционные характеристики обеспечиваются наноструктурным полимерным слоем покрытия. Эффективность использования разрабатываемых материалов основана на направленном формировании пленки фрикционного переноса, которую в процессе металлополимерного трибосопряжения полимер образует на поверхности контртела, что обеспечивает низкое трение и высокую износостойкость. Фрикционная пара и узел трения из неё должны быть подобраны и сконструированы таким образом, чтобы система двух трущихся поверхностей (металлического контртела и многослойного наноструктурного покрытия) и третьего тела между ними представляла собой самоорганизованную, самоподдерживающуюся и самозалечивающуюся структуру.

В работе исследованы антифрикционные многослойные наноструктурированные по-

крытия на массивном металлическом теле. Нижний слой — силовой каркас, представляет собой нанесенный на поверхность массивного тела методом электроискрового легирования слой металла (ВК-6, Ст 65Г) толщиной 100–200 мкм и повышенной шероховатости. Поверхность этого слоя покрыта антифрикционным наноструктурированным полимерным материалом. Для создания силового каркаса опробовались различные способы нанесения покрытий: детонационные, плазменные, электроискровые. Образцы этих покрытий подвергались тестовым трибологическим испытаниям с целью предварительной оценки влияния покрытий на износ роликов из Ст 65Г. Испытания показали, что наилучшими трибологическими характеристиками обладают покрытия, нанесенные методом электроискрового легирования (рис. 1). Внизу на каждом изображении — основа (рельсовая сталь). Для определения зоны диффузионного взаимопроникновения слоев многослойного покрытия про-

Таблица 1. Данные по замерам микротвердости образцов на приборе DM-8, нагрузка 300gf (гс)

| № образца | Значение микротвердости, измеренное с шагом 50мкм по глубине от поверхности исследуемого образца: 1 — вне зоны трения; 2 — в зоне трения | | | | | | | | | | | |
|-----------|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | | | | | | | | | | | |
| 10 | 1 | 546 | 665 | 589 | 370 | 403 | 406 | 456 | 476 | 486 | 462 | |
| | 2 | 676 | 630 | 400 | 440 | 492 | 524 | 536 | 534 | 544 | 540 | |
| 14 | 1 | 573 | 572 | 466 | 408 | 456 | 490 | 527 | 540 | 538 | 536 | 547 |
| | 2 | 662 | 515 | 426 | 468 | 500 | 512 | 493 | 520 | 519 | 522 | 527 |
| 21 | 1 | 679 | 693 | 537 | 347 | 345 | 339 | 336 | 330 | 321 | 328 | |
| | 2 | 693 | 588 | 446 | 330 | 338 | 337 | 337 | 334 | 336 | | |

