

УДК 629.3.014.2.017

Дунаев А.В.¹, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;

Павлов О.Г.², кандидат биологических наук;

Пустовой И.Ф.³, инженер-химик;

Рыжов В.Г.⁴, инженер-механик

¹ Федеральное государственное бюджетное научное учреждение

«Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ»,

г. Москва, Российская Федерация,

² Творческая компания «НЕОСФЕРА», г. Москва, Российская Федерация,

³ ООО «РеалИнПроект», г. Москва, Российская Федерация,

⁴ ООО «ТРИГГЕР», г. Москва, Российская Федерация

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГЕОМОДИФИКАТОРОВ ТРЕНИЯ

***Аннотация.** В статье проанализированы свойства покрытий, аналогичных углеродным алмазоподобным пленкам, но толщиной до 600 и 1000 мкм. Исследованы особенности процессов образования покрытий в маслах. В итоге представлено, что процесс образования трибопокрытий включает: активацию частиц минералов, абразивное открытие ими ювенильной, каталитически активной поверхности металлов; образование на активной поверхности металлов минеральной структуры; трибополимеризацию на минеральной структуре компонентов среды; наращивание покрытия без серпентинов и без масла адсорбцией углекислого газа уникально активными атомами углерода, возбуждаемыми трением.*

***Ключевые слова:** покрытие, состав, свойства, ювенильная поверхность, частица минерала, активация, полимеризация, углерод, химическая активность.*

Введение

Во многих странах ширится использование безразборного ремонта изношенных сопряжений трения различной гражданской и военной техники. Для этого с 40-х гг. используются различные триботехнические составы, но с 90-х гг. в России наиболее востребованы отечественные высокодисперсные порошки минералов группы серпентина - слоистые гидросиликаты на основе комплексных кремнекислородных радикалов $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ с катионами магния,

никеля, железа, алюминия основной формулы $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ с примесями. Они названы геомодификаторами трения (ГМТ).

Технологии приготовления и эффективного применения ГМТ десятком организаций отработаны хорошо. Безразборный ремонт позволяет восстанавливать изношенные, но не аварийные, узлы до уровня и даже несколько выше новых.

За 25-летнее развитие Российской технологии «безразборного ремонта» практически всех узлов трения вводом в их смазку высокодисперсных порошков минералов группы серпентина, названных геомодификаторами трения (ГМТ), показало ее актуальность, эффективность и высокую рентабельность [1]. ГМТ-технология апробирована на миллионе изделий гражданского и военного машиностроения в РФ и за рубежом. Продолжается ее использование и развитие в Японии, Финляндии, Китае, Германии, Чехии, ее апробация проведена во многих странах Европы, Азии, Латинской Америки. Однако коренные проблемы этой технологии разрешены только в прикладном плане, а механизм работы геомодификаторов, несмотря на глубокие исследования в Китае, Франции, Финляндии, в РГУ им. И.М. Губкина, в ООО «ЛИК» (г. Шахты) раскрыт лишь частично. Это породило несколько противоречивых его гипотез.

Основная часть

Целью исследования является создание предпосылок к объяснению механизмов образования триботехнических покрытий при вводе в масла серпентиновых трибосоставов – слоистых гидросиликатов магнезия, никеля, железа основной формулы $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ с незначительными примесями.

Анализом выявлено [1], что ранние гипотезы образования ГМТ-покрытий нагартовкой, образованием металлокерамики, диффузией компонентов серпентинов, ионообменом металлов и другие не состоятельны, т.к. не соответствуют показателям покрытий:

- на их поверхностях до 90% углерода ([1], рисунки 1 – 3), мало в покрытии исходных компонентов ГМТ и железа; ускорение образования с введением углеродной сажи; ИК-спектроскопией в покрытии показаны связи C—H, C=O, C—O—C, O—H и немного ароматиков [2 – 4]; сопротивление 10-12 Ом/см; даже при незначительном воздействии электричеством покрытие сгорает;

- стекловидная прозрачность, зеркальная чистота 14-го класса ($Ra \approx 0,07$ мкм [2], рисунки 4, 5), высокие микротвердость и антифрикционность [1, 2], оранжево-золотистый цвет, окрашиваемость

[5], стойкость против травления раствором азотной кислоты, нарастающая прочность связи с подложкой, олеофильность (угол смачивания водой 58° , а на стали – 12° [5]), полярнее минерального масла (угол смачивания при нанесении тонкого слоя масла 85°), не смывается растворителями, окрашивается красителями.