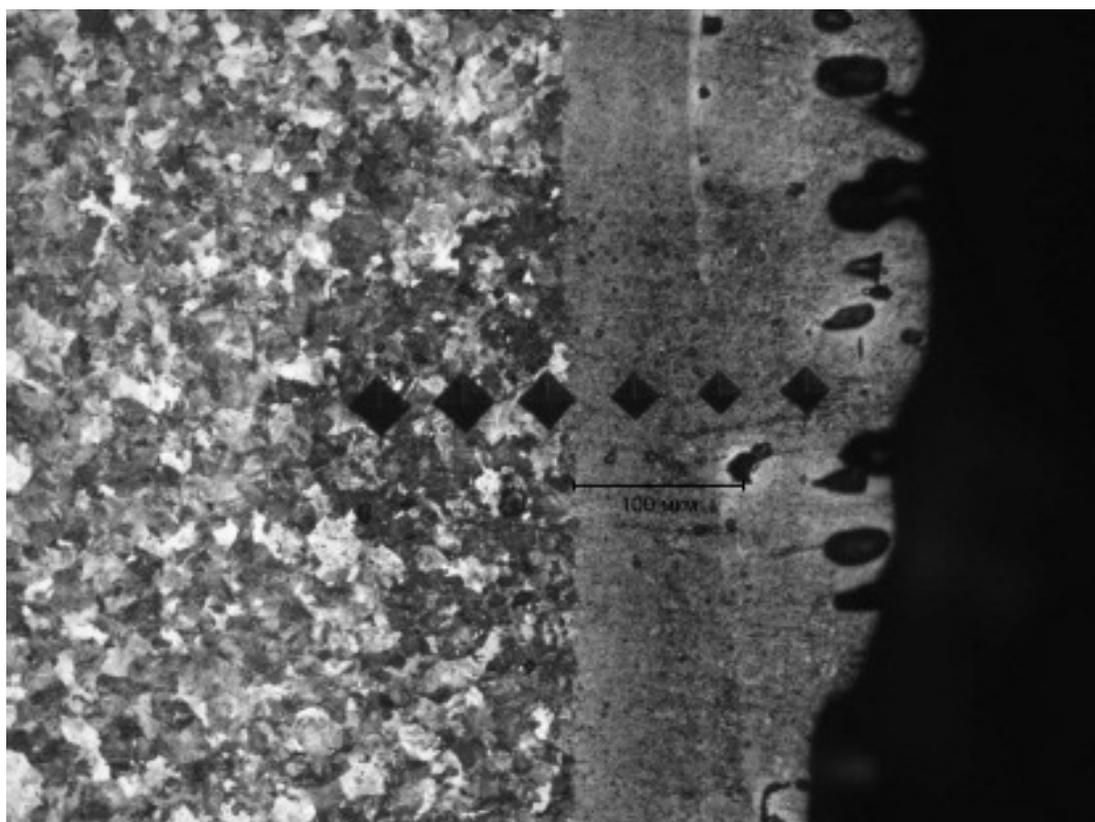
водились исследования методами электроннозондового микроанализа и растровой электронной микроскопии. При помощи этой методики были исследованы поверхности покрытий, представляющие собой измененные в результате электроискрового легирования поверхностные слои (ИПС). Состав ИПС качественно согласуется с элементным составом металла основы и материала анодов. Нахождение в составе ИПС железа свидетельствует о диффузионных процессах между ИПС и металлом основы. Созданные ИПС предназначены для функционирования в условиях повышенных нагрузок.

Известно, что энергетические параметры процесса электроискрового легирования определяют микроструктуру, параметры кристаллической решетки, микротвердость, шероховатость и эксплуатационные характеристики покрытий. Кроме того, в условиях, когда толщина покрытий существенно меньше толщины подложки, на долговечность службы покрытия влияет состояние границы раздела покрытия и материала. В связи с этим проводились исследования, направленные на изучение с точки зрения элементного химического состава как состояния границы раздела основа – покрытие, так и распределения элементов по толщине покрытий для данных режимов создания ИПС. Результаты этих исследований показывают, что методом электроискрового легирования на поверхности лабораторных образцов были сформированы новые слои ИПС толщинами от 20 до 200 мкм. Отличительным свойством этих покрытий является то, что их количественный состав не совпадает ни с составом подложки, ни с составом материала исходного анода, хотя качественно ИПС состоит из элементов, входящих в материалы анода и подложки. В одних случаях эти слои легко различаются методом электронной микроскопии, в других случаях необходимо применение других методов и приемов, в частности, исполь-

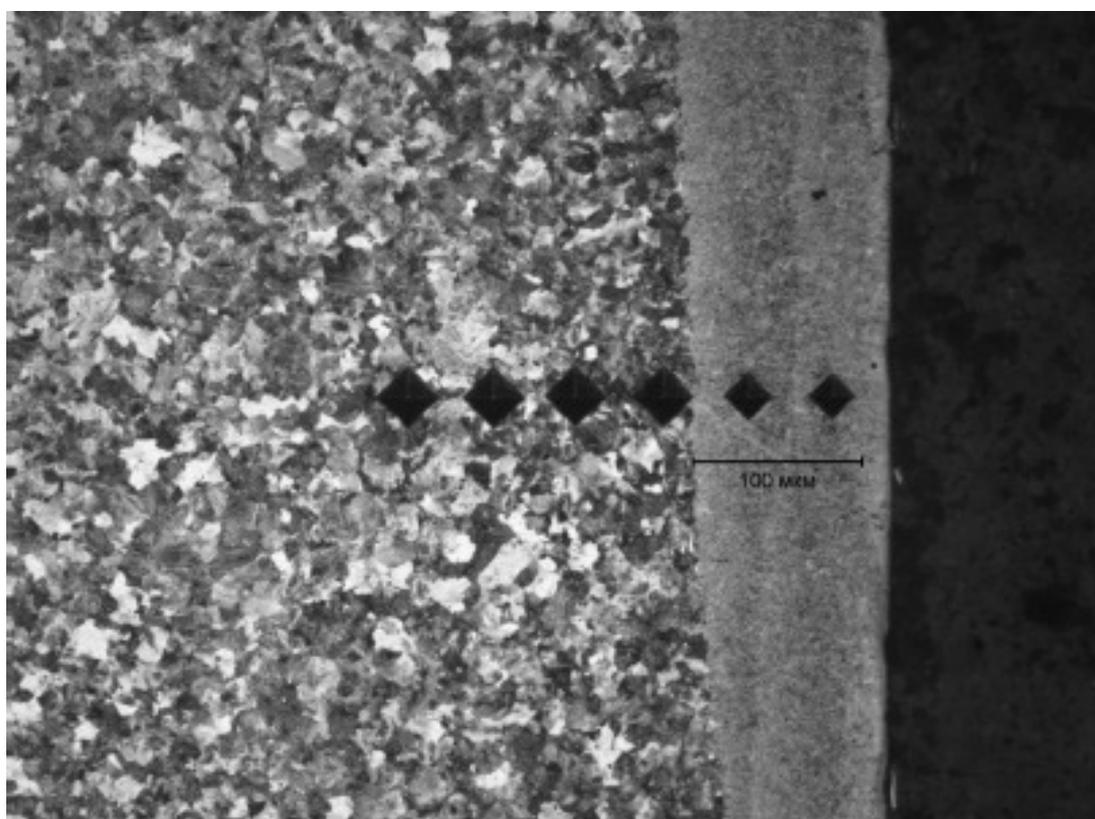
зование рентгеноспектрального микроанализа. Данные микроанализа свидетельствуют, что материалы подложки и покрытия достаточно глубоко (от 6 до 25 мкм) взаимно диффундируют, создавая прочный переходной слой, что предотвращает возможное отслоение нанесенного покрытия от подложки. Покрытие имеет широкую переходную зону между подложкой и собственно покрытием, в состав которой входят, как элементы подложки, так и элементы новых материалов, входящих в анод. Все это в целом обеспечивает поверхности механические характеристики, отличные от исходной подложки. Основные качества этого покрытия: широкая диффузионная зона между подложкой и покрытием обеспечивает настолько хорошее сцепление, что даже после трения на границе подложка-покрытие не появляется никаких трещин, таким образом износостойкость ИПС выше, чем основного металла. Проводились также металлографические исследования испытанных образцов с измерением микротвердости вглубь от поверхности образца шагом 50 мкм (рис. 2). Получены и исследованы шлифы, как зоны фрикционного взаимодействия, так и исходной поверхности. В табл. 1 приведены результаты измерения микротвердости вглубь от поверхности нескольких образцов.

Микроструктура образцов представляет собой отпущенный мелкоигльчатый мартенсит, соответствует закаленной и низкоотпущенной среднеуглеродистой стали [3, 4]. В приповерхностном слое имеются признаки обедненного углеродом слоя глубиной 0,2–0,3 мм. На поверхности образцов имеется неравномерный по толщине слой наплавленного упрочняющего покрытия.

Композиционный полимерный наноструктурированный слой покрытия, обладающий высокими антифрикционными характеристиками, должен способствовать образованию износостойкого слоя на поверхности



а)



б)

Рис. 2. Измерение микротвердости вглубь от поверхности образца шагом 50 мкм: а) исходная поверхность, б) рабочая, под дорожкой трения

защищаемого металла и уменьшению коэффициента трения при трибосопряжении. В качестве антифрикционного слоя многослойного покрытия были испытаны несколько антифрикционных композиций на основе наномодифицированного политетрафторэтилена (ПТФЭ) марки Ф4МБП, наполненного наноразмерными наполнителями в количестве 1–5% (на основе шпинели магния, шпинели хрома, шпинели марганца). ПТФЭ обладает низким коэффициентом трения, что позволяет использовать его в качестве связующего при создании антифрикционного покрытия на металле. Однако, он выделяется малой величиной поверхностной энергии, что затрудняет получение прочной адгезионной связи между этой компонентой и нанодобавками, а также между антифрикционным слоем покрытия и металлом силового каркаса и, как следствие, резко снижает физико-механические характеристики покрытий. Износостойкость исходного полимера при больших нагрузках также довольно низкая. Одним из решений данной проблемы является введение в ПТФЭ наноконцент, что позволяет на порядок уменьшить удельный износ композита [3], при этом незначительно ухудшив его антифрикционные свойства. Наноразмерные компоненты были получены на лабораторной бисерной мельнице MikroCer, производства фирмы "NETZSCH" (Германия), предназначенной для тонкого (до 40–50 нм) измельчения и диспергирования твердых веществ. Введение в полимерное связующее активных нанодобавок с развитой поверхностью приводит к образованию надмолекулярных структур, которые являются центрами кристаллизации. Это обеспечивает изменение процесса кристаллизации в композите и улучшает его физико-механические, прочностные и износные характеристики.