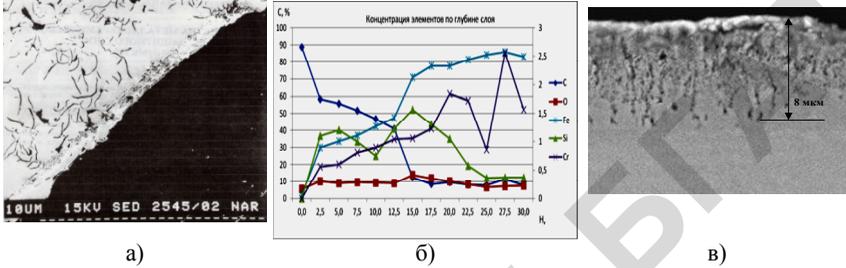
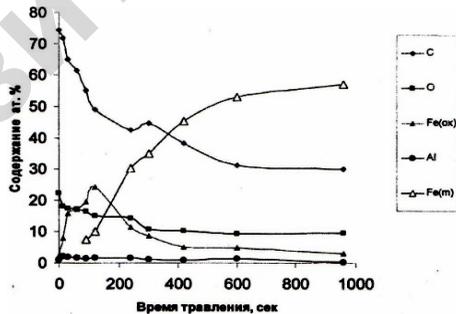


Рисунок 1 – Характеристики GMT - покрытия:

- а) - микрошлиф (4000х) среза гильзы цилиндра дизеля 16V280Z Китайского тепловоза DF-11 с пробегом 150 тыс. км после двойной обработки трибосистемами РВС: просматривается граница между подложкой и покрытием;
- б) – динамика химсостава покрытия по глубине по данным химического Центра Хельсинки (график НПО «Руспроремонт».): на поверхности - химэлементы детали, а выше состав меняется с преобладанием углерода;
- в) – шлиф гильзы цилиндров ДВС а/м «Волга» из ферритно-перлитного чугуна с некачественным трибопокрытием 25-50 мкм из-за загрязненного масла (обработка ДВС Пустовым И.Ф. при пробеге а/м 160 тыс. км, эксплуатация без масла в ДВС с пробегом 2 тыс. км, а при 180 тыс. км. разборка ДВС, приготовление и анализ шлифов в НПО «Прометей»).



Исследование состава и строения алюминийсодержащей пленки на стальном образце

Рисунок 2 – Выявление травлением динамики элементного состава углеродсодержащего покрытия, образованного в трибопроцессе с алюминийсодержащей смазочной композицией по исследованиям проф.

Пичугина В.Ф. [3]: на верху поверхности трения преобладает углерод

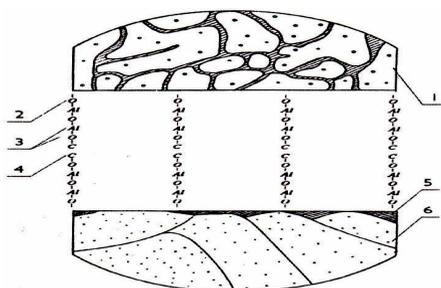


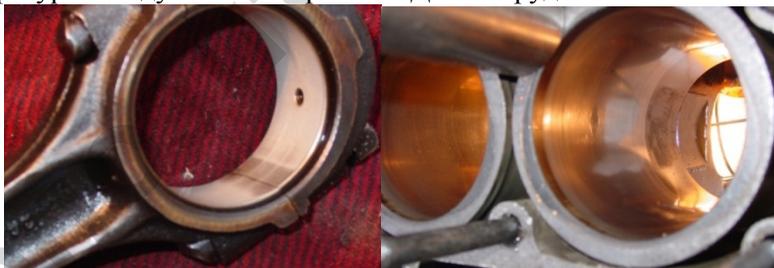
Рисунок 3 – Состав и строение покрытия на поверхностях пары антифрикционный сплав-сталь, работавшей в глицерине по В.Ф. Пичугину [4]:

- 1 – сплав алюминия, 2 – кислород, 3 – окиси алюминия, 4 – углерод,
- 5 – алюминиевый сплав, 6 – сталь;

Примечание: на верху обеих деталей - углеродная пленка

Предпосылки к механизму образования ГМТ-покрытий

Кроме вышеприведенных свойств покрытий следует учитывать факторы их образования – должные давление и температура [1]: так толщина покрытия на деталях ДВС - до 15 мкм, на шейках кривошипа тяжелых прессов - до 100 мкм, на зубьях шестерен по данным ВМА им. Н.Г. Кузнецова и НПИФ «Энион-Балтика» - 200, 300, 600 и 1000 мкм; в стволах орудий при высоком давлении и температуре рост покрытий идет очень быстро, а при низких температурах воздуха ГМТ-обработка ДВС затруднена.



а)

б)

Рисунок 4 – Детали ДВС ЗМЗ-402 а/м ГАЗ-31029 «Волга» с пробегом 690 тыс. км., обработанного Рыжовым В.Г. при пробеге 110 тыс. км составом РВД:

- а – чугунные гильзы цилиндров, б – подшипник нижней головки шатуна

В то же время известна трибоплазма, обуславливающая полимеризацию компонентов трибосреды и формирование прозрачных

углеродных алмазоподобных пленок «DLC-films» гибридизацией атомов углерода (рисунок 5). Показатели таких пленок: высокая микротвердость, например, на цилиндрической поверхности (рисунок 5) гидрокомпенсатора по данным д.т.н. Острикова В.В.- 1840-1870 кгс/см², что на 50 % выше, чем у азотированной стали, а на не трущемся торце 1220-1280 кгс/см²; низкий коэффициент трения, например, у пары сталь-сталь в синтетическом масле он снижается на 30 %. А трибосоставы Сокола С.А., которыми образовано покрытие на гидрокомпенсаторе (рисунок 5), при испытаниях на трибометре TRB-S-DE по схеме палец-диск в масле М-10Г_{2К} с давлениями 60-80 МПа обеспечивали коэффициент трения 0,027 – 0,030.

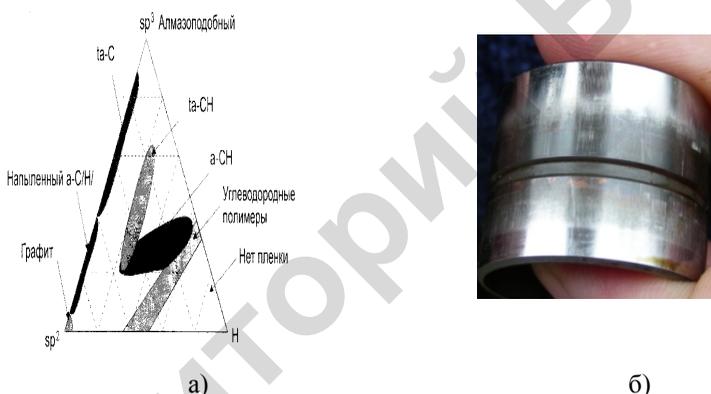


Рисунок 5 – Представление об образовании алмазоподобных углеродных пленок (DLC-films): а - трехфазная диаграмма Робертсона и Феррари областей образования соединений с sp^2 и sp^3 -типowymi гибридами углерода в зависимости от концентрации водорода и углерода; б) гидрокомпенсатор ГРМ дизеля MAN с алмазграфитной пленкой (получено Соколом С.А.).

Примечание: В свете механизма образования DLC-films понятна по Павлову О.Г. наибольшая эффективность ГМТ на работавших маслах с добавлением углеродной сажи, что подтверждено Соколом С.А. на двух несколько различных ГМТ.

Зарубежные исследования углеродных алмазоподобных покрытий.

Известны исследования лаборатории трибологии Пекинского университета Цинхуа [2] по заказу ТК «Неосфера» (Павлов О.Г., СПб). Здесь избирательной зонной дифракцией, атомной электрон-

ной спектроскопией и конфокальной Raman-спектроскопией проведены анализы GMT-покрытия на гильзе цилиндра дизеля 16V280Z тепловоза DF-11, проведены лабораторные испытания GMT. Показано [2], что тонкоизмельченные смеси серпентинов (состав АРТ, к.б.н. Павлов О.Г.) способствуют:

- механохимическим реакциям, образованию ювенильных поверхностей и эмиссии частиц высоких энергий,
- пиролизу компонентов масел,
- трибокаталитической карбонизации, графитизации и образованию твердых углеродсодержащих соединений из масел.