Кроме того проведен анализ физики адгезионного взаимодействия на поверхности раздела связующее (ПТФЭ) — наполнитель (нанодобавки) и металл-фторопласт покрытия. Единственной возможностью повышения адгезионной способности фторопластового связующего является модифицирование его поверхности. Среди множества технологических способов модифицирования поверхности полимеров [6] особое значение имеет плазменная обработка. Для этой цели используется в основном низкотемпературная плазма. В плазме одновременно протекают такие процессы, как возбуждение, ионизация, диссоциация, рекомбинация, молиза-

ция, ионномолекулярные процессы, дезактивация частиц, эмиссия электронов с поверхности катода и т.д. Следует отметить, что химические реакции, инициируемые плазмой, по сравнению с реакциями, инициируемыми теплом, характеризуются более высокой степенью возбуждения молекул. Это обуславливает их повышенную реакционную способность, что приводит к увеличению скорости реакции и дает возможность проводить реакции при более низких температурах. Плазмохимическое модифицирование поверхности твердых полимерных материалов связано с изменением химического состава и структуры поверхностных слоев. Среди основных задач, решаемых с помощью плазмохимической технологии, можно выделить придание поверхности полимерного материала адгезионных свойств (повышение адгезионной прочности) для улучшения характеристик композиционных материалов. Для исследования возможности и оценки эффективности использования тлеющего разряда для активации поверхности образцов из ПТФЭ была использована вакуумная установка «Булат 6,6». В качестве образцов использовалась пленка из ПТФЭ. Степень обработки в тлеющем разряде промышленной частоты оценивалась методом отслаивания под углом 180° двух склеенных между собой полосок материала. Установлено, что степень активации фторопластовой пленки зависит от давления остаточного газа в рабочей камере во время обработки. Существует оптимальное для данного эксперимента давление остаточного воздуха в пределах $0,15–0,25 \cdot 10^{-2}$ Па, при котором получается максимальная степень активации. Рост адгезионной активности ПТФЭ является следствием увеличения когезионной прочности поверхности в результате сшивки низкомолекулярных фрагментов полимера, т.е. на основе сшитого слоя, содержащего значительное количество реакционноспособных центров, в первую очередь двойных связей — $C=C$ —, в процессе термообработки образуется полимер с легко поляризующимися сопряженными связями, обуславливающими адгезию модифицированного ПТФЭ. Проведена обработка поверхности образцов ПТФЭ в плазме тлеющего разряда в вакуумной камере установки «Булат 6,6» в среде остаточного воздуха. Оптимизирован режим обработки поверхности ПТФЭ в зависимости от давления остаточного воздуха в вакуумной камере, а также от электрических параметров тлею-

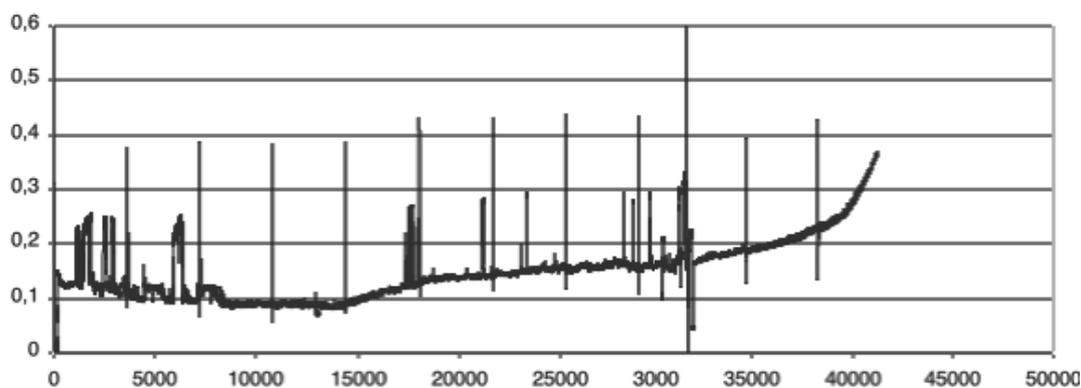


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения от времени испытания (числа оборотов ролика) для антифрикционного покрытия на основе ПТФЭ(Ф4МБП) + шпинель хрома (3%)

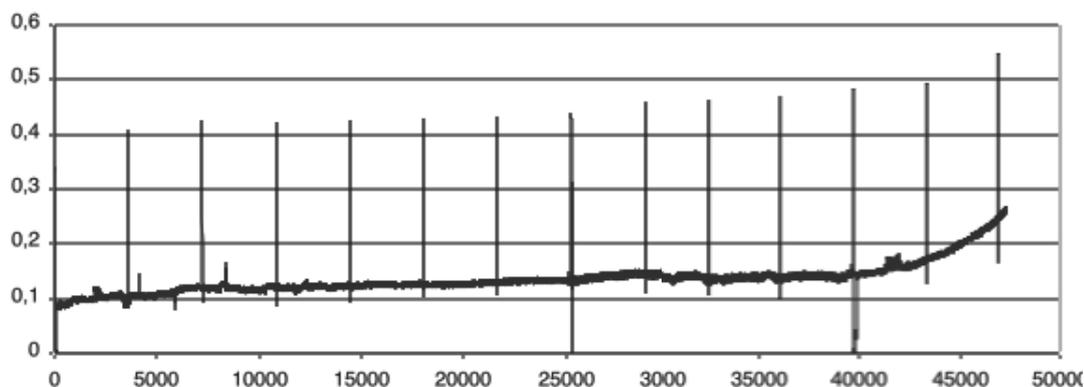


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения от времени испытания (числа оборотов ролика) для антифрикционного покрытия на основе ПТФЭ (Ф4МБП) + шпинель магния (3%)

щего разряда по усилию расслаивания адгезионного соединения. Исследовано влияние времени модифицирования на величину адгезии ПТФЭ. Разработан метод контроля качества модифицированной поверхности наполнителя, основанный на совместном применении методов ЭСХА и ИК-Фурье НПВО спектроскопии. Исследованы величины химических сдвигов и относительные интенсивности аналитических линий [7] при различных параметрах модифицирования, что позволило получить исчерпывающую информацию о кинетике процесса модифицирования поверхности наполнителя.

Трибологические испытания и исследования сравнительной износостойкости образцов из рельсовой стали, имеющей на поверхности многослойные наномодифицированные антифрикционные покрытия проводились по схеме «вал – частичный вкладыш» при неизменном удельном давлении в зоне трения. Для проведения испытаний применялся комплекс обо-

рудования для проведения трибологических испытаний, имеющий нагружающее устройство, устройство для измерения силы трения и включенный последовательно с динамометром силовой тензоэлемент для непрерывной записи силы трения при преобразовании её в коэффициент трения на ПК. Ролики изготавливались из рельсовой стали с последующим нанесением многослойных наноструктурированных антифрикционных покрытий, частичные вкладыши изготавливались из твердого сплава ВК-8. Испытания проводились при нагрузке на трибосопряжение 1 600 Н. В процессе испытания непрерывно фиксировался коэффициент трения. Число оборотов, при котором наблюдалось скачкообразное увеличение коэффициента трения, считалось ресурсом работы испытываемого покрытия. В результате испытаний были получены зависимости коэффициентов трения (рис. 3–4) от времени испытаний (числа оборотов) и износа ролика с различными покрытиями (табл. 2).