Выявлено [2], что GMT-покрытия содержат: углерод (60-65 %, а на самой поверхности до 100 %); железо (15-17 %) - продукт изнашивания; кислород и водород трибохимических реакций, а элементов из серпентина (Mg и Si) менее 1 %. Толщина покрытий от 5 до нескольких десятков мкм аморфно-кристаллической структуры [9]. Подтверждены низкие коэффициент трения и теплопроводность, высокая прочность, микротвердость и коррозионная стойкость.

Трибопокрытие на гильзе цилиндра выделяется на подслои и слой с несколько различным элементным составом. Твердость H_v 1119 – в два раза выше, чем у подложки, а шероховатость 0,0694 мкм, как у ультрагладкой зеркальной поверхности. Микротвердость (H) и модуль упругости Юнга (E) покрытия составляют 12,72 ГПа и 210 ГПа [2], а отношение (H/E), как важный трибологический параметр - 0,0606.

В лабораторных условиях [2] покрытие создавали на трибометре за 240 ч из того же состава АРТ концентрацией 1,6 г/л в масле классов SD/CC, SAE 40. После слива масла проведено трибоиспытание с давлением 14,3 кг/см², скоростью скольжения 0,1 м/с и покрытие обеспечило стабильно низкий коэффициент трения 0,005.

Покрытие, полученное на трибометре [2], аналогично исследованному выше, как анизотропная нанокристаллическая матрица из Fe₃C с рассредоточенными наночастицами чистого железа, оксида (Fe₃O₄) и перекиси железа (FeOOH). По изображению на SEM это компактная структура толщиной 2 мкм без четко различимой границы с подложкой. Микротвердость также больше в два раза, чем на стали 45. А минимальная нанотвердость и максимальная упругость 13,32 ГПа, 240 ГПа с отношением H/E, равным 0,0555, также

соответствуют высоким трибологическим свойствам покрытий [2]. Здесь обеспечены упругая деформация с эластичным микроконтактом, что исключает пластическую деформацию, адгезию аналогичных встречных поверхностей и их истирание. Этому способствуют слабые водородные связи наночастиц Fe_3O_4 и гидроксидов железа, рассеянных в матрице карбида железа Fe_3C , а также наноразмерность шероховатости зеркальной чистоты.

В то же время Раман-спектроскопия [2] шлифа гильзы цилиндра показала наличие равных по интенсивности D- и G-пииков эмиссии атомов углерода, т.е. аморфные нанозерна в покрытии вероятны из DLC-структур. Таким образом, в РФ [1, 3-5] и за рубежом [2] доказано, что серпентины $\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ устойчиво генерируют трибопокрытия в любых условиях.

Приведенные материалы Пекинского университета подтверждены аналогичными исследованиями во Франции.

Однако возникает вопрос: как противоадгезионные покрытия, поверхности которых значительно удаляются от подложки, как бы противоестественно, продолжают наращивание? Возможно, что ответ на это есть у Ахматова А.С.

Им [6] обобщены механохимические воздействия на цепочечные молекулы углеводов с разрывом их цепей, с протеканием необычных химических реакций. Под действием больших локальных давлений нарушаются ковалентные связи с энергией 100 ккал/моль, разрываются связи $\text{C} - \text{C}$ с энергией 80 ккал/моль и возникают свободные высоко реакционные радикалы, например, $\text{R} - \text{CH}_2$. А с их образованием дальнейший ход реакций может быть различен [6].

Есть и такой феномен, как возможность прямых химических реакций свободных радикалов с ювенильной поверхностью металлов [6] по схеме (1):



Ахматов А.С. указывал: «...механической деструкции могут подвергаться высокомолекулярные молекулы смазки... Именно этим частично объясняется смазочная способность неполярных углеводов» [6]. Подтверждением этому неоднократно выявлялась трибодеструкция смазок с выделением водорода и метана, а

также образование на активных частицах минералов и на точках поверхностей трения полимерных пленок.

А возможны ли (?) на поверхностях ГМТ-пленок реакции по схеме:



Для ответа на это приняты во внимание вышеприведенные свойства покрытий и их, по данным ГМТ-технологов, дальнейшее наращивание без ГМТ и даже на сухую. Из этого предположено, что в начале с измельчением частиц ГМТ происходит их физико-химические преобразования и активация, абразивная очистка поверхностей трения минералами и открытие ювенильных поверхностей кристаллов, на них, как выявлено в ИЦ «ЛИК» [5], образуется минеральная сталагмитовая структура (рисунок 6), а на ней, с возможным участием трибоплазмы (рисунок 5), идет трибополимеризация компонентов среды в ГМТ-покрытие. Расчетная толщина покрытия по Любимову Д.Н. 600 мкм, а по испытаниям НПИФ «Энион-Балтика», до 1000 мкм.

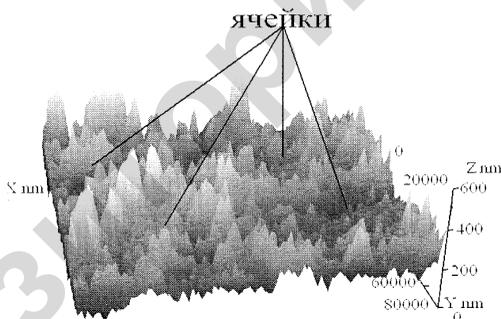


Рисунок 6 – Топография стальной поверхности после трения в смазочной композиции с ГМТ: минеральная сталагмитовая структура выросла на гранях кристаллов, а на ней образуется ГМТ-покрытие [5].

Полагаем, что наращивание углеродсодержащего ГМТ-покрытия даже в последующем отсутствии ГМТ идет хемосорбцией углеводов смазки, а в сопряжениях на сухую – по данным МИИТ - даже углекислого газа из окружающей среды благодаря трибоактивации поверхностей и неординарной химической активности атомов углерода [7] с их не скомпенсированными поверхностными связями, с возможностями их sp^2 и sp^3 гибридизации.

Это, по-видимому, подтверждается фактом ускорения роста покрытий при вводе в ГМТ кузнечной сажи, образованием тех же углеродных пленок наноалмазными составами КАРАТ-М, КАРАТ-5 и наноуглеродными волокнами «GRAF-SB» Красноярского ИХХТ СО РАН, где на поверхностях трибопар образуются цепочки Me-C-C [8].

В итоге можно представить такие этапы образования ГМТ-покрытия:

- абразивная и кавитационная очистка частицами ГМТ поверхностей от окисных пленок и непрочных структур с открытием ювенильных, каталитически активных кристаллов;
- многими РВС-технологами;
- образование кристаллическими поверхностями трения и измельченными частицами серпентина минеральной наноразмерной структуры (рисунок 6),
- трибополимеризация на остриях структуры аморфного микропористого покрытия [5, 9]; по данным ИК-спектроскопии, по высокой работе когезии [5] покрытие постепенно и прочно пришивается к подложке, а его олеофильность подтверждена измерениями и длительной работой моторов без масла;
- дальнейшее не объясненное наращивание покрытия без ГМТ и даже после слива масла.

Для объяснения такого явления возможно опереться на химические свойства углерода. Считается [7], что число валентных электронов углерода и число их валентных орбит одинаково, это одна из причин устойчивых связей атомов углерода между собой и с другими химическими элементами. Образование между атомами углерода 4-х равнозначных связей способствует разнообразию углеродных структур: линейных, разветвленных, циклических, что облегчает вариацию трибохимических процессов. К тому же ковалентные связи углерода равносильны как при присоединении, так и при отдаче электронов с координационными числами 4, 3 и 2, со степенями окисления -4, +2, +4.

Таким образом, можно полагать, что дальнейшее наращивание углеродсодержащего покрытия, даже в последующем отсутствии ГМТ, идет благодаря трибоактивации углеродных поверхностей, неординарной химической активности атомов углерода с не ском-

пенсированными поверхностными связями, благодаря процессам sp^2 и sp^3 гибридизации, хемосорбции углеводородов смазки, а при работе сопряжений на сухую – углекислого газа из окружающей среды.

Изложенное подкрепляется некоторыми исследованиями трибологической лаборатории академика РАН Горячевой И.Г. (ИПМ РАН). Здесь акцентирован переход в интенсивном трении от физической к химической адсорбции. Отмечена трибополимеризация молекул смазки и других веществ, участие радикалов, частиц износа, адсорбция из трибосреды углерода, кислорода и серы, а в итоге - образование эффективной смазочной полимерной «подушки».

Заключение

Можно предполагать, что ведущие механизмы образования ГМТ-покрытий в смазках - это механоактивация поверхностей трения и частиц минералов, открытие ювенильных поверхностей, адсорбция и хемосорбция на них активных радикалов с образованием минеральной наноразмерной структуры, трибополимеризация на ней компонентов трибосреды, а дальнейшее наращивание углеродной пленки идет благодаря неординарной химической активности возбуждаемых трением поверхностных атомов углерода с поглощением их свободными связями компонентов трибосреды.

Если ГМТ-процесс может идти без смазок, то возможно, что ему присущи другие механизмы и для их выяснения необходимы данные о структуре и фазовом составе таких покрытий. Общим в образовании ГМТ-покрытий в смазках, а вслед за этим и на сухую, является активация поверхностных атомов углерода. Поэтому для эффективной ГМТ-технологии необходимо обеспечить соответствующий минеральный и фракционный состав ГМТ, время для образования первичной минеральной структуры, а также условия для реализации неординарной химической активности атомов углерода

Список использованной литературы

1. Дунаев А.В., Шарифуллин С.Н. Модернизация изношенной техники с применением трибопрепаратов. Казань: Издание Казанского университета.- 2013.-272 с.
2. Yuansheng J. and Shenghua L. Superlubricity of in situ generated protective layer on worn metal surfaces in presence of $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$ / Superlubricity. Edited by Ali Erdemir / Argonne National Laboratory.-

Argonne, USA; and Jean-Michel Martin / Ecole Centrale de Lyon.- Lyon, France. Elsevier B.V., 2007.- p. 445-469.

3. Додонова Д.А., Пичугин В.Ф., Лаптев Д.В. Влияние алюминийсодержащей смазочной композиции на процессы трения и изнашивания металлических пар. М.: Труды ГОСНИТИ, 2011. - Т. 108. - с. 245-249.

4. Пичугин В.Ф., Щербинин В.М. Элементный состав, строение и толщина защитных пленок на поверхностях трения пары антифрикционный сплав-сталь в глицерине. М.: Труды ГОСНИТИ, 2011. - Т. 108.- с. 250-253.

5. Любимов Д.Н., Долгополов К.Н. и др. Структура смазочных слоев, формируемых при трении в присутствии присадок минеральных модификаторов трения. Трение и износ, 2009. - № 5 (30).- с. 516-521.

6. Ахматов А.С. Молекулярная физика граничного трения. М.: Физматгиз, 1963.- 472 с.

7. Углерод. БСЭ, т. 26.- М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1972. - с. 448-450.

8. Селютин Г.Е. и др. Применение модифицированных нанодIAMAZOV для увеличения ресурса узлов трения. М.: Труды ГОСНИТИ, 2011.- Т. 107, ч. 2.- с. 25-29.

9. Васильков Д.В., Пустовой И.Ф., Пустовой Н.И. Анализ слоя, формируемого минеральным модификатором поверхности трения. М.: Труды ГОСНИТИ, 2011.-Т.107,ч.2 - с. 11-13.

Abstract. The article analyzes the properties of coatings similar to diamond-like carbon films, but with thickness up to 600 and 1000 microns. The peculiarities of formation of coatings in oils. In the end, submitted that the formation of tribofilm include: the activation of particles of minerals, abrasive opening them juvenile, catalytically active metal surface; formation of the active metal surface a mineral structure; tribolization mineral structure of the components of the environment; capacity of the coating without the serpentine and oil adsorption of carbon dioxide unique active carbon atoms, which is excited by friction.

Key words: coating, composition, properties, juvenile surface, mineral particles, activation, polymerization, carbon, chemical activity