Таблица 2. Износ испытанных многослойных наноструктурированных антифрикционных покрытий

| Композит покрытия на основе Ф4МБП + нанодобавки | Износ, г | Дисперсия | Среднеквадратическое отклонение | Усредненный износ, г |
|---|---------------------------------|-----------|---------------------------------|----------------------|
| – | 0,205 0,231 0,248 | 4,69E-04 | 1,8E-02 | 0, 228 |
| 1% НД1 | 0,00807 0,00696 0,00718 | 3,45E-07 | 4,79E-04 | 0,0074 |
| 3% НД1 | 0,004704 0,0048 0,004896 | 9,22E-09 | 7,84E-05 | 0,0048 |
| 5% НД1 | 0,005194 0,00477 0,005936 | 3,48E-07 | 6,97E-04 | 0,0053 |
| 3% НД2 | 0,00528 0,00506 0,00616 | 3,39E-07 | 4,75E-04 | 0,0055 |
| 5% НД2 | 0,0065 0,00644 0,00657 | 4,225E-09 | 4,89E-05 | 0,0065 |
| 3% НД3 | 0,0081 0,00745 0,00875 | 4,20E-07 | 5,31E-04 | 0,0081 |
| 5% НД3 | 0,00874 0,009016 0,009844 | 3,30E-07 | 1,63E-04 | 0,0092 |

Нанодобавки (НД1 — на основе шпинели магния, НД2 — на основе шпинели хрома, НД3 — на основе шпинели марганца)

Результаты трибологических испытаний показали, что введение в наномодифицированное фторопластовое связующее наноразмерных наполнителей (1–5 %) на основе шпинели магния, хрома и марганца позволяет значительно (в 20–50 раз) повысить износостойкость покрытия, практически не ухудшая его антифрикционные характеристики (значение коэффициента трения увеличивается с 0,08–0,11 до 0,12–0,16). Исследование морфологии поверхности образцов на установке исследования текстуры поверхности NewView600SWLI исходного и наполненного полимера показало, что введение нанодобавок приводит к появлению надмолекулярных структурных образований, которые особенно четко наблюдаются при концентрациях шпинелей 3–5 %, что способствует повышению прочностных характеристик композита. Исследование морфологии поверхности покрытия до и после трения показало, что нанодобавки формируют при трибосопряжении поверхностные кластерные структуры (дискретные нанослои), которые, судя по всему, предохраняют поверхность покрытия от разрушения. Таким образом, введение в ПТФЭ

наноразмерных наполнителей на основе шпинели магния, шпинели хрома, шпинели марганца в количестве 3–5 % значительно улучшает их прочностные и износные характеристики. Лучшие результаты получены для нанодобавки $MgAl_2O_4$ (шпинель магния) при содержании ее 3 %.

Использование для тяжело нагруженных узлов трения в качестве покрытий антифрикционных материалов нового поколения, содержащих наноразмерные компоненты, приводит к появлению при трибосопряжении «вторичных структур» как результат самоорганизации при трении. Это позволяет сконструировать триботехнические материалы с высокими прочностными и трибологическими характеристиками, обладающие к тому же экологической безопасностью при эксплуатации.

Литература

1. Колесников В. И., Козаков А. Т., Мясникова Н. А., Сидашов А. В. Исследование свойств поверхностей трения и способов, управляющих ими, в металлополимерном сопряже-

- нии // Труды ЮНЦ РАН. Ростов-на-Дону 2007. Т. 2. С. 20–35.
2. *Kolesnikov V., Myasnikova N., Savenkova M., Myasnikov P., Daniel P.* Polymeric composite and lubricants for the wearresistant friction units of railway mechanics // Transport problems 2009. Vol. 4. No. 3. Part 1. P. 65–70.
 3. *Садовский В.Д., Фокина Е.А.* Остаточный аустенит в закаленной стали. М.: Наука. 1986. 112 с.
 4. *Коршунов Л.Г., Черненко Н.Л.* Влияние ε -мартенсита на абразивную стойкость железо-марганцевых сплавов // ФММ. 2002. Т. 94. №6. С. 53–61.
 5. *Петрова П.И., Охлопкова А.А., Федоров А.Л.* Триботехнические материалы на основе фторполимеров // Новые материалы и технологии в машиностроении. Сб. науч. трудов. Вып. 8. Брянск: БГИТА, 2008. С. 71–75.
 6. *Кестельман В.Н.* Физические методы модификации полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 224 с.
 7. Анализ поверхности методами оже – и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Ред. Бриггса Д. и др. М.: Мир, 1987. 600 с.

Ключевые слова: наноструктурированное покрытие, наноразмерные добавки, прочность, износостойкость.

Статья поступила 19 апреля 2012 г.

Ростовский государственный университет путей сообщения, г. Ростов-на-Дону

Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

© Колесников И. В., Белый А. В., Мясникова Н. А., Мясников Ф. В., Кравченко Ю. В., Новиков Е. С., 2